



**HAL**  
open science

# Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites

Hélène Angellier

► **To cite this version:**

Hélène Angellier. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00010699

**HAL Id: tel-00010699**

**<https://theses.hal.science/tel-00010699>**

Submitted on 20 Oct 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1**

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**  
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

***Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux***

Présentée par

**Hélène ANGELLIER**

Ingénieur EFPG – INPG – Grenoble  
D.E.A. Sciences et Génie des Matériaux – INPG – Grenoble

---

**NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX POUR  
APPLICATIONS COMPOSITES**

---

Soutenue publiquement le 5 juillet 2005 devant le jury composé de :

<b>Erik GEISSLER</b>	Président
<b>Anne BERGERET</b>	Rapporteur
<b>Alain BULEON</b>	Rapporteur
<b>Patrice DOLE</b>	Examineur
<b>Alain DUFRESNE</b>	Directeur de thèse
<b>Sonia MOLINA-BOISSEAU</b>	Co-directeur de thèse
<b>Michel SERPELLONI</b>	Invité



*A Charles*



*Ces travaux ont été réalisés au CERMAV, laboratoire propre du CNRS associé à l'Université Joseph Fourier. Je remercie son directeur, Serge Perez, de m'y avoir accueillie.*

*Je tiens à remercier Alain Dufresne et Sonia Molina-Boisseau, mes directeurs de thèse, pour m'avoir confié ce travail. Leur gentillesse et leur disponibilité ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Merci à tous les deux pour leurs précieux conseils, le soutien, la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordés.*

*J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mon travail et toutes les remarques intéressantes qu'ils ont pu faire lors de la soutenance : Erik Geissler (Spectrométrie Physique, Grenoble) pour avoir accepté la présidence de ce jury, Anne Bergeret (Ecole des Mines, Alès) et Alain Buléon (INRA, Nantes) pour avoir été les rapporteurs de mon travail, Patrice Dole (INRA, Reims) et Michel Serpelloni (Roquette Frères S.A., Lestrem, France) pour leur participation à ce jury.*

*Un grand merci à Jean-Luc Putaux pour sa grande disponibilité, son ouverture d'esprit, les nombreuses discussions et le temps consacré à me former à la microscopie électronique en transmission.*

*L'aspect pluridisciplinaire de mon projet de recherche m'a permis d'établir de nombreuses collaborations. Je remercie vivement toutes les personnes qui ont permis d'enrichir mon travail et mes connaissances : Luc Choissard (DPM, Grenoble) et Patrick Ozil (LEPMI, Grenoble) pour leurs conseils avisés sur les plans d'expériences, Naceur Belgacem (EFPG, Grenoble) pour son accueil au sein de son laboratoire et ses compétences sur la modification chimique de surface des polysaccharides, Laurent Lebrun (PBM, Rouen) et Florence Girard (CTP, Grenoble) pour les mesures de perméabilité, Cyrille Rochas (Spectrométrie physique, Grenoble) pour les expériences en diffusion de la lumière, Patrice Dole (INRA, Reims) pour son accueil au sein de son laboratoire et le partage de son expérience sur l'amidon thermoplastique, et Eric Bertoft (Université de Turku, Finlande) pour les expériences de dégradation enzymatique, l'exploitation des résultats grâce à ses larges connaissances sur la structure de l'amidon et son accueil en Finlande pendant une semaine.*

*Je voudrais remercier de tout cœur tout le personnel du CERMAV que j'ai connu au cours de ces trois dernières années, pour les discussions scientifiques mais aussi amicales et l'ambiance conviviale du quotidien.*

*Merci notamment à toutes les personnes qui m'ont apporté une aide scientifique : Danièle D. pour les observations en microscopie électronique à balayage, Marie-France pour les expériences de méthylation, Andrée pour la chromatographie en phase gazeuse, Isabelle P. pour son aide en microscopie électronique en transmission, Nadia pour les discussions sur les matériaux, Stéphanie B. et Claude B. pour les analyses en spectrométrie de masse, et Karim M. pour la modélisation moléculaire des nanocristaux d'amidon.*

*Un grand merci également à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer : Patrick, Claudius (merci pour la fabrication des moules en téflon), Annie, Martine M., Magali, Jean-Pierre U., Alain H., Mohamad, Youssef, Stéphane, Martin, Marie, LEMONIA, Olivier...La liste est longue.*

*Et cette aventure n'aurait pas été si "belle" sans mes très chères acolytes Aurélia et Sophie, et ma compagne de bureau, Samira. Merci aux plus anciens, Greg, Régis et David, pour leur accueil chaleureux au sein de la communauté des thésards. Et merci à Emilie, Marie-Pierre, Shirin, Caroline et Jutta pour leur bonne humeur. Bref, merci à tous ceux qui ont contribué à me rendre nostalgique de cette période de par leurs discussions et leur sourire, et que je que porterai à jamais dans mon cœur...*

*Je remercie du fond du cœur mes deux témoins, Hélène et Fanny, pour leur amitié. Merci à Hélène pour le partage des doutes et des certitudes, la colocation et les répétitions de soutenance. Merci à Fanny pour son très grand soutien à distance.*

*Plus personnellement, je dédie ce travail à toutes les personnes qui, au long de ces années mais également celles d'avant, m'ont supporté et sans qui tout cela n'aurait pas été possible.*

*Plus particulièrement, je tiens à remercier infiniment mes parents pour leur accompagnement dans la vie et leur présence à la soutenance. Je les remercie également, ainsi que mes grands-parents, pour la relecture attentive du manuscrit qui a contribué à la quasi absence de "coquilles". Merci à mes grands-parents qui sont ou seraient fière de moi. Merci aussi à mon frère qui, consciemment ou non, a su m'encourager dans cette voie. Et merci à Charles, pour tout. Pour son amour, son écoute, ses encouragements et son soutien de chaque instant.*

# **SOMMAIRE.**



---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

---

<b>CHAPITRE I : TRAVAUX ANTERIEURS</b>	<b>7</b>
--	----------

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>10</b>
<b>A. L'AMIDON</b> .....	<b>11</b>
A.1. Organisation structurale des grains d'amidon.....	11
A.2. Hydrolyse acide de grains d'amidon.....	24
A.3. Propriétés hygrothermiques des grains d'amidon.....	29
A.4. L'amidon thermoplastique.....	33
<b>B. MATERIAUX NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE</b> .....	<b>39</b>
B.1. Du micro au nanocomposite.....	39
B.2. Nanocomposites à matrice caoutchouc naturel.....	46
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>51</b>

<b>CHAPITRE II : MATERIAUX, TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES</b>	<b>53</b>
---	-----------

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>56</b>
<b>A. MATERIAUX</b> .....	<b>57</b>
A.1. Matières premières.....	57
A.2. La charge : nanocristaux d'amidon de maïs cireux.....	57
A.3. Les composites.....	60
<b>B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b> .....	<b>65</b>
B.1. Propriétés morphologiques et structurales.....	65
B.2. Propriétés physico-chimiques.....	70
B.3. Propriétés mécaniques.....	78
B.4. Propriétés thermiques : DSC.....	81
<b>C. METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>83</b>
C.1. Généralités sur les plans d'expériences.....	83
C.2. Analyse enzymatique.....	93
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>96</b>

---

**CHAPITRE III : NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX** **97**


---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>100</b>
<b>A. ETUDE PRELIMINAIRE.....</b>	<b>101</b>
A.1. Grains natifs d'amidon de maïs cireux.....	101
A.2. Influence de la durée d'hydrolyse.....	103
A.3. Influence des autres paramètres de l'hydrolyse.....	112
A.4. Conclusion.....	115
<b>B. OPTIMISATION DE LA PREPARATION D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX.....</b>	<b>117</b>
B.1. Plan d'expériences.....	117
B.2. Modélisation des réponses.....	120
B.3. Optimisation.....	123
B.4. Conclusion.....	127
<b>C. CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOCRISTAUX.....</b>	<b>128</b>
C.1. Propriétés thermiques.....	128
C.2. Structure moléculaire des nanocristaux d'amidon de maïs cireux.....	132
<b>D. MODIFICATION CHIMIQUE DE SURFACE.....</b>	<b>151</b>
D.1. Introduction.....	151
D.2. Composition chimique des nanocristaux modifiés.....	152
D.3. Propriétés physico-chimiques.....	158
D.4. Cristallinité et morphologie des nanocristaux modifiés.....	163
D.5. Conclusion.....	164
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>165</b>

---

**CHAPITRE IV : POLYMERES NATURELS RENFORCES PAR DES  
NANOCRISTAUX D'AMIDON** **167**


---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>170</b>
<b>A. NANOCOMPOSITES CAOUTCHOUC NATUREL/NANOCRISTAUX D'AMIDON.....</b>	<b>172</b>
A.1. Propriétés morphologiques et thermiques.....	172
A.2. Etude du gonflement et des propriétés barrière.....	179
A.3. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	189
A.4. Conclusion.....	208
<b>B. NANOCOMPOSITES AMIDON THERMOPLASTIQUE/NANOCRISTAUX D'AMIDON.....</b>	<b>210</b>
B.1. Influence de l'origine botanique et du taux de glycérol sur les propriétés mécaniques des matériaux amylicés.....	210
B.2. Influence du taux de charge sur les propriétés structurales et mécaniques.....	220
B.3. Influence du renforcement par des nanocristaux sur le vieillissement des matériaux amylicés.....	229

---

B.4. Conclusion.....	234
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>236</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>239</b>

---

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>245</b>
------------------------------------	------------

---

<b>ANNEXES</b>	<b>265</b>
----------------	------------

---

<b>ANNEXES DU CHAPITRE III.....</b>	<b>267</b>
<b>ANNEXES DU CHAPITRE IV.....</b>	<b>278</b>
<b>Liste des abreviations.....</b>	<b>285</b>



# **INTRODUCTION GENERALE.**



Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux matériaux polymères renforcés par des particules rigides ayant une dimension de l'ordre du nanomètre : les "nanocomposites". Les nanoparticules les plus utilisées sont des dérivés des produits pétroliers (noir de carbone) ou des minéraux (silice, argiles). Ces différentes charges présentent l'inconvénient de ne pas être renouvelables ou biodégradables. Depuis quelques années, l'équipe "Structure et Propriétés des glycomatériaux" du CERMAV (Centre de Recherche sur les MAcromolécules Végétales) travaille sur l'utilisation de whiskers de cellulose ou de chitine comme charge de renfort dans une matrice polymère. Dans ce contexte de valorisation de la biomasse et de développement de nouvelles charges biodégradables, des études ont été conduites sur un autre polysaccharide très abondant sur Terre : l'amidon.

L'amidon est l'organe de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques. On trouve l'amidon dans de nombreuses origines botaniques telles que les céréales, les tubercules et les légumineuses. L'amidon est une matière première abondante, renouvelable, biodégradable, et bon marché (environ 300-500 € la tonne d'amidon de maïs ou de blé, et 1000 € la tonne de maïs cireux). De manière courante, l'amidon est utilisé dans l'industrie agroalimentaire, papetière et textile. Depuis une quinzaine d'années, l'amidon est également utilisé comme matériau de structure. Une première approche consiste à le mélanger avec des polymères synthétiques. Une deuxième voie de valorisation est son utilisation en tant que matériau thermoplastique. L'amidon thermoplastique, obtenu par chauffage de grains natifs en présence d'un plastifiant, est un matériau biodégradable ayant des propriétés mécaniques comparables à celles du polyéthylène basse densité.

L'amidon présente une structure semi-cristalline, et l'hydrolyse acide des grains natifs permet d'obtenir un résidu insoluble très cristallin [Battista, 1975]. Dufresne *et al.* [1996] montrent que les microcristaux d'amidon obtenus par hydrolyse acide de grains d'amidon de pomme de terre présentent des propriétés mécaniques de renfort intéressantes dans un copolymère de polystyrène et d'acrylate de butyle. Récemment, la morphologie du résidu obtenu par hydrolyse acide de grains d'amidon de maïs cireux a été étudiée en microscopie électronique en transmission [Putaux *et al.*, 2003]. Il s'agit de plaquettes parallélépipédiques de taille nanométrique. Une troisième voie de valorisation de l'amidon serait l'utilisation de ces nanocristaux d'amidon dans le domaine des matériaux nanocomposites. Cependant, celle-ci est limitée par deux aspects : la longue durée (40 jours) et le faible rendement massique

(0,5 %) de leur préparation dans les conditions d'hydrolyse à l'acide chlorhydrique définies par Lintner [1886].

Le premier objectif de la thèse a donc été d'optimiser la préparation d'une suspension stable de nanocristaux d'amidon à partir de grains d'amidon de maïs cireux, c'est à dire d'obtenir en moins de temps et avec un rendement massique plus élevé des résidus cristallins présentant la morphologie plaquettaire attendue. Les nanocristaux, obtenus dans les conditions optimales, ont été caractérisés d'un point de vue moléculaire et structural. Les nanocristaux d'amidon de maïs cireux étant obtenus sous forme de suspensions aqueuses, leur mélange n'est possible qu'avec des latex ou des polymères hydrosolubles. Dans le but de permettre la mise en œuvre de composites à partir d'un solvant organique, élargissant ainsi le nombre de matrices compatibles, et d'augmenter les interactions entre la charge et la matrice, la modification chimique de surface des nanocristaux a été envisagée.

Le deuxième objectif de la thèse a été d'utiliser les nanocristaux d'amidon de maïs cireux comme charge de renfort dans une matrice polymère et d'explorer les propriétés morphologiques, structurales, barrière, thermiques et mécaniques des matériaux nanocomposites. Deux polymères naturels ont été choisis pour cette étude : le latex de caoutchouc naturel et l'amidon thermoplastique.

Le caoutchouc naturel est un polymère "ancien" et est utilisé dans de nombreux domaines et notamment celui des pneumatiques. Jusqu'à présent, le noir de carbone est la charge la plus utilisée dans l'industrie des élastomères. Le noir de carbone étant source de pollution et conférant une couleur noire aux matériaux, de nombreuses études ont porté sur le développement de nouveaux renforts tels que la silice et l'argile. Le choix du caoutchouc naturel comme matrice d'étude va donc nous permettre de comparer les propriétés de renfort des nanocristaux d'amidon à celles d'autres charges déjà connues. Nous tenterons alors de répondre à la question : les nanocristaux d'amidon, présentant les avantages d'être d'origine naturelle et biodégradables, pourraient-ils être un substitut du noir de carbone ?

Quant à l'amidon thermoplastique, il s'agit d'un matériau biodégradable développé plus récemment. Ce matériau présente une grande sensibilité à l'humidité et de faibles propriétés mécaniques. Pour pallier ces inconvénients, de nombreuses études ont porté sur son mélange avec des polymères naturels ou synthétiques, ou sur l'utilisation d'une charge de renfort. L'originalité est ici de mettre en œuvre un matériau nanocomposite dont les deux constituants majeurs, la matrice et le renfort, sont issus de la même matière première : l'amidon. Nous aurons alors affaire à un système complexe. Nous nous intéresserons principalement aux propriétés mécaniques de ce nanocomposite.

Au vu des objectifs de la thèse et des travaux réalisés, nous avons choisi d'articuler ce manuscrit autour de quatre chapitres. Nous commencerons par présenter les travaux antérieurs sur la structure de l'amidon, l'amidon thermoplastique et des généralités sur les matériaux nanocomposites. Dans un deuxième chapitre seront exposées les différentes matières premières, techniques de caractérisation et méthodes expérimentales utilisées au cours de la thèse. Le troisième chapitre, intitulé "nanocristaux d'amidon de maïs cireux", sera consacré à l'optimisation de la préparation des nanocristaux, leur caractérisation thermique et moléculaire, et leur modification chimique de surface. Enfin, dans le quatrième chapitre "polymères naturels renforcés par des nanocristaux d'amidon" seront présentés les résultats de la mise en œuvre et de la caractérisation de nanocomposites constitués d'une matrice de caoutchouc naturel ou d'amidon thermoplastique, et renforcés par des nanocristaux d'amidon de maïs cireux.



**CHAPITRE I.**  
TRAVAUX ANTERIEURS



---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>10</b>
<b>A. L'AMIDON.....</b>	<b>11</b>
A.1. ORGANISATION STRUCTURALE DES GRAINS D'AMIDON .....	11
A.1.1. Morphologie et orientation moléculaire .....	11
A.1.2. Composition moléculaire .....	12
A.1.3. Type cristallin des amidons natifs.....	15
A.1.4. Structure moléculaire des allomorphes A et B.....	16
A.1.5. Structure moléculaire de l'amylopectine .....	18
A.1.6. Des anneaux de croissance aux cristallites : organisation semi-cristalline .....	19
A.2. HYDROLYSE ACIDE DE GRAINS D'AMIDON.....	24
A.2.1. Mécanisme d'hydrolyse.....	24
A.2.2. Facteurs influençant l'hydrolyse acide en milieu aqueux.....	25
A.3. PROPRIETES HYGROTHERMIQUES DES GRAINS D'AMIDON .....	29
A.3.1. Gélatinisation.....	29
A.3.2. Rétrogradation .....	32
A.4. L'AMIDON THERMOPLASTIQUE.....	33
A.4.1. Mise en œuvre .....	33
A.4.2. Propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique .....	34
<b>B. MATERIAUX NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE.....</b>	<b>39</b>
B.1. DU MICRO AU NANOCOMPOSITE.....	39
B.1.1. Avantages et limites des nanocomposites.....	39
B.1.2. Les différents types de renfort "nano" .....	41
B.2. NANOCOMPOSITES A MATRICE CAOUTCHOUC NATUREL .....	46
B.2.1. Le latex de caoutchouc naturel .....	46
B.2.2. Mécanismes de renforcement du caoutchouc naturel .....	47
B.2.3. Domaine des pneumatiques.....	49
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>51</b>

## INTRODUCTION

---

En 1975, Battista *et al.* montrent que l'hydrolyse acide d'un amidon riche en amylose permet d'obtenir un résidu insoluble très cristallin. Récemment, Putaux *et al.* [2003] ont étudié la morphologie du résidu obtenu par hydrolyse acide de grains d'amidon de maïs cireux en microscopie électronique en transmission. Ils montrent qu'il s'agit de plaquettes parallélépipédiques de taille nanométrique. Nous avons vu dans l'introduction générale que l'objectif de cette thèse est d'utiliser ces nanocristaux comme charge de renfort dans une matrice polymère. Ce chapitre comportera donc deux volets : l'amidon et les matériaux nanocomposites.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'exposé de travaux antérieurs sur l'amidon. Dans le but de comprendre à quelle échelle d'organisation du grain d'amidon ces nanoplaquettes appartiennent et connaître leur structure moléculaire, nous commencerons par résumer l'état des connaissances sur la structure de l'amidon. Nous exposerons ensuite le mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon et les facteurs influençant sa cinétique de réaction en milieu aqueux. Puis, nous présenterons les propriétés hygrothermiques des grains d'amidon permettant la mise en œuvre de l'amidon thermoplastique. Enfin, nous exposerons brièvement les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique non chargé et l'influence d'une charge de renfort sur ces dernières.

Dans la deuxième partie seront évoqués des travaux antérieurs sur les matériaux nanocomposites. Après avoir recensé les différents types de renforts nanométriques et leurs propriétés respectives, nous présenterons notamment les propriétés des matériaux à matrice caoutchouc naturel.

## A. L'AMIDON

### A.1. ORGANISATION STRUCTURALE DES GRAINS D'AMIDON

#### A.1.1. Morphologie et orientation moléculaire

L'amidon, après extraction des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification, se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre est constituée d'entités microscopiques de 2 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre selon l'origine botanique, nommées grains d'amidon (Tableau I-1 et Figure I-1). Ces grains sont une forme dense ( $d \approx 1,5$ ) de stockage de l'amidon. Ils sont constitués d'anneaux de croissance concentriques. Le centre commun des anneaux, considéré comme le point de départ de la croissance des macromolécules, est appelé *hile*.

Observé en microscopie optique en lumière polarisée, le grain se comporte comme un sphérocrystal biréfringent (Figure I-1) : les zones d'extinction forment une croix sombre appelée croix de Malte [Biot, 1944]. Le grain a une biréfringence positive, ce qui indique que les chaînes macromoléculaires ont une orientation radiale [French, 1972].

Tableau I - 1 : Forme, taille et pourcentage massique d'amylose pour différents amidons [Duprat *et al.*, 1980].

<i>Origine botanique</i>	<i>Forme</i>	<i>Taille (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>% Amylose</i>
(a) Pomme de terre	Ellipsoïdale	15-100	23
(b) Manioc	Hémisphérique, sphérique	5-35	17
(c) Blé	Lenticulaire, polyédrique	2-30	26
(d) Maïs standard	Polyédrique	5-25	28
(e) Maïs cireux	Polyédrique	5-25	<1
(f) Amylomaïs	Filamenteuse	5-20	52-80
(g) Riz	Polyédrique	3-8	14-32
(h) Pois lisse	Réniforme	5-10	35
(i) Pois ridé	Rosette	30-40	66

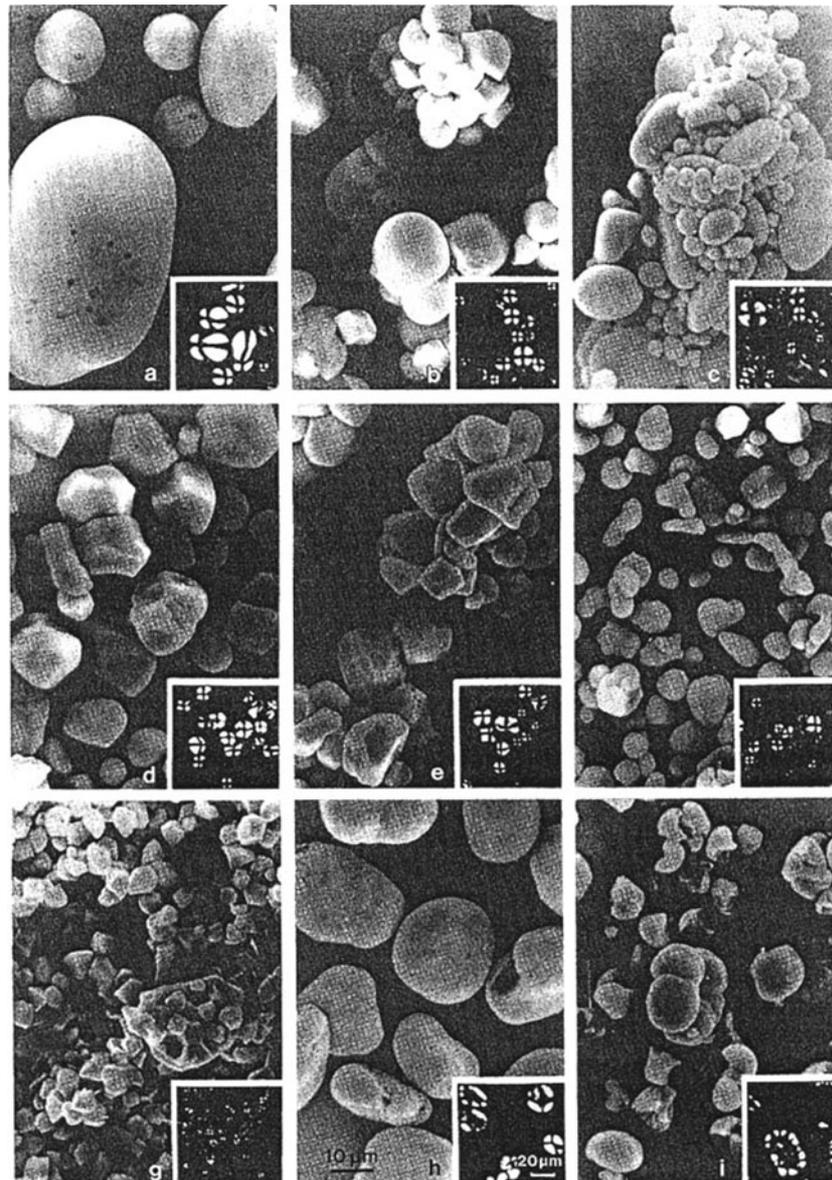


Figure I - 1: Observation par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique en lumière polarisée (en insert) de différents types de grains d'amidon [Duprat *et al.*, 1980]. Les origines botaniques sont mentionnées dans le Tableau I-1.

### A.1.2. Composition moléculaire

Les données présentées dans ce paragraphe sont issues de revues bibliographiques [Banks et Greenwood, 1975 ; Duprat *et al.*, 1980 ; Whistler et Daniel, 1984 ; Zobel, 1988a ; Buléon *et al.*, 1990 ; Buléon *et al.*, 1998a ; Jane, 2004].

La nature chimique de l'amidon a été déterminée par l'analyse de ses produits de dégradation après hydrolyse acide totale [De Saussure, 1814; Staudinger, 1932; Carothers, 1940]. L'amidon est un polysaccharide dont le monomère est le glucose, de formule  $C_6H_{10}O_5$ , présent sous sa forme cyclisée appelée  $\alpha$ -D-glucopyranose (ou  $\alpha$ -D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation chaise la plus stable : les hydroxyles C2,

C3, C4 et C6 sont en position équatoriale (Figure I-2). La nature de la liaison chimique entre les unités monomériques a été révélée en plusieurs étapes [O'Sullivan, 1872 ; Haworth et Peat, 1926 ; Hudson, 1909 ; Charlson *et al.*, 1956]. Les unités sont liées par des liaisons de type éther, appelées *glycosidiques*, en conformation  $\alpha$ . L'enchaînement des mêmes motifs en conformation  $\beta$  correspond à la structure de la cellulose.

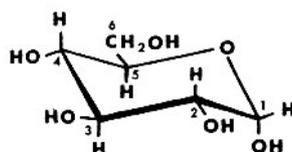


Figure I - 2 : Structure chimique du D-glucopyranose.

L'amidon est composé à 98-99% de deux homopolymères de glucose : l'*amylose* et l'*amylopectine*. Les amidons dits "cireux" (waxy) sont principalement constitués d'amylopectine et de seulement 0% à 8% d'amylose, les amidons "standards" contiennent environ 75% d'amylopectine et 25% d'amylose, et les amidons dits "riches en amylose" contiennent de 40 à 70% d'amylose. Un troisième homopolymère de glucose est parfois observé et des constituants mineurs, tels que des lipides, protéines ou minéraux peuvent être présents dans l'amidon purifié (Tableau I-2). Ces constituants, quoique présents en faible quantité, sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de l'amidon.

Tableau I - 2 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche [Guilbot et Mercier, 1985]

<i>Amidon</i>	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Maïs standard	26-28	0,63	0,3	0,1	0,015
Maïs cireux	< 1	0,23	0,1	0,1	0,003
Amylomaïs	52-80	1,11	0,5	0,2	0,03
Blé	26-27	0,24	0,33	0,3	0,05
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,3	0,04
Manioc	14-24	0,1	0,1	0,2	0,01
Pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

### A.1.2.1. Amylose

L'amylose est une macromolécule essentiellement linéaire constituée d'unités D-anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type  $\alpha(1-4)$  (Figure I-3). On trouve quelques points de branchement (liaisons  $\alpha(1-6)$ ). Le nombre de ramifications est d'autant plus élevé que la masse moléculaire est élevée. Les deux extrémités ont une fonctionnalité différente. En position C4 se trouve l'extrémité *non réductrice* et en position C1 l'extrémité *réductrice* due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal. L'amylose native contient 500 à 6000 unités glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre de 500.

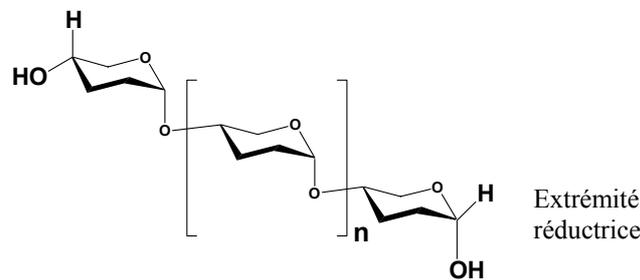


Figure I - 3 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.

### A.1.2.2. Amylopectine

L'amylopectine est formée par l'association de résidus D-anhydroglucopyranose reliés entre eux par des liaisons  $\alpha(1-4)$  en chaînes linéaires branchées les unes sur les autres par des liaisons  $\alpha(1-6)$  (Figure I-4). Le taux de branchement est d'environ 4-5%. L'amylopectine native contient  $10^5$  à  $10^9$  unités glucosyl selon l'origine botanique de l'amidon.

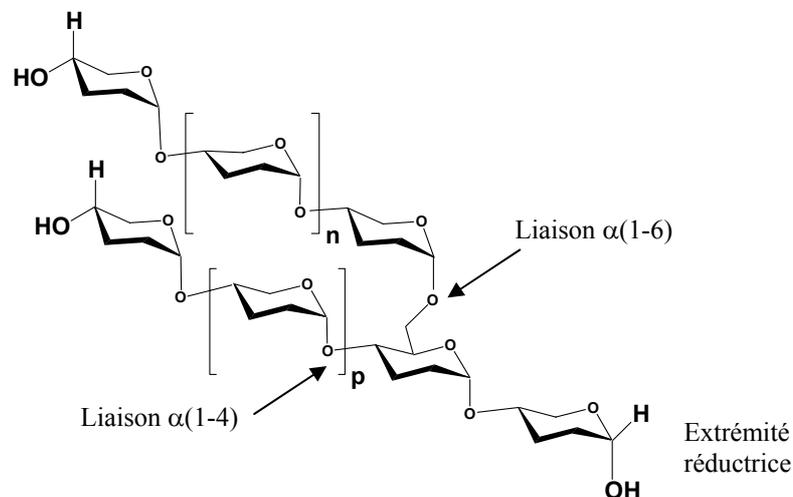


Figure I - 4 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.

### A.1.2.3. Autres constituants glucidiques

L'existence d'un matériel intermédiaire (structure intermédiaire entre celle de l'amylose et de l'amylopectine) a été mise en évidence par différents auteurs [Banks et Greenwood, 1975]. Le type et la quantité de ce matériel intermédiaire dépendent de l'origine botanique et du degré de maturité du grain d'amidon. Il semble que la teneur en matériel intermédiaire soit liée à celle en amylose. Les espèces botaniques à teneur en amylose normale (20-30%) telles que les céréales ou la pomme de terre en contiennent de faibles quantités, 5 à 7 %. Il est en revanche beaucoup plus abondant pour les amidons riches en amylose. Ces molécules correspondraient à des formes imparfaites d'amylopectine, créées par dysfonctionnement des mécanismes de biosynthèse de l'amylopectine.

### A.1.3. Type cristallin des amidons natifs

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [Katz, 1930]. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur type de diagramme de diffraction (Figure I-5): A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

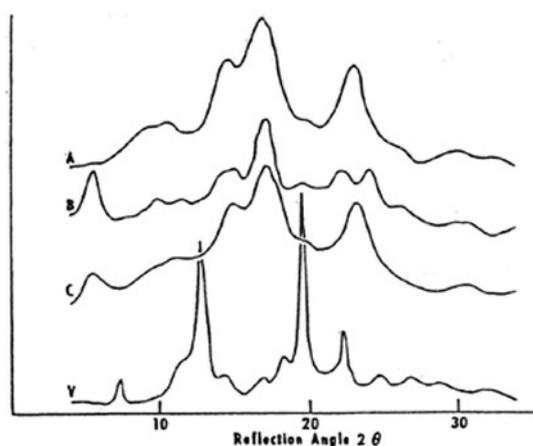


Figure I - 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V [Zobel, 1988b].

Le type V, de l'allemand "Verkleiterung" (gélatinisation), est observé lors de la formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexante (iode, alcools, cyclohexane, acides gras...).

L'allure du spectre de diffraction des rayons X de l'amidon dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure. Plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectre s'affinent jusqu'à une certaine limite. L'eau fait donc partie intégrante de l'organisation cristalline de l'amidon. La détermination de la cristallinité de l'amidon est très délicate étant donné l'effet de la teneur en eau et l'absence d'étalon 100% cristallin. Elle varie de 15% à 45% selon l'origine botanique de l'amidon [Zobel et Senti, 1960 ; Zobel, 1988b].

#### A.1.4. Structure moléculaire des allomorphes A et B

Etant donnée la difficulté d'interprétation des diagrammes de diffraction des amidons natifs (faible cristallinité de l'amidon et complexité de la structure moléculaire), des modèles structuraux ont été établis à partir d'amylose recristallisée. Il a été démontré que pour les types cristallins A et B, les chaînes linéaires d' $\alpha$ -glucose s'organisent en doubles hélices comportant 2x6 unités glycosyl par tour (Figure I-6). Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice. Cette structure est stabilisée par des interactions Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ces doubles hélices s'organisent pour former des cristallites [Wu et Sarko, 1977 ; 1978a ; 1978b ; Zobel, 1988b ; Imberty *et al.*, 1987 ; Imberty et Pérez, 1988a ; Imberty *et al.*, 1988b ; Imberty *et al.*, 1991 ; Buléon *et al.*, 1998b].



Figure I - 6 : Modèle de la double hélice d'amylose [Zobel, 1988b].

D'un point de vue structural, la différence entre les allomorphes de type A et B réside dans l'empilement des doubles hélices et dans la quantité d'eau présente entre les doubles hélices. Le type B se caractérise par une maille hexagonale ( $a = b = 1,85$  nm,  $c = 1,04$  nm et  $\gamma = 120^\circ$ ). Chaque double hélice a trois voisines. Les hélices sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient des molécules d'eau (36 par maille). En revanche, dans la

structure de type A, de maille monoclinique ( $a = 2,124 \text{ nm}$ ,  $b = 1,172 \text{ nm}$ ,  $c = 1,069 \text{ nm}$ , et  $\gamma = 123,5^\circ$ ), chaque double hélice a six voisines, formant ainsi une structure plus dense. La compacité de la structure ne permet l'hydratation que par 4 molécules d'eau par maille.

L'apparition des structures A ou B dépend surtout de la température et de l'activité de l'eau dans le milieu de synthèse de l'amidon (A : milieux chauds et secs, B : milieux froids et humides). La Figure I-7 présente les modèles cristallins des types A et B.

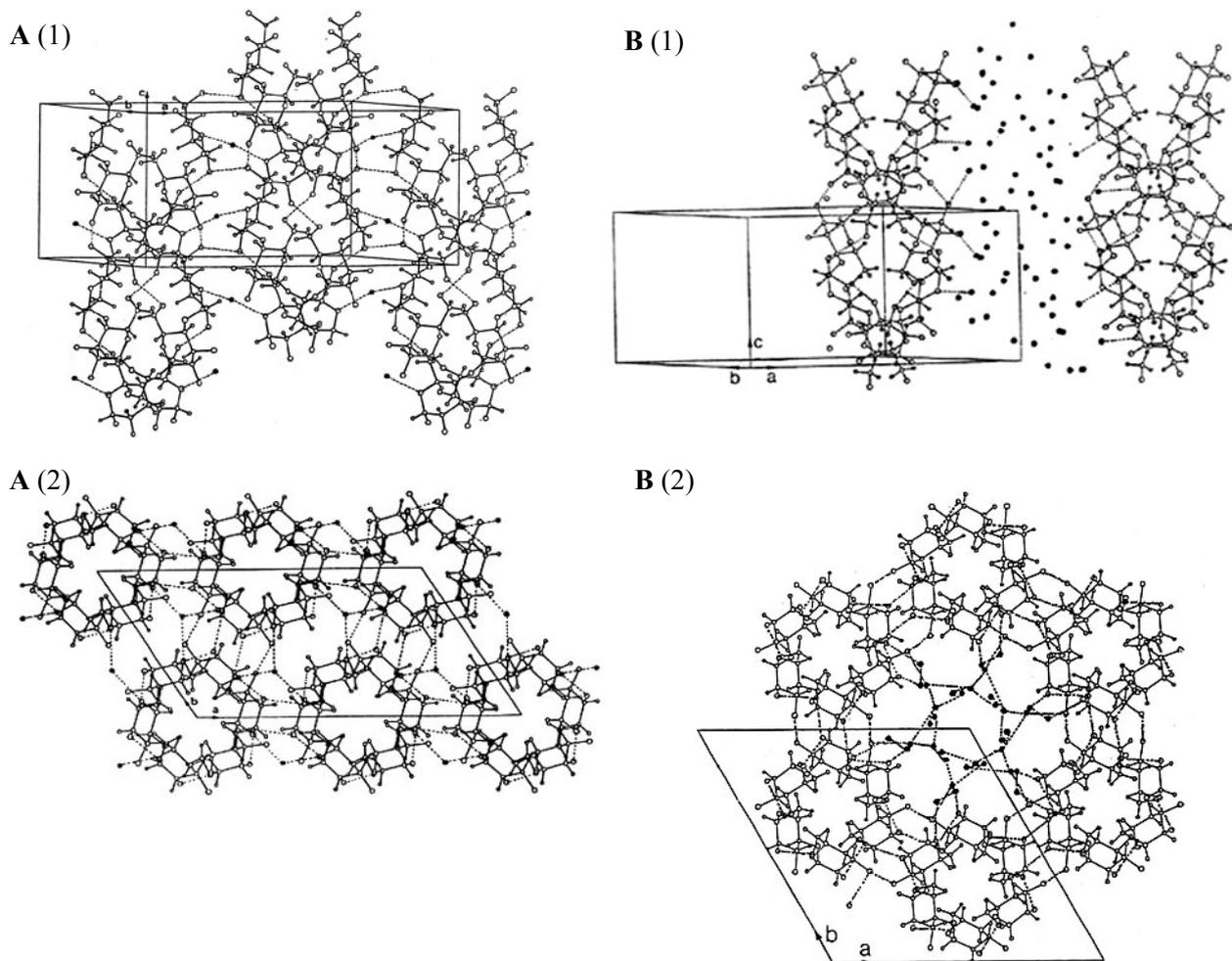


Figure I - 7 : Arrangement cristallin des types A et B [Imberty *et al.*, 1988a et b, 1991], (1) représentation tridimensionnelle selon l'axe de fibre, (2) projection de la structure dans le plan (a,b). Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés et sont reliées aux molécules d'eau.

### A.1.5. Structure moléculaire de l'amylopectine

Une approche enzymatique a été adoptée pour étudier la structure de l'amylopectine. Cette approche consiste à combiner des enzymes pour dégrader de manière sélective les liaisons glycosidiques de l'amylopectine et à analyser les différentes fractions obtenues par chromatographie d'exclusion stérique.

Plusieurs modèles ont été proposés pour schématiser la macromolécule d'amylopectine [Manners, 1989]. Actuellement, le modèle généralement accepté est le modèle en grappes établi par Kainuma et French [1972], revu par Robin *et al.* [1975] et Hizukuri [1986] (Figure I-8). Dans tous ces modèles, on distingue trois types de chaînes. La chaîne C, de DP > 60, est la chaîne qui porte l'extrémité réductrice de la macromolécule d'amylopectine. Les chaînes A, de DP 15-20, sont celles qui sont liées au reste de la molécule uniquement par leur extrémité réductrice. Les chaînes B, de DP 40-45, sont celles qui sont d'une part liées au reste de la molécule par une extrémité réductrice et d'autre part, branchées à une autre chaîne par une liaison  $\alpha(1-6)$ . Dans le modèle en grappes, les chaînes B forment l'ossature de la macromolécule et supportent les "grappes" constituées par les chaînes A. Les différences de structure fine existant entre les molécules d'amylopectine de diverses origines botaniques sont essentiellement dues à leur taux de ramification. D'une manière générale, le rapport A/B en nombre est de 5-6 pour les amylopectines de tubercules et de 8-10 pour les amylopectines de céréales. Depuis, de nombreux travaux ont porté sur l'étude de la distribution de la longueur des chaînes constituant l'amylopectine pour diverses origines botaniques [Koizumi *et al.*, 1991 ; Bertoft, 1991 ; Hanashiro *et al.*, 1996 ; Koch *et al.*, 1998 ; Bertoft, 2004a].

L'analyse enzymatique et la modélisation moléculaire montrent que les points de branchement ne sont pas distribués de manière aléatoire dans le grain [O'Sullivan et Pérez, 1999 ; Thompson, 2000 ; Gérard *et al.*, 2000]. La distance entre deux liaisons  $\alpha(1-6)$  ainsi que la densité de points de branchement seraient des facteurs déterminants pour le développement du type cristallin et de la cristallinité des amidons. Lorsque les clusters sont composés de nombreuses courtes chaînes et que la distance entre deux chaînes successives dans l'amylopectine est petite, on obtient des structures compactes qui cristallisent selon le type A. A l'inverse, lorsque les clusters contiennent moins de chaînes, mais des chaînes plus longues et que la distance entre deux points de branchement est grande, les structures cristallisent selon le type B.

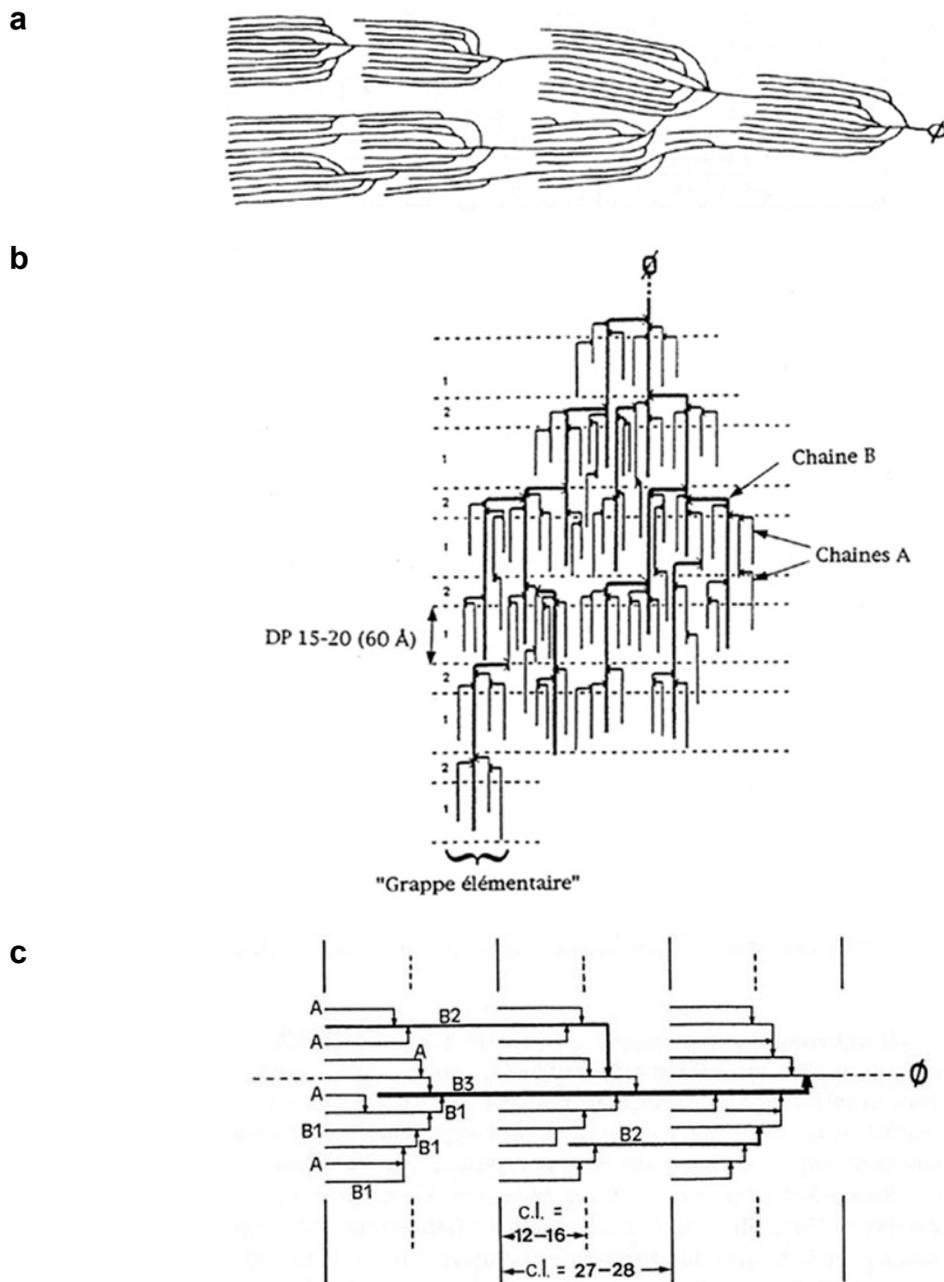


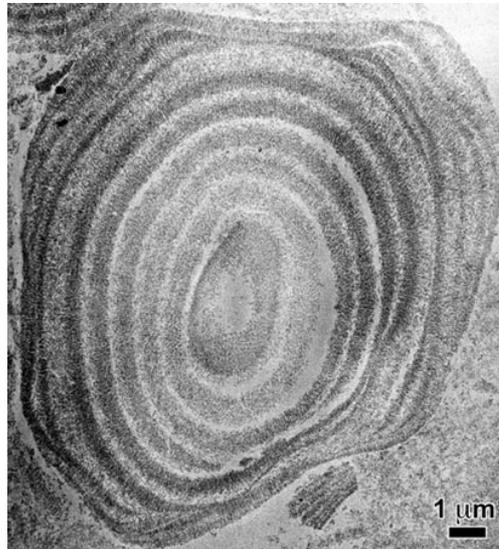
Figure I - 8 : Modèles de structure en grappes proposés par (a) French, 1972, (b) Robin *et al.*, 1975, (c) Hizukuri, 1986.

#### A.1.6. Des anneaux de croissance aux cristallites : organisation semi-cristalline

Avec le développement des techniques d'analyse et l'utilisation de microscopies plus résolutive, l'ultrastructure du grain d'amidon a été révélée en étudiant les résidus de l'hydrolyse acide ou enzymatique ménagée de grains d'amidon.

L'observation en microscopie électronique en transmission (MET) de coupes ultrafines de grains ayant subi une hydrolyse acide ou enzymatique met en évidence une

organisation de type “oignon” formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines. Ces couches correspondraient aux anneaux de croissance du grain d'épaisseur variant de 120 à 400 nm [Yamagushi *et al.*, 1979] (Figure I-9).



**Figure I - 9 :** Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique (inclusion dans une résine, colorée par une solution aqueuse d'acétate d'uranyle et de citrate de plomb) (micrographie : I. Paintrand, CERMAV).

Les couches semi-cristallines ont elles-mêmes une structure lamellaire [Kassenbeck, 1975 ; Kassenbeck, 1978 ; Yamagushi *et al.*, 1979]. Les lamelles sont tangentes aux anneaux de croissance et à la surface du grain. Ces lamelles auraient une longueur de plusieurs centaines d'angströms. Au fur et à mesure de l'hydrolyse, les lamelles sont de plus en plus apparentes et leur orientation devient irrégulière. Plus on se rapproche de la surface du grain, plus les anneaux de croissance sont étroits et l'orientation des lamelles régulière. L'organisation radiale des macromolécules et l'augmentation du désordre vers le hile du grain ont été confirmées pour les amidons de maïs par l'observation en microscopie par force atomique (AFM) de coupes de grains [Baker *et al.*, 2001].

La façon dont les lamelles précédemment décrites sont organisées dans le grain est encore un sujet d'investigation. Gallant *et al.*, [1997] proposent un modèle où les lamelles seraient organisées au sein de blocs sphériques (“blocklets”) ayant un diamètre variant de 20 à 500 nm selon l'origine botanique et leur localisation dans le grain d'amidon (Figure I-10). La formation de ces blocs aurait lieu lorsque les anneaux de croissance se cassent sous l'effet du gonflement des canaux radiaux. Ce concept a été développé à partir d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB), MET et AFM. Baker *et al.* [2001] montrent par

AFM que les blocs auraient une taille de 400-500 nm dans l'amidon natif de maïs et de 10-30 nm pour des grains partiellement linnérisés.

Lors d'une hydrolyse enzymatique, les grains ne sont pas dégradés uniquement au niveau des anneaux concentriques, mais aussi au niveau de canaux radiaux [Planchot *et al.*, 1995]. Ces canaux sont mis en évidence en observant par MEB la surface de grains de manioc subissant un phénomène de gélatinisation. Au fur et à mesure du gonflement du grain, on observe l'amylose qui sort par les pores de la surface [Gallant *et al.*, 1997].

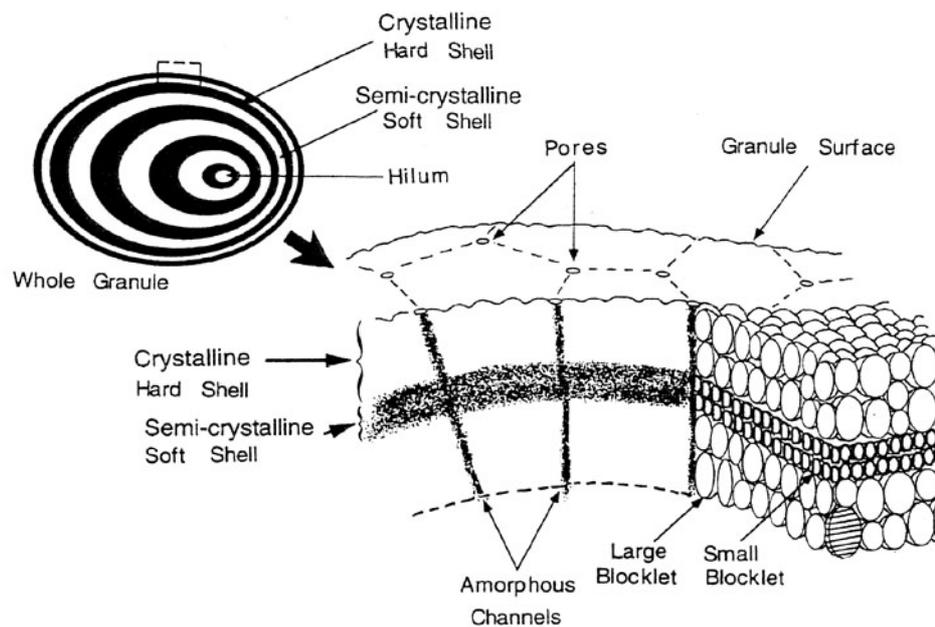


Figure I - 10 : Organisation du grain d'amidon en "blocklets" [Gallant *et al.*, 1997].

L'amylopectine constituerait le support des structures cristallines. Les courtes chaînes d'amylopectine ont un DP suffisant pour former des doubles hélices, elles-mêmes associées parallèlement pour former des grappes (Figure I-11a). Les grappes s'organisent pour former des lamelles d'environ 9-10 nm d'épaisseur, caractérisées par l'alternance de régions cristallines (doubles hélices) et amorphes (points de branchement) [Robin *et al.*, 1975 ; Umeki et Kainuma, 1981 ; French, 1984 ; Oostergetel et Van Bruggen, 1989 ; Jenkins *et al.*, 1993]. Cette épaisseur (somme d'une lamelle amorphe et d'une lamelle cristalline) est la caractéristique universelle des grains d'amidon de différentes origines botaniques [Jenkins *et al.*, 1993]. L'épaisseur des lamelles cristallines ne serait cependant pas la même pour tous les amidons : celle-ci serait plus faible pour les amidons waxy et les amidons de type A

[Vermeyleylen *et al.*, 2004]. La possibilité d'une co-cristallisation de l'amylose et de l'amylopectine n'est pas exclue [Blanshard, 1987 ; Jenkins et Donald, 1995] (Figure I-11b).

L'analyse des chaînes constituant les résidus granulaires de l'hydrolyse acide solubilisés est réalisée par chromatographie de perméation sur gel, avant et après les actions combinées et successives de deux enzymes spécifiques, la pullulanase et la  $\beta$ -amylase. Elle met en évidence deux populations de chaînes acido-résistantes, de DP apparents invariables et respectivement voisins de 13 et 25 [Robin, 1975]. La première population correspondrait à des chaînes linéaires, et la deuxième, à des chaînes uniramifiées constituées de deux chaînes de longueur identique branchées près de l'extrémité réductrice.

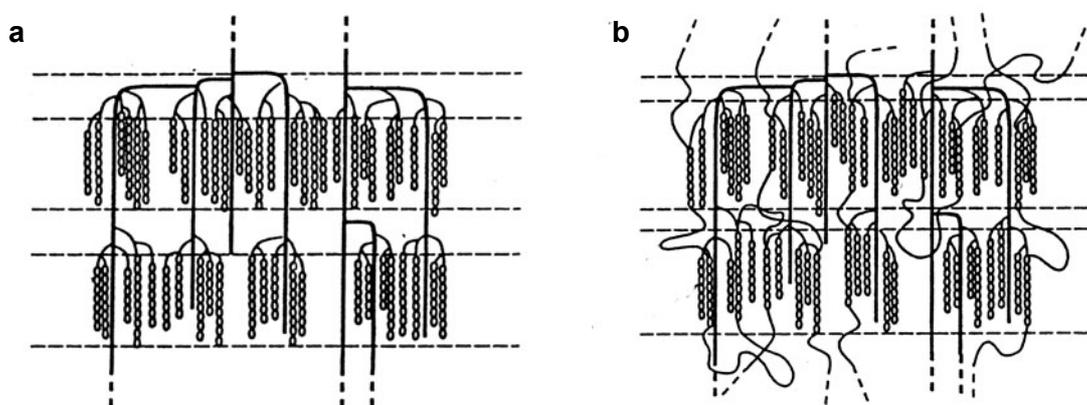


Figure I - 11 : Modèles d'un cristallite d'amidon : (a) cristallisation de l'amylopectine en clusters et (b) co-cristallisation de l'amylopectine et de l'amylose [Jenkins et Donald, 1995].

Les observations par MET de résidus de grains d'amidon de maïs cireux ayant subi une hydrolyse acide (2,2N HCl à 35°C) permettraient de préciser cette structure lamellaire [Putaux *et al.*, 2003]. Après deux semaines d'hydrolyse, on observe des fragments compacts ayant une structure lamellaire (Figure I-12a). Ces lamelles, d'environ 5-7 nm d'épaisseur, sont parallèles au faisceau d'électrons. Au fur et à mesure de l'hydrolyse, on observe des objets polygonaux avec des angles bien marqués d'environ 60-65° qui correspondraient aux lamelles cristallines vues à plat (Figure I-12b). Les plaquettes observées par MET correspondraient aux lamelles cristallines et seraient obtenues suite à l'hydrolyse progressive des lamelles amorphes [Putaux *et al.*, 2003] (Figure I-13).

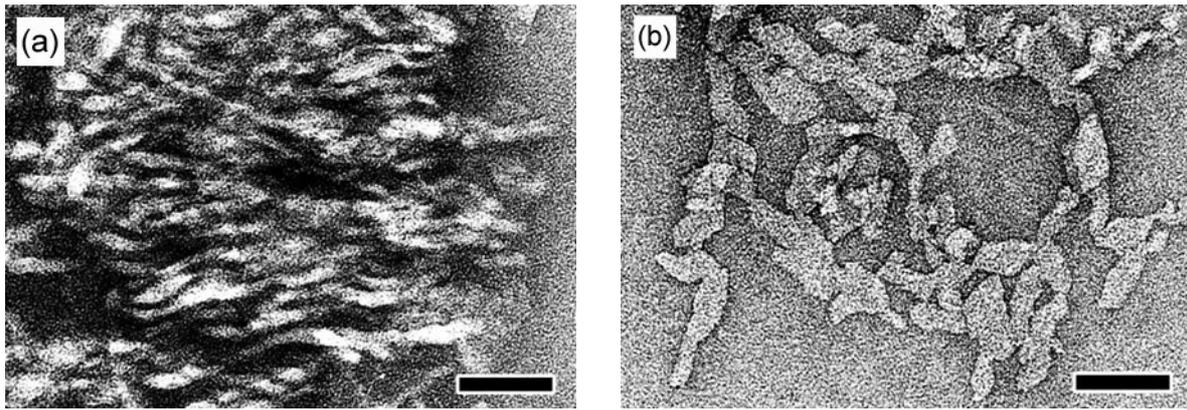


Figure I - 12 : Observation par MET de résidus insolubles de l'hydrolyse HCl 2,2N à 35°C de grains d'amidon de maïs cireux : (a) organisation lamellaire présentant les plaquettes parallèles au faisceau d'électrons après 2 semaines d'hydrolyse et (b) nanocristaux pratiquement individualisés obtenus après 6 semaines d'hydrolyse [Putaux *et al.*, 2003]. Barres d'échelle : 50 nm.

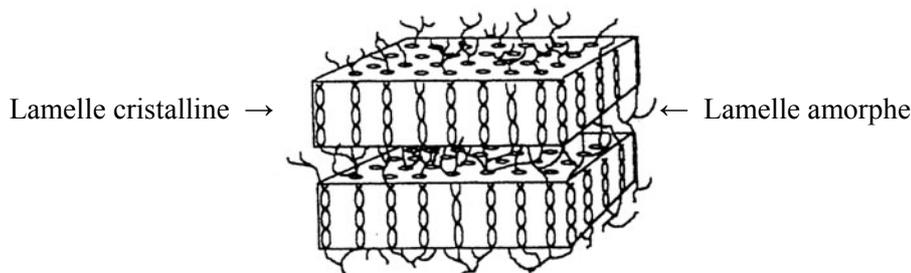


Figure I - 13 : Cristallite d'amidon selon Gallant *et al.* [1997].

Les points de branchements de l'amylopectine ne seraient pas uniquement localisés dans les zones amorphes des anneaux de croissance semi-cristallins du grain et leur répartition serait différente selon le type cristallin A ou B [Jane *et al.*, 1997]. Dans les amidons de type A, on trouve des points de branchement à la fois dans les zones cristallines et amorphes, alors que dans le cas des amidons de type B, les points de branchements sont concentrés au niveau des zones amorphes.

Cette hypothèse sur la localisation des points de branchement selon le type cristallin de l'amidon a récemment été confirmée [Gérard *et al.*, 2002]. Les auteurs montrent que les points de branchement sont plus nombreux dans les résidus de l'hydrolyse acide HCl 2,2N d'amidons de type A que dans ceux d'amidons de type B.

Jusqu'à maintenant, les travaux publiés se sont concentrés sur l'étude de la phase cristalline. Les caractéristiques de la phase amorphe restent encore peu connues.

## A.2. HYDROLYSE ACIDE DE GRAINS D'AMIDON

L'hydrolyse acide est un traitement chimique largement utilisé dans l'industrie pour préparer des sirops de glucose à partir d'amidon. Nous avons vu que l'hydrolyse acide ménagée des grains d'amidon était un outil d'étude de leur structure et permettait aussi d'obtenir des résidus insolubles cristallins utilisables comme charge de renfort dans un matériau composite. Dans le but d'optimiser la préparation de suspensions aqueuses de ces résidus, nous allons maintenant détailler le mécanisme et les paramètres réactionnels de l'hydrolyse acide de l'amidon.

### A.2.1. Mécanisme d'hydrolyse

Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide d'un polysaccharide est le mécanisme de "l'ion cyclique", au cours duquel a lieu la scission d'une liaison glycosidique suite à la protonation de l'oxygène de la liaison glycosidique (Figure I-14). La liaison glycosidique est en effet plus accessible que celle du cycle (moins d'encombrement stérique). L'acide est un catalyseur. Dans un premier temps, un acétal protoné apparaît sur la liaison glycosidique. Sa rupture conduit à la formation d'un alcool secondaire en C4 et d'un ion oxycarbonium en C1 (cas de la rupture de la liaison  $\alpha(1-4)$ ). Cet ion instable libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice.

L'hydrolyse acide ne s'effectuerait pas de manière aléatoire, elle aurait lieu préférentiellement au niveau des liaisons terminales des chaînes, en particulier pour celles adjacentes aux unités des extrémités non réductrices [Bemiller, 1967]. L'hydrolyse des liaisons  $\alpha(1-6)$  serait plus difficile que celle de la liaison  $\alpha(1-4)$  dans le cas d'oligosaccharides [Wolfrom *et al.*, 1963 ; Banks *et al.*, 1973].

Classiquement, l'hydrolyse acide est réalisée en milieu aqueux avec l'acide chlorhydrique à 8% [Lintner, 1886], ou avec l'acide sulfurique à 15% [Nägeli, 1874] à 35°C. Les résidus de l'hydrolyse sont respectivement appelés *lintners* et *nägeli* ou *amyloextrines*.

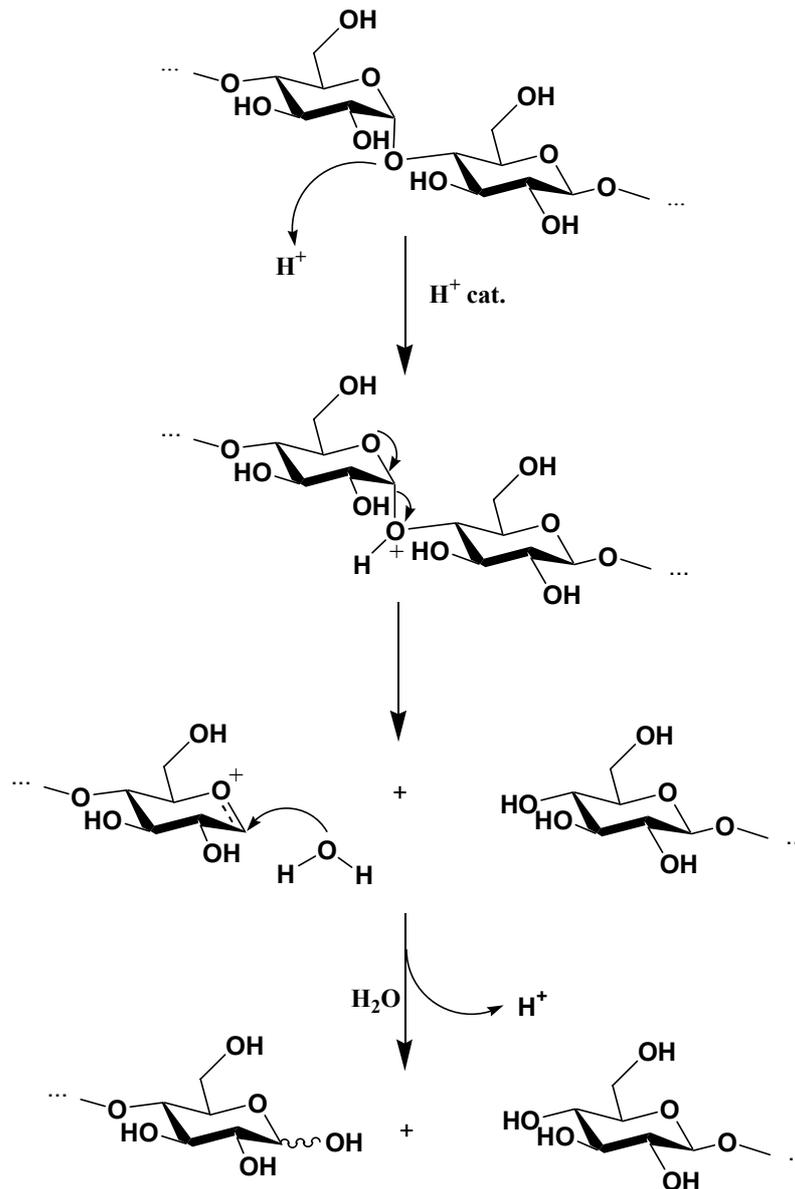


Figure I - 14 : Mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon, cas de la liaison  $\alpha(1-4)$ , d'après [Bemiller, 1965].

### A.2.2. Facteurs influençant l'hydrolyse acide en milieu aqueux

La dégradation d'un grain d'amidon par hydrolyse acide dépend d'un grand nombre de facteurs. Elle dépend tout d'abord de l'origine botanique de l'amidon, c'est-à-dire du type cristallin, de la morphologie (forme, taille, état de surface) des grains et de la teneur en amylose et en amylopectine. Elle dépend également des paramètres propres à l'hydrolyse acide, à savoir le type d'acide, la concentration en acide, la concentration en amidon, la température, la durée d'hydrolyse et l'agitation. Si Robin [1975] a étudié en détail la dégradation de différents types d'amidon par l'acide chlorhydrique, rien de tel n'a été fait avec un autre acide, notamment avec l'acide sulfurique.

### A.2.2.1. Influence de l'origine botanique

La cinétique de l'hydrolyse acide dépend de l'origine botanique de l'amidon [Robin, 1975 ; Singh et Ali, 2000 ; Jayakody et Hoover, 2002]. La difficulté est de déterminer précisément quels paramètres de l'origine botanique influencent l'hydrolyse, et dans quelle mesure.

Pour tous les amidons, l'étude des cinétiques de l'acétalisation révèle l'existence de deux phases principales ; la première, jusque vers 8-10 jours, et la deuxième, à partir de 8-10 jours et tendant vers un palier où l'hydrolyse s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible [Robin, 1976]. Cependant, Robin montre que les cinétiques d'hydrolyse au sein de chaque phase ne sont pas les mêmes selon l'origine botanique des amidons.

Le type cristallin semble également influencer l'hydrolyse. Dans le cas des amidons de type B, les points de branchements sont concentrés au niveau des zones amorphes, ce qui favoriserait une dégradation par hydrolyse acide [Jane et al., 1997]. Cette hypothèse est en contradiction avec les résultats de Robin [1975] et de Gérard *et al.* [2002] selon lesquels les amidons de type B seraient moins sensibles à l'hydrolyse acide que les amidons de type A, pour une même proportion en amylose, notamment au niveau des lamelles amorphes [Vermeulen et al., 2004].

Par ailleurs, il existe une nette corrélation entre la proportion d'amylose contenue dans l'amidon et la vitesse d'hydrolyse dans la deuxième phase de la l'acétalisation [Robin, 1976]. Robin montre que plus la quantité d'amylose est élevée, plus la sensibilité de la fraction la plus organisée est rendue difficile. Ce résultat a été confirmé par des analyses en diffraction des rayons X des résidus de l'hydrolyse de différents amidons. Franco *et al.* [1998] montrent que dans le cas du maïs cireux, le pourcentage d'hydrolyse augmente et la cristallinité diminue lorsque la taille des grains natifs diminue. Les auteurs en concluent que la cristallinité de l'amidon de maïs cireux diminue au cours de l'hydrolyse. Ces résultats sont confirmés par Jayakody et Hoover [2002]. Le fait que la cristallinité relative diminue au cours de l'hydrolyse est propre au maïs cireux. Pour les autres amidons, la cristallinité relative augmente car l'hydrolyse attaque préférentiellement les zones amorphes [Duprat et al., 1980 ; Jenkins et Donald, 1997 ; Jayakody et Hoover, 2002]. On en conclut que l'amidon de maïs cireux qui se distingue des autres amidons par sa faible proportion en amylose, est l'amidon dont les zones cristallines sont attaquées le plus rapidement.

Cependant, Gérard *et al.* [2002] montrent que le taux de cristallinité et la teneur en amylose n'auraient pas d'influence directe sur la sensibilité à l'hydrolyse acide.

### A.2.2.2. Influence des paramètres de l'hydrolyse

#### a. Durée

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que pour tous les amidons, l'évolution du pourcentage d'amidon hydrolysé en fonction de la durée d'hydrolyse se caractérise par deux phases du premier ordre (Figure I-15a) [Robin, 1975]. La première phase correspondrait à l'hydrolyse rapide de la fraction la plus amorphe de l'amidon. La seconde, beaucoup plus lente, correspondrait à l'hydrolyse de la partie cristalline et d'un amorphe plus dense situé au voisinage des "cristallites" de l'amidon. Ces deux régimes sont particulièrement nets pour une température de 35°C. Dans le cas de l'hydrolyse acide HCl 2,2N à 35°C de l'amidon de pomme de terre, le changement de vitesse d'hydrolyse s'effectue aux alentours de 8 jours d'hydrolyse.

#### b. Type d'acide

L'acide sulfurique semble agir plus lentement que l'acide chlorhydrique. Une concentration massique en acide sulfurique de 15% est nécessaire pour obtenir les mêmes effets qu'avec l'acide chlorhydrique à 7,5% [Mühr et al., 1984]. Ce résultat est confirmé par l'étude de la dégradation de l'amidon par différents acides en termes de masse moléculaire des résidus solubles, de pourcentage d'hydrates de carbone dans deux fractions séparées par chromatographie de perméation de gel et de longueur d'onde d'absorption de complexe formé avec l'iode [Singh et Ali, 2000]. La force de l'acide ne semble pas favoriser la dégradation de l'amidon.

#### c. Température

La température favorise la réaction d'hydrolyse (Figure I-15a) [Robin, 1976 ; Bertoft, 2004a], en augmentant la mobilité des molécules (agitation thermique) donc la probabilité qu'un proton rencontre une liaison glycosidique. Il existe une température limite de réaction correspondant à la température de début de gélatinisation de l'amidon en milieu acide [Robin, 1976]. La *gélatinisation* correspond à un phénomène de gonflement irréversible et de solubilisation lorsque le grain est chauffé à  $T > 60^{\circ}\text{C}$  en présence d'un excès d'eau. Ce phénomène sera largement décrit dans le paragraphe A.3.

#### d. Concentration en acide

Comme pour la température, plus la concentration en acide est élevée, plus la cinétique de l'hydrolyse est accélérée (Figure I-15b). En effet, plus le nombre de protons est élevé, plus la probabilité d'une rupture de liaison glycosidique est grande. Au delà d'une certaine concentration en acide, l'hydrolyse provoque la *gélatinisation* des grains. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, la concentration limite est de 2,5–3N [Robin, 1976].

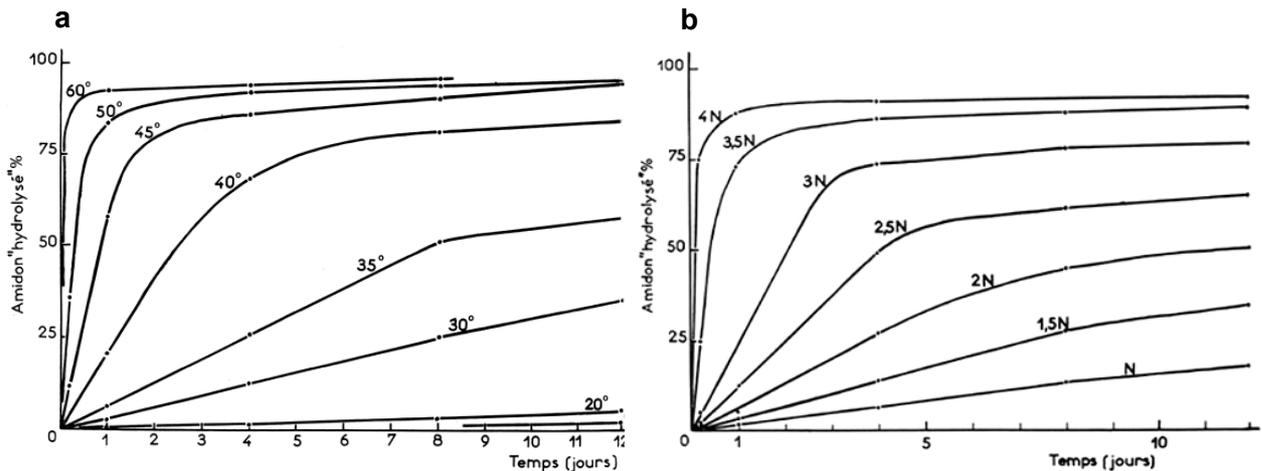


Figure I - 15 : Evolution du pourcentage d'amidon de pomme de terre hydrolysé à 35°C en fonction de la durée d'hydrolyse et (a) de la température, et (b) de la concentration en acide [Robin, 1976].

#### e. Agitation et concentration en amidon

Aucune étude approfondie n'a été faite sur l'influence de l'agitation et la concentration en amidon. Généralement, les suspensions sont agitées manuellement tous les jours. La concentration en amidon (w/v) change d'un auteur à l'autre. Nous citerons par exemple : 1,5 % [Jenkins et Donald, 1997], 1,67 % [Lintner, 1886; Robin *et al.*, 1975], 2 % [Gérard *et al.*, 2002], 2,5 % [Jayakody et Hoover, 2002], 5 % [Battista, 1975 ; Jane *et al.*, 1997], 33 % [Singh et Ali, 2000].

### A.3. PROPRIETES HYGROTHERMIQUES DES GRAINS D'AMIDON

A température ambiante, les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau. En présence d'un excès d'eau et à une température supérieure à 60°C, le grain d'amidon passe successivement par trois états (Figure I-16) : gonflement, gélatinisation et solubilisation. Au cours du refroidissement, un gel physique se forme, c'est la *rétrogradation*.

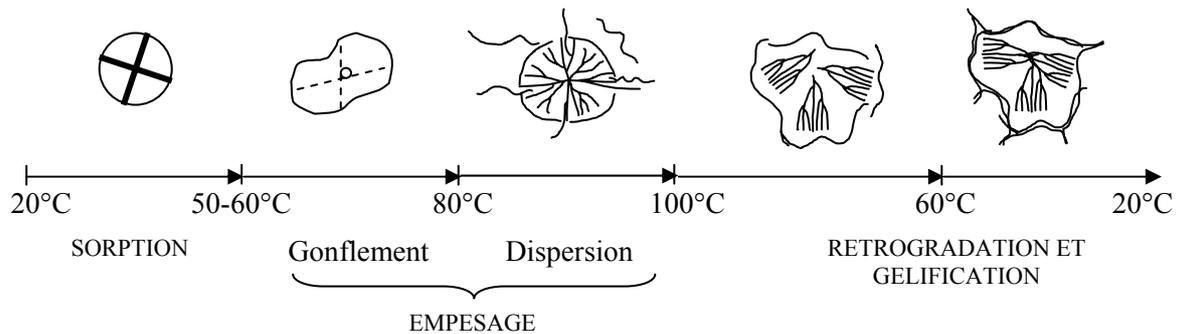


Figure I - 16 : Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température.

#### A.3.1. Gélatinisation

La *gélatinisation* ou encore l'*empesage* est l'une des premières étapes communes à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. La gélatinisation correspond à un gonflement irréversible et une solubilisation partielle du grain d'amidon en excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Lors du chauffage, les grains absorbent de l'eau dans les zones amorphes du grain provoquant un gonflement irréversible de ces zones. Ce gonflement conduit à la rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines du grain et donc à la déstructuration du grain. Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, les constituants de faible masse moléculaire (amylose, matériel intermédiaire) diffusent hors du grain. Après traitement, l'empois d'amidon est constitué de fantômes de grains et des macromolécules solubilisées. Pendant la gélatinisation, il n'y a quasiment pas de dégradation ou de dépolymérisation des chaînes polymères du fait de la faible agitation.

L'analyse enthalpique différentielle (AED, ou DSC) met en effet en évidence un endotherme correspondant à une transition thermique du premier ordre. Il s'agit d'une transition ordre (structure semi-cristalline)-désordre (structure amorphe). La température à laquelle commence le phénomène de gélatinisation est appelée température de gélatinisation et notée T(G). Cette température dépend de l'origine botanique de l'amidon et de la teneur en eau. L'évolution caractéristique des endothermes en fonction de la teneur en eau est présentée

Figure I-17 dans le cas de l'amidon de pomme de terre [Donovan, 1979]. La quantité minimale d'eau requise pour une transformation totale de l'amidon selon un processus coopératif de gélatinisation est de 14 moles d'eau par mole d'anhydroglucose, soit une fraction volumique d'eau supérieure à 0,7. Lorsque la teneur en eau est inférieure à 70%, un second endotherme associé à la fusion (M comme melting) est présent. Il apparaît tout d'abord comme un épaulement du pic associé à la gélatinisation (pic G) vers les plus hautes températures. La température du pic M augmente lorsque la teneur en eau diminue alors que celle du pic G reste constante. Lorsque la teneur en eau atteint une valeur seuil (30-35% pour l'amidon de pomme de terre), le pic G disparaît.

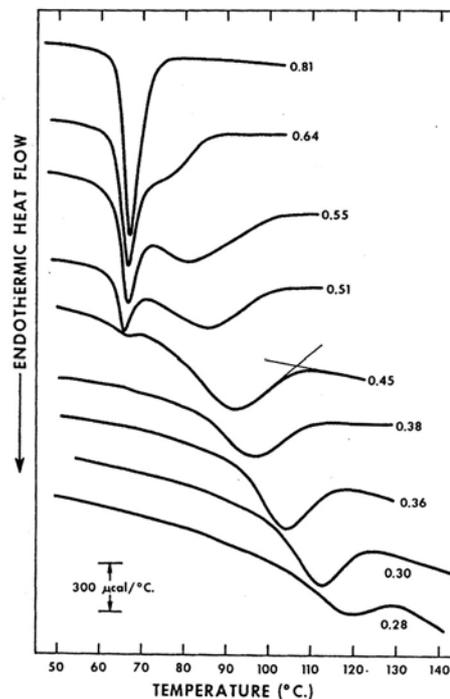


Figure I - 17 : Thermogrammes obtenus par AED pour l'amidon de pomme de terre avec différentes fractions d'eau [Donovan, 1979].

L'existence de ces deux endothermes a été mise en évidence pour diverses origines botaniques (pomme de terre, blé, maïs normal, maïs cireux, amylomaïs, manioc, pois lisse et pois ridé) mais son interprétation reste encore controversée [Donovan, 1979; Blanshard, 1987; Biliaderis *et al.*, 1986; Evans et Haisman, 1982; Jenkins et Donald, 1998 ; Waigh *et al.*, 2000]. La gélatinisation aurait lieu à la frontière des zones amorphes riches en eau et des cristallites, par "arrachage" des chaînes de surface des cristallites suite à la rupture des liaisons hydrogènes les plus proches [Donovan, 1979]. Si la teneur en eau est suffisante, alors toutes les chaînes

constituant les cristallites sont ainsi “tirées” (“pulled”). Si la teneur globale en eau est limitée, alors la répartition de l’eau au sein du grain est inégale. Les cristallites situés près des zones amorphes riches en eau gélatiniseraient selon le processus décrit précédemment (pic G) tandis que les autres fondraient à de plus hautes températures (pic M), jusqu’à n’observer qu’une fusion du grain pour de faibles teneurs en eau. Durant toute la durée de la gélatinisation, c’est-à-dire tant que les zones amorphes peuvent gonfler, la distance inter-lamellaire des cristallites reste inchangée. La perte de cristallinité n’aurait lieu que lorsqu’une quantité significative d’eau a été absorbée par les zones amorphes, conduisant ainsi à une déstructuration de l’amidon [Jenkins et Donald, 1998].

Biliaderis *et al.* [1986] proposent une autre interprétation de la présence de deux endothermes car la précédente ne tient pas compte des réorganisations structurales pouvant s’effectuer lors du chauffage en AED. Ils suggèrent l’existence d’une première fusion partielle (pic G) suivie d’une recristallisation et d’une fusion totale (pic M). Cependant, aucune recristallisation n’est observée par diffraction des rayons X [Liu *et al.*, 1991]. Une approche “cristaux liquides” est envisagée par Waigh *et al.* [2000]. Le premier endotherme correspondrait à une transition d’une phase smectique (orientation parallèle des chaînes latérales de l’amylopectine organisées en doubles hélices) à une phase nématique pour les amidons de type B ou isotrope pour les amidons de type A. Les chaînes sont toujours cristallisées en doubles hélices mais ces dernières ne sont plus organisées selon une direction commune. Le deuxième endotherme serait associé au “débobinage” (“unwinding”) des doubles hélices.

Les températures de début de gélatinisation données par AED sont en général en accord avec celles trouvées pour une perte de 5 % de la biréfringence. La perte de biréfringence est mesurée grâce à l’utilisation d’un microscope à polariseurs croisés équipé d’un banc de chauffe, de type Kofler. D’après les thermogrammes obtenus en AED, il est cependant clair que la déstructuration de l’amidon a principalement lieu après la perte totale de biréfringence. L’observation de la perte de biréfringence montre que chaque grain gélatinise sur un intervalle de température de 0,5-1,5°C tandis que la population de grains gélatinise sur une gamme de température large d’environ 10°C [French, 1984]. D’autres critères ont été utilisés pour déterminer les températures de gélatinisation : l’augmentation de la transmittance optique liée à une augmentation de la clarté de la suspension, l’augmentation de la viscosité de la suspension et l’augmentation de l’indice de solubilité.

Le phénomène de gélatinisation peut également avoir lieu à température ambiante par ajout de solutions aqueuses contenant des réactifs qui provoquent le gonflement du grain,

comme le chlorure de calcium ou le nitrate d'ammonium. Nous ne développerons pas cet aspect ici.

### A.3.2. Rétrogradation

La *rétrogradation* est le terme utilisé pour désigner les réorganisations structurales (ou recristallisation) qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré lorsque la température de travail est supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ces structures sont instables à température ambiante et leur stabilisation nécessite une diminution brutale de la température à une valeur inférieure à  $T_g$ , ou une diminution de la teneur en eau, qui aura pour conséquence d'augmenter la  $T_g$ . Lorsque la concentration en polymère est suffisante ( $C \sim 1,5\%$  pour l'amylose et  $C \sim 10\%$  pour l'amylopectine), un gel blanc opaque ayant un comportement viscoélastique est formé : c'est la *gélification*.

La formation d'un gel d'amidon s'effectue en deux étapes [Miles et al., 1984]. On observe tout d'abord une séparation de phase de type polymère-polymère et polymère-eau qui a lieu à des températures inférieures à  $90^\circ\text{C}$ . Elle résulte d'une part de l'incompatibilité de l'amylose et de l'amylopectine en solutions très concentrées ( $C \geq 3\%$ ), et d'autre part d'une interaction défavorable du polymère avec l'eau. La deuxième étape consiste en une réorganisation de portions de chaînes linéaires (amylose) ou de grappes de chaînes (amylopectine). Il s'agit de la recristallisation ou rétrogradation proprement dite. Cette réorganisation se caractérise en premier lieu par une transition du type pelote statistique  $\rightarrow$  double hélice au niveau des segments de chaînes polymères et en second lieu par une cristallisation par empilement de chaînes [Buléon et al., 1990].

Les gels sont donc formés de deux phases composées de plus de 70 % du même polymère. Ils peuvent être assimilés à des matériaux composites avec un gel d'amylose comme matrice et les grains gonflés comme charge de renfort. La composition de chacune des deux phases dépend principalement du degré de gélatinisation et du rapport amylose/amylopectine du grain d'amidon [Buléon et al., 1990 ; Leloup et al., 1991]. La fusion de l'amylose recristallisée a lieu vers  $120^\circ\text{C}$ , tandis que les cristaux rétrogradés de l'amylopectine fondent à plus basse température ( $45^\circ\text{C}$ ) [Miles et al., 1985]. La gélification de l'amylose est plus rapide que celle de l'amylopectine mais requiert des concentrations plus élevées [Zobel, 1984]. Le mécanisme de gélification serait dominé par l'amylose, même si ce n'est pas le constituant majoritaire [Zobel, 1984]. La cristallisation à long terme des molécules d'amylopectine serait due aux chaînes de DP15 [Ring et al., 1987]. Les réorganisations

moléculaires dans des solutions diluées des deux macromolécules ont été étudiées par TEM et cryo-TEM [Putaux *et al.*, 2000]. Putaux *et al.* [2000] montrent que la rétrogradation de l'amylose est un processus continu impliquant la formation de réseaux branchés constitués d'unités semi-cristallines, puis la condensation de ces réseaux en agrégats compacts semi-cristallins. La rétrogradation de l'amylopectine suit le même processus, sauf que les unités semi-cristallines correspondent à l'organisation des chaînes latérales de l'amylopectine.

Les structures cristallines rétrogradées sont de type B quelle que soit la macromolécule mise en jeu.

#### A.4. L'AMIDON THERMOPLASTIQUE

Le mélange de grains d'amidon natifs avec une quantité suffisante de plastifiant pour permettre leur fusion à une température inférieure à celle de leur dégradation, conduit à un matériau amylicé formé d'un réseau continu de chaînes polysaccharides enchevêtrées. Ce matériau est appelé *amidon thermoplastique*. Nous allons dans ce paragraphe exposer brièvement les procédés de mise en œuvre de l'amidon thermoplastique et l'influence de différents paramètres sur ses propriétés mécaniques.

##### A.4.1. Mise en œuvre

###### A.4.1.1. La plastification

Comme pour de nombreux polymères synthétiques, l'utilisation de l'amidon comme matériau thermoplastique ne peut se faire efficacement sans l'utilisation d'un plastifiant. Un plastifiant est une molécule de faible masse moléculaire compatible avec le polymère, ayant pour rôle de diminuer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère en provoquant une augmentation du volume libre, ou espace intermoléculaire, et une diminution de la viscosité du matériau, facilitant le mouvement des chaînes.

La température de transition vitreuse de l'amidon n'est pas accessible expérimentalement car le polymère se dégrade à des températures similaires. La  $T_g$  de l'amidon anhydre est en effet très élevée en raison des nombreuses interactions hydrogène polymère-polymère. Elle peut être obtenue par extrapolation à concentration nulle des valeurs mesurées après ajout d'eau. Compte tenu des variations de résultats selon la méthode utilisée, aucune différence significative n'est observée selon l'origine botanique. La  $T_g$  de l'amidon de maïs cireux est évaluée à 285°C [Bizot *et al.*, 1997].

L'eau est le plastifiant le plus efficace (faible masse molaire) mais sa teneur dans les matériaux est difficile à contrôler. Les plastifiants les plus utilisés sont des molécules portant plusieurs fonctions alcool, comme l'amidon, à savoir le glycérol ou le sorbitol [Gaudin *et al.*, 1999 ; Mathew et Dufresne, 2002]. Le glycérol, qui est le plastifiant le plus utilisé et le plus étudié [Lourdin *et al.*, 1997a et 1997b ; Stading *et al.*, 2001], permet un abaissement de la Tg de à -10°C à 57 % HR pour un taux de glycérol de 25 % [Lourdin *et al.*, 1997a et 1997b].

#### *A.4.1.2. Les procédés de mise en œuvre*

La mise en œuvre de l'amidon thermoplastique peut s'effectuer selon deux méthodes mettant en jeu les propriétés hygrothermiques de l'amidon : l'*extrusion* et le *casting*. Nous utiliserons préférentiellement le terme "casting" à la place du terme "coulée-évaporation". Nous ne développerons dans cette partie que la méthode du casting.

La méthode du casting, utilisée par de nombreux auteurs [Lourdin *et al.*, 1997b ; Rindlav-Westling *et al.*, 1998 ; Myllärinen *et al.*, 2002a ; Anglès et Dufresne, 2000], consiste à obtenir des films à partir de suspensions d'amidon gélatinisé. Le procédé de gélatinisation diffère selon les auteurs :

- L'utilisation d'un réacteur type Brabender permet de gélatiniser une suspension aqueuse d'amidon granulaire par traitement thermomécanique sous pression atmosphérique vers 90-95°C [Rindlav-Westling *et al.*, 1998].
- L'utilisation d'un réacteur haute pression conduit à une gélatinisation des grains d'amidon sous pression et à des températures plus élevées, de 120°C à 160°C [Lourdin *et al.*, 1997b ; Myllärinen *et al.*, 2002a ; Mathew et Dufresne, 2002].

La solution obtenue (amidon gélatinisé) est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et évaporée à température ambiante [Rindlav-Westling *et al.*, 1998 ; Stading *et al.*, 2001] ou à des températures plus élevées (70°C [Myllärinen *et al.*, 2002a ; Mathew et Dufresne, 2002]).

### **A.4.2. Propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique**

#### *A.4.2.1. Influence de l'origine botanique*

L'origine botanique de l'amidon, et plus précisément la proportion en amylose et en amylopectine, influence les propriétés mécaniques à la rupture, à un même taux de plastifiant. Les matériaux amylopectinés obtenus à partir d'amidon contenant 25% d'amylose (blé, maïs et

potomme de terre) présentent des contraintes à la rupture supérieures à celle d'un matériau riche en amylopectine (maïs cireux) [Hulleman *et al.*, 1998]. D'après Myllärinen *et al.* [2002a], l'allongement à la rupture est plus important pour les films riches en amylose, ce qui est en contradiction avec les résultats de Hulleman *et al.*.

#### A.4.2.2. Influence du plastifiant

La plastification s'accompagne d'une diminution de la contrainte à la rupture et d'une augmentation de l'allongement à la rupture des matériaux (Figure I-18) [Poutanen et Forssell, 1996]. L'eau et le plastifiant principal jouent le rôle de lubrifiant interne, empêchant la rigidification des macromolécules non-cristallisées à température ambiante [Lourdin *et al.*, 1997b].

Pour des taux de glycérol de 12 %, Lourdin *et al.* [1997b] observent un phénomène d'antiplastification se traduisant par une diminution à la fois de la contrainte et de l'allongement à la rupture (Figure I-18). Ce phénomène serait dû à de fortes interactions entre le polymère et le plastifiant dont résulte la formation d'un réseau hydrogène "renforçant" le matériau.

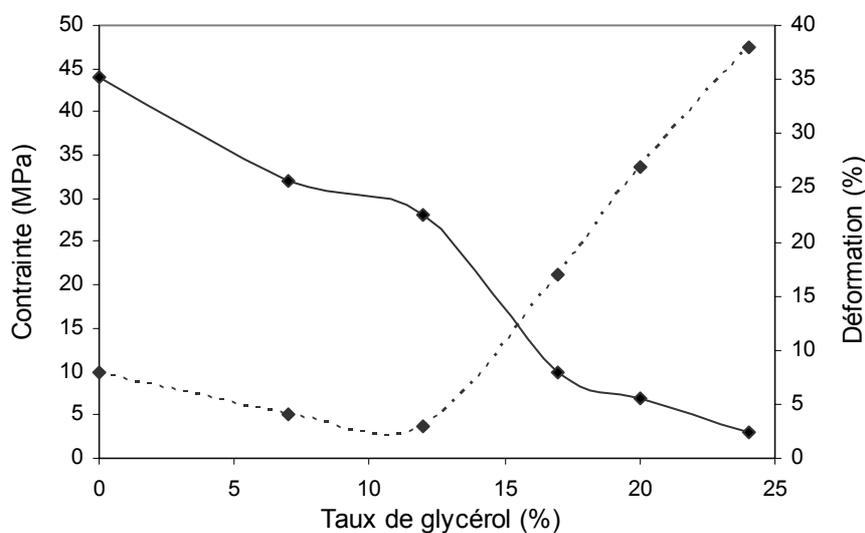


Figure I - 18 : Influence du taux de glycérol sur la contrainte (—) et la déformation (- - -) à la rupture pour des films d'amidon de pomme de terre à 25°C, conditionnés pendant 48h à 57%HR ; d'après Lourdin *et al.* [1997b].

Dans le cas de systèmes plastifiés avec le glycérol, on observe en spectrométrie mécanique deux relaxations associées à une chute du module de conservation et caractérisées par deux pics de  $\tan \delta$ , vers -40°C et 40°C (25 % de glycérol et 15 % d'eau) [Lourdin *et al.*, 1997b]. La température de la deuxième relaxation augmente lorsque le taux de glycérol

diminue alors que celle du premier reste quasi constante [Lourdin *et al.*, 1997b]. Le glycérol pur, l'eau et l'amidon ayant respectivement une Tg de -78°C, -135°C et environ 240°C, on en déduit que le premier pic de  $\tan \delta$  est associé à la relaxation des phases riches en glycérol et en eau, et le deuxième pic, à la relaxation des phases riches en polymère [Anglès et Dufresne, 2000 ; Stading *et al.*, 2001 ; Wilhelm *et al.*, 2003a].

#### A.4.2.3. Influence du vieillissement

Il existe deux types de vieillissement de l'amidon thermoplastique, le *vieillissement physique* et le *vieillissement par rétrogradation ou recristallisation*.

Le vieillissement physique est un changement qui n'induit pas de modification de la structure chimique du matériau. Ce vieillissement a lieu à des températures inférieures à Tg. C'est un phénomène lent car la mobilité moléculaire est réduite et il n'est donc observé à température ambiante que pour des matériaux faiblement plastifiés ou avec des teneurs en eau généralement comprises entre 0 et 20%. Le plus couramment, le matériau subit un vieillissement par rétrogradation qui s'accompagne d'un changement de structure.

Lorsque les films d'amidon thermoplastique contiennent des teneurs en plastifiant élevées et/ou sont stockés dans des conditions d'humidité relative élevée, leur Tg est inférieure à la température ambiante. Les films à l'état caoutchoutique sont alors sujets à la recristallisation. Celle-ci s'opère en deux phases :

- Une première phase rapide de recristallisation a lieu lors de la mise en œuvre des films. L'amidon gélatinisé recristallise selon le type B. L'étape d'évaporation favorise en effet le développement d'une structure organisée.
- Le taux de cristallinité augmente ensuite lentement au cours du stockage des échantillons.

Globalement, la cristallisation de l'amidon plastifié est très rapide [Van Soest *et al.*, 1996a] : une dizaine de jours à 90% HR est suffisante pour atteindre un taux de cristallinité de 35% (Figure I-19). L'augmentation de la teneur en eau se traduit par un accroissement de la vitesse de cristallisation et du taux de cristallinité [Rindlav *et al.*, 1997 ; Jouppila et Roos, 1997]. Van Soest *et al.* [1994] montrent également que la vitesse de cristallisation de films d'amylopectine diminue lorsque la teneur en glycérol augmente. Le glycérol permettrait de stabiliser la structure des gels, par l'établissement d'interactions glycérol/amidon remplaçant partiellement les interactions eau/amidon.

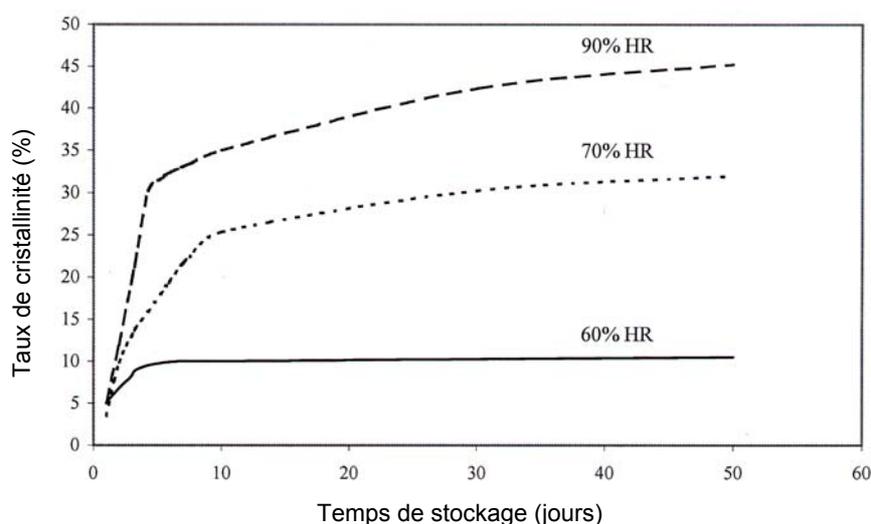


Figure I - 19 : Evolution du taux de cristallinité de type B déterminé par diffraction des rayons X en fonction du temps de vieillissement, pour des films amidon de pomme de terre/glycérol stockés à différentes humidités relatives, d'après Van Soest *et al.* [1996a].

La cristallisation de l'amidon joue un rôle important sur la durée de vie des matériaux amylicés car leurs propriétés mécaniques sont directement influencées par la rétrogradation [Van Soest *et al.*, 1996a ; Van Soest et Knooren, 1997 ; Kuutti *et al.*, 1997]. Le vieillissement, qui a inévitablement lieu lors du stockage des échantillons, se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture [Van Soest et Knooren, 1997 ; Forssell *et al.*, 1999] et une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young [Van Soest *et al.*, 1996a]. Les cristallites agissent comme des "nœuds de réticulation physiques", générant des concentrations de contraintes et donc fragilisant le matériau [Van Soest *et al.*, 1996b].

#### A.4.2.4. Influence d'une charge de renfort

Les propriétés thermomécaniques et la sensibilité à l'eau de l'amidon thermoplastique peuvent être significativement améliorées en le mélangeant avec des polymères synthétiques [Arvanitoyannis *et al.*, 1998a ; Ratto *et al.*, 1999 ; Sem et Bhattacharya, 2000 ; Avérous et Fringant, 2001 ; Sharma *et al.*, 2001 ; Carvalho *et al.*, 2003] ou des polymères naturels [Coffin et Fishman, 1994 ; Arvanitoyannis *et al.*, 1998b ; Fishman *et al.*, 2000]. Une autre alternative est l'introduction de charges minérales ou cellulosiques.

Les charges minérales, telles que le talc [Bhatnagar et Hanna, 1996], le kaolin [Carvalho *et al.*, 2001] et l'argile [Park *et al.*, 2003 ; Wilhelm *et al.*, 2003a et b ; Pandey et Singh, 2005], présentent des groupements polaires permettant une association aisée avec l'amidon thermoplastique. Dans le cas de l'amidon thermoplastique de manioc chargé avec des nanofeuillets d'argile [Wilhelm *et al.*, 2003a et b], l'augmentation du taux de charge conduit à

une diminution de l'allongement à la rupture. Une fraction massique de 30 % est nécessaire pour observer un effet de renfort ; il se traduit par une augmentation de 70 % du module d'Young.

L'utilisation de charges cellulosiques comme renfort de l'amidon thermoplastique permet de préserver la biodégradabilité des films amylocés. Des études ont porté sur l'utilisation de fibres de différentes origines botaniques [Wollerdorfer et Bader, 1998 ; Curvelo et al., 2001 ; Avérous et al., 2001], de microfibrilles [Dufresne et Vignon, 1998 ; Dufresne et al., 2000] et de whiskers [Anglès et Dufresne, 2000 et 2001]. Les whiskers de tunicine présentent un très faible effet de renfort [Anglès et Dufresne, 2001]. Celui-ci s'explique par l'établissement d'interactions compétitives cellulose/plastifiant aux dépens d'interactions cellulose/amylopectine.

---

## B. MATERIAUX NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE

---

### B.1. DU MICRO AU NANOCOMPOSITE

#### B.1.1. Avantages et limites des nanocomposites

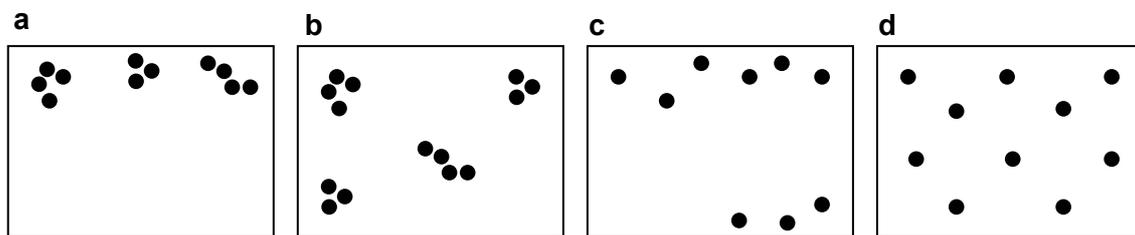
Les matériaux composites résultent habituellement de l'association d'au moins deux matériaux non miscibles dont les propriétés se combinent. Le *renfort*, qui constitue l'armature du composite, assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité), améliore la tenue à la chaleur et peut parfois abaisser le coût du matériau final. La *matrice* joue le rôle de liant, répartit les efforts (résistance à la flexion ou à la compression) et assure la cohésion du matériau. Les propriétés mécaniques des composites matrice/renfort ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques de chaque constituant élémentaire, mais également de la géométrie du renfort et de la nature des liaisons entre la charge et la matrice qui contrôlent le mécanisme de transfert de contrainte à l'interface. Ainsi, un problème inhérent à ces matériaux hétérogènes est la réalisation d'une bonne *interface* matrice/renfort. L'interphase commence au niveau de la charge, là où ses propriétés diffèrent de celles de la charge seule, et se termine au niveau de la matrice, là où ses propriétés deviennent similaires à celles de la matrice en masse. Le gros avantage des composites par rapport aux matériaux conventionnels est de pouvoir combiner deux constituants pour optimiser les propriétés finales du matériau. Ils sont donc utilisés dans de nombreuses technologies telles que les élastomères chargés, les conducteurs thermiques, les isolants électriques ou en tant que matériaux haute performance pour l'automobile et l'aéronautique.

Cependant, l'utilisation de renforts micrométriques tels que les fibres de verre, de carbone ou d'aramide a montré ses limites, notamment une diminution de la plasticité et de la transparence optique des matériaux. De plus, la présence de défauts dus à des régions plus ou moins riches en renfort, conduit souvent à une rupture précoce des matériaux. Le développement de la nanotechnologie et plus précisément des *nanoparticules* a permis d'offrir de nouveaux horizons au domaine des matériaux composites : les *nanocomposites*. On parle de matériau nanocomposite lorsque la charge (ou le renfort) a au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm. Si le terme *nanocomposite* est de création récente, le concept n'est pas nouveau puisqu'il en existe une large variété dans la nature (os, toiles d'araignées, coquillages).

Qu'est ce que les nanocomposites apportent de plus ? La différence évidente est la plus petite taille des charges. Un premier avantage qui en découle est que les nanoparticules, ayant des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), diffusent très peu la lumière. Il est alors possible d'améliorer les propriétés électriques ou mécaniques des matériaux tout en conservant la transparence optique de la matrice. De plus, l'addition de nanoparticules permet de limiter la création de larges concentrations de contraintes et donc ne compromet pas la ductilité du matériau.

La diminution de la taille des charges conduit également à une forte augmentation de la surface spécifique et donc au développement d'une interface importante. La création d'une telle interface permet d'améliorer de façon notable certaines propriétés, avec des fractions volumiques plus faibles. On obtient ainsi, à performances égales, un gain de poids et une diminution du coût du matériau final (sans tenir compte du surcoût de la fabrication des nanorenforts). Elle est également à l'origine de propriétés singulières des nanocomposites. La taille de l'interphase varie de 2 nm à 50 nm selon le type de charge et de matrice, et la fraction volumique de la charge [Schadler, 2003].

La mise en œuvre de matériaux nanocomposites soulève des problèmes récurrents, à savoir la maîtrise de l'interface charge/polymère, de la distribution et de la dispersion de la charge dans la matrice. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon (Figure I-20). Sans une bonne distribution et dispersion des nanorenforts, on diminue non seulement l'interface (à l'origine de propriétés singulières), mais on favorise également la formation d'agrégats ou d'agglomérats. Ces agrégats vont jouer le rôle de défauts et donc limiter les propriétés des matériaux.



**Figure I - 20 : Concept de dispersion et de distribution dans les nanocomposites : (a) mauvaises dispersion et distribution, (b) mauvaise dispersion et bonne distribution, (c) bonne dispersion et mauvaise distribution et (d) bonnes dispersion et distribution.**

Même si de nombreuses nanoparticules sont déjà commercialisées, elles sont cependant confrontées à leur coût élevé de fabrication. A titre d'exemple, le prix de nanotubes de carbone monofeuillets est de 500 dollars le gramme [Verger, 2004]. Sans le développement

de techniques et procédés permettant de passer à une production de masse et ainsi baisser les coûts de production, les nanocomposites se cantonneront à des marchés de niche comme l'aéronautique, pouvant accepter un surcoût au profit de la performance, ou à des applications ciblées ne pouvant être obtenues que grâce aux propriétés uniques des nanocomposites.

### B.1.2. Les différents types de renfort "nano"

Les renforts peuvent être classés selon leur morphologie (Figure I-21) ou selon leur nature. Nous avons choisi de présenter les renforts nanométriques les plus largement utilisés à l'heure actuelle selon leur nature, minérale ou organique. Nous ne présenterons que les nanoparticules largement utilisées pour leurs propriétés mécaniques ou barrière dans le domaine des composites.

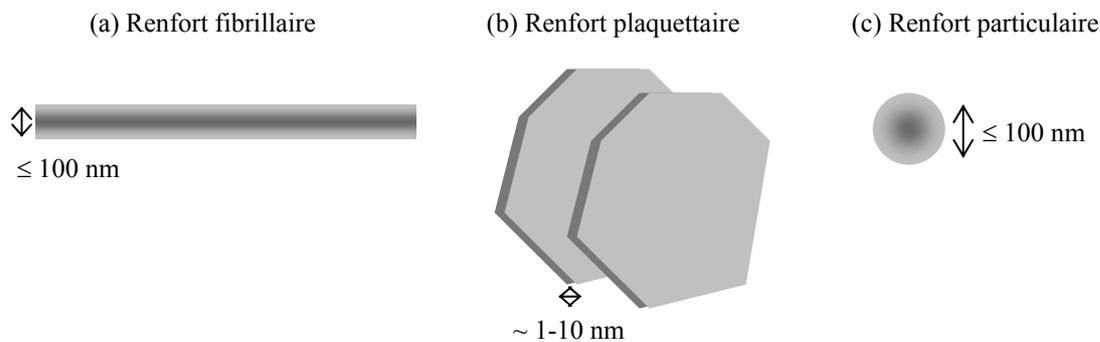


Figure I - 21 : Schéma des différentes morphologies de renfort.

#### B.1.2.1. Les renforts dérivés des produits pétroliers

##### a. Le noir de carbone

Le noir de carbone compte parmi les nanoparticules les plus utilisées dans le domaine des nanocomposites [Qian et Hinestroza, 2004]. Il est obtenu par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur. Le diamètre moyen des particules de noirs de carbone commerciaux varie de 0,01 à 0,4  $\mu\text{m}$  tandis que celui des agrégats se situe entre 0,1 et 0,8  $\mu\text{m}$  (Figure I-22). Le noir de carbone est largement utilisé comme charge de renfort dans les élastomères pour sa résistance à l'abrasion et sa rigidité. Il sert aussi de pigment noir dans les encres d'imprimerie et les peintures, de stabilisant contre les UV. Il est utilisé pour des conducteurs électriques, et la fabrication de matériaux isolants résistant aux hautes températures.

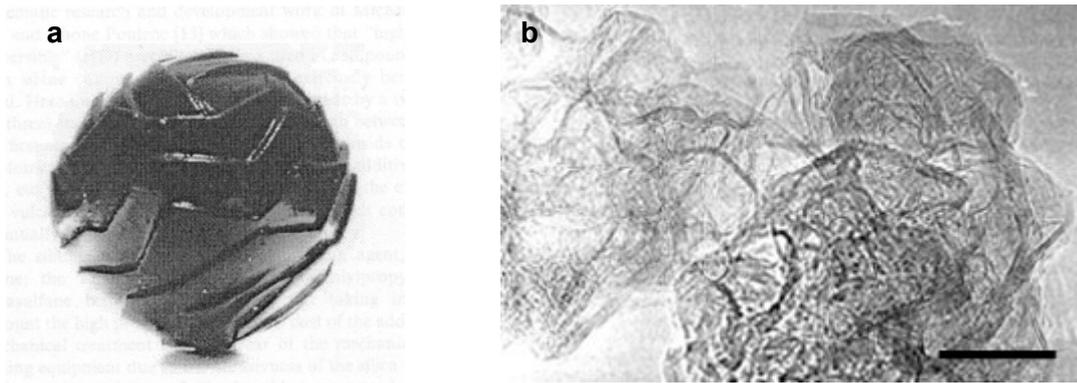


Figure I - 22 : (a) Modèle du noir de carbone [Donnet, 2003] et (b) image MET de noir de carbone, barre d'échelle : 20 nm [cliché CENERG, site web].

### b. Les nanotubes de carbone

Découverts en 1991 par Iijima [1991], les nanotubes de carbone (NTC) se présentent sous la forme d'un feuillet cylindrique de graphène ou d'une superposition de feuillets de graphène cylindriques (Figure I-23a et b). Ils ont un diamètre compris entre 1 et 10 nm et une longueur de plusieurs microns (facteur de forme  $L/d$  supérieur à 100) (Figure I-23c). Les propriétés des NTC résultent directement de leur filiation structurale avec le graphite. Les NTC bénéficient de la tenue mécanique du graphène puisqu'il présente un module élastique 100 fois plus grand que celui de l'acier. Les NTC allient cette résistance à une très grande flexibilité : différentes expériences ont montré que le nanotube peut être courbé, déformé et tordu selon son axe.

Si le module élastique des NTC mesuré par AFM est d'environ 1 TPa [Qian *et al.*, 2002], celui-ci est en fait beaucoup plus faible lorsque les NTC sont introduits dans une matrice polymère. Cette diminution de module est liée à plusieurs aspects. (i) Dans le cas des NTC multi-feuillets, seul le feuillet extérieur, donc une fraction volumique limitée des NTC, porte la charge. Dans le cas de composites polystyrène/NTC, un module effectif de seulement 500 GPa est calculé pour les NTC [Qian *et al.*, 2000]. Il est donc conseillé de limiter le nombre de feuillets à 2 ou 3 pour une application dans le domaine des composites. (ii) Dans le cas d'un faisceau de monofeuillets (leur nombre peut atteindre plusieurs dizaines par faisceau ou fagot), le module du faisceau est inférieur à celui d'un nanotube [Yu *et al.*, 2000]. Pour atteindre une résistance de 1 TPa, il faudrait que les nanotubes monofeuillets soient isolés (par exfoliation) ou que le faisceau soit réticulé. (iii) Enfin, nous avons dit précédemment que les NTC présentaient une grande souplesse. Pour que les propriétés mécaniques des composites soient maximales, il faut veiller à ce que les NTC soient bien alignés dans le matériau [Schadler, 2003].

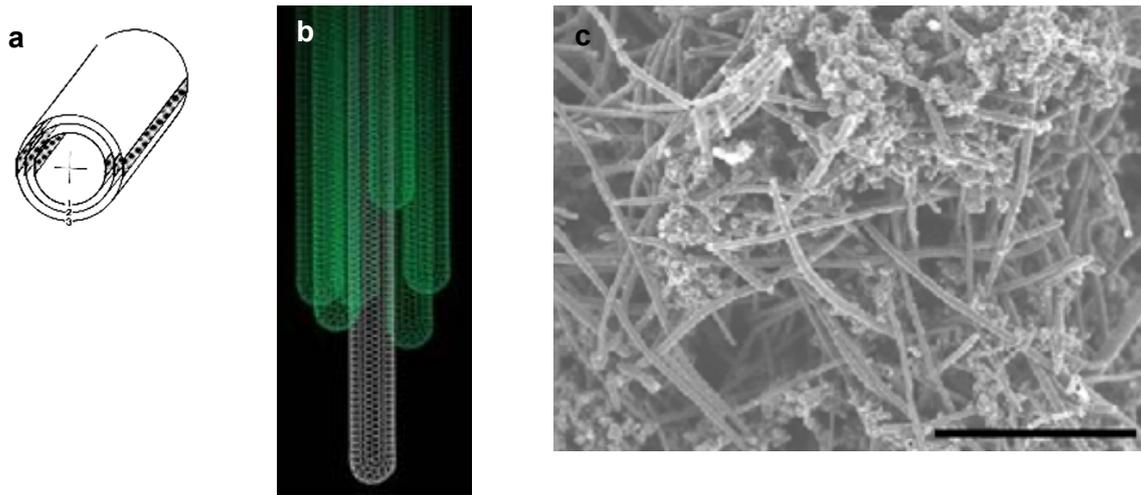


Figure I- 23 : (a) Nanotube de carbone à 3 feuillets, (b) faisceau de nanotubes monofeuillets [cliché ONERA, site WEB] et (c) image MEB de nanotubes de carbone type bambou, barre d'échelle : 2  $\mu\text{m}$  [cliché CENERG, site web].

#### B.1.2.2. Les renforts minéraux

##### a. Les particules de silice

Les propriétés et la structure des silices dépendent directement de leur voie de synthèse. Les différentes formes rencontrées sont les suivantes : les particules élémentaires dont la taille est comprise entre 10 et 40 nm (Figure I-24), les agrégats (ou amas insécables) constitués de particules élémentaires (50-500 nm), et les agglomérats de taille importante (0,2-30  $\mu\text{m}$ ), correspondant à des associations d'agrégats et pouvant être fractionnés. Dans le cas des silices colloïdales, la taille des agrégats est maîtrisée par le pH ou la force ionique de la suspension.

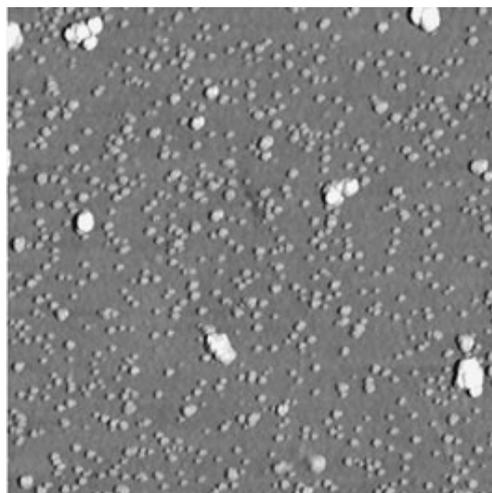


Figure I- 24 : Image AFM de nanoparticules de silicium. La dimension totale de l'image est de 1  $\mu\text{m}$   $\times$  1  $\mu\text{m}$  [cliché : Laboratoire de Génie Electronique de Paris, F. Houzé, site WEB].

### b. Les feuillets d'argile

Les nanoparticules d'argile sont des silicates qui consistent en une superposition de feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur et dont la largeur dépend de la nature du silicate : par exemple 200 nm pour la Montmorillonite (aluminosilicate), et 25-30 nm pour la Laponite (silicate de magnésium).

Dans les composites classiques, les feuillets d'argile se présentent sous forme d'agglomérats (Figure I-25a). Pour que ces particules soient utilisables dans le domaine des nanocomposites, il est nécessaire de séparer les feuillets, la difficulté consistant à disperser des feuillets hydrophiles dans un polymère hydrophobe. On distingue deux types de nanocomposites selon le mode de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère : les nanocomposites intercalés et les nanocomposites exfoliés (Figures I-25a et b). Dans les systèmes intercalés, les chaînes polymères sont insérées dans les galeries "hôtes", tandis que dans les systèmes exfoliés ou délamérés, les feuillets d'argile sont séparés et dispersés de façon aléatoire dans la matrice. Les argiles exfoliées présentent les meilleures propriétés mécaniques, avec des fractions volumiques plus faibles [Bokobza, 2004]. Ces nanocomposites présentent également des propriétés barrière intéressantes vis à vis de l'eau et des gaz.

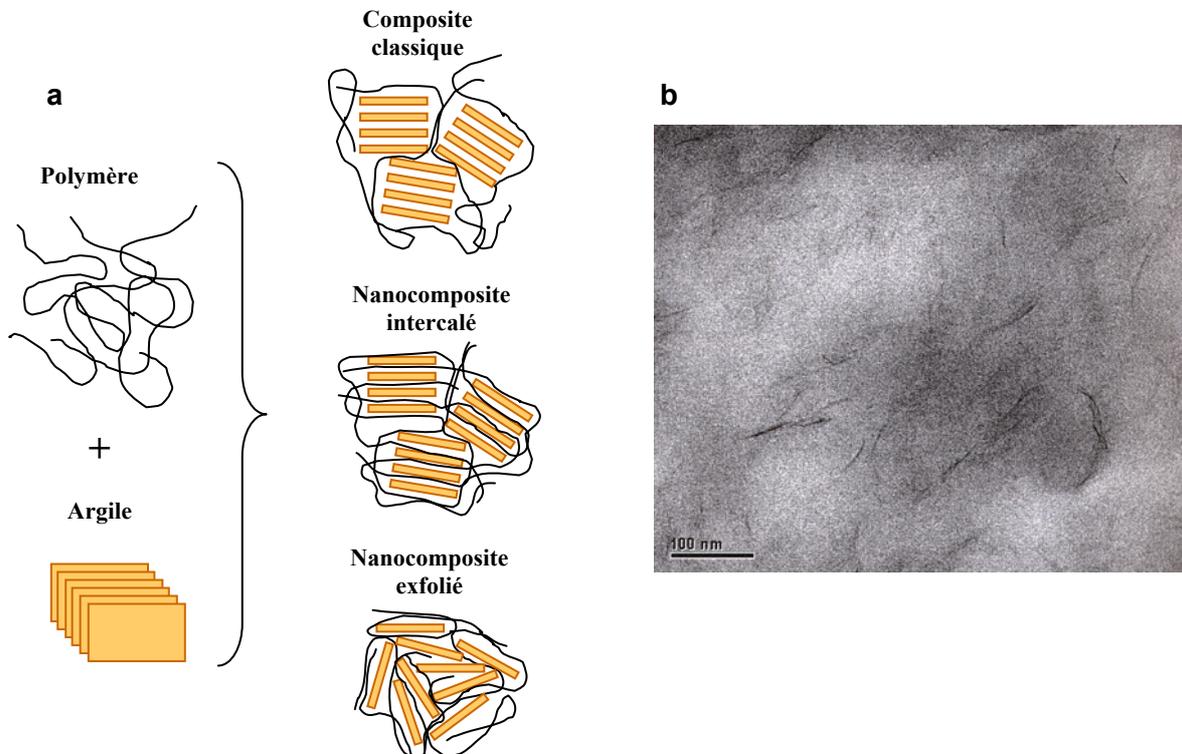


Figure I- 25 : (a) Différents types de systèmes argile/polymère et (b) image MET de feuillets d'argile dispersés dans une matrice polymère [Waché *et al.*, 2003].

### B.1.2.3. Les whiskers de polysaccharides

Les whiskers de cellulose ou de chitine sont obtenus par hydrolyse acide de la biomasse. Ces nanocristaux se présentent sous la forme de bâtonnets dont le facteur de forme L/d varie de 1 à 100 selon l'origine botanique [Azizi Samir *et al.*, 2005] (Figure I-26).

La première utilisation des whiskers de cellulose comme charge de renfort remonte à 1995 [Favier *et al.*, 1995]. Ces auteurs montrent qu'une fraction massique de 6 % de whiskers de tunicine dans un copolymère de styrène et d'acrylate de butyle (poly(S-co-BuA)) permet d'augmenter de plus de 100 fois le module caoutchoutique du matériau. De plus, l'ajout de seulement 3 wt% de ce renfort apporte au composite une stabilité thermique jusqu'à la température de dégradation de la cellulose (de l'ordre de 230°C). L'effet de renfort des whiskers de polysaccharides est dû à de fortes interactions charge/charge. Ces interactions se font par le biais de liaisons hydrogène qui s'établissent lors de l'évaporation des échantillons. Les auteurs montrent que la formation de ce réseau de whiskers est régie par un mécanisme de percolation. Favier *et al.* [1997] montrent par des calculs que 0,75 vol% de whiskers de tunicine sont suffisants pour établir un réseau percolant (facteur de forme de 67). Le seuil de percolation varie selon le facteur de forme des whiskers [Flandin *et al.*, 2000 ; Gopalan Nair *et Dufresne*, 2003b].

Les whiskers de polysaccharides présentent l'avantage d'être disponibles en grande quantité, ce qui minimise leur coût de fabrication par rapport aux autres charges synthétiques. La température de mise en œuvre des composites est cependant limitée à 200°C car les matériaux cellulosiques se dégradent vers 230°C. Un autre inconvénient est leur facilité à absorber l'humidité ambiante, conduisant au gonflement du matériau et à une baisse des propriétés mécaniques.

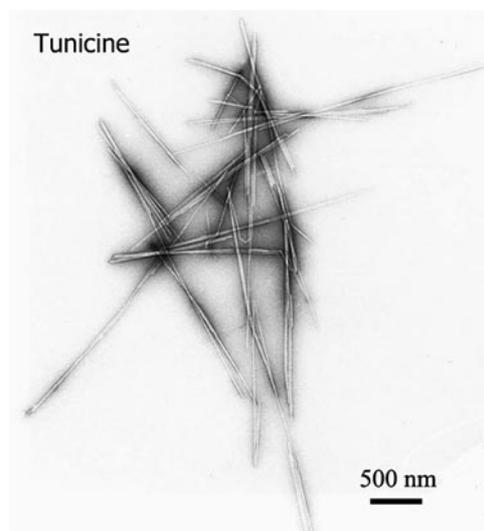


Figure I - 26 : Image MET de whiskers de tunicine [Image réalisée par S. Elazzouzi, CERMAV].

## B.2. NANOCOMPOSITES A MATRICE CAOUTCHOUC NATUREL

### B.2.1. Le latex de caoutchouc naturel

#### B.2.1.1. Un peu d'histoire

Le mot *caoutchouc* est né de l'union de deux mots indiens : “cao” et “tchu”, qui ensemble signifient “bois qui pleure”. A l'état naturel, le caoutchouc se présente sous la forme d'un latex, correspondant à une dispersion de particules dans un sérum aqueux. Les particules contiennent plus de 97 % de cis-1,4-polyisoprène (Figure I-27) et la membrane qui les entoure contient des protéines, des lipides et des glucides. La plante la plus productrice de latex est *l'hevea brasiliensis*.

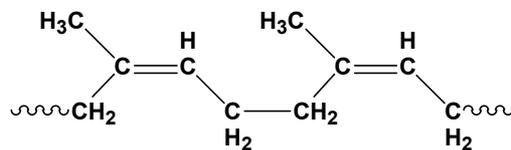


Figure I - 27 : Formule chimique du cis-1,4-polyisoprène.

Découvert au Pérou par le naturaliste français La Condamine, c'est l'industrie automobile et notamment l'invention des pneumatiques il y a un siècle qui a fortement stimulé la consommation et donc la production de caoutchouc. Face à la montée du prix du caoutchouc naturel, les premiers caoutchoucs synthétiques ont été développés au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Le caoutchouc naturel possède des propriétés que le caoutchouc synthétique, fabriqué à partir du pétrole, ne parvient pas à égaler. Cela le rend incontournable dans la fabrication de certains produits tels que les préservatifs, les gants chirurgicaux et les pneus pour poids lourds et avions. Le caoutchouc naturel est principalement utilisé pour des applications dynamiques (pneumatiques, flexibles de circuits hydrauliques, articulations élastiques) mais on l'utilise également pour des pièces dans le bâtiment, le transport, les loisirs (ballons de basket) et l'habillement (bretelles). De plus, à l'heure où le prix du baril de pétrole augmente, un regain d'intérêt est porté au caoutchouc naturel. En 2004, le prix d'une tonne de caoutchouc naturel était quasiment la même que celle du caoutchouc synthétique, soit environ 1100 €. Le marché actuel mondial est de 20,3 millions de tonnes (en 2004) et est partagé entre le caoutchouc naturel (8,4 millions de tonnes) et le caoutchouc synthétique (11,9 millions de tonnes) [International Rubber Study, site web].

### B.2.1.2. Filmification d'un latex

La coalescence des latex a fait l'objet d'un grand nombre d'articles, nous retiendrons la revue de J.L. Keddie [1997]. Ce mécanisme est divisé en différentes étapes, schématisées sur la Figure I-28. (a) On observe tout d'abord une phase de concentration du latex, induite par l'évaporation de l'eau. (b) Les particules de polymère atteignent ensuite leur compacité maximale. (c) Lorsque le système est suffisamment concentré, les particules se déforment progressivement et coalescent avec les particules adjacentes pour former un film continu de polymère.

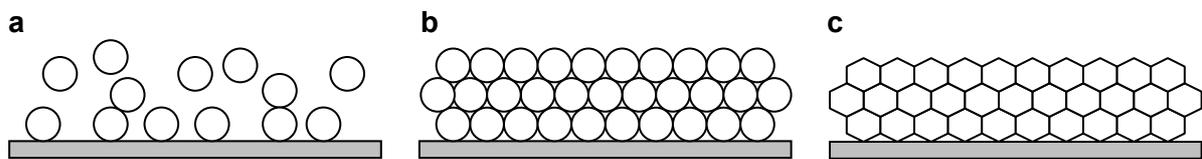


Figure I - 28 : Filmification d'un latex, d'après [Sperry *et al.*, 1994].

Le phénomène de coalescence est régi par l'action de forces capillaires qui naissent lorsque le système est concentré et qu'une fine couche d'eau interstitielle subsiste entre les particules. Ces forces, qui sont liées à la tension interfaciale eau/air, au rayon des particules et au rayon de courbure des interfaces, sont parfois suffisantes pour déstabiliser le système et ainsi favoriser le rapprochement des particules. Si le polymère est suffisamment déformable (c'est à dire si la température de filmification est supérieure à sa  $T_g$ ) et qu'on laisse suffisamment de temps pour l'évaporation de l'eau et la formation d'un réseau compact, les particules se déforment sous la pression des forces capillaires et coalescent par interdiffusion.

Le contrôle de la coalescence par différentes techniques montre que l'interdiffusion a lieu aux interfaces particulaires et est plus rapide pour des particules de petite taille [Boczar *et al.*, 1993]. Le film de latex coalescé a atteint ses propriétés optimales lorsque les macromolécules ont diffusé sur une distance équivalente à la pelote statistique [Winnick *et Wang*, 1992].

### B.2.2. Mécanismes de renforcement du caoutchouc naturel

L'addition d'une charge de renfort dans les élastomères conduit habituellement à une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young, ainsi qu'à une amélioration significative de la résistance à l'abrasion et à la déchirure. D'une manière générale, les

performances des particules renforçantes dépendent de différents paramètres [Fröhlich *et al.*, 2005] :

- La taille ou la surface spécifique des particules, combinées avec leur fraction volumique, déterminent la surface de contact effective avec la matrice.
- La forme des particules primaires et leur tendance à former des agrégats jouent un rôle essentiel dans la mobilité des chaînes polymères lors d'une sollicitation mécanique.
- Enfin, les interactions charge/charge et charge/matrice peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, Van Der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants.

L'augmentation du module résulte non seulement de l'incorporation de particules rigides dans une matrice molle (effet hydrodynamique), mais aussi de l'augmentation de la densité effective de nœuds de réticulation due à des interactions charge/matrice. En l'absence de ces interactions, seul l'effet hydrodynamique est attendu [Bokobza, 2004].

#### a) Effet hydrodynamique

L'effet de renfort d'une particule rigide sphérique est donné par l'équation de Guth et Gold [Guth, 1945] :

$$E = E_0 (1 + 2,5v_r + 14,1v_r^2) \quad \text{Eq. I-1}$$

où  $E$  et  $E_0$  sont respectivement les modules du composite et de la matrice, et  $v_r$  la fraction volumique de renfort. Cette équation est basée sur la relation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5v_r) \quad \text{Eq. I-2}$$

où  $\eta$  et  $\eta_0$  sont les viscosités de la suspension et de la matrice. Guth et Gold ont généralisé le concept d'Einstein en ajoutant un terme quadratique qui tient compte des interactions entre les particules.

#### b) Interactions charge/matrice

Les interactions charge/matrice s'établissent directement (cas du noir de carbone) ou doivent être générées par des agents de couplage (cas de la silice). La densité effective de nœuds de réticulation peut être déterminée par des mesures d'orientation de chaînes ou plus couramment, par des mesures de gonflement à l'équilibre [Leblanc, 2002 ; Bokobza, 2004]. En effet, lorsqu'un caoutchouc chargé est immergé dans un bon solvant du polymère, seule une partie du caoutchouc est solubilisée : il reste un gel gonflé constitué de caoutchouc et des charges. La fraction de caoutchouc dans ce gel est, par définition, appelée "caoutchouc lié" ("Bound Rubber" en anglais). Ce caoutchouc lié résulte des interactions entre la charge et la

matrice [Leblanc, 2002]. Différentes méthodes de mesure de gonflement sont utilisées dans la littérature. Globalement, l'analyse consiste à peser un échantillon sec, l'immerger dans un bon solvant du caoutchouc pendant quelques jours, récupérer l'échantillon gonflé, le sécher et le peser.

### c) Interactions charge/charge

Les changements des propriétés dynamiques seraient régis par la formation d'un réseau entre les charges. Ce réseau peut résulter de fortes interactions entre les charges, c'est le cas des whiskers de cellulose et de la silice non modifiée. Il peut également être formé par l'intermédiaire de couches d'élastomère immobilisé à la surface de la charge. En effet, dans le cas du noir de carbone, le caoutchouc qui remplit l'espace vide à l'intérieur des agrégats de noir de carbone est enfermé et donc protégé de toute déformation. Il se comporte comme la charge plutôt que comme la matrice déformable [Fröhlich *et al.*, 2005]. Ce phénomène induit une augmentation considérable du volume effectif de matière renforçante.

### **B.2.3. Domaine des pneumatiques**

Les recherches dans le domaine des pneumatiques se poursuivent sans cesse, en gardant à l'esprit le "triangle magique" reliant la résistance au roulement, l'adhérence sur du mouillé et la résistance au cisaillement [Donnet, 2003]. La difficulté est en effet d'augmenter une propriété sans en diminuer une autre : un bon pneu doit non seulement durer longtemps et faire le moins de bruit possible sur route, mais il doit également avoir de bonnes performances de tenue de route et de freinage sur revêtement sec ou mouillé.

Les mélanges de gomme sont composés principalement de dérivés pétroliers et de matériaux non-recyclables. La principale charge utilisée dans le domaine des pneumatiques est le noir de carbone. En 1993, Michelin a sorti un nouveau mélange pour chape à la silice et sans noir de carbone, les "pneus verts" [Michelin, site web]. Depuis, la silice est le principal substitut du noir de carbone [Bokobza et Rapoport, 2002]. La silice présente les avantages d'augmenter l'adhérence sur des surfaces mouillées et donc d'améliorer la sécurité, de diminuer la résistance au roulement et donc la consommation en carburant, tout en conservant une résistance à la déchirure similaire à celle des matériaux renforcés avec du noir de carbone. Cependant, du fait que la silice nécessite une modification chimique de sa surface pour permettre sa dispersion dans le caoutchouc et augmenter l'adhésion entre les 2 phases, le coût de tels matériaux est considérablement plus élevé [Donnet, 2003]. Une charge de renfort émergente est l'argile. Joly *et al.* [2002] montrent que le caoutchouc naturel pénètre

facilement dans les galeries de la Montmorillonite, conduisant à des structures intercalées et une exfoliation partielle. De faibles fractions volumiques de feuillets d'argile permettent d'augmenter significativement le module des matériaux [Okada *et al.*, 1995 ; Vu *et al.*, 2001 ; Joly *et al.*, 2002 ; Arroyo *et al.*, 2003 ; Bala *et al.*, 2004]. L'effet de renfort de l'argile serait principalement associé à l'incorporation de particules rigides (effet hydrodynamique), présentant une forte anisotropie des feuillets [Joly *et al.*, 2002].

Aujourd'hui, c'est la société Goodyear qui tient la vedette, en mettant sur le marché en 2001 le premier pneu Tourisme GT3 [Goodyear, site web] appliquant la technologie BioTRED [Materne *et al.*, 2000]. Cette nouvelle technologie permet de remplacer en partie le noir de carbone et la silice par des microcristaux d'amidon de maïs. Elle présente de nombreux avantages sans occasionner de surcoûts. L'utilisation d'amidon à la place de matières premières non renouvelables a un impact positif sur l'environnement (moins de rejets de CO<sub>2</sub> lors de la fabrication des pneus) et le grand public. La technologie BioTRED, alliée à la technologie Goodyear 3D-B.I.S. de la bande de roulement, offre tout d'abord de nouvelles références en traction et freinage sur le mouillé, sans compromettre les performances sur le sec : la distance de freinage sur route humide est raccourcie de 4%. La résistance au roulement diminue également (de 12%), ce qui fait baisser la consommation moyenne de carburant d'au moins 5% et donc les émissions de CO<sub>2</sub> (environ 7,7 g.km<sup>-1</sup>). On constate aussi une réduction du bruit. Enfin, un pneu BioTRED pèse 100 g de moins qu'un pneu classique.

Avec déjà plus de trois millions de pneus GT3 sur la route, Goodyear a continué à investir dans cette nouvelle technologie qui respecte l'environnement et à l'appliquer à d'autres catégories de produits.

Dans ce contexte, des travaux ont été réalisés au CERMAV sur l'utilisation de microcristaux d'amidon de pomme de terre obtenus par hydrolyse acide de grains natifs comme charge de renfort dans un polymère synthétique amorphe, le poly(S-co-BuA) [Dufresne *et al.*, 1996 ; Dufresne et Cavallé, 1998]. Les auteurs mettent en évidence un effet de renfort intéressant (une fraction massique de 30 % permet de multiplier le module caoutchoutique à 50°C par 100) grâce à l'établissement de fortes interactions entre les charges polysaccharides.

## CONCLUSION

---

Dans une première partie ont été présentés quelques travaux antérieurs sur l'amidon. Nous avons vu que l'amidon présente une structure semi-cristalline dont tous les niveaux d'organisation ne sont pas élucidés. Il est universellement admis que l'amidon est constitué d'une alternance d'anneaux de croissance amorphes et semi-cristallins. Ces derniers sont eux-mêmes formés d'une alternance de lamelles amorphes et cristallines, correspondant majoritairement et respectivement aux points de branchement de l'amylopectine et à une organisation en doubles hélices des chaînes latérales de l'amylopectine. L'épaisseur cumulée d'une lamelle amorphe et d'une lamelle cristalline est de 9 nm. L'hydrolyse acide des grains d'amidon permet de libérer ces lamelles cristallines.

Les propriétés hygrothermiques de l'amidon permettent, en présence d'un plastifiant, de mettre en œuvre un matériau thermoplastique. L'amidon thermoplastique présente une grande sensibilité à l'eau et de faibles propriétés mécaniques, celles-ci dépendant du taux de plastifiant, de l'origine botanique de l'amidon et du vieillissement du matériau. Ses propriétés mécaniques peuvent être sensiblement améliorées par l'ajout de charge de renfort telles que les fibres cellulosiques ou l'argile.

Nous avons vu dans une deuxième partie l'intérêt des matériaux nanocomposites et nous avons présenté les différentes charges nanométriques commercialisées à l'heure actuelle. Les nanoparticules, telles que le noir de carbone, la silice colloïdale et les feuillets d'argile, sont notamment utilisées comme charge de renfort dans les élastomères. Un dernier volet a donc consisté à présenter les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel chargé, élastomère très utilisé dans le domaine des pneumatiques.



**CHAPITRE II.**  
MATERIAUX, TECHNIQUES et  
METHODES EXPERIMENTALES



<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>56</b>
<b>A. MATERIAUX.....</b>	<b>57</b>
A.1. MATIERES PREMIERES .....	57
A.1.1. Amidons.....	57
A.1.2. Latex de caoutchouc naturel .....	57
A.2. LA CHARGE : NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX.....	57
A.2.1. Préparation d'une suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon de maïs cireux.....	57
A.2.2. Modification chimique de surface des nanocristaux d'amidon.....	59
A.3. LES COMPOSITES .....	60
A.3.1. Caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon.....	60
A.3.2. Caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon modifiés .....	61
A.3.3. Amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon .....	62
<b>B. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS .....</b>	<b>65</b>
B.1. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES .....	65
B.1.1. Microscopie optique.....	65
B.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
B.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	66
B.1.4. Granulométrie laser.....	66
B.1.5. Diffusion de la lumière aux petits angles .....	67
B.1.6. Diffraction des rayons X.....	68
B.1.7. Spectrométrie Infra-Rouge.....	68
B.1.8. Spectrométrie des photoélectrons X (XPS).....	69
B.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	70
B.2.1. Mesure du taux de soufre .....	70
B.2.2. Angle de contact.....	71
B.2.3. Diffusion d'un solvant.....	73
B.2.4. Isotherme de sorption.....	73
B.2.5. Perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène.....	74
B.3. PROPRIETES MECANIQUES .....	78
B.3.1. Spectrométrie mécanique.....	78
B.3.2. Essais mécaniques aux grandes déformations .....	79
B.3.3. Essais de traction successifs .....	81
B.4. PROPRIETES THERMIQUES : DSC .....	81
<b>C. METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>83</b>
C.1. GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES .....	83
C.1.1. Les différents plans d'expériences .....	83
C.1.2. Approche séquentielle.....	84
C.1.3. Terminologie et calcul des coefficients du modèle.....	84
C.1.4. Evaluation de la qualité des modèles par des outils statistiques .....	88
C.1.5. Optimisation simultanée de réponses.....	92
C.2. ANALYSE ENZYMATIQUE .....	93
C.2.1. Séparation sur colonne à perméation de gel.....	93
C.2.2. Analyse enzymatique.....	94
C.2.3. Chromatographie par échange d'anions.....	95
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>96</b>

## INTRODUCTION

---

Dans une première partie seront présentés les matériaux que nous avons utilisés au cours de cette étude. Nous commencerons par présenter les matières premières : l'amidon de maïs cireux et un latex de caoutchouc naturel. L'amidon de maïs cireux a été utilisé à la fois pour la préparation de nanocristaux d'amidon et la préparation d'amidon thermoplastique. Nous détaillerons ensuite la préparation de nanocristaux d'amidon par hydrolyse acide de grains natifs d'amidon de maïs cireux et le protocole expérimental de la modification chimique de surface de ces nanocristaux. Enfin, nous présenterons les conditions opératoires pour la mise en œuvre de matériaux nanocomposites ayant pour matrice du caoutchouc naturel ou de l'amidon thermoplastique et pour charge, des nanocristaux d'amidon.

Puis, nous présenterons les principales techniques utilisées pour caractériser les propriétés morphologiques et structurales, physico-chimiques, mécaniques et thermiques de la charge (nanocristaux d'amidon) et des matériaux composites.

Dans une dernière partie seront exposées les méthodes expérimentales suivies au cours de l'étude, à savoir : des généralités sur l'utilisation d'un plan d'expériences pour l'optimisation d'un procédé et la méthode pour étudier la structure moléculaire des nanocristaux par analyse enzymatique.

## A. MATERIAUX

---

### A.1. MATIERES PREMIERES

#### A.1.1. Amidons

L'amidon de maïs cireux, fourni par la société Roquette Frères S.A (Lestrem, France) sous la référence Waxylis 200, a été utilisé comme matière première pour la préparation de nanocristaux et d'amidon thermoplastique. Cet amidon, de type cristallin A, contient plus de 99% d'amylopectine. Il sera caractérisé d'un point de vue morphologique dans le chapitre III.

Les amidons de maïs standard et d'amylomaïs (référence Eurylon 7) sont également fournis par la société Roquette Frères S.A. et ont été utilisés pour la préparation d'amidon thermoplastique. L'amidon de maïs standard, de type cristallin A, contient environ 70 % d'amylopectine, tandis que l'amylomaïs, de type cristallin B, contient environ 30 % d'amylopectine.

#### A.1.2. Latex de caoutchouc naturel

Le latex de caoutchouc naturel a été fourni par le Centre Technique MAPA (Liancourt, France). Il contient des particules sphériques ayant un diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$  et constituées à plus de 98% de cis-1,4-polyisoprène. Sa concentration massique est d'environ 50 % et sa masse volumique de 1  $\text{g.cm}^{-3}$ .

### A.2. LA CHARGE : NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX

Dans ce paragraphe seront présentés les protocoles de préparation de nanocristaux d'amidon par hydrolyse acide de grains natifs d'amidon de maïs cireux et de modification chimique de surface des nanocristaux.

#### A.2.1. Préparation d'une suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon de maïs cireux

##### *A.2.1.1. Hydrolyse acide des grains natifs*

Une masse donnée de grains d'amidon de maïs cireux est mélangée dans un volume donné d'acide chlorhydrique ou sulfurique de concentration connue. Les hydrolyses sont

effectuées dans des erlenmeyers de 500 mL, sur une plate-forme d'agitation horizontale et circulaire placée dans une enceinte thermostatée. Le taux de remplissage de l'erlenmeyer doit toujours être le même de façon à garder les mêmes conditions d'agitation pour toutes les hydrolyses.

Après une durée déterminée d'hydrolyse, les suspensions sont lavées à l'eau distillée par centrifugations successives, jusqu'à l'obtention d'un pH égal à celui de l'eau distillée. Les centrifugations sont effectuées avec une centrifugeuse SIGMA 6K15, pendant 5 à 10 minutes à une vitesse de 10000 tr.min<sup>-1</sup>.

Les suspensions subissent ensuite un traitement mécanique à l'aide d'un homogénéiseur mécanique type Ultra Turrax (IKA, Stauffer, Allemagne) pendant 2 min à 13000 tr.min<sup>-1</sup> pour disperser les agrégats et ainsi obtenir une suspension aqueuse « stable » et homogène. Pour éviter le développement des bactéries, quelques gouttes de chloroforme sont ajoutées aux suspensions. Les suspensions sont finalement conservées dans une enceinte à 4°C.

#### A.2.1.2. Calcul du rendement massique de l'hydrolyse

Le rendement massique de l'hydrolyse est défini par la relation suivante :

$$R = \frac{m_{finale}}{m_{initiale}} \times 100 \quad \text{Eq. II - 1}$$

où  $m_{finale}$  est la masse sèche de résidus insolubles après hydrolyse et  $m_{initiale}$  la masse sèche d'amidon natif avant hydrolyse.

Dans l'étude préliminaire présentée dans le chapitre III, les rendements massiques sont calculés à partir d'hydrolyses effectuées indépendamment dans des erlenmeyers de 50 mL ou 100 mL. Les suspensions hydrolysées puis lavées sont séchées à l'étuve pendant une nuit à 50°C.

Ce mode opératoire a été modifié pour le plan d'expériences où pour chaque hydrolyse, 50 mL sont prélevés dans l'erlenmeyer de 500 mL contenant 250 mL de suspension. Après lavage, cet échantillon est lyophilisé puis pesé. Il a été vérifié que les 50 mL prélevés pour le calcul du rendement étaient représentatifs de l'ensemble de la suspension.

## A.2.2. Modification chimique de surface des nanocristaux d'amidon

### A.2.2.1. Réactifs

Deux réactifs ont été utilisés pour la modification chimique de surface des nanocristaux d'amidon :

- l'alkényl succinique anhydride (ASA, American Cynamid), consistant en un mélange d'oligomères centré sur C18 ( $M_n = 350 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (Figure II-1a),
- et le phénylisocyanate (PI, Aldrich) (Figure II-1b).

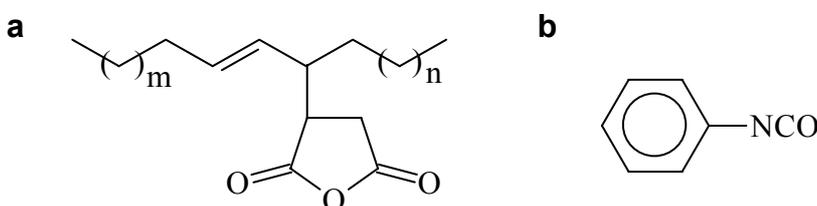


Figure II - 1 : Structure moléculaire de l'ASA (a) et du PI (b).

### A.2.2.2. Conditions de réactions

Les modifications chimiques ont été réalisées sur des nanocristaux d'amidon de maïs cireux lyophilisés, avec un rapport molécules de réactif/groupement hydroxyle réactif égal à 10/1.

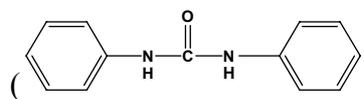
#### a) Modification avec l'ASA

1 g de nanocristaux lyophilisés puis mis sous un flux d'azote gazeux sont mélangés avec 20 mL de toluène, 7,5 g d'ASA et 0,4 mL d'une solution de 4-diméthyl amino pyridine dans du toluène ( $C = 0,62 \text{ mmol.mL}^{-1}$ ) utilisé comme catalyseur. Le mélange est chauffé à 70°C pendant une semaine sous agitation magnétique. Les nanocristaux modifiés sont récupérés par filtration et extraits avec du dichlorométhane à l'aide d'un Soxhlet. Ils sont finalement séchés sous vide à 40°C pendant 6 heures dans un four Büchi.

#### b) Modification avec le PI

1 g de nanocristaux lyophilisés puis mis sous un flux d'azote gazeux sont mélangés avec 20 mL de toluène, 3,3 mL de PI et 0,15 mL de dilaurate de dibutylétain commercial (DBTL) utilisé comme catalyseur. Deux conditions de température et de durée de réaction ont été testées. Soit le mélange est chauffé à 70°C pendant une journée (PI1), soit le mélange est laissé à température ambiante pendant une semaine (PI2). Dans les deux cas, les réactions ont

lieu sous agitation magnétique. De la même façon qu'avec l'ASA, les nanocristaux modifiés sont récupérés par filtration et extraits avec du dichlorométhane à l'aide d'un Soxhlet. Ils sont ensuite séchés sous vide à 40°C pendant 6 heures dans un four Büchi. Pour enlever toute trace d'allophanate qui pourrait être produit par hydrolyse du phénylisocyanate



), la poudre est lavée plusieurs fois avec du diméthyle formamide puis du dichlorométhane. Les nanocristaux modifiés sont finalement séchés sous vide à 40°C.

### A.3. LES COMPOSITES

#### A.3.1. Caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon

Le latex de caoutchouc naturel et la suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon sont mélangés pour obtenir des films secs d'environ 1 mm ou 200 µm d'épaisseur suivant les essais qui seront réalisés. Les fractions massiques de nanocristaux varient de 0 à 50 %. Le mélange est agité manuellement puis placé sous vide et agitation sur un rotavapor pendant environ 15 min. Ce temps est nécessaire pour dégazer le mélange et ainsi éviter la présence de bulles dans les films secs finaux. Le mélange est ensuite versé dans un moule circulaire en Téflon ou dans des boîtes de Pétri recouvertes de papier aluminium recouvert de Téflon et placé dans une étuve ventilée à 40°C pendant 6 à 8 heures selon la concentration du mélange. Les films secs subissent un séchage final à 60°C, pendant 2 heures et sous vide. Les films composites à matrice caoutchouc naturel ont été conditionnés à 0 %HR (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avant d'être testés.

Les fractions volumiques en nanocristaux,  $v_s$ , sont calculés à partir des fractions massiques,  $w_s$ , en utilisant l'Eq. II - 2.

$$v_s = \frac{w_s/d_s}{w_s/d_s + (1 - w_s)/d_1} \quad \text{Eq. II - 2}$$

où  $d_s$  et  $d_1$  sont respectivement les densités des nanocristaux d'amidon et du caoutchouc naturel. Les dénominations et compositions des films composites latex de caoutchouc naturel/nanocristaux sont données dans le Tableau II-1.

**Tableau II - 1: Dénomination et composition des films “latex de caoutchouc naturel/nanocristaux”.**

Echantillon	Fraction massique de nanocristaux (%)	Fraction volumique de nanocristaux (%)
L100	0	0
L98	2	1,29
L95	5	3,28
L90	10	6,69
L85	15	10,2
L80	20	13,9
L75	25	17,7
L70	30	21,7
L60	40	30,1
L50	50	39,2

### A.3.2. Caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon modifiés

Le latex de caoutchouc naturel est tout d'abord séché dans une étuve à 60°C puis solubilisé dans un excès de toluène. Pour favoriser une bonne solubilisation des chaînes de polyisoprène, le mélange subit un traitement mécanique à l'Ultra Turrax pendant 5 min. On obtient une solution visqueuse ayant une concentration massique déterminée par extraits secs d'environ 2%.

Les nanocristaux modifiés sont dispersés dans du toluène et ajoutés au caoutchouc solubilisé dans les proportions désirées. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 30 min. Afin de faciliter le séchage par évaporation, celui-ci est concentré à l'aide d'un rotavapor jusqu'à temps d'obtenir une pâte très épaisse. Cette pâte est coulée dans une boîte de Pétri en verre et placée dans une étuve ventilée à 40°C pendant une nuit. Le moule est recouvert par un cristalliseur à bec afin d'éviter la formation d'une peau. L'utilisation de moules en Téflon a été abandonnée à cause d'un effet de bords trop important. Les films secs subissent un séchage final à 60°C, pendant 2 heures et sous vide.

Les dénominations et compositions des films composites caoutchouc solubilisé/nanocristaux modifiés sont données dans le Tableau II-2.

Tableau II - 2 : Dénominations des films “caoutchouc naturel/nanocristaux modifiés”.

Echantillon	Fraction massique de nanocristaux (%)	Fraction volumique de nanocristaux (%)
LT100	0	0
ASA5	5	3,28
ASA10	10	6,69
ASA20	20	13,9
ASA30	30	21,7
PI5	5	3,28
PI10	10	6,69
PI20	20	13,9
PI30	30	21,7

### A.3.3. Amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon

#### A.3.3.1. Amidon de maïs cireux

On commence par préparer l'amidon thermoplastique, comme suit. L'amidon thermoplastique a été mis en œuvre par casting, à partir de grains natifs d'amidon de maïs cireux, de glycérol (Aldrich, pureté  $\geq 99\%$ ) et d'eau distillée. 5,5 g d'un mélange amidon + glycérol sont dispersés dans 35 g d'eau distillée. Le mélange est chauffé à 150°C pendant 10 min, sous pression et agitation mécanique (utilisation d'un autoclave). L'amidon gélatinisé est versé dans un moule en Téflon (10 x 10 cm<sup>2</sup>) et placé dans une étuve non ventilée à 40°C pendant 24 heures. On obtient ainsi des films secs d'environ 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Plusieurs taux de glycérol ont été utilisés au cours de l'étude. Un taux de glycérol de 20 wt% signifie qu'on mélange 1,1 g de glycérol avec 4,4 g d'amidon et 35 g d'eau.

Lorsque la température de la solution d'amidon gélatinisé est égale à 40°C (refroidissement du réacteur sous l'eau froide), la suspension de nanocristaux y est ajoutée en quantité nécessaire. Le mélange est agité à l'aide d'une tige en verre pendant 10 min avant d'être versé dans un moule en téflon et placé dans une étuve non ventilée à 40°C pendant 24 heures.

Les films composites à matrice amidon thermoplastique sont conditionnés à 43 % HR pendant une semaine avant d'être testés (temps 0). Dans le cas d'un vieillissement accéléré, les échantillons sont conditionnés à 88 % HR (KCl) pendant une semaine (temps 1) et deux semaines (temps 2), et sont ensuite reconditionnés à 43 % HR (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) pendant quelques jours avant d'être testés.

Le Tableau II-3 résume les quantités de grains natifs d'amidon de maïs cireux, de glycérol et de nanocristaux d'amidon utilisées pour obtenir des films secs d'environ 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le taux de glycérol est rapporté à la matrice tandis que la fraction massique de nanocristaux secs est rapportée au matériau composite final sec. Pour toutes les compositions, 35 g d'eau distillée ont été utilisés.

**Tableau II - 3 : Composition des films “amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon”.**

Echantillon	Taux de glycérol (wt%)	Fraction massique de nanocristaux (wt%)	Glycérol (g)	Amidon (g)	Nanocristaux (g)
TPS20	20	0	1,1	4,4	0
TPS20-5	20	5	1,05	4,18	0,28
TPS20-10	20	10	0,99	3,96	0,55
TPS20-15	20	15	0,94	3,74	0,82
TPS25	25	0	1,38	4,12	0
TPS25-2	25	2	1,35	4,04	0,11
TPS25-5	25	5	1,31	3,92	0,28
TPS25-10	25	10	1,24	3,71	0,55
TPS25-15	25	15	1,17	3,51	0,82
TPS30	30	0	1,65	3,85	0
TPS30-5	30	5	1,57	3,66	0,28
TPS30-10	30	10	1,49	3,47	0,55
TPS30-15	30	15	1,40	3,28	0,82

#### *A.3.3.2. Amidons de maïs standard et d'amyloamais*

Les amidons thermoplastiques à base de maïs standard et d'amyloamais ont été préparés à Reims (INRA, Reims) par casting toujours, mais dans des conditions de gélatinisation différentes. Dans ce cas, 4 g de matière “sèche” (glycérol et grains d'amidon) sont dispersés dans 100 mL d'eau distillée. Le mélange est chauffé dans une cocotte minute sous pression (environ 120°C) pendant 20 minutes à partir du sifflement de la soupape. Le mélange est coulé dans des plaques Téfal. Le protocole d'ajout des nanocristaux est le même que précédemment. Nous obtenons des films très minces, d'environ 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les films sont conditionnés pendant 1 semaine dans une enceinte à 50% HR avant d'être testés (temps 0). Dans le cas d'un vieillissement accéléré, les échantillons sont

conditionnés à 88 %HR (KCl) pendant une semaine (temps 1) et 1 mois (temps 2), et sont ensuite reconditionnés à 50 %HR pendant une semaine avant d'être testés.

La terminologie utilisée pour les amidons thermoplastiques obtenus à partir de l'amylomaïs et du maïs standard est la même que pour le maïs cireux. Ils seront respectivement notés EUR et MS dans la suite de l'étude.

## B. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

---

### B.1. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES

#### B.1.1. Microscopie optique

Les observations en microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Carl Zeiss Axiophot 2 (Le Pecq, France). Les échantillons sont observés en fond clair et en lumière polarisée.

#### B.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage consiste à observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique, le MEB ne nous donne pas d'image réelle de l'objet. Une image virtuelle est construite point par point à partir d'un signal émis par l'échantillon.

Les observations ont été réalisées par Danièle Dupeyre (CERMAV) à l'aide d'un microscope JEOL JSM-6100 (Tokyo, Japon) avec une détection d'électrons secondaires. Ces électrons, émis par la couche superficielle de l'échantillon, sont de faible énergie. L'image obtenue donne une vision topographique de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Des tensions d'accélération de 5 et 8 kV ont été utilisées de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet était trop grande.

Le mode de préparation du plot dépend de la nature des échantillons. Dans le cas d'une poudre, celle-ci est directement déposée sur le plot en laiton recouvert de scotch double face. Dans le cas d'une suspension, on effectue un traitement de surface du plot pour favoriser l'étalement de la goutte lors de son dépôt et de son séchage. Ce traitement (effluage plasma) consiste à appliquer une haute tension à basse pression pendant environ 40 s. Dans le cas d'un film composite, les surfaces observées sont obtenues par cryo-fracture, après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide. Dans tous les cas, les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires.

### **B.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission consiste à observer à fort grossissement des spécimens minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et transparents aux électrons. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse l'échantillon. Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image très agrandie des objets sur un écran. Les images montrent le volume projeté de l'objet. L'un des inconvénients de l'observation à fort grossissement est que l'on ne regarde qu'une petite partie de l'échantillon, dans le cas des objets minces en l'occurrence. L'observation n'est donc pas forcément représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Le contraste des échantillons a été augmenté par coloration négative. Il s'agit d'une technique simple et rapide à mettre en œuvre. On utilise un colorant liquide à base d'atomes lourds (acétate d'uranyle) résistant aux électrons, et donc permettant une observation à de forts grossissements. Une goutte de suspension diluée est tout d'abord déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film mince de carbone et ayant subi un traitement d'effluage pendant 30 s. Après une minute, l'excès de liquide est absorbé avec du papier filtre. De suite, on dépose une goutte de colorant. Le colorant vient mouiller le film de carbone et l'échantillon. On attend une minute et de la même façon que précédemment, on absorbe l'excès de colorant. Observé par MET, l'objet plus léger que le colorant apparaît donc comme une zone claire dans un fond sombre.

L'observation par MET a été effectuée à l'aide d'un microscope Philips CM200 (Eindhoven, Pays-Bas), avec une tension de 80 kV.

### **B.1.4. Granulométrie laser**

La granulométrie laser permet de mesurer la distribution de taille de particules en suspension. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser MALVERN.

La mesure est basée sur la théorie de diffraction de la lumière de Mie. Un faisceau laser de 18  $\mu\text{m}$  de diamètre est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure dans laquelle les particules sont maintenues en constante circulation de façon à ce que chaque particule passe au moins une fois devant le rayon laser pendant la durée de la mesure. Les particules diffractent la lumière laser selon un certain angle. Une lentille de Fourier permet de ramener dans un plan optique unique chacune des sources diffractantes. L'image résultante de la diffraction d'un faisceau

lumineux est un ensemble d'anneaux concentriques. La valeur de l'angle de déviation et la quantité de lumière déviée permettent d'accéder respectivement à la taille des particules et à leur quantité. L'angle de déviation d'autant plus faible que les particules sont grosses. La lumière diffractée par l'échantillon est enregistrée simultanément sur des angles allant de  $0,01^\circ$  à  $80^\circ$  et  $150^\circ$ . Cette information est stockée dans une matrice inverse. Le résultat du calcul sur la matrice inverse fournit une distribution granulométrique volumique. Ce résultat se présente sous la forme d'un histogramme différentiel avec en abscisse (échelle logarithmique) les limites des classes de taille (45 classes) et en ordonnée le pourcentage volumique pour chaque classe granulométrique. On peut mesurer des diamètres de particules allant de  $0,05$  à  $900 \mu\text{m}$ .

Le granulomètre laser considère dans ses calculs que la particule est sphérique. Lorsque la particule n'est pas parfaitement sphérique, et c'est le cas des grains d'amidon, le granulomètre laser mesure un diamètre équivalent, c'est-à-dire le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule.

Nous avons utilisé préférentiellement une caractéristique de cette distribution : le diamètre médian ( $d_{50}$  ou  $d(v,0,5)$  ou  $d(v,50)$ ) qui correspond au diamètre à la fréquence cumulée de 50% divisant l'histogramme en deux parties de même aire. Cette valeur permet de comparer de manière globale la taille des particules.

Pour une application dans le domaine des matériaux composites, la distribution volumique doit être connue. En effet, s'il y a seulement 1 grosse particule sur 1000 petites, c'est la grosse particule qui va régir les propriétés mécaniques du matériau. Il est donc important de corrélérer l'observation en microscopie électronique et la mesure en granulométrie laser.

#### **B.1.5. Diffusion de la lumière aux petits angles**

La diffusion de la lumière aux petits angles a été effectuée au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble en collaboration avec Cyrille Rochas. Une source laser rouge ( $\lambda = 630 \text{ \AA}$ ) de 2000 W et une caméra Micam VHR 1000 sont utilisées pour mesurer l'intensité diffusée pour différents angles de diffusion au cours du temps (1 image toutes les 240 s) [Geissler *et al.*, 2000]. Le diamètre de la zone étudiée est de 1 mm.

### **B.1.6. Diffraction des rayons X**

La diffractométrie des rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau. Dans un cristal, les atomes (ou chaînes macromoléculaires dans le cas des polymères) sont rangés périodiquement et forment des familles de plans parallèles appelés plans réticulaires et caractérisés par la distance réticulaire entre plans d'une même famille.

La diffractométrie des rayons X a été réalisée sous vide à l'aide d'un générateur de rayons X Philipps PW (Almelo, Pays-Bas), avec une tension de 30 kV, une intensité de 20 mA et un temps de pause de 2 heures. Dans le cas de l'analyse d'une poudre, celle-ci est soit introduite dans un capillaire en verre spécial de 0,7 mm de diamètre, soit compactée sous forme d'une pastille à l'aide d'une presse Speccac. Dans le cas de films composites, ceux-ci sont directement fixés sur le collimateur.

L'acquisition des données se fait via des plaques photosensibles (imaging plates) Fuji qui sont scannées avec un appareil Fuji BAS 1800 II Phospho-Imager (Japon). On obtient un cliché numérique en deux dimensions caractérisé par des anneaux concentriques de différentes intensités de gris. Le logiciel Scion Image est utilisé pour obtenir des profils d'intensité à partir des clichés de diffraction.

### **B.1.7. Spectrométrie Infra-Rouge**

Les mesures de spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier ont été effectuées avec un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 (Beaconsfield, Royaume-Uni) avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et un nombre total de balayages égal à 16. Cette technique d'analyse moléculaire est basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges. Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux analysés en détectant la présence de groupes fonctionnels par le mode vibratoire de leurs liens.

Dans le cas d'un liquide, 1 goutte du produit à analyser est déposée entre deux faces de NaCl. Pour un matériau solide, 5 mg de la poudre à analyser sont mélangés avec 195 mg d'une poudre de KBr (Acros Organics).

**B.1.8. Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)**

Les analyses ont été effectuées à l’aide d’un spectrophotomètre Vacuum Generator (Royaume-Uni) avec une source magnésium  $K_{\alpha}$  (1253,6 eV) opérant à 20 mA et 15 kV. La source n’étant pas monochromatique, elle délivre en plus de la raie principale intense utilisée pour la spectroscopie, des raies satellites. Les poudres à analyser sont compactées sous forme de pastilles à l’aide d’une presse manuelle (Speccac). Ces dernières sont fixées avec du scotch double face sur un support et placées sous un vide compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  Pa. Les échantillons sont analysés avec un angle de  $90^{\circ}$  par rapport à l’analyseur d’électrons. Les spectres ont été calibrés par rapport au carbone principal  $C_{1s}$  dont l’énergie de liaison est toujours supposée égale à 285 eV. Les facteurs de sensibilité de chaque élément,  $s_i$ , ont été déterminés d’après la relation suivante :

$$s_i = \frac{\sigma_i}{4\pi} T_i \cdot \lambda_i \tag{Eq. II - 3}$$

où  $\sigma_i$  est la section efficace de photoionisation,  $T_i$  le facteur de transmission et  $\lambda_i$  le libre parcours moyen.  $\sigma_i$  est donné par les tables de Scofield [Scofield, 1976].  $T_i$  est calculé d’après la relation  $T_i = (1/E_{Ci})^{0.7}$  avec  $E_{Ci}$  l’énergie cinétique de l’électron issu d’un élément et  $\lambda_i$  est calculé d’après l’algorithme de Penn [Tanuma et al., 1987]. Les valeurs de  $E_{Ci}$ ,  $\sigma_i$ ,  $\lambda_i$  et  $s_i$  pour l’oxygène, le carbone et l’azote sont données dans le Tableau II-4.

Le rapport entre l’oxygène et le carbone,  $O/C$ , est calculé à partir de l’aire des pics respectifs d’après la relation suivante :

$$O/C = (I_o/I_c) \cdot (s_c/s_o) \tag{Eq. II - 4}$$

où  $I_o$  et  $I_c$  sont les aires des pics de l’oxygène et du carbone, et  $s_c$  et  $s_o$  les facteurs de sensibilité de l’oxygène et du carbone. Pour chaque échantillon, le pic du carbone a été déconvolué à l’aide du logiciel SpectrumNT pour déterminer la nature des liaisons chimiques.

**Tableau II - 4 : Valeurs de  $E_{Ci}$ ,  $\sigma_i$ ,  $\lambda_i$  et  $s_i$  pour l’oxygène, le carbone et l’azote.**

Elément	O	C	N
$E_c$	722,6	966,6	851,6
$\sigma$	2,85	1	1,77
$\lambda$	2,11	2,63	2,39
100s	0,477	0,170	0,299

## B.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

### B.2.1. Mesure du taux de soufre

Le taux de soufre massique des nanocristaux,  $\tau_S$  a été déterminé par dosage conductimétrique avec de la soude titrée 0,01 M. A l'équivalence, on a :

$$V_{eq} \times C_{soude} = n_{amidon} \times d_S \quad \text{Eq. II - 5}$$

où  $V_{eq}$  est le volume équivalent de soude (connu),  $C_{soude}$  la concentration de la soude (connue),  $n_{amidon}$  le nombre de moles de résidus de glucose et  $d_S$  le degré de substitution, c'est à dire le nombre d'atomes de soufre par unité glucose. Or, nous savons que :

$$n_{amidon} = \frac{m_{amidon}}{M_{moy}} \quad \text{Eq. II - 6}$$

où  $m_{amidon}$  est la masse sèche de nanocristaux que l'on dose et  $M_{moy}$ , la masse molaire moyenne d'un résidu de glucose substitué. Celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$M_{moy} = (1 - d_S) \times 162 + 242 d_S \quad \text{Eq. II - 7}$$

où  $162 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $242 \text{ g.mol}^{-1}$  sont respectivement les masses molaires du glucose et d'un glucose sulfaté. Les équations II-5 et II-6 nous permettent d'écrire :

$$d_S = \frac{V_{eq} \times C_{soude} \times M_{moy}}{m_{amidon}} \quad \text{Eq. II - 8}$$

On obtient donc un système de deux équations (Eq. II-7 et II-8) à deux inconnues ( $d_S$  et  $M_{moy}$ ). La masse molaire moyenne est calculée d'après la relation suivante :

$$M_{moy} = \frac{162}{1 - 80 \times \frac{V_{eq} \times C_{soude}}{m_{amidon}}} \quad \text{Eq. II - 9}$$

On calcule ensuite le degré de substitution grâce à l'équation II-8. Enfin, le taux de soufre,  $\tau_S$ , est donné par la relation suivante :

$$\tau_S = \frac{32 \times d_S}{M_{moy}} \quad \text{Eq. II - 10}$$

où  $32 \text{ g.mol}^{-1}$  est la masse molaire du soufre.

### B.2.2. Angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Elle permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface et de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle,  $\theta$ , de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat (Figure II-2).

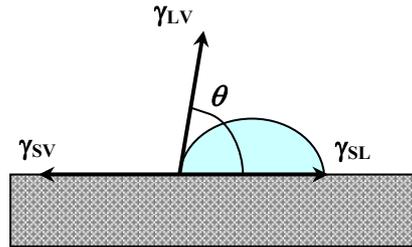


Figure II - 2 : Illustration de l'angle de contact.

La forme de la goutte est régie par 3 paramètres : la tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , la tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  (ou  $\gamma_S$ ) et la tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  (ou  $\gamma_L$ ). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad \text{Eq. II - 11}$$

De plus, le travail d'adhésion entre un solide et un liquide  $W_a$ , peut être exprimé par l'équation de Dupré :

$$W_a = \gamma_L + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Eq. II - 12}$$

D'après les équations Eq. II - 11 et II-12, le travail d'adhésion peut s'écrire sous la forme de l'équation de Young-Dupré :

$$W_a = \gamma_L (\cos \theta + 1) \quad \text{Eq. II - 13}$$

La mesure de l'angle de contact n'est valable que s'il n'y a pas pénétration du liquide dans le substrat et se fait au moment de l'équilibre de la goutte sur le substrat.

Généralement, une distinction est faite entre les interactions dispersives (ou apolaires) et les interactions non dispersives (ou polaires) de l'énergie de surface:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Eq. II - 14}$$

Avec  $\gamma_s$ , l'énergie de surface du solide,  $\gamma_s^d$ , la composante dispersive de l'énergie de surface et  $\gamma_s^p$ , la composante polaire (non-dispersive) de l'énergie de surface

Il est possible d'accéder à l'énergie de surface d'un solide en mesurant l'angle de contact entre le substrat et au moins deux liquides dont les composantes dispersive et polaire sont bien connues (Tableau II-5) et en utilisant le modèle d'Owens et Wendt. Dans le modèle d'Owens et Wendt, on considère que le travail d'adhésion s'exprime sous la forme :

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\gamma_L^p} \quad \text{Eq. II - 15}$$

Il s'ensuit, en combinant les équations Eq. II - 13 et Eq. II - 15, l'équation suivante :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\gamma_L^p} \quad \text{Eq. II - 16}$$

On trace :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}\right) \quad \text{Eq. II - 17}$$

$\sqrt{\gamma_s^p}$  et  $\sqrt{\gamma_s^d}$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. Les liquides utilisés pour la résolution du système ont été l'eau, le formamide et le diiodométhane. Des mesures complémentaires ont été réalisées avec le  $\alpha$ -bromonaphtalène et le n-hexadécane. L'acquisition des images est effectuée à l'aide d'une caméra CDD. L'angle de contact est calculé à l'aide du logiciel WINDROP par interpolation du contour de la goutte.

Tableau II - 5 : Valeurs des composantes dispersive et polaire des liquides utilisés.

liquides	$\gamma_L$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Eau	72,8	21,8	51
Formamide <sup>1</sup>	58	39	19
Diiodométhane <sup>1</sup>	50,8	49,5	1,3
$\alpha$ -bromonaphtalène <sup>1,2</sup>	44,4	44,4	0
n-hexadécane <sup>3</sup>	27,6	27,6	0

<sup>1</sup> [Ventura et al., 1999]

<sup>2</sup> [Michalski et al., 1998]

<sup>3</sup> [Kaelble, 1970]

### B.2.3. Diffusion d'un solvant

Les cinétiques de prise en eau et en toluène ont été mesurées pour des échantillons de dimensions  $10 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$ . Les films doivent être suffisamment minces pour pouvoir supposer que la diffusion des solvants est unidirectionnelle. Les échantillons sont tout d'abord séchés, pesés puis immergés dans le solvant. Ils sont ensuite retirés du solvant à intervalles réguliers et pesés. Les prises en eau (notée WU) et en toluène (notée TU) sont calculées d'après l'équation suivante :

$$WU(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq. II - 18}$$

où  $m_0$  est la masse initiale de l'échantillon avant immersion et  $m_t$  la masse de l'échantillon après un temps  $t$  d'immersion.

La masse de solvant absorbée à l'instant  $t$  peut être exprimée par la relation suivante [Comyn, 1985]:

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right] \quad \text{Eq. II - 19}$$

où  $m_\infty$  est la masse de l'échantillon à l'équilibre,  $2L$  l'épaisseur du film et  $D$  le coefficient de diffusion du solvant. A des temps courts, l'équation II-19 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty} = \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{Eq. II - 20}$$

Pour  $(m_t - m_0)/m_\infty \leq 0.5$ , l'erreur faite en utilisant l'équation II-20 au lieu de l'équation II-19 est d'environ 0,1% [Vergnaud, 1991]. Le coefficient de diffusion du solvant peut donc être déterminé à partir de la pente de la droite  $((m_t - m_0)/m_\infty)^2$  en fonction de  $(4t/(\pi.L^2))$ , pour  $(m_t - m_0)/m_\infty \leq 0.5$ .

### B.2.4. Isotherme de sorption

La mesure de la teneur en eau contenue dans les matériaux composites à matrice amidon thermoplastique a été réalisée pour différentes humidités relatives (Tableau II-6).

Les films ( $0,25 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ ) sont tout d'abord séchés à  $60^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Ils sont ensuite introduits dans des piluliers secs et tarés. La masse sèche de l'échantillon est notée  $m_{sèche}$ . Les piluliers sont ensuite stockés à humidités relatives contrôlées à une température de

20°C (température ambiante). Ils sont pesés à intervalles réguliers et l'équilibre d'hydratation est considéré lorsque la masse de l'échantillon ne varie plus. La masse de sorption est notée  $m_{sorbée}$ .

La teneur en eau,  $TE$ , est calculée d'après la relation suivante :

$$TE (\%) = \frac{m_{sorbée} - m_{sèche}}{m_{sèche}} \times 100 \quad \text{Eq. II - 21}$$

**Tableau II - 6 : Humidités relatives utilisées pour le conditionnement des films.**

Solutions salines saturées	Humidités relatives (%HR)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0
CaCl <sub>2</sub>	35
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43
NaBr	58
NaCl	75
KCl	88
CuSO <sub>4</sub>	98

### B.2.5. Perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène

Les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène ont été effectuées respectivement au Centre Technique du Papier (CTP) à Grenoble et au laboratoire Polymères, Biopolymères, Membranes (PBM) à Rouen, respectivement.

#### B.2.5.1. Perméabilité à la vapeur d'eau

Le coefficient de transmission de vapeur d'eau d'un film correspond à la masse de vapeur d'eau transmise d'une face à l'autre du film par unité de surface et pendant un temps donné, dans des conditions constantes de tension de vapeur sur les deux faces (norme ISO 2528-1974 (F)). Des coupelles contenant un sel (CaCl<sub>2</sub> anhydre) et obturées par le film à tester (maintenu hermétiquement avec de la cire) sont placées dans une enceinte à température et humidité constantes (23°C, 50 %HR) (Figure II-3). Ces coupelles sont pesées à intervalles de temps réguliers pendant une semaine. La prise en eau (g) permet, quand elle devient proportionnelle au temps, de déterminer le coefficient de transmission de la vapeur d'eau (en g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>).

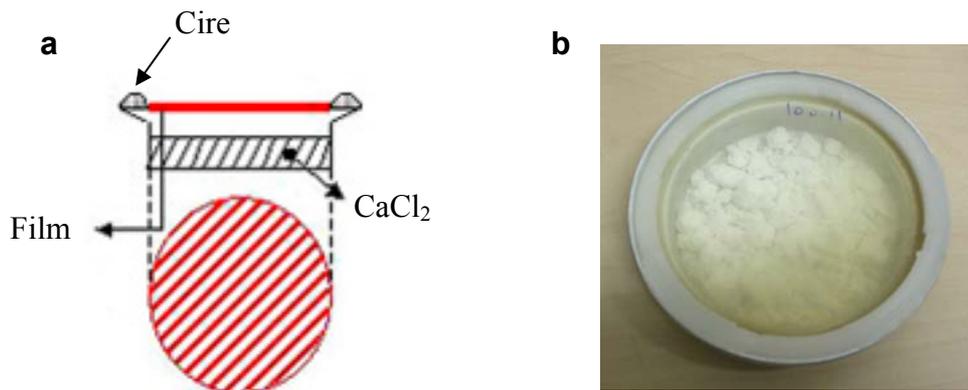


Figure II - 3 : (a) Schéma de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau, (b) photo d'une coupelle obstruée d'un film de caoutchouc naturel.

#### B.2.5.2. Perméabilité à l'oxygène

Les équations de Fick sont les lois fondamentales de la diffusion et sont à l'origine des équations présentées dans ce paragraphe. La première loi de Fick émet l'hypothèse que la quantité d'espèces diffusant perpendiculairement à travers une section d'aire par unité de temps (flux  $J$ ) est proportionnelle au gradient de concentration (perpendiculaire à la section) de ces espèces  $\frac{\partial C}{\partial x}$  :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. II - 22}$$

Le coefficient de proportionnalité est appelé  $D$ , coefficient de diffusion. La deuxième loi de Fick rend compte de l'évolution du gradient de concentration en fonction du temps et permet de décrire le système pendant son régime d'établissement. Pour les systèmes, où  $D$  est constant, elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. II - 23}$$

La perméabilité à l'oxygène a été mesurée à l'aide d'un appareil de perméation décrit par **Joly et al. [1999]** utilisant la méthode du "time-lag" (ou perméation intégrale). Elle consiste à mesurer la quantité d'oxygène  $Q$  ayant traversé au temps  $t$  le film de surface  $A$ , d'épaisseur  $L$ , en suivant sa remontée de pression dans le compartiment récepteur de la cellule de diffusion. La représentation graphique de l'expression de la quantité de gaz perméant en fonction du temps  $Q = f(t)$  permet de distinguer l'existence de deux régimes: un régime transitoire quand le flux de perméant dépend du temps, un régime stationnaire quand le flux

est constant pour un temps d'expérience très grand. En régime stationnaire, l'expression  $Q = f(t)$  est alors représentée par une droite:

$$Q = \frac{A D C_0}{l} \left[ t - \frac{l^2}{6 D} \right] \quad \text{Eq. II - 24}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion (supposé constant et exprimé en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $C_0$  la concentration en gaz en amont du film ( $C_0$  proportionnelle à  $p_1$  selon la loi de Henry)

L'abscisse à l'origine de cette droite est appelée temps de latence ou "time-lag"  $t_L$ . Le coefficient de diffusion  $D$  du gaz pénétrant peut être déterminé par:

$$D = \frac{L^2}{6t_L} \quad \text{Eq. II - 25}$$

$D$  rend compte de la mobilité de la molécule diffusante. Cette vitesse dépend de la masse et de la taille de la molécule diffusante (diamètre cinétique) ainsi que de la température. A l'état stationnaire, il est possible de déterminer le flux  $J_{st}$  de gaz en régime stationnaire :

$$J_{st} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \quad \text{Eq. II - 26}$$

$J_{st}$  est relié au coefficient de perméabilité  $P$  par l'équation suivante:

$$P = \frac{J_{st} L}{p_1 - p_2} \quad \text{Eq. II - 27}$$

En pratique,  $P$  est obtenu à partir de la pente de la courbe de remontée de pression  $dQ/dt$  en régime stationnaire. En combinant les équations II-26 et 27, on obtient :

$$P = \frac{L}{A(p_1 - p_2)} \frac{dQ}{dt} \quad \text{Eq. II - 28}$$

Expérimentalement, la pression en aval  $p_2$  est négligeable devant la pression amont  $p_1$ . La quantité  $Q$  d'oxygène qui doit être reliée à la pression  $p_2$  est égale à :

$$Q = n_O \times V_M \quad \text{Eq. II - 29}$$

où  $n_O$  est le nombre de moles d'oxygène et  $V_M$  son volume molaire.

D'après la loi des gaz parfaits dans les conditions standards de pression et de température (STP), on a :

$$V_M = \frac{RT_{std}}{P_{std}} \quad \text{Eq. II - 30}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T_{std} = 273,15^\circ\text{K}$  et  $p_{std} = 1 \text{ atm}$  ou  $76 \text{ cmHg}$ .

De façon identique, la pression aval  $p_2$  est exprimée par la relation suivante :

$$p_2 = \frac{n_o RT}{V_2} \quad \text{Eq. II - 31}$$

où  $T$  est la température expérimentale et  $V_2$  le volume récepteur. D'après les équations II-28 à 31, on a :

$$P = \frac{LV_2 T_{std}}{A p_1 p_{std} T} \frac{dp_2}{dt} \quad \text{Eq. II - 32}$$

$P$  est exprimé en Barrer, avec  $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{STP} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ .

Le coefficient de solubilité,  $S$ , est déterminé par application de la loi de Henry, comme le rapport entre le coefficient de perméation et le coefficient de diffusion (Eq.II-33). Il s'exprime en  $\text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$  :

$$S = \frac{P}{D} \quad \text{Eq. II - 33}$$

La Figure II-4 présente le schéma du dispositif de mesure. Après la mise en place du film dans la cellule de perméation (D) sur une grille de contrepression, le système est mis sous vide pendant une nuit en utilisant une pompe à palette (G). La surface active de la cellule est de  $11,341 \text{ cm}^2$ . La pression en oxygène est appliquée en amont de la membrane ( $p_1 = 3 \text{ bars}$ ) grâce à une bouteille (A) reliée à un capteur  $C_1$  (0 - 25 bars). La pression atmosphérique est mesurée à l'aide d'un capteur  $C_2$  (0 - 1000 mbars). La remontée de pression en aval  $p_2$  dans le volume récepteur calibré (E) est mesurée à l'aide d'un capteur de pression  $C_3$  (0 – 10 mbars, Effa AW-10-T4) relié à un système d'acquisition (F). Pour chaque échantillon, l'essai a été dupliqué. Les résultats sont donnés avec une précision de 5 à 10 %.

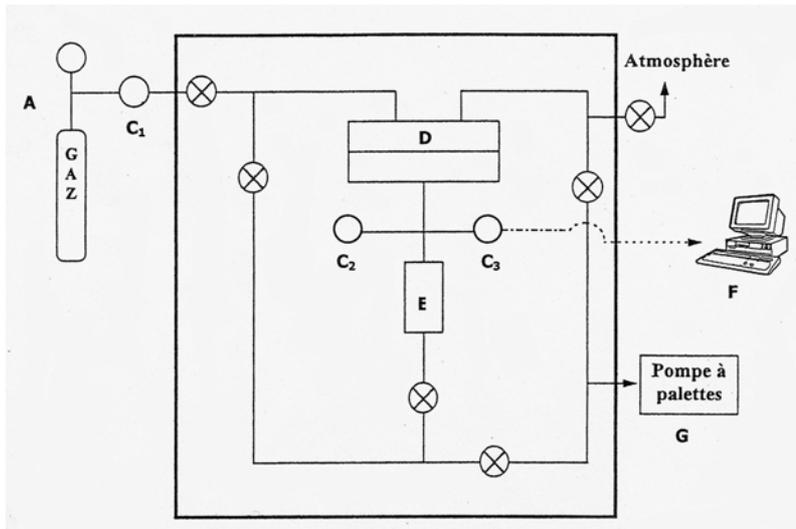


Figure II - 4 : Schéma de montage de la mesure de perméabilité à l'oxygène.

### B.3. PROPRIETES MECANIQUES

#### B.3.1. Spectrométrie mécanique

##### B.3.1.1. Généralités

La spectrométrie mécanique dynamique permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau. Cet essai consiste à appliquer une déformation sinusoïdale (Eq. II-34) d'amplitude  $5 \cdot 10^{-4}$  :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \text{ où } \omega \text{ est la pulsation} \quad \text{Eq. II - 34}$$

Il en résulte une contrainte sinusoïdale déphasée de l'angle  $\delta$ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. II - 35}$$

Le module complexe dynamique  $E^*$  est le rapport  $[\sigma^*(\omega)/\varepsilon^*(\omega)]$  entre la contrainte et la déformation appliquée (Eq.II-36) :

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(i\delta) \quad \text{Eq. II - 36}$$

$E'$  est la composante du module en phase avec la déformation (Eq.II-37). Elle correspond à l'énergie accumulée sous forme élastique, encore appelée module de conservation.

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad \text{Eq. II - 37}$$

$E''$  est la composante du module qui présente un déphasage de  $90^\circ$  avec la déformation (Eq. II-38). Elle correspond à l'énergie dissipée par le polymère, encore appelée module de perte.

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad \text{Eq. II - 38}$$

Le rapport entre le module de perte et le module de conservation définit la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta = E'' / E'$ ). Cette grandeur représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur par rapport à l'énergie élastique emmagasinée au cours d'un cycle de déformation.

### *B.3.1.2. Dispositif*

Le comportement viscoélastique des matériaux composites fabriqués est étudié à l'aide d'un Rheometrics RSA II (Rhéomètre Solids Analyser, Piscataway, New jersey, USA) assisté par un ordinateur équipé du logiciel Rhios version 4.4.0. Cet appareil consiste à appliquer une déformation oscillatoire au matériau et à mesurer la force de réaction de ce dernier. On peut travailler sur une gamme de fréquence allant de 0,0016 à 16 Hz et une plage de température allant de 120 à 900 K. Le refroidissement du matériau est assuré par un système alimenté en azote liquide. Les essais mécaniques peuvent être réalisés selon différents modes de sollicitation (traction, compression, flexion et cisaillement).

En traction, les échantillons utilisés ont une forme parallélépipédique, de dimension moyenne  $25 \times 0,7 \times 6 \text{ mm}^3$  pour les composites caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon et  $25 \times 0,2 \times 6 \text{ mm}^3$  pour les composites amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon. Les mesures ont été réalisées en mode isochrone à une fréquence de 1 Hz, avec un espace entre mors de 13 mm. Les mesures ont été effectuées tous les  $3^\circ\text{K}$ , avec un temps de stabilisation de 30 s avant chaque mesure.

### **B.3.2. Essais mécaniques aux grandes déformations**

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'un appareil Instron 4301 (Guyancourt, France) à température ambiante. Les éprouvettes sont des haltères de longueur initiale  $L_0$  7 mm, de largeur 4 mm et d'épaisseur environ 1 mm pour les composites "caoutchouc naturel /nanocristaux" et 250  $\mu\text{m}$  pour les composites "amidon thermoplastique /nanocristaux". La distance initiale entre les mors est de 10 mm. Les tests sont réalisés avec une vitesse de traverse de  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , soit une vitesse de déformation initiale de  $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , et l'appareil

donne accès à la force  $F$  (N) en fonction de l'allongement  $e$  (mm). Avant d'être testés, les échantillons sont conditionnés à 0 % HR. Un minimum de 5 éprouvettes par échantillon est testé.

La déformation nominale  $\varepsilon_{nom}$  (%) et la contrainte nominale  $\sigma_{nom}$  (MPa) sont respectivement calculées par les équations suivantes :

$$\varepsilon_{nom} = \frac{e}{L_0} \times 100 \quad \text{Eq. II - 39}$$

$$\sigma_{nom} = \frac{F}{S_0} \quad \text{Eq. II - 40}$$

où  $S_0$  est la section initiale de l'haltère ( $\text{mm}^2$ ).

La déformation vraie  $\varepsilon_{vraie}$  (%) peut être déterminée à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_{vraie} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \times 100 \quad \text{Eq. II - 41}$$

où  $L$  est la longueur instantanée de l'échantillon.

La contrainte vraie  $\sigma_{vraie}$  (MPa) est calculée d'après l'équation II-42 :

$$\sigma_{vraie} = \frac{F}{S} \quad \text{Eq. II - 42}$$

où  $S$  est la section instantanée de l'éprouvette.  $S$  est déterminée en admettant que le volume total de l'échantillon reste constant au cours de l'essai de traction, c'est-à-dire  $S = S_0 L_0 / L$ . Cette hypothèse est vérifiée pour des polymères dont le coefficient de Poisson vaut 0,5, donc à l'état caoutchoutique.

Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation sont tracées pour chaque échantillon. Le module d'Young  $E$  (MPa) est défini comme la pente à l'origine de ces courbes. Le module d'Young conventionnel  $E_{100\%}$  (MPa) est la pente de la droite tracée entre l'origine  $\sigma = \varepsilon = 0$  et le point correspondant à une déformation vraie de 100%.

Les propriétés mécaniques à la rupture ont également été caractérisées. La contrainte à la rupture  $\sigma_R$  (MPa) et la déformation à la rupture  $\varepsilon_R$  (%) ont été reportées pour chaque échantillon.

### B.3.3. Essais de traction successifs

Des essais de traction successifs ont été réalisés dans les mêmes conditions que les essais de traction simples. Avant chaque essai, les éprouvettes sont étirées jusqu'à atteindre une charge de 1,5 N. Ensuite, l'expérience consiste à étirer l'échantillon jusqu'à un certain allongement  $\Delta L_1$  de 10 mm (cycle 1), puis à relâcher l'éprouvette jusqu'à la force initiale de 1,5 N, puis à étirer à nouveau le film jusqu'à un allongement  $\Delta L_2 = 2\Delta L_1$  (cycle 2). Cette procédure est répétée jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Le module d'Young  $E_i$ , l'allongement résiduel  $e_i$  et le retrait  $r_i$  ont été calculés pour chaque cycle et chaque échantillon (Figure II-5).

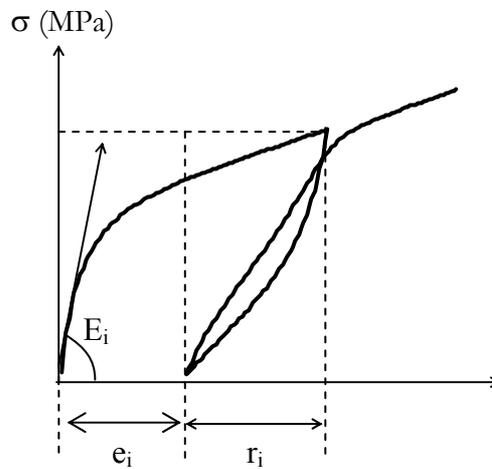


Figure II - 5 : Grandeurs mesurées lors d'essais de traction successifs.

### B.4. PROPRIETES THERMIQUES : DSC

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre DSC 2920 Modulated DSC de TA Instruments (New Castle, USA).

Dans le cas de l'analyse des composites à matrice caoutchouc naturel, les échantillons ont été chauffés de  $-110^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de température de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les courbes ont été normalisées par rapport à la fraction massique de caoutchouc naturel (CN) dans le film composite selon la relation suivante :

$$S_{c,norm} = \frac{S_c}{(1 - w_S)} \quad \text{Eq. II - 43}$$

où  $S_{c,norm}$  est le signal du composite normalisé,  $S_c$  le signal du composite et  $w_S$  la fraction massique de nanocristaux.

La transition vitreuse est caractérisée par trois températures (Figure II-6): (i)  $Tg_1$  est la température où l'on détecte le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel (état vitreux) vers l'état d'équilibre métastable (liquide surfondu), (ii)  $Tg_2$  est la température où la vitesse de modification structurale est maximale et (iii)  $Tg_3$  est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint.

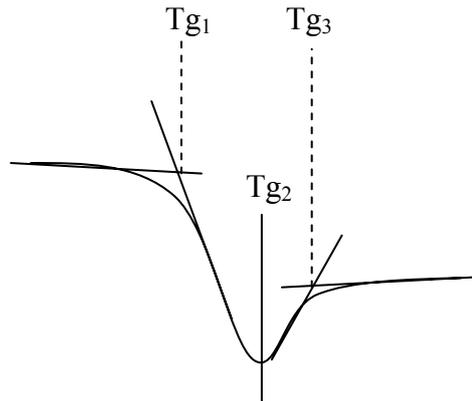


Figure II - 6 : Températures de transition vitreuse.

## C. METHODES EXPERIMENTALES

---

### C.1. GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES

Les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation d'essais. Il s'agit d'une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé.

Nous présenterons dans ce paragraphe quelques notions théoriques sur les plans d'expériences et les outils statistiques utilisés. Ces notions seront nécessaires pour comprendre la démarche suivie pour l'optimisation de la préparation de nanocristaux d'amidon de maïs cireux. Les données présentées sont principalement issues d'un ouvrage [Goupy, 1999].

#### C.1.1. Les différents plans d'expériences

##### *C.1.1.1. Les plans de mélanges*

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude de facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

##### *C.1.1.2. Les plans de criblage*

Ces plans permettent de déterminer les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans criblage sont répertoriés les plans « un facteur à la fois », les plans factoriels fractionnaires (ou plans de Plackett et Burman) qui permettent d'étudier beaucoup de facteurs et de détecter les interactions entre eux, les plans sursaturés et les plans factoriels complets qui deviennent trop lourds à partir de 3 facteurs.

##### *C.1.1.3. Les plans de modélisation*

Les plans factoriels complets sont également utilisables pour la modélisation mais, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls des modèles du premier degré peuvent être utilisés. L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une

étude. On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile. On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième degré. Dans les plans de modélisation sont également répertoriés les plans de Doehlert, les plans de Box-Behnken, les plans de Roquemore et les plans D-optimaux. Tout plan qui s'écarte des plans classiques pour quelque raison que ce soit est appelé plan non conventionnel. Les plans de modélisation sont aussi appelés plans pour surfaces de réponse.

### **C.1.2. Approche séquentielle**

La méthode générale qui sera suivie pour la mise en place d'un plan d'expériences et l'optimisation de réponses est la suivante :

- définir  $k$  facteurs de l'étude et la région expérimentale d'intérêt,
- définir les variables codées,
- définir les réponses,
- réaliser 3 expériences au centre du domaine d'étude pour s'assurer de la reproductibilité,
- postuler un modèle mathématique,
- construire la matrice d'expériences,
- réaliser les expériences,
- calculer les coefficients du modèle pour chaque réponse,
- simplifier le modèle si besoin est,
- valider le modèle,
- optimiser les réponses,
- expérimenter le jeu de conditions proposé,
- valider expérimentalement les conditions optimales.

### **C.1.3. Terminologie et calcul des coefficients du modèle**

#### *C.1.3.1. Terminologie*

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs, notés  $P_i$ , avec  $1 \leq i \leq k$  où  $k$  est le nombre de facteurs. Lorsque le facteur est continu, il varie entre deux bornes appelées niveau bas pour la borne inférieure et niveau haut pour la borne supérieure. La zone de variation comprise entre les bornes inférieure et supérieure d'un facteur définit le domaine d'étude. Les grandeurs mesurées à chaque expérience sont appelées réponses ( $Y_i$ ). On utilise

des variables en unité centrée réduite, notées  $X_i$ , pour que toutes les variables étudiées soient exprimées dans la même unité et avec la même amplitude de mesure :

$$X_i = \frac{P_i - P_{moyen}}{P_{moyen}} \text{ avec } -1 \leq X_i \leq 1 \quad \text{Eq. II - 44}$$

avec  $P_i$  et  $P_{moyen}$  les niveaux réel et moyen du facteur  $i$ .

### C.1.3.2. Modèle mathématique

La démarche des plans d'expériences impose le choix, avant les essais, d'un modèle mathématique. Il s'agit du modèle postulé. Les modèles mathématiques les plus utilisés sont les modèles polynomiaux. L'idée de base à l'origine de ce choix est qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. Les modèles les plus couramment utilisés sont des polynômes de degré 1 ou 2. Il existe ainsi des modèles linéaires sans interaction et avec interactions, et des modèles du second degré ou quadratiques. L'ajout des termes quadratiques au modèle linéaire avec interactions d'ordre 1 permet de prendre en compte les non-linéarités de réponse. Le modèle quadratique s'écrit :

$$\eta = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2 \text{ avec } 1 \leq i, j \leq k \text{ et } i \neq j \quad \text{Eq. II - 45}$$

où  $\eta$  est la réponse modélisée,  $X_i$  et  $X_j$  le niveau des variables  $i$  et  $j$  en unité centrée réduite,  $b_0$  la moyenne des réponses mesurées,  $b_i$  l'effet direct du facteur principal  $X_i$ ,  $b_{ij}$  l'effet d'interaction entre les facteurs  $X_i$  et  $X_j$ , et  $b_{ii}$  la contribution quadratique du facteur  $X_i$ . Les interactions d'ordre  $>2$  sont habituellement considérées comme statistiquement nulles et sont donc exclues du modèle.

### C.1.3.3. Détermination des coefficients du modèle

Toute réponse expérimentale correspondant à un jeu de variables donné peut s'écrire sous la forme suivante:

$$y_{\text{expérimentale}} = \eta(X_1, \dots, X_k) + e(X_1, \dots, X_k) \quad \text{Eq. II - 46}$$

où  $\eta$  est la réponse modélisée et  $e$  l'écart entre les réponses mesurée et calculée, appelé résidu. Dans le cadre d'un plan d'expériences comportant  $n$  expériences et un modèle quadratique postulé, on obtient un système de  $n$  équations correspondant aux  $n$  réponses du plan d'expériences :

$$\begin{aligned}
 y_1 &= b_0 + \sum b_i X_{i,1} + \sum b_{ij} X_{i,1} X_{j,1} + \sum b_{ii} X_{i,1}^2 + e_1 \\
 y_2 &= b_0 + \sum b_i X_{i,2} + \sum b_{ij} X_{i,2} X_{j,2} + \sum b_{ii} X_{i,2}^2 + e_2 \\
 &\vdots \\
 y_n &= b_0 + \sum b_i X_{i,n} + \sum b_{ij} X_{i,n} X_{j,n} + \sum b_{ii} X_{i,n}^2 + e_n
 \end{aligned}
 \tag{Eq. II - 47}$$

La résolution de ce système d'équations pour déterminer les inconnues  $b$  est réalisée par une approche matricielle en utilisant une Régression Linéaire Multiple (RLM). Les coefficients du modèle sont donnés d'après l'équation suivante :

$$\hat{b} = (X'X)^{-1} X'y
 \tag{Eq. II - 48}$$

avec  $X$ , la matrice de calcul des effets,  $y$ , la matrice des réponses, et  $b$ , la matrice des coefficients. Les matrices sont les suivantes :

$$X = \begin{bmatrix}
 1 & X_{1,1} & \cdots & X_{k,1} & X_{1,1}X_{2,1} & X_{1,1}X_{3,1} & \cdots & X_{i,1}X_{j,1} & \cdots & X_{1,1}X_{1,1} & \cdots & X_{k,1}X_{k,1} \\
 1 & X_{1,2} & \cdots & X_{k,2} & X_{1,2}X_{2,2} & X_{1,2}X_{3,2} & \cdots & X_{i,2}X_{j,2} & \cdots & X_{1,2}X_{1,2} & \cdots & X_{k,2}X_{k,2} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 1 & X_{1,i} & \cdots & X_{k,i} & X_{1,i}X_{2,i} & X_{1,i}X_{3,i} & \cdots & X_{i,i}X_{j,i} & \cdots & X_{1,i}X_{1,i} & \cdots & X_{k,i}X_{k,i} \\
 \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 1 & X_{1,n} & \cdots & X_{k,n} & X_{1,n}X_{2,n} & X_{1,n}X_{3,n} & \cdots & X_{i,n}X_{j,n} & \cdots & X_{1,n}X_{1,n} & \cdots & X_{k,n}X_{k,n}
 \end{bmatrix}$$

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad \hat{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \\ b_{12} \\ b_{13} \\ \vdots \\ b_{ij} \\ \vdots \\ b_{11} \\ b_{22} \\ \vdots \\ b_{kk} \end{bmatrix}$$

Les colonnes 2 à  $k+1$  de la matrice  $X$  correspondent à celles de la matrice d'expériences. Les éléments des colonnes  $k+2$  à  $2k+1+k(k-1)/2$  sont calculés à partir des éléments de la matrice d'expériences. Par exemple, si  $X_{1,1}=1$  et  $X_{2,1} = -1$  alors  $X_{1,1} X_{2,1} = -1$ .

La part aléatoire,  $e$ , n'est pas déterminée par la RLM mais par l'analyse du modèle déterministe et les résultats réels mesurés. On obtient alors un modèle complet qui peut être raffiné selon la méthode décrite dans le paragraphe suivant.

#### C.1.3.4. Raffinement d'un modèle

Lorsqu'il y a beaucoup de facteurs, une simplification du modèle est souvent nécessaire car tous les coefficients ne sont pas significatifs. On considère qu'un coefficient n'est pas significatif si sa valeur est plus petite que l'écart-type de ses résidus. La méthode de raffinement courante est de supprimer ces coefficients selon la méthode "pas à pas" décrite par l'algorithme suivant (Figure II-7):

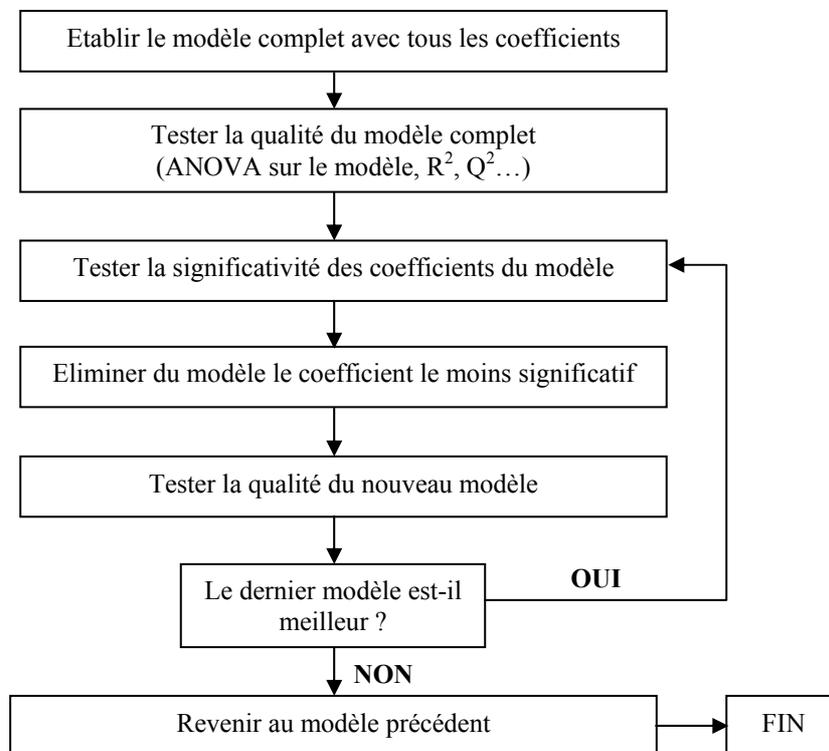


Figure II - 7 : Méthode de raffinement du modèle.

Le raffinement du modèle impose donc d'en déterminer objectivement la qualité globale.

### C.1.4. Evaluation de la qualité des modèles par des outils statistiques

Le modèle complet et les modèles raffinés doivent être jugés selon deux critères :

- la qualité d'ajustement entre la réponse expérimentale et le modèle mathématique,
- la qualité de prédiction du modèle.

Différents outils statistiques sont à notre disposition pour appréhender la qualité globale du modèle.

#### C.1.4.1. Détermination de la qualité globale du modèle par $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ , $Q^2$

Pour évaluer le pouvoir global d'ajustement et de prédiction, on calcule trois grandeurs statistiques :  $R^2$ , coefficient de régression,  $R^2_{ajusté}$ , coefficient de détermination et  $Q^2$ , coefficient de prédiction.

##### a) Coefficient de régression, $R^2$

$R^2$  varie entre 0 et 1 et est donné par la relation suivante :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Eq. II - 49}$$

Si  $R^2$  vaut zéro, c'est que le modèle n'explique rien. S'il vaut 1, c'est que le modèle explique toutes les réponses mesurées : si on trace "réponses mesurées" en fonction de "réponses prédites", on obtient une droite. Le problème de  $R^2$  est qu'il peut être artificiellement égal à 1 si le nombre d'expériences est faible (si 2 expériences alors  $R^2$  vaut obligatoirement 1).

##### b) Coefficient de détermination, $R^2_{ajusté}$

On introduit le  $R^2_{ajusté}$  qui tient compte des degrés de liberté du modèle et s'affranchit ainsi du nombre d'expériences.  $R^2_{ajusté}$  varie entre 0 et 1 et est donné par la relation suivante :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\left( \frac{(\eta_i - y_i)^2}{n - \nu_{\text{modèle}}} \right)}{\left( \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1} \right)} \quad \text{Eq. II - 50}$$

c) Coefficient de prédiction,  $Q^2$

Le pouvoir global de prédiction est traduit par la valeur de  $Q^2$  dont la limite supérieure est 1 :

$$Q^2 = \frac{\left[ \sum_1^n (y_i - \bar{Y})^2 - \sum_1^n (\eta_i' - y_i)^2 \right]}{\sum_1^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad \text{Eq. II - 51}$$

avec  $y_i$  la  $i^{\text{ème}}$  réponse mesurée ;  $\eta_i'$  la valeur prédite de la réponse  $y_i$  à partir du modèle obtenu sur l'ensemble des réponses à l'exception de la mesure  $y_i$ , et  $\bar{Y}$  la moyenne des expériences mesurées.

Pour qu'il y ait un bon pouvoir de prédiction,  $Q^2$  doit être le plus proche de 1. Si  $Q^2 > 0,5$  alors on peut considérer que le pouvoir de prédiction est bon. Si  $Q^2 > 0,9$ , alors le pouvoir de prédiction est excellent. Si  $Q^2$  est négatif, alors aucune prédiction n'est valable. Idéalement, il ne doit pas y avoir un écart supérieur à 0,2-0,3 entre  $R^2$  et  $Q^2$ . La valeur de  $Q^2$  est accessible par un calcul matriciel.

C.1.4.2. Analyse de la variance (ANOVA) sur les modèles

L'analyse de variance sur le modèle est basée sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures  $y_i$  du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en différentes composantes comme l'illustre la Figure II-8.

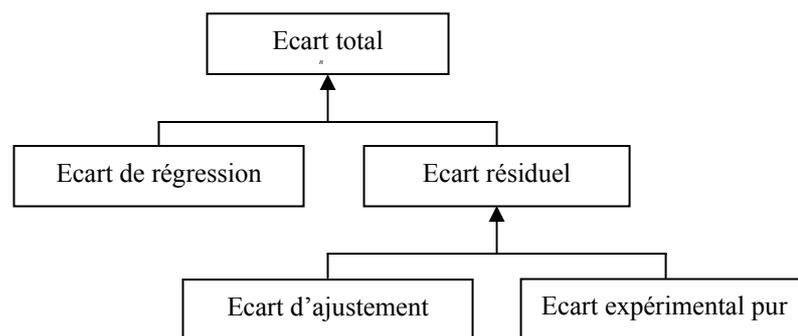


Figure II - 8 : Différents écarts.

Une partie de l'écart total est modélisable par le modèle mathématique, c'est l'écart de régression. Une autre partie de l'écart total n'est pas modélisable, c'est l'écart résiduel. Celui-ci correspond à la différence entre la réponse mesurée expérimentalement et la même réponse

modélisée. Cet écart, considéré comme une erreur, est donc la somme de deux composantes : l'erreur expérimentale pure  $\sigma_i$  et l'erreur d'ajustement  $\Delta_i$  (Figure II-9). L'écart expérimental pur correspond à l'erreur aléatoire de l'expérimentation. Cet écart est dû au fait que si l'on répète un certain nombre de fois la même expérience, on obtiendra à chaque fois une mesure  $y_i$  de valeur différente. L'écart dû au manque d'ajustement correspond à un choix inadapté du type de modèle postulé *a priori*.

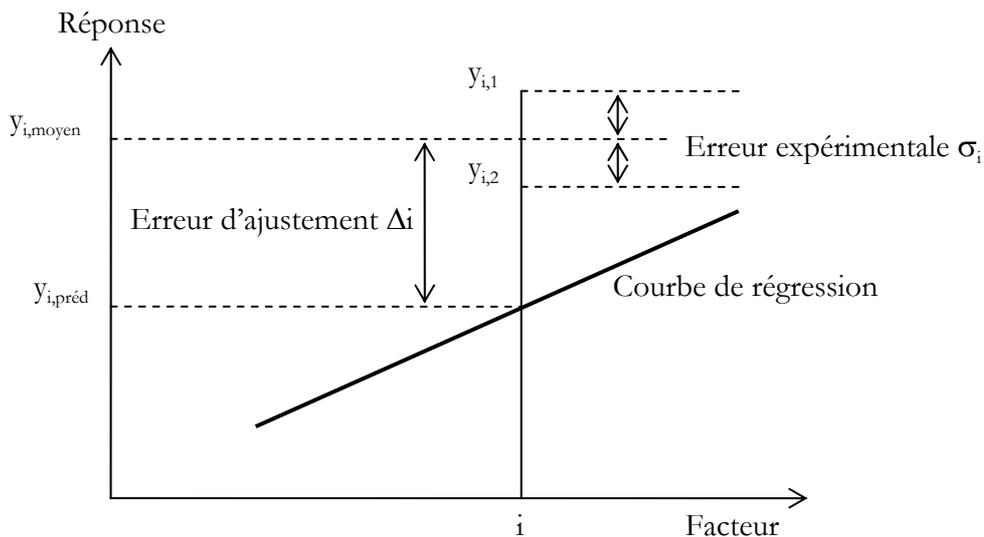


Figure II - 9 : Représentation de l'écart résiduel, de l'écart expérimental pur et de l'écart d'ajustement.

Idéalement, si le modèle mathématique est adéquat, il faut d'une part que la part de l'écart total expliqué par le modèle mathématique (écart de régression) soit largement supérieur à l'écart non modélisable (écart résiduel). Il faut d'autre part que l'écart dû au manque d'ajustement soit négligeable devant l'écart expérimental pur.

L'évaluation de l'importance relative entre ces différents écarts ne peut pas être réalisée directement. Elle s'effectue par comparaison des variances correspondantes obtenues en divisant l'écart par le nombre de degré de liberté qui lui est associé. La comparaison de deux variances est réalisée par un test paramétrique  $F$  de Fisher qui suppose que les écarts sur les réponses mesurées sont distribués selon une loi de Laplace-Gauss. Pour comparer la variance résiduelle,  $V_{res}$ , et la variance de régression,  $V_{reg}$ , on utilise le test  $F_1$  :

$$F_1 = \text{Variance de régression} / \text{Variance résiduelle} \quad \text{Eq. II - 52}$$

Les hypothèses du test sont les suivantes :

- Hypothèse nulle  $H_0 : V_{reg} \leq V_{res}$  (hypothèse formulée dans l'espoir d'être rejetée)

- Hypothèse alternative  $H_1 : V_{reg} > V_{res}$  (c'est ce qu'on souhaite)

Un seuil critique de rejet  $F_\alpha$  est donné par une table de Fischer-Snedecor pour une probabilité  $p_1$  considérée et les degrés de liberté respectifs  $v_{reg}$  et  $v_{res}$ . Si  $F_1 \leq F(p_1, v_{reg}, v_{res})$  alors l'hypothèse  $H_0$  est vraie. On en déduit que le modèle explique mal la variance totale avec la probabilité  $p_1$ . Si  $F_1 > F(p_1, v_{reg}, v_{res})$  alors l'hypothèse  $H_1$  est démontrée. On en déduit que le modèle explique bien la variance totale à la probabilité  $p_1$ . Pour considérer que la variance expliquée par le modèle est bien supérieure à la variance résiduelle, la probabilité  $p_1$  devra être supérieure à une valeur de seuil de 0,05.

Par ailleurs, la comparaison de la variance due au manque d'ajustement et la variance due à l'erreur expérimentale pure est basée sur le même principe, par l'intermédiaire du test  $F_2$  :

$$F_2 = \text{Variance d'ajustement} / \text{Variance expérimentale pure} \quad \text{Eq. II - 53}$$

Dans ce cas, on considèrera que la variance due au manque d'ajustement est négligeable devant la variance expérimentale pure si  $p_2$  est inférieur à 0,05.

L'ensemble de l'analyse de la variance et les différentes relations utilisées sont donnés dans le Tableau II-7.

**Tableau II - 7 : Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.**

	Somme des carrés (notée SS)	Degré de liberté (noté v)	Variance (%) (notée V)	$F$	$p$
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$	$v_{tot} = n - 1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{v_{tot}}$	-	-
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$	$v_{res} = n - v_{modèle}$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{v_{res}}$	$F_1$	$p_1$
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$v_{reg} = p - 1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{v_{reg}}$		
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^{n_0} (y_i^0 - \bar{Y}^0)^2$	$v_{exp} = n_0 - 1$	$V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{v_{exp}}$	$F_2$	$p_2$
Ecart d'ajustement	$SS_{aj} = SS_{res} - SS_{exp}$	$v_{aj} = v_{res} - v_{exp}$	$V_{aj} = \frac{SS_{aj}}{v_{aj}}$		

où  $y_i$  est la valeur de la  $i^{\text{ème}}$  réponse,  $\bar{Y}$  la moyenne des réponses du plan,  $\eta_i$  la réponse prédite d'après le modèle mathématique pour la  $i^{\text{ème}}$  expérience,  $y_i^0$  une mesure au centre du domaine,  $\bar{Y}^0$  la moyenne de l'ensemble des expériences au centre du domaine et  $n_0$  le nombre d'expériences répétées au centre du domaine d'étude.

#### C.1.4.3. Significativité des coefficients du modèle

On considère que l'effet d'un coefficient n'est significatif que si sa valeur absolue est plus grande que son intervalle de confiance. Pour déterminer l'intervalle de confiance d'un effet quelconque  $b_i$ , on commence par établir la variance commune résiduelle,  $V_{res}$ , puis la variance de chaque résidu,  $s_i^2$  :

$$s_i^2 = \frac{V_{res}}{n} \quad \text{Eq. II - 54}$$

où  $n$  est le nombre total d'expériences.

On choisit alors un intervalle de confiance  $\alpha$  (5% en général mais on peut prendre plus ou moins de risques) et on détermine dans la table de Student le terme  $t_\alpha(\nu)$  correspondant. L'intervalle de confiance,  $I_c$ , d'un effet quelconque  $b_i$ , est donné par la relation suivante :

$$I_c = \left| t_\alpha(\nu) \times \sqrt{s_i^2} \right| \quad \text{Eq. II - 55}$$

#### C.1.5. Optimisation simultanée de réponses

Une fois la validation des modèles, l'optimisation de réponses est possible. Le principe consiste à donner une valeur cible et des valeurs limites (minimum, maximum) aux réponses en imposant éventuellement des contraintes sur les paramètres. Le logiciel de calcul donne alors plusieurs jeux de conditions accompagnés d'un indicateur,  $\log D$ . Cet indicateur représente l'accord entre l'expérience prédite et le poids moyen affecté aux critères imposés. Le coefficient  $D$ , dit coefficient de désirabilité, est défini par la relation suivante :

$$D = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M w_i \left( \frac{y_i - T_i}{T_i - L_i} \right)^2 \quad \text{Eq. II - 56}$$

où  $M$  est le nombre de réponses,  $y_i$  la réponse,  $w_i$  le poids accordé à chaque réponse (nous le prendrons égal à 1),  $T_i$  la valeur cible de la réponse et  $L_i$  la valeur limite acceptable.

Si  $\log D > 0$ , alors la prédiction est mauvaise, c'est à dire qu'il y a peu de probabilité d'obtenir la réponse désirée avec le jeu de conditions proposées. C'est le cas si l'expérimentateur impose des valeurs cibles impossibles à atteindre avec le jeu de contraintes imposées. Si  $\log D$  est proche de 0, alors toutes les réponses sont prédites entre leur cible et leurs valeurs limites. Si  $\log D$  tend vers  $-10$ , alors il y a une bonne adéquation entre la réponse prédite et les contraintes imposées.

## C.2. ANALYSE ENZYMATIQUE

L'analyse enzymatique a été effectuée en collaboration avec Eric Bertoft (Åbo University, Turku, Finlande).

### C.2.1. Séparation sur colonne à perméation de gel

10 mg de nanocristaux lyophilisés sont dissous dans 2 mL d'eau distillée grâce à un léger chauffage de la suspension. La solution est centrifugée à  $1800 \times g$  pendant 20 min. Le surnageant (1,9 mL) est ensuite élué avec de l'eau à  $3,5 \text{ mL.h}^{-1}$  sur une colonne (30 - 1,6 cm) de BioGel P-4 (Bio-Rad Laboratories, Inc., Hercules, CA, USA). Des fractions de 1 mL sont collectées et leur teneur en hydrates de carbone (%) est mesurée par une méthode colorimétrique [Dubois *et al.*, 1956]. Ces fractions sont ensuite séparées en 4 échantillons (I-IV) comme montré sur la Figure II-10.

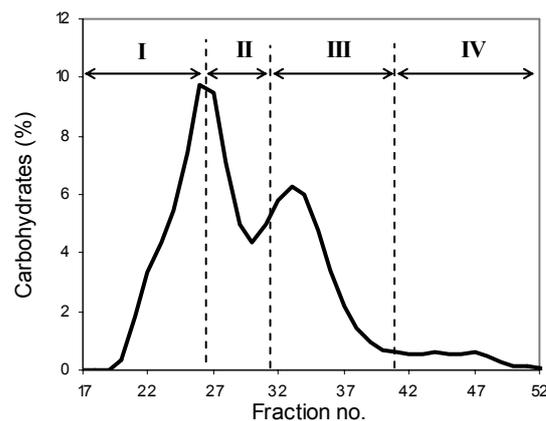


Figure II - 10 : Fractionnement sur colonne à perméation de gel Bio-Gel P-4.

### C.2.2. Analyse enzymatique

Les enzymes proviennent toutes de la société Megazyme (Wicklow, Irlande) et sont utilisées pures. Trois enzymes ont été utilisées, dont deux enzymes spécifiques de la liaison  $\alpha(1-6)$ , l'isoamylase de *Pseudomonas* (EC 3.2.1.68) et la pullulanase de *Klebsiella planticola* (EC 3.2.1.41), et une enzyme spécifique de la liaison  $\alpha(1-4)$ , la barley  $\beta$ -amylase (EC 3.2.1.2). Deux enzymes de débranchement ont été utilisées pour effectuer un débranchement complet de l'amylopectine [Bertoft, 2004].

L'analyse enzymatique a été effectuée sur les échantillons I et III selon la procédure suivante (Figure II-11). Les échantillons I et III (environ  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) sont séparés en deux parties. A la première partie (0,45 mL) sont ajoutés 50  $\mu\text{L}$  de solution tampon NaOAc 0,01 M (pH 6,0) et 1  $\mu\text{L}$  de  $\beta$ -amylase de façon à obtenir des  $\beta$ -dextrines limites (notées  $\beta$ -DL). Le DP des  $\beta$ -DL est noté  $\beta$ -DP. A la deuxième partie (0,475 mL) sont ajoutés 25  $\mu\text{L}$  de solution tampon NaOAc 0,01 M (pH 3,5) et 0,5  $\mu\text{L}$  d'isoamylase. Après incubation sont ajoutés 0,5 mL d'eau distillée, 100  $\mu\text{L}$  de solution tampon NaOAc 0,1 M (pH 5,5) et 1  $\mu\text{L}$  de pullulanase, permettant ainsi le débranchement de l'échantillon. Un prélèvement (0,3 mL) de l'échantillon débranché est effectué et 0,3 mL de solution tampon NaOAc 0,1 M (pH 6,5) et 1  $\mu\text{L}$  de  $\beta$ -amylase sont ajoutés de façon à obtenir des  $\beta$ -DL de l'échantillon débranché.

Toutes les incubations enzymatiques sont effectuées à température ambiante pendant une nuit. Les réactions sont stoppées par chauffage pendant 5 min dans un bain d'eau bouillante.

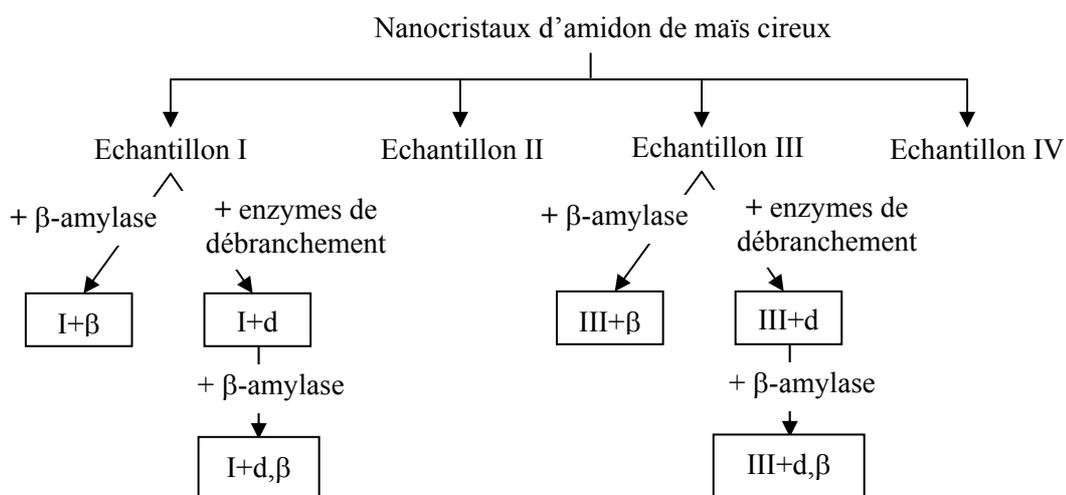


Figure II - 11 : Procédure suivie pour l'analyse enzymatique.

### C.2.3. Chromatographie par échange d'anions.

Les compositions des échantillons avant et après traitements enzymatiques sont analysées par chromatographie haute-performance échangeuse d'anions et détection ampérométrique pulsée (HPAEC-PAD). Le chromatographe liquide haute-performance (HPLC) utilisé est un système Dionex Série 4500i (Sunnyvale, CA, USA) équipé d'une pompe alternative BioLC et d'une colonne PA-100 (250 – 4 mm) combinée avec une pré-colonne similaire. Les échantillons (25  $\mu\text{L}$ ) sont élués à 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  avec de la soude NaOH 150 mM et un gradient de NaOAc. La réponse est calibrée d'après une méthode développée par Koch *et al.* [1998]. Il a été considéré que les dextrans branchés d'un certain DP sont élués avant des dextrans linéaires de même DP [Rani *et al.*, 1992 ; Jodelet *et al.*, 1998].

Les pourcentages molaires de chaînes linéaires et de chaînes branchées contenues dans un échantillon donné sont calculés par deux méthodes indépendantes à partir des chromatogrammes obtenus avant et après  $\beta$ -amylolyse de cet échantillon. Etant donné qu'aucun des deux calculs n'est exact, la somme des deux pourcentages est rarement égale à 100 mol%.

Le pourcentage molaire (mol%) de chaînes linéaires est calculé d'après le pic de maltotriose selon la relation suivante :

$$lin = \frac{n_{maltotriose,f} \times 2}{n_{total,i}} \quad \text{Eq. II - 57}$$

où  $n_{maltotriose,f}$  est le nombre de moles de chaînes de DP 3 obtenues après  $\beta$ -amylolyse et  $n_{total,i}$  est le nombre de moles total de l'échantillon avant  $\beta$ -amylolyse.

Le pourcentage molaire (mol%) de chaînes branchées est calculé à partir des  $\beta$ -DL, c'est à dire des chaînes ayant un DP supérieur ou égal à 4 après  $\beta$ -amylolyse :

$$bran = \frac{n_{\beta-DL,f}}{n_{total,i}} \quad \text{Eq. II - 58}$$

où  $n_{\beta-DL,f}$  est le nombre de moles de  $\beta$ -DL et  $n_{total,i}$  le nombre total de moles de l'échantillon avant  $\beta$ -amylolyse.

Le nombre apparent de chaînes d'un échantillon (noté NC) est calculé comme le rapport entre le DP moyen avant et après débranchement de cet échantillon.

## CONCLUSION

---

Dans ce chapitre ont tout d'abord été présentés les protocoles d'obtention des nanocristaux d'amidon de maïs cireux et ceux de mise en œuvre de matériaux composites constitués d'une matrice polymère (caoutchouc naturel ou amidon thermoplastique), et renforcés par des nanocristaux d'amidon. Nous avons ensuite présenté les différentes techniques utilisées pour caractériser les propriétés morphologiques, structurales et physico-chimiques des nanocristaux d'amidon, et les propriétés morphologiques, structurales, thermiques, barrières et mécaniques des nanocomposites. Enfin, des généralités sur les plans d'expériences et la méthode d'analyse enzymatique ont été exposées.

**CHAPITRE III.**  
NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS  
CIREUX



<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>100</b>
<b>A. ETUDE PRELIMINAIRE.....</b>	<b>101</b>
A.1. GRAINS NATIFS D'AMIDON DE MAÏS CIREUX.....	101
A.2. INFLUENCE DE LA DUREE D'HYDROLYSE.....	103
A.2.1. Morphologie des résidus insolubles de l'hydrolyse.....	104
A.2.2. Analyse granulométrique.....	110
A.2.3. Evolution du rendement en fonction de la durée d'hydrolyse.....	110
A.3. INFLUENCE DES AUTRES PARAMETRES DE L'HYDROLYSE.....	112
A.3.1. Type d'acide.....	112
A.3.1. Température, concentrations en acide et en amidon.....	115
A.4. CONCLUSION.....	115
<b>B. OPTIMISATION DE LA PREPARATION D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX.....</b>	<b>117</b>
B.1. PLAN D'EXPERIENCES.....	117
B.1.1. Variables.....	117
B.1.2. Modèle mathématique, matrice d'expériences et expérimentation.....	118
B.2. MODELISATION DES REPNSES.....	120
B.2.1. Calcul des coefficients des modèles.....	120
B.2.2. Evaluation des modèles.....	121
B.3. OPTIMISATION.....	123
B.3.1. Critères d'optimisation.....	123
B.3.2. Conditions expérimentales optimales.....	124
B.3.3. Morphologie du résidu obtenu dans des conditions optimales.....	125
B.3.4. Autres caractéristiques des nanocristaux d'amidon.....	126
B.4. CONCLUSION.....	127
<b>C. CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOCRISTAUX.....</b>	<b>128</b>
C.1. PROPRIETES THERMIQUES.....	128
C.1.1. Premier endotherme.....	129
C.1.2. Deuxième endotherme.....	130
C.1.3. Conclusion.....	131
C.2. STRUCTURE MOLECULAIRE DES NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX.....	132
C.2.1. Analyse enzymatique et chromatographique.....	132
C.2.2. Discussion.....	142
<b>D. MODIFICATION CHIMIQUE DE SURFACE.....</b>	<b>151</b>
D.1. INTRODUCTION.....	151
D.2. COMPOSITION CHIMIQUE DES NANOCRISTAUX MODIFIES.....	152
D.2.1. Spectroscopie infra-rouge.....	152
D.2.2. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	154
D.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	158
D.3.1. Mouillabilité.....	158
D.3.2. Energie de surface.....	159
D.4. CRISTALLINITE ET MORPHOLOGIE DES NANOCRISTAUX MODIFIES.....	163
D.4.1. Cristallinité.....	163
D.4.2. Morphologie.....	163
D.5. CONCLUSION.....	164
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>165</b>

## INTRODUCTION

---

Des nanocristaux d'amidon de forme plaquettaire (20-40 nm de long, 15-30 nm de large et 5-7 nm d'épaisseur) peuvent être obtenus par hydrolyse acide de grains natifs d'amidon de maïs cireux [Putaux *et al.*, 2003]. Ces nanocristaux d'origine naturelle sont très cristallins et biodégradables, ce qui fait d'eux une charge de renfort potentielle pour des matrices polymères. Cependant, leur utilisation dans le domaine des matériaux nanocomposites est limitée par la longue durée (40 jours) et le faible rendement massique (0,5 %) de leur préparation dans les conditions classiques d'hydrolyse acide HCl [Lintner, 1886 ; Robin *et al.*, 1975].

Le premier objectif de la thèse a donc été d'optimiser la préparation d'une suspension stable de nanocristaux d'amidon à partir de grains d'amidon de maïs cireux, c'est-à-dire d'obtenir en moins de temps et avec un rendement massique plus élevé des résidus cristallins présentant la morphologie plaquettaire attendue. Les nanocristaux, obtenus dans les conditions optimales, ont été caractérisés d'un point de vue moléculaire et structural. Ils ont enfin subi une modification chimique de surface dans le but de rendre leur surface hydrophobe et de permettre la mise en œuvre de composites à partir d'un solvant organique.

Dans la première partie de ce chapitre sera présentée une étude préliminaire dont le but a été de comprendre le mécanisme de dégradation des grains d'amidon par un acide et d'identifier les paramètres influençant la cinétique d'hydrolyse acide de l'amidon de maïs cireux.

Au vu du grand nombre de paramètres identifiés et de la multitude de conditions opératoires décrites dans la littérature, nous avons décidé d'avoir une approche optimale du problème en mettant en place un plan d'expériences. Dans une deuxième partie sera exposée l'utilisation combinée de l'expérimentation réalisée selon un plan d'expériences défini et des outils statistiques pour l'optimisation de la préparation d'une suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon.

La troisième partie s'articulera autour de deux volets : d'une part, la caractérisation des propriétés thermiques des nanocristaux d'amidon de maïs cireux en présence d'eau par DSC, et d'autre part, l'étude de la composition chimique par analyse enzymatique, réalisée en collaboration avec le Dr. Eric Bertoft de l'Université de Turku (Finlande).

Enfin, dans une quatrième et dernière partie, les résultats de la modification chimique de surface des nanocristaux par deux agents de greffage (le phénylisocyanate et l'alkényl succinique anhydride) seront présentés.

## A. ETUDE PRELIMINAIRE

L'étude préliminaire a consisté à observer l'évolution de la morphologie des grains d'amidon de maïs cireux au cours du temps par microscopie optique, MEB et MET, et étudier la cinétique de l'innérisation en termes de granulométrie et de rendement massique. Nous avons ensuite fait varier quelques conditions opératoires (type d'acide, température, concentration en acide, concentration initiale en amidon, agitation) et étudié leur influence sur le rendement de l'hydrolyse, la taille des résidus et leur morphologie.

### A.1. GRAINS NATIFS D'AMIDON DE MAÏS CIREUX

L'amidon de maïs cireux, de type cristallin A (Figure III-1), contient plus de 99 % d'amylopectine. L'observation par microscopie photonique (Figure III-2a) et par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure III-3a) permet de distinguer la forme caractéristique des grains d'amidon de maïs cireux. On observe deux types de grains : des petits grains ronds de diamètre de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et majoritairement, des grains polyédriques d'environ 10-15  $\mu\text{m}$  de diamètre. Certains grains présentent une surface irrégulière, avec parfois des pores apparents (Figure III-3b). En lumière polarisée, les grains sont biréfringents : on observe une croix de Malte caractéristique dont les branches se croisent au niveau du hile du grain (Figure III-2b).

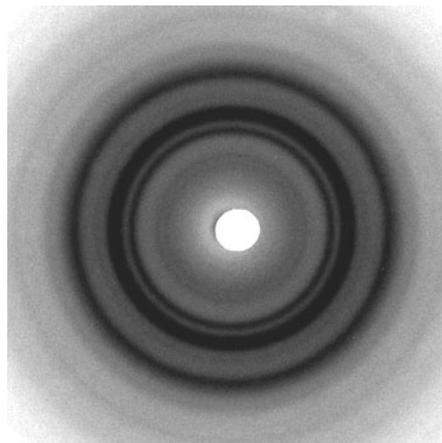


Figure III - 1: Cliché de diffraction des grains natifs d'amidon de maïs cireux.

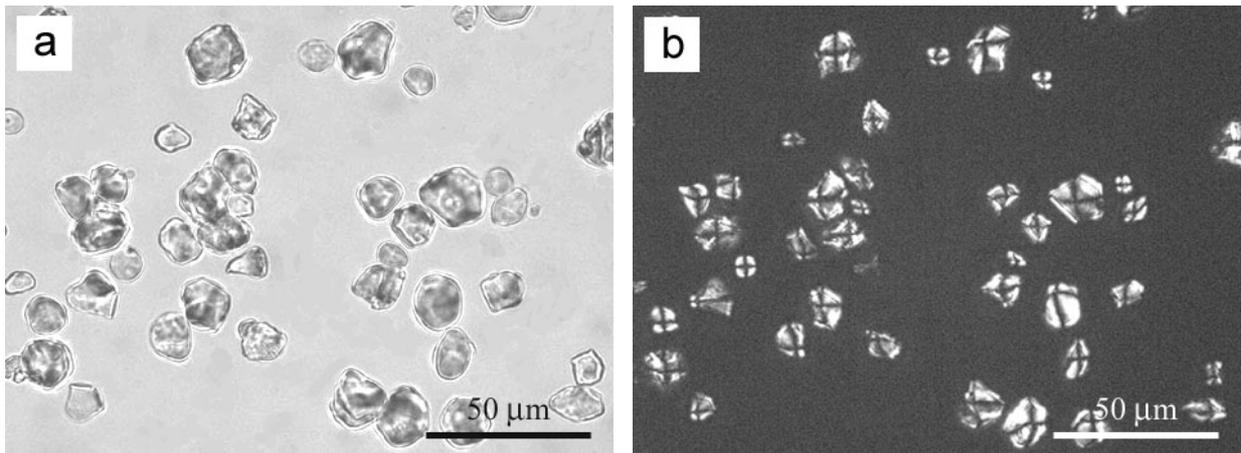


Figure III - 2 : Observation en microscopie optique de grains natifs d'amidon de maïs cireux (a) en fond clair et (b) en lumière polarisée.

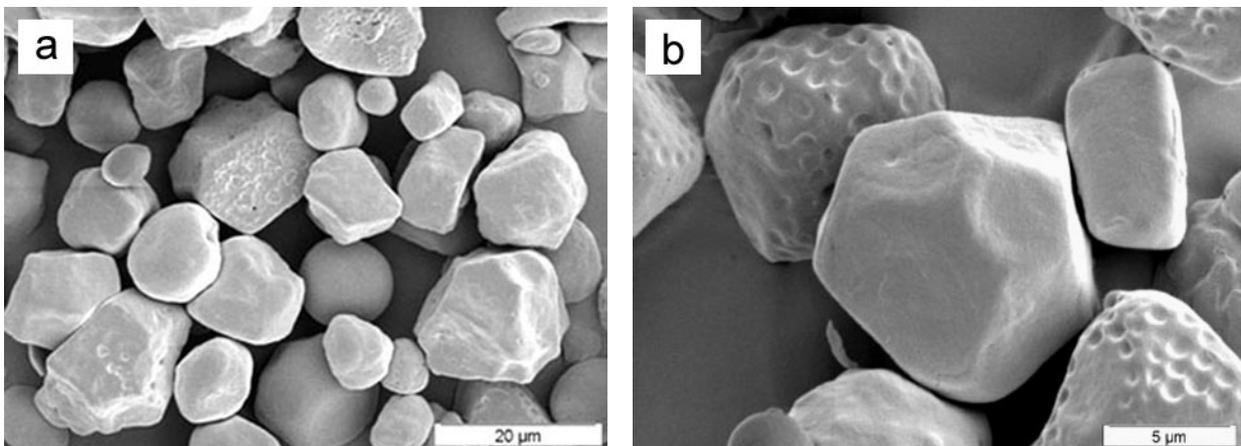


Figure III - 3 : Observation par MEB de grains natifs d'amidon de maïs cireux.

Les grains natifs ont été cisailés manuellement à l'aide d'une tige conique dans un tube Eppendorf. Certains grains présentent une cavité centrale (Figure III-4). On observe très bien l'organisation radiale du grain natif par la présence de lignes de fracture. Cette observation confirme l'orientation radiale des chaînes d'amylopectine. Ce type de structure a déjà été observé pour des grains d'amidon d'autres origines botaniques [Sterling, 1974 ; Kassenbeck, 1978 ; Ooestergetel et Van Brugen, 1989 ; Buléon *et al.*, 1997].

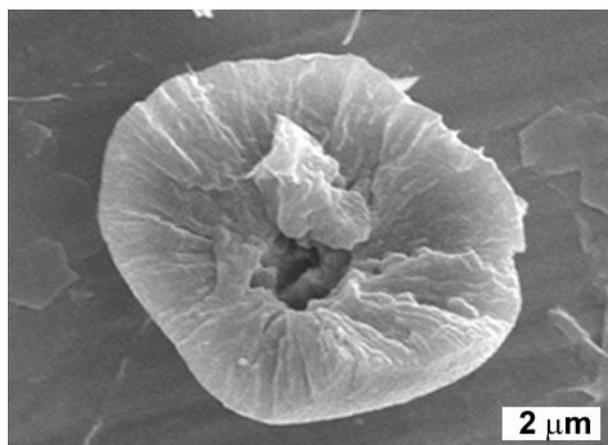


Figure III - 4 : Observation par MEB de grains natifs ayant subi un cisaillement manuel.

L'analyse par granulométrie laser montre une distribution bimodale, confirmant la présence de deux populations centrées respectivement sur 1,2  $\mu\text{m}$  et 16,6  $\mu\text{m}$  (Figure III-5). Le diamètre médian  $d_{50}$  de la poudre native est de 16,4  $\mu\text{m}$ .

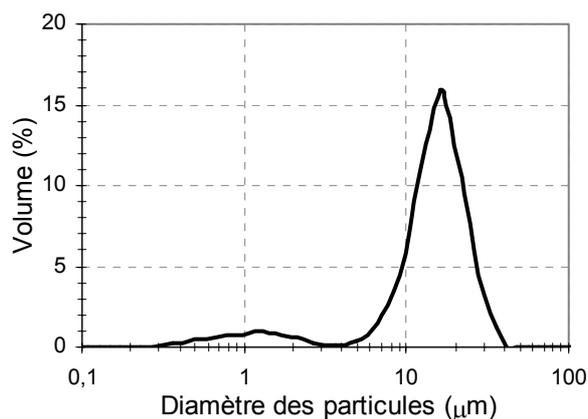


Figure III - 5 : Distribution granulométrique de l'amidon de maïs cireux.

## A.2. INFLUENCE DE LA DUREE D'HYDROLYSE

Pour étudier l'influence de la durée d'hydrolyse sur la morphologie des résidus et le rendement massique, nous nous sommes placés dans les conditions définies par Lintner [1886] : acide chlorhydrique 2,2N à 35°C. Nous avons choisi de travailler avec une concentration massique initiale en amidon de 5 % [Battista, 1975] et une agitation constante de 100  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les observations par microscopie optique, MEB et MET, les mesures de rendement massique, ainsi que les analyses granulométriques ont été effectuées pour les durées d'hydrolyse suivantes : 2, 4, 7, 10, 14, 20, 30 et 40 jours.

### A.2.1. Morphologie des résidus insolubles de l'hydrolyse

#### A.2.1.1. Observations par microscopie optique et MEB

Les images de microscopie optique en lumière polarisée des grains natifs d'amidon de maïs cireux montrent des croix de Malte (Figure III-6a). L'hydrolyse acide ménagée rend le grain fragile et "poreux", ce qui provoque sa fragmentation (Figure III-6b). Après 14 jours d'hydrolyse, nous observons deux types d'objets (Figure III-6c) : des grains entiers encore biréfringents présentant une croix de Malte sous lumière polarisée et des objets plus petits non réfringents formant des agrégats. Cela montre qu'au bout de 14 jours d'hydrolyse, l'organisation radiale est conservée dans les grains non fragmentés. Au bout de 40 jours d'hydrolyse, on n'observe plus de grains entiers biréfringents, mais des agrégats de plusieurs dizaines de micromètres sont encore visibles (Figure III-6d).

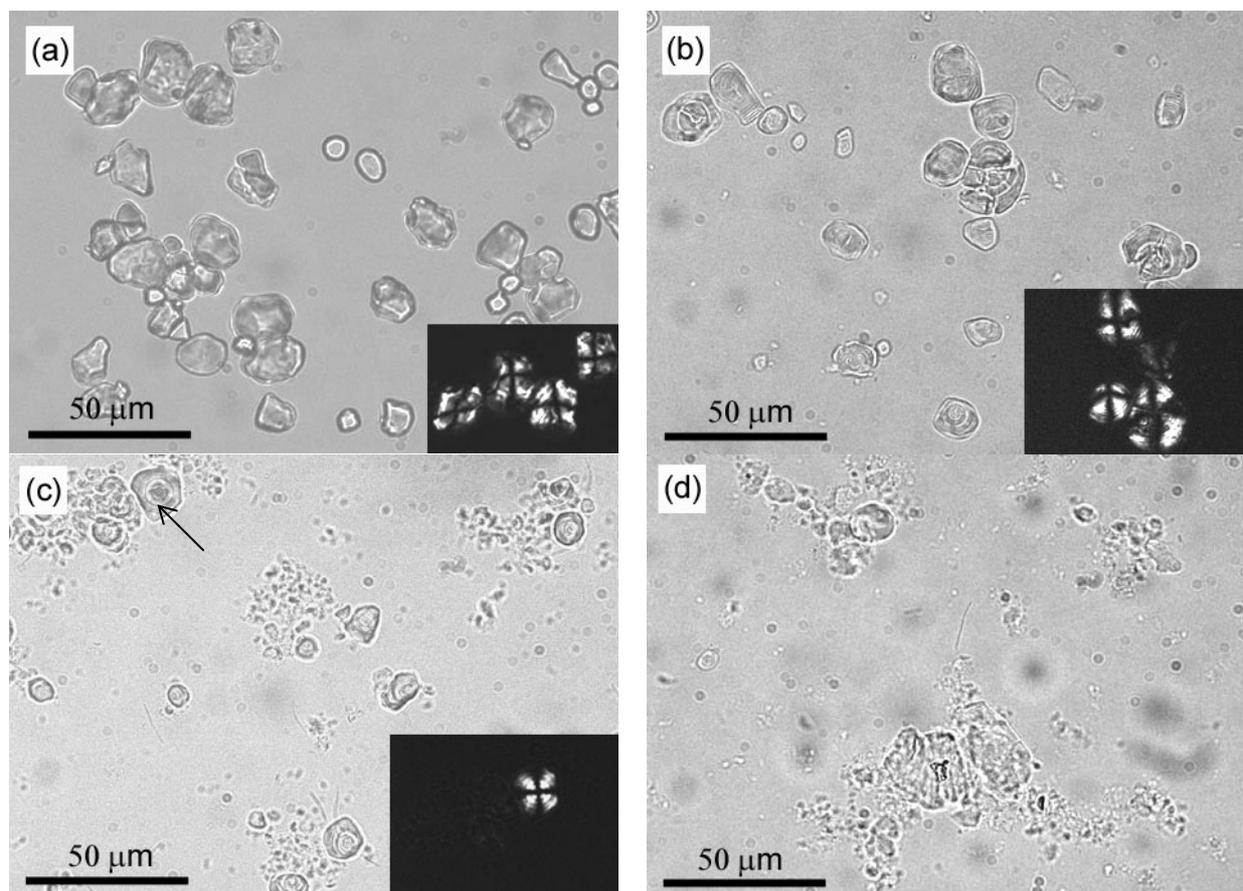


Figure III - 6: Observation en microscopie optique de l'évolution de la morphologie du grain d'amidon de maïs cireux au cours de l'hydrolyse HCl 2,2N à 35°C ; (a) grains natifs, grains hydrolysés pendant (b) 7 jours, (c) 14 jours (la flèche indique un grain entier encore biréfringent) et (d) 40 jours.

L'observation par MEB montre que dès les premiers jours, l'hydrolyse acide provoque une érosion de surface des grains (Figures III-7a à c). On observe également un affaissement des grains polyédriques qui se produit au niveau de leurs faces. Cet affaissement est probablement accentué lors du séchage de structures devenant de plus en plus fragiles au cours de l'hydrolyse. Après 7 jours d'hydrolyse, on observe des "coques" (Figure III-7d) qui révèlent que le grain est creux. Les couches externes, et notamment les arêtes du grain, semblent donc plus acido-résistantes que l'intérieur du grain. Au bout de 10 jours, on ne distingue quasiment plus la forme du grain : on observe des fragments de grains constitués "d'écailles" très fines de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure III-7e). Ces écailles sont vraisemblablement des fragments d'anneaux de croissance acido-résistants. Au bout de 14 jours, on n'observe plus de fragments de grains (Figure III-7f). Il n'y a plus rien qu'on puisse observer au MEB.

Pour essayer de visualiser ce qui se passe à l'intérieur du grain lors de l'hydrolyse, les grains d'amidon partiellement hydrolysés ont été cisailés à l'aide d'une tige conique dans un tube Eppendorf de 1,5 mL et observés par MEB (Figure III-8). Après deux jours d'hydrolyse (Figure III-8a), on discerne toujours les stries radiales et on commence à deviner des anneaux concentriques de 300 à 500 nm d'épaisseur qui correspondraient aux anneaux de croissance du grain, déjà observés par Yamagushi *et al.* [1979]. La Figure III-8b confirme que l'hydrolyse acide provoque un affaissement des grains polyédriques au niveau de leurs faces. Au bout de 4 jours d'hydrolyse, il ne reste que des fragments des anneaux de croissance externes (Figure III-8c et d). Ces résultats sont en accord avec une diffusion radiale de l'acide vers les zones les moins résistantes du grain. La diffusion de l'acide serait favorisée par l'existence de pores allant de la surface du grain jusqu'au hile. Au fur et à mesure de l'hydrolyse, les grains deviennent de plus en plus creux, confirmant l'hypothèse d'un grain plus tendre ou plus amorphe en son centre [French, 1984] et d'une dégradation par l'acide qui commence au niveau du hile du grain.

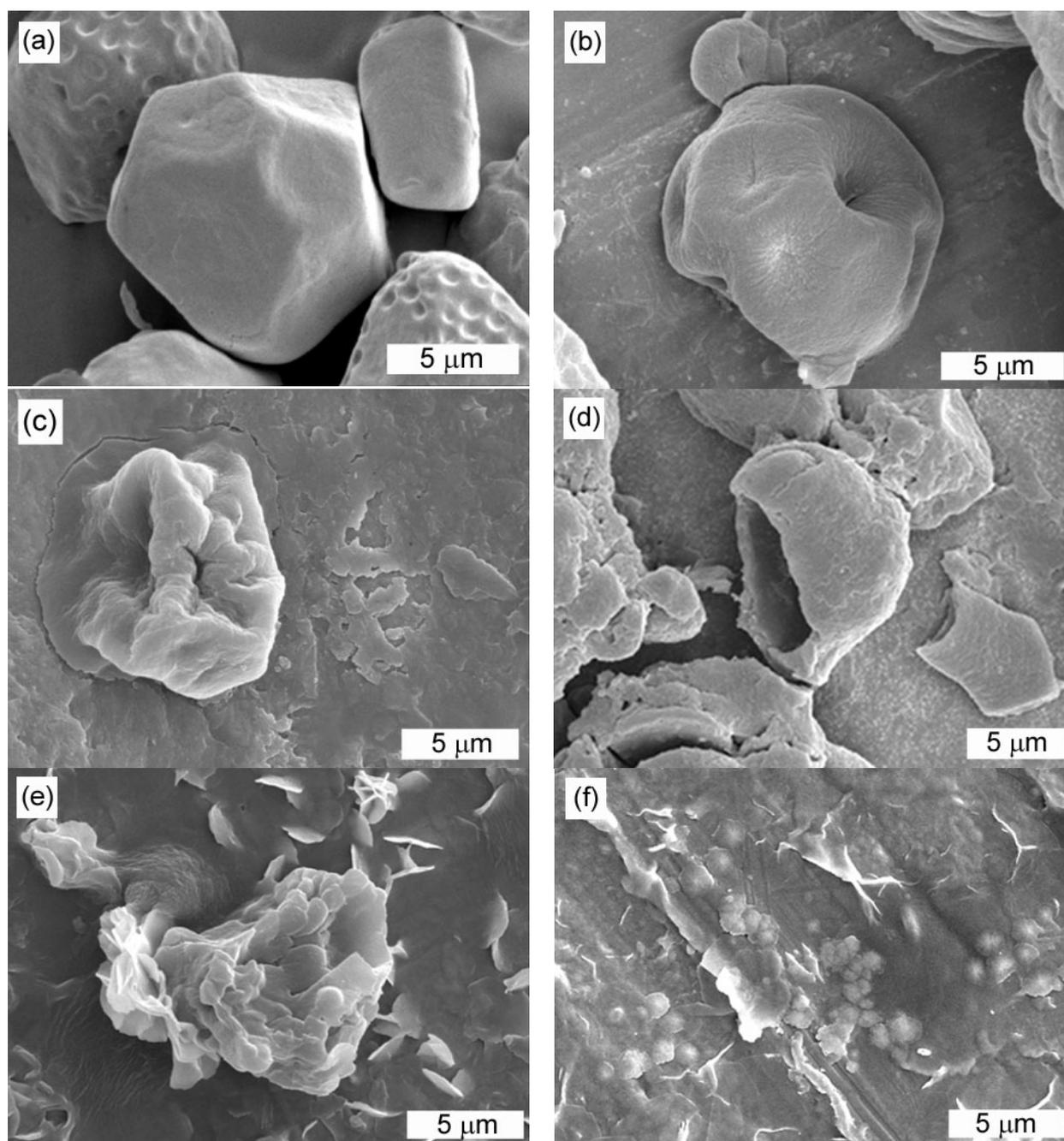


Figure III - 7 : Observation en MEB de l'évolution de la morphologie du grain d'amidon de maïs cireux au cours de l'hydrolyse HCl 2,2N à 35°C ; (a) grains natifs, grains hydrolysés pendant (b) 4 jours, (c, d) 7 jours, (e) 10 jours et (f) 14 jours.

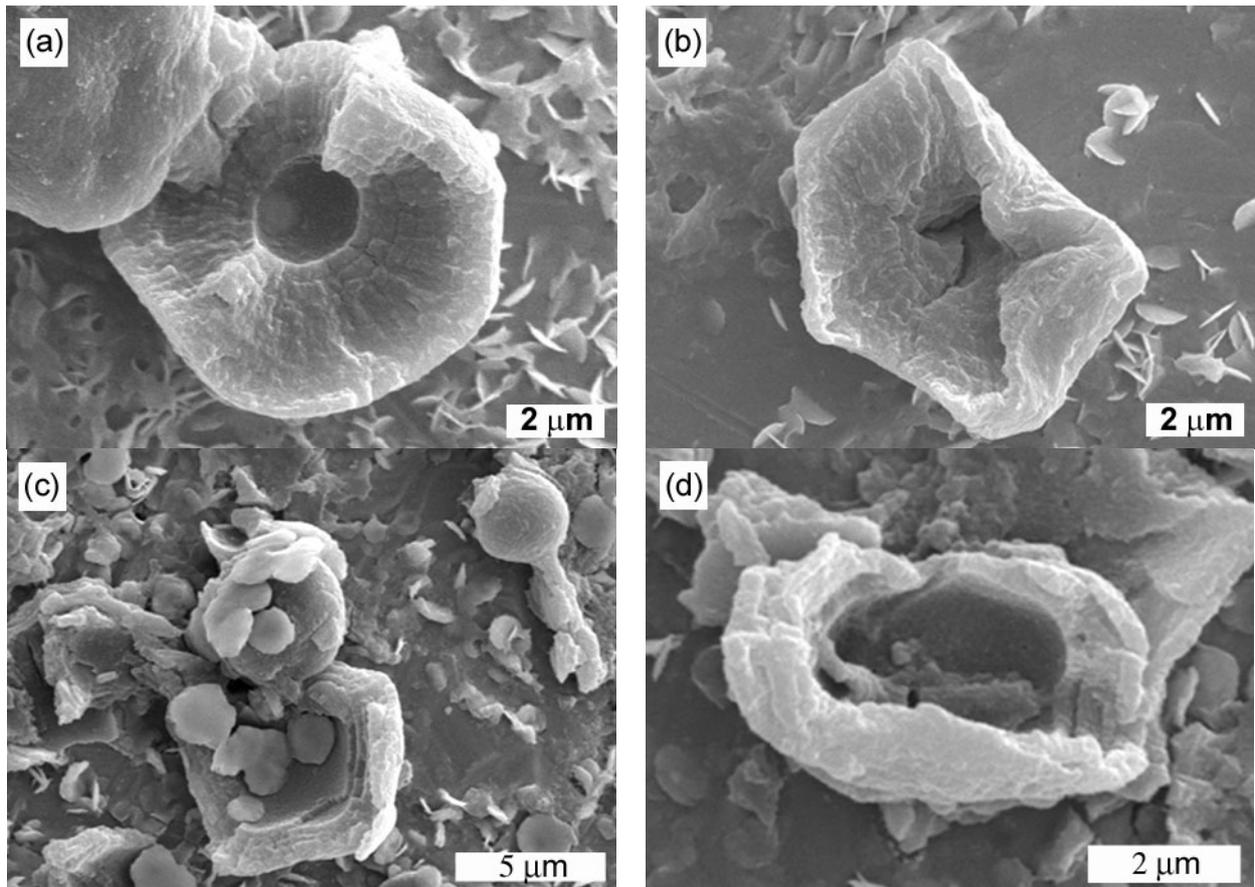
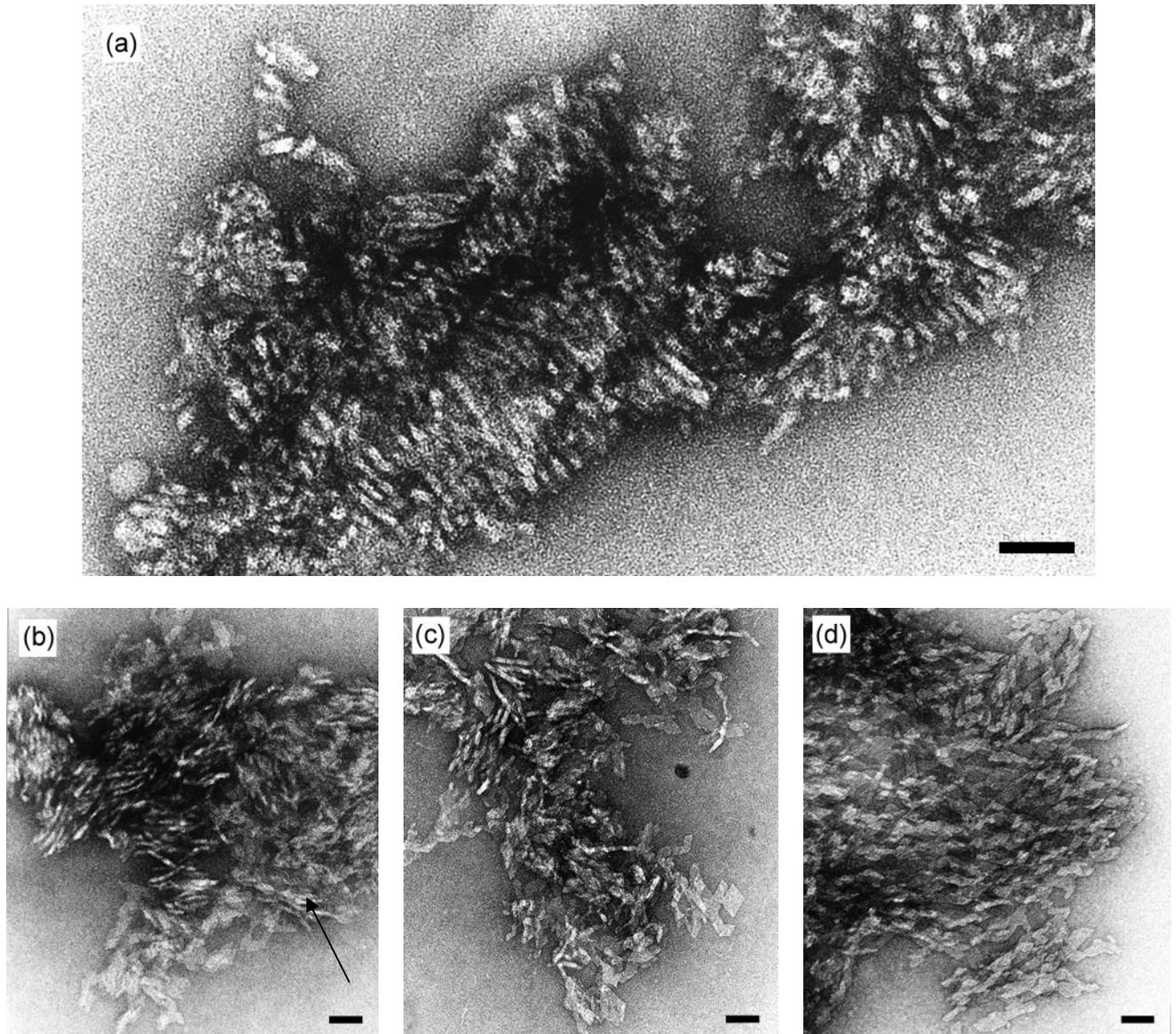


Figure III - 8 : Images MEB de grains ayant subi un cisaillement manuel après hydrolyse pendant (a,b) 2 jours et (c,d) 4 jours.

#### A.2.1.2. Observations par MET de la séparation des nanoplaquettes cristallines

Dès les premiers jours d'hydrolyse, les images MET montrent des fragments compacts de plusieurs micromètres de long composés d'une alternance de lamelles claires et foncées (Figure III-9a). On désignera ces objets par le terme "piles d'assiettes". Etant donné que nous travaillons en coloration négative, les lamelles claires correspondent aux lamelles cristallines et les foncées aux zones amorphes hydrolysées ou partiellement hydrolysées, le plan des lamelles étant parallèle au faisceau d'électrons. Les lamelles cristallines consisteraient en un arrangement en doubles hélices des chaînes latérales de l'amylopectine au niveau des anneaux de croissance semi-cristallins [Kassenbeck, 1978 ; Ooestergetel et Van Brugen, 1989 ; Putaux *et al.*, 2003]. L'épaisseur des lamelles cristallines, mesurée d'après les images MET, est d'environ 6-7 nm et l'épaisseur cumulée d'une lamelle cristalline et d'une lamelle amorphe est d'environ 9-10 nm. Ces valeurs sont en concordance avec celles rapportées dans la littérature [Kassenbeck, 1978 ; Yamagushi *et al.*, 1979 ; Ooestergetel et Van Brugen, 1989 ; Jenkins *et al.*, 1993 ; Jenkins et Donald, 1995]. Les piles d'assiettes sont observées

majoritairement pendant les 10 premiers jours d'hydrolyse. On en observe en proportion plus faible au bout de 40 jours d'hydrolyse. Ces observations montrent que dès les premiers stades de l'hydrolyse acide, les anneaux de croissance semi-cristallins sont sensibles à l'hydrolyse (déstructuration de l'édifice cristallin).

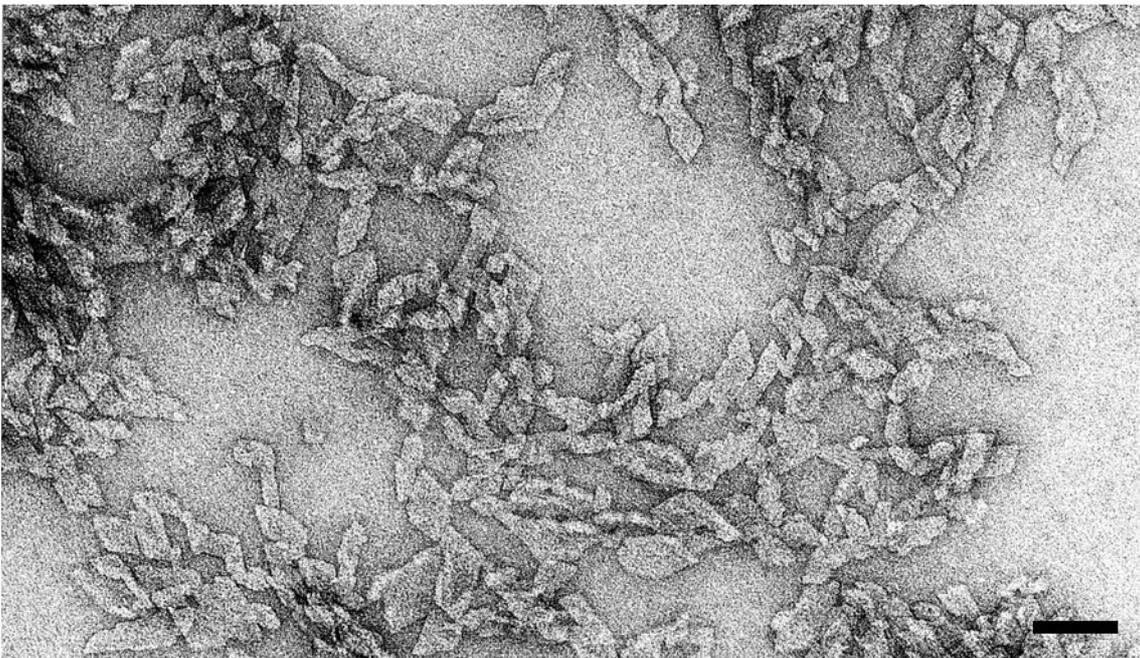


**Figure III - 9 :** Images MET de résidus insolubles de grains d'amidon de maïs cireux obtenus après hydrolyse acide HCl 2,2N à 35°C : (a) piles de plaquettes parallèles au faisceau d'électrons (4 jours), (b) des plaquettes commencent à se détacher à la périphérie des piles, la flèche indiquant des lamelles inclinées (4 jours), (c) désorganisation des piles et observation de plaquettes à plat (14 jours) et (d) barrettes de plaquettes (30 jours). Coloration négative. Barres d'échelle : 50 nm.

A partir de 4 jours d'hydrolyse, les piles se désorganisent : l'orientation des lamelles devient irrégulière (Figure III-9b et c). On observe des plaquettes parallépipédiques de 15 à 30 nm de large et de 40 à 50 nm de long, vues à plat, à la périphérie des piles d'assiettes. Ces

plaquettes se caractérisent par des angles d'environ  $60^\circ$  très marqués (Figure III-9c). On observe également des lamelles inclinées (formant un angle avec le faisceau d'électrons), comme si les piles commençaient à s'effondrer. Les plaquettes correspondraient donc aux lamelles cristallines, non plus sur la tranche, mais à plat [Putaux *et al.*, 2003]. Celles-ci seraient "libérées" lorsque les lamelles amorphes sont complètement hydrolysées et qu'il n'y a plus de liaisons covalentes entre les lamelles cristallines constituant les piles.

Au fur et à mesure de l'hydrolyse, la proportion de plaquettes "libérées" augmente (Figure III-9c et d). On observe très peu de plaquettes individuelles, mais plutôt des barrettes (Figure III-9d) qui sont empilées les unes sur les autres, formant des agrégats de l'ordre du micromètre. Dès 10-14 jours d'hydrolyse, on observe un réseau de plaquettes qu'on désignera par le terme "dentelle de plaquettes" (Figure III-10). Ces plaquettes ont la même morphologie que celles observées dès les premiers stades de l'hydrolyse sur la Figure III-9b.



**Figure III - 10 : Image MET de nanocristaux d'amidon obtenus après 14 jours d'hydrolyse HCl 2,2N à 35°C. Les plaquettes sont vues à plat. Coloration négative. Barre d'échelle : 50 nm.**

Il est important de garder à l'esprit que seuls les objets minces transparents aux électrons peuvent être observés en microscopie électronique en transmission. Les observations que nous avons faites ne sont donc pas forcément représentatives de l'échantillon dans sa globalité. Les observations en MET seront donc toujours reliées aux résultats de granulométrie laser présentés dans le paragraphe suivant.

### A.2.2. Analyse granulométrique

L'évolution de la taille médiane des particules,  $d_{50}$ , en fonction de la durée d'hydrolyse avant et après traitement à l'Ultra-Turrax est présentée dans le Tableau III - 1. Le  $d_{50}$  des résidus solides de l'hydrolyse acide n'ayant pas subi de traitement à l'Ultra-Turrax diminue jusqu'à une taille minimale d'environ 9  $\mu\text{m}$  après 10 jours d'hydrolyse puis augmente jusqu'à atteindre 18,5  $\mu\text{m}$  au bout de 40 jours. Cette augmentation du  $d_{50}$  est certainement due à l'agrégation des résidus de l'hydrolyse lors des lavages par centrifugation. Nous montrons en effet qu'après traitement à l'Ultra-Turrax, le  $d_{50}$  diminue au fur et à mesure de l'hydrolyse, confirmant la fragmentation du grain. Le traitement à l'Ultra-Turrax permet de défloculer la suspension.

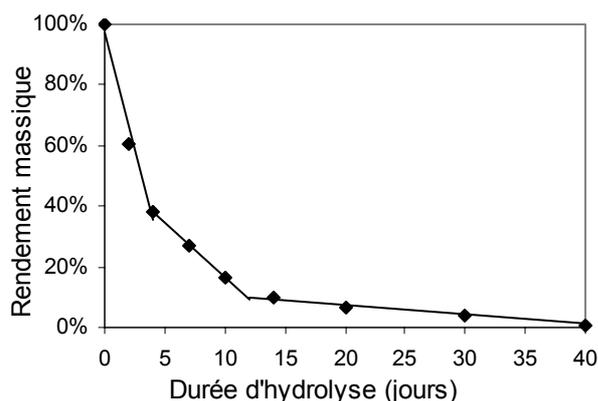
Cependant, les tailles mesurées en granulométrie laser semblent en contradiction avec les dimensions des plaquettes nanométriques observées par MET (Figure III-10). En fait, les deux techniques apportent des informations complémentaires sur le même échantillon, mais à différentes échelles. La granulométrie laser détecte des objets micrométriques constitués d'unités nanométriques observées en MET. Le fait que le  $d_{50}$  n'évolue plus beaucoup après 14 jours d'hydrolyse suggère que les plaquettes ont tendance à floculer en milieu aqueux.

**Tableau III - 1 : Evolution du diamètre médian des particules après hydrolyse HCl 2,2N à 35°C, avant et après 5 min de traitement à l'Ultra-Turrax (UT).**

Durée d'hydrolyse (jours)	2	7	10	14	20	40
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ), sans UT	14,8	12,9	9,3	9,9	10,6	18,5
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ), après UT	14,4	11,4	8,3	8,0	7,2	6,3

### A.2.3. Evolution du rendement en fonction de la durée d'hydrolyse

La Figure III-11 présente l'évolution du rendement massique en fonction de la durée d'hydrolyse. Nous avons choisi de distinguer trois phases correspondant à différentes étapes de la dégradation des grains d'amidon par l'acide.



**Figure III - 11 : Influence de la durée d'hydrolyse sur le rendement massique de la réaction.**

Pendant les 4 premiers jours d'hydrolyse, le rendement massique chute rapidement jusqu'à 38 %, ce qui correspond à peu près à la cristallinité relative de l'amidon de maïs cireux [Cooke et Gidley, 1992 ; Zobel, 1988b]. Cette première phase correspondrait à l'hydrolyse des liaisons glycosidiques les plus accessibles et réactives du grain, c'est-à-dire les zones les plus désorganisées. Ces zones se situent au niveau des anneaux de croissance amorphes et des lamelles amorphes des anneaux de croissance semi-cristallins. D'après la littérature [Jenkins et Donald, 1995 ; Jane *et al.*, 1997], les lamelles amorphes correspondent majoritairement aux points de branchement de l'amylopectine (liaisons  $\alpha(1-6)$ ).

Cela signifierait que globalement, les liaisons  $\alpha(1-6)$  sont hydrolysées avant les liaisons  $\alpha(1-4)$ . Ce constat est en contradiction avec les valeurs d'énergies d'activation des hydrolyses du maltose et de l'isomaltose [Bemiller, 1967]. Il paraît donc important de noter que le comportement de l'acide n'est pas le même sur des oligomères (phase homogène) que sur un substrat solide constitué d'amylopectine (phase hétérogène).

La deuxième phase se caractérise par une diminution plus lente du rendement massique, atteignant 10% au bout de 14 jours. Après 4-5 jours d'hydrolyse, c'est-à-dire au début de la deuxième phase, nous commençons à observer par MET des plaquettes cristallines. Cette phase correspondrait donc à l'hydrolyse des lamelles amorphes des piles d'assiettes constituées principalement de liaisons  $\alpha(1-6)$ , révélant ainsi les plaquettes cristallines. Etant donné le faible rendement massique (inférieur à la cristallinité relative de l'amidon de maïs cireux), nous supposons que les liaisons  $\alpha(1-4)$  les plus accessibles des plaquettes (formées suite à l'hydrolyse des lamelles amorphes des piles d'assiettes) peuvent être hydrolysées.

La troisième phase se caractérise par une diminution encore plus lente du rendement massique, atteignant 0,5 % après 40 jours d'hydrolyse. Nous avons vu par MET que la proportion de plaquettes "libérées" devenait plus élevée que celle des piles d'assiettes au fur et à mesure de l'hydrolyse. Cette dernière phase correspondrait donc à l'hydrolyse des liaisons  $\alpha(1-6)$  résiduelles et à celle des liaisons  $\alpha(1-4)$  contenues dans les plaquettes cristallines. On peut supposer que les plaquettes contenant le plus de défauts (courtes chaînes, liaisons  $\alpha(1-6)$ ) sont hydrolysées en premier.

Les nanocristaux d'amidon seraient libérés au fur et à mesure de l'hydrolyse des lamelles amorphes les plus sensibles à l'hydrolyse (les plus accessibles et réactives). Une première question se pose alors : les zones les plus accessibles sont-elles hydrolysées avant les zones les plus réactives ? Nous pensons que la réponse est oui : les plaquettes cristallines "libérées" seraient elles-mêmes solubilisées au fur et à mesure de l'hydrolyse, avant même certaines lamelles amorphes.

Une deuxième question est de savoir ce qui relie les plaquettes entre elles. La dentelle est-elle un agrégat de plaquettes individuelles qui se formerait lors du séchage de la suspension ? Ou bien est-elle un objet continu hydrolysé partiellement selon des plans de fracture bien définis ? Des expériences de cryomicroscopie seraient nécessaires pour trancher sur la question.

### **A.3. INFLUENCE DES AUTRES PARAMETRES DE L'HYDROLYSE**

#### **A.3.1. Type d'acide**

Des essais ont été réalisés avec l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  3M à 35°C, avec une concentration massique initiale en amidon de 5% et une agitation continue à 100 tr.min<sup>-1</sup>. Le mécanisme de dégradation du grain (Figure III-12) ainsi que l'évolution du rendement massique (Figure III-13) sont similaires à ceux observés avec l'acide chlorhydrique. Cela montre que, dans les conditions testées, une concentration supérieure en acide sulfurique est nécessaire pour obtenir les mêmes effets qu'avec l'acide chlorhydrique [Muhr *et al.*, 1984].

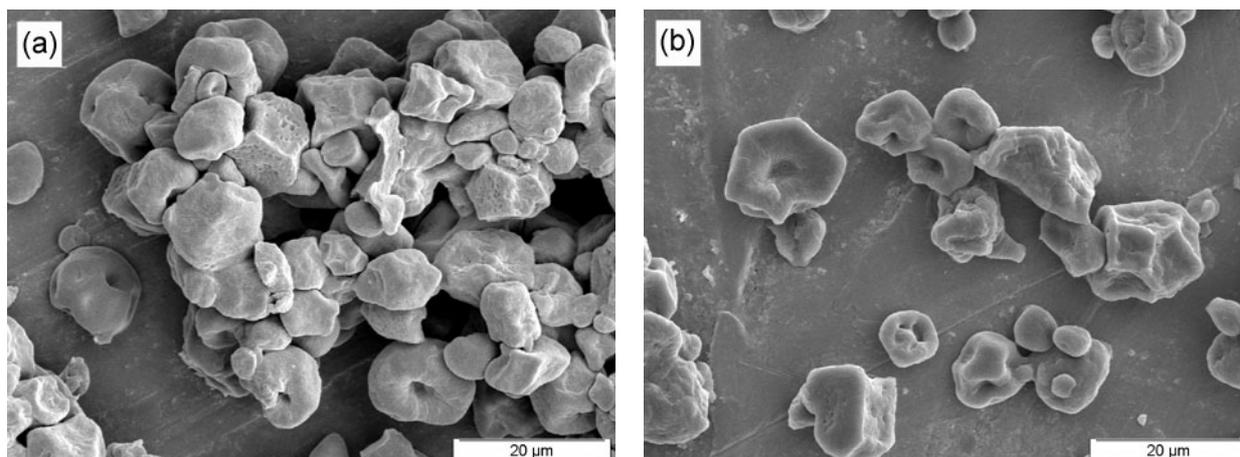


Figure III - 12 : Observation en MEB de la morphologie des grains de maïs cireux ayant subi une hydrolyse acide pendant 4 jours à 35°C (a) HCl 2,2N et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M.

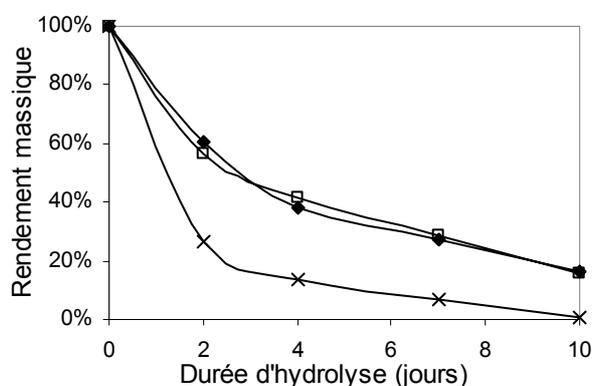


Figure III - 13 : Evolution du rendement massique pour les hydrolyses (◆) HCl 2,2N à 35°C, (◻) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M à 35°C et (×) à 40°C.

L'observation en MET montre que les résidus de l'hydrolyse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont la même morphologie plaquettaire que celle des résidus obtenus par hydrolyse HCl de l'amidon de maïs cireux (Figure III-14). L'évolution granulométrique est également la même pour les deux types d'acide utilisés à 35°C : le diamètre médian des résidus de l'hydrolyse après traitement à l'Ultra-Turrax diminue au fur et à mesure de l'hydrolyse. Par contre, la taille des objets hydrolysés en suspension dans l'eau mesurée par granulométrie laser, est plus petite dans le cas de l'hydrolyse à l'acide sulfurique, quelle que soit la durée d'hydrolyse (Tableau III-2). Cela peut être expliqué par la présence de groupements sulfate chargés (-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) à la surface des nanocristaux qui limiteraient la floculation des nanocristaux par répulsion électrostatique. En effet, la Figure III-15 montre que la vitesse de sédimentation des résidus de l'hydrolyse à l'acide sulfurique en suspension dans l'eau est plus lente que celle des nanocristaux d'amidon obtenus par hydrolyse à l'acide chlorhydrique, confirmant la stabilisation de la suspension par les groupements sulfate. Nous mesurons cependant par

conductimétrie un taux de soufre de 0,03 % pour le résidu de l'hydrolyse  $H_2SO_4$  3M pendant 4 jours à 35°C. Il semblerait donc qu'un très faible taux de soufre suffise à limiter la sédimentation des suspensions. Par contre, si l'on compare cette valeur à celle du taux de soufre des whiskers de cellulose (de 0,2 à 0,7% selon l'origine botanique et la température d'hydrolyse), on comprend mieux pourquoi on ne parvient pas à limiter la floculation des nanocristaux d'amidon et obtenir une suspension homogène.

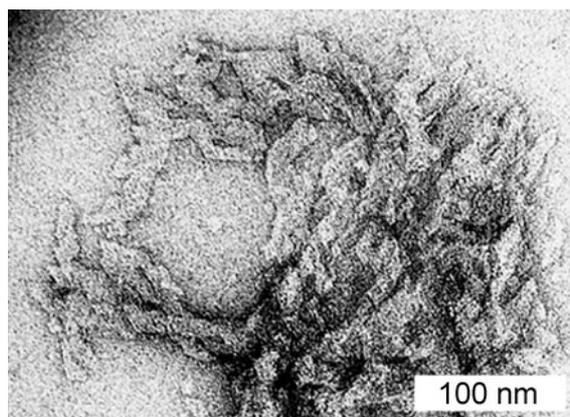


Figure III - 14 : Image MET de nanocristaux d'amidon obtenus par hydrolyse  $H_2SO_4$  3M à 35°C pendant 14 jours.

Tableau III - 2 : Evolution du diamètre médian des particules obtenues après hydrolyse HCl 2,2N et  $H_2SO_4$  3M à 35°C.

Durée d'hydrolyse (jours)	2	7	10	14	20	40
$d_{50}$ ( $\mu m$ ), HCl 2,2N	14,4	11,4	8,3	8,0	7,2	6,3
$d_{50}$ ( $\mu m$ ), $H_2SO_4$ 3M	13,7	8,0	5,6	5,3	5,6	-

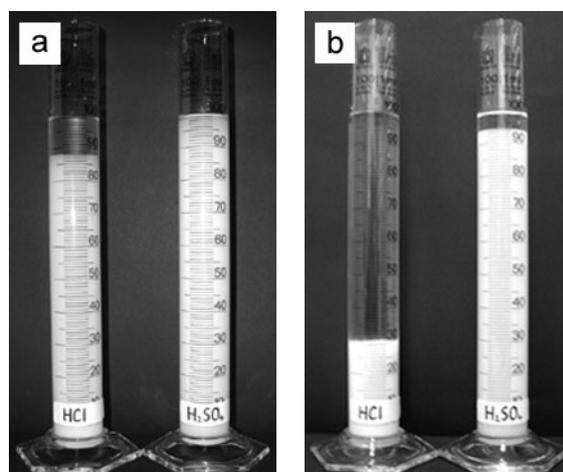


Figure III - 15 : Comparaison des vitesses de sédimentation des résidus de l'hydrolyse acide HCl 2,2N et  $H_2SO_4$  3M pendant 4 jours à 35°C en suspension dans l'eau (a) après 5 min et (b) après 60 min.

### A.3.1. Température, concentrations en acide et en amidon

Comme Robin *et al.* [1975] l'ont déjà montré, l'augmentation de la température ou de la concentration en acide favorise la dégradation de l'amidon, conduisant à des rendements massiques plus faibles (Tableau III-3). Ces résultats sont logiques puisque ces deux paramètres sont des catalyseurs de l'hydrolyse.

Nous montrons également qu'une augmentation de la concentration massique initiale en amidon conduit à une légère augmentation du rendement massique final.

**Tableau III - 3 : Rendements massiques d'hydrolyses H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pendant 7 jours, avec différentes conditions de concentration en acide, de température et de concentration massique initiale en amidon.**

Concentration acide	1,5M	3M	4M	3M	3M
Température	35°C	35°C	35°C	40°C	40°C
Concentration amidon	5%	5%	5%	5%	10%
Rendement massique (%)	43,7	28,6	-	6,8	8,8

### A.4. CONCLUSION

Dans cette étude préliminaire, nous avons montré grâce à des observations par MEB que la dégradation du grain d'amidon de maïs cireux commençait au niveau du hile du grain, confirmant que le centre des grains est plus sensible à l'hydrolyse que les couches externes.

Nous avons vu que l'obtention de nanocristaux d'amidon par hydrolyse acide de grains natifs d'amidon de maïs cireux prenait du temps (plusieurs jours) et que les propriétés hygrothermiques de l'amidon ne permettaient pas de réduire cette durée de traitement à une trentaine de minutes, comme c'est le cas pour l'obtention de whiskers de cellulose (hydrolyse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60 % à 60-70°C [Revol *et al.*, 1992]). En effet, une augmentation de la température et/ou de la concentration en acide trop importante conduirait à une dégradation précoce du substrat.

D'autre part, nous avons vu que les plaquettes cristallines n'étaient observées en MET qu'à partir du moment où toutes les zones les plus amorphes du grain étaient hydrolysées, c'est-à-dire pour un rendement massique proche de la cristallinité relative de l'amidon de maïs cireux qui est d'environ 30-40 %. Idéalement, le rendement massique maximal de la préparation de nanocristaux serait donc de 30-40 %. En outre, on peut noter que le résidu

insoluble contient une majorité de plaquettes au bout de 14 jours d'hydrolyse HCl 2,2N, avec un rendement massique de 10 %.

Nous avons également montré que l'utilisation de l'acide sulfurique comme catalyseur de l'hydrolyse conduisait à des suspensions plus stables grâce à la présence de groupements sulfate chargés à la surface des nanocristaux, tout en conservant la morphologie plaquettaire des nanocristaux.

Globalement, on observe des piles formées d'une alternance de lamelles amorphes et cristallines au début de l'hydrolyse et des plaquettes à un stade avancé de l'hydrolyse. Cependant, on observe très tôt des plaquettes (dès 4 jours d'hydrolyse HCl 2,2N) et de la dentelle de plaquettes (dès 10 jours d'hydrolyse), et on continue à observer des piles même après 40 jours d'hydrolyse. La question est donc de savoir s'il existe une partie acido-résistante ? Si oui, à quelle partie du grain correspond-elle ? Ces résultats laissent plutôt penser qu'à chaque stade de l'hydrolyse, des plaquettes sont libérées et d'autres hydrolysées, et qu'il n'y a donc pas vraiment de partie acido-résistante dans le grain.

Deux problèmes résultent de ces constats :

- On ne peut pas avoir une suspension aqueuse d'objets ayant la même morphologie. Quel que soit le stade de l'hydrolyse, on aura des fragments compacts lamellaires, des agrégats de plaquettes et des plaquettes plus ou moins individualisées.
- Pour notre objectif qui est l'utilisation de nanocristaux d'amidon comme charge de renfort dans une matrice polymère, nous souhaitons obtenir une suspension contenant un maximum de plaquettes, en proportion et en quantité. Or, plus on avance dans l'hydrolyse, plus la proportion de plaquettes est élevée mais plus le rendement massique est faible. Quel compromis choisir ?

Etant donné le grand nombre de paramètres influençant la cinétique d'hydrolyse, la possibilité d'interactions entre ces paramètres et la nécessité de trouver un compromis entre le rendement massique de la préparation et la proportion de plaquettes dans la suspension, nous avons jugé qu'il était nécessaire d'avoir une approche rigoureuse et stratégique pour optimiser la préparation de nanocristaux d'amidon. Nous avons donc décidé de mettre en place un plan d'expériences dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

## B. OPTIMISATION DE LA PREPARATION D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX

---

Dans ce paragraphe seront présentés le plan d'expériences, la modélisation des réponses étudiées et l'optimisation de ces réponses.

### B.1. PLAN D'EXPERIENCES

#### B.1.1. Variables

##### *B.1.1.1. Choix des facteurs*

Les suspensions de nanocristaux étant plus stables après hydrolyse à l'acide sulfurique qu'après hydrolyse à l'acide chlorhydrique, nous avons choisi d'optimiser la préparation de nanocristaux d'amidon par hydrolyse à l'acide sulfurique de grains d'amidon de maïs cireux. Nous avons retenu cinq facteurs continus pour notre étude. Nous avons considéré la durée d'hydrolyse, la température et la concentration en acide car nous avons vu que ces paramètres influençaient de manière significative la cinétique d'hydrolyse. Nous avons également choisi de considérer comme facteurs de l'étude la concentration initiale en amidon et l'agitation car ces paramètres varient de façon aléatoire dans la littérature.

##### *B.1.1.2. Domaine d'étude*

Le choix du domaine d'étude s'appuie à la fois sur l'étude préliminaire et sur les deux règles intuitives suivantes. Si nous choisissons un domaine d'étude trop restreint, il y a de fortes probabilités pour que les conditions optimales soient en dehors du domaine d'étude où les modèles ne sont plus prédictifs. Si nous choisissons un domaine d'étude trop large, il y a de fortes probabilités également pour que les modèles ne soient pas prédictifs sur l'ensemble du domaine d'étude. Il sera alors difficile de prédire des conditions optimales.

Le Tableau III-4 présente les niveaux hauts, milieux et bas pour chaque facteur correspondant aux niveaux +1, 0 et -1 des variables codées. Le choix des bornes hautes et basses de la température, la concentration en acide et la concentration en amidon a été effectué suite aux résultats de l'étude préliminaire. En ce qui concerne la durée, nous avons fait un compromis raisonnable entre (i) la durée nécessaire et incompressible pour l'obtention de nanocristaux par hydrolyse acide de l'amidon, dans les gammes de température et de concentration en acide imposées, et (ii) la durée de traitement maximale souhaitée. Enfin, le

niveau bas de l'agitation (0 tr.min<sup>-1</sup>) correspond à l'agitation manuelle journalière décrite dans la littérature, et le niveau haut (100 tr.min<sup>-1</sup>) a été imposé par le dispositif d'agitation.

**Tableau III - 4 : Domaine d'étude.**

Facteur	Unité	Niveau bas	Niveau moyen	Niveau haut
		$x_i = -1$	$x_i = 0$	$x_i = +1$
$P_1$ , température	°C	35	37,5	40
$P_2$ , concentration en acide	mol.L <sup>-1</sup>	2,2	2,8	3,4
$P_3$ , concentration en amidon	g.100mL <sup>-1</sup>	5	10	15
$P_4$ , durée	jour	1	5	9
$P_5$ , agitation	tr.min <sup>-1</sup>	0	50	100

### B.1.1.3. Choix des réponses

Il est nécessaire de choisir des réponses continues, c'est-à-dire quantitatives. Les deux réponses étudiées pour rendre compte de la dégradation des grains d'amidon par l'acide ont été (1) le rendement massique (%) de l'hydrolyse acide,  $y_{rdt}$ , et (2) la taille des résidus de l'hydrolyse ( $\mu\text{m}$ ) mesurée par granulométrie laser après 5 min de traitement à l'Ultra-Turrax,  $y_{taille}$ .

Des observations en MET ont été faites pour chaque expérience pour vérifier la morphologie du résidu de l'hydrolyse.

### B.1.2. Modèle mathématique, matrice d'expériences et expérimentation

Etant donné que des réponses non linéaires et des interactions entre facteurs étaient attendues, nous avons choisi de postuler un modèle quadratique pour chaque réponse,  $\eta_k$ . Ce modèle peut être exprimé à l'aide de variables codées par la relation suivante :

$$\eta_k = b_0 + \sum_{i=1}^5 b_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^5 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^5 b_{ii} x_i^2 \quad \text{Eq. III - 1}$$

Ce modèle tient compte des effets linéaires ( $b_i$ ), des effets quadratiques ( $b_{ii}$ ) et des interactions du premier ordre ( $b_{ij}$ ). La résolution de l'équation nécessite le calcul des coefficients  $b_i$ ,  $b_{ii}$  et  $b_{ij}$  par régression linéaire multiple.

Les expériences ont été réalisées selon un plan composite à faces centrées. Ce type de plan d'expériences convient parfaitement à notre objectif qui est l'optimisation d'un procédé

complexe. Le plan composite à faces centrées (Tableau III-5) comprend un plan factoriel fractionnel  $2^{5-1}$  (essais 1-16), un plan en étoiles (essais 17-26) où toutes les variables codées sont égales à 0 sauf une qui est égale à -1 ou +1 et cinq essais dupliqués au centre du domaine d'étude (essais 27-31) pour déterminer l'erreur expérimentale. L'ordre de réalisation des essais a été effectué au hasard pour minimiser l'effet d'une erreur systématique. Le Tableau III-5 présente les résultats obtenus pour les 31 expériences.

**Tableau III - 5 : Résultats obtenus pour les 31 expériences.**

Plan	Essai	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y <sub>rdt</sub> (%)	Y <sub>taille</sub> (µm)
Plan factoriel fractionnel $2^{5-1}$	1	-1	-1	-1	-1	+1	76,3	13,40
	2	+1	-1	-1	-1	-1	68,1	13,00
	3	-1	+1	-1	-1	-1	47,6	12,44
	4	+1	+1	-1	-1	+1	26,3	9,23
	5	-1	-1	+1	-1	-1	70,7	13,18
	6	+1	-1	+1	-1	+1	54,8	13,22
	7	-1	+1	+1	-1	+1	57,8	12,66
	8	+1	+1	+1	-1	-1	35,9	10,93
	9	-1	-1	-1	+1	-1	43,9	11,91
	10	+1	-1	-1	+1	+1	20,3	6,29
	11	-1	+1	-1	+1	+1	5,4	5,84
	12	+1	+1	-1	+1	-1	2,8	5,21
	13	-1	-1	+1	+1	+1	44,8	8,00
	14	+1	-1	+1	+1	-1	29,3	7,61
	15	-1	+1	+1	+1	-1	16,7	5,90
	16	+1	+1	+1	+1	+1	2,1	5,08
Plan en étoiles	17	-1	0	0	0	0	42,3	11,81
	18	+1	0	0	0	0	26,5	6,74
	19	0	-1	0	0	0	30,4	11,56
	20	0	+1	0	0	0	21,3	6,45
	21	0	0	-1	0	0	24,1	9,43
	22	0	0	+1	0	0	34,9	8,33
	23	0	0	0	-1	0	56,4	12,85
	24	0	0	0	+1	0	20,6	6,75
	25	0	0	0	0	-1	36,0	9,65
	26	0	0	0	0	+1	20,3	4,64
Essais dupliqués	27	0	0	0	0	0	37,6	7,56
	28	0	0	0	0	0	31,8	8,28
	29	0	0	0	0	0	28,3	8,43
	30	0	0	0	0	0	29,7	7,52
	31	0	0	0	0	0	28,9	7,79

## B.2. MODELISATION DES REPONSES

### B.2.1. Calcul des coefficients des modèles

Nous avons vérifié que tous les résidus suivaient une même loi normale, révélant qu'il n'y avait pas d'expériences aberrantes. De ce fait, aucune expérience n'a été dupliquée et toutes les expériences ont été prises en compte pour le calcul des coefficients du modèle.

Les réponses ont été ajustées selon un mode de régression linéaire multiple. Les modèles complets initiaux ont été raffinés en utilisant la méthode "pas à pas" décrite dans le chapitre II. Les valeurs des coefficients des modèles raffinés pour le rendement et la taille sont données dans le Tableau III-6 avec leur probabilité  $p$  et leur intervalle de confiance,  $I_C$ .

**Tableau III - 6 : Valeurs des coefficients des modèles pour le rendement et la taille, avec la probabilité  $p$  et l'intervalle de confiance  $I_C$  associés.**

	Rendement			Taille		
	Coefficient	p	$I_C (\pm)$	Coefficient	p	$I_C (\pm)$
$b_0$	30,1615	$2.10^{-16}$	2,9974	8,3223	$4.10^{-18}$	0,6948
$b_1$ (Température)	-7,7444	$2.10^{-6}$	2,5573	-0,9905	0,0021	0,5905
$b_2$ ( $C_{acide}$ )	-12,3722	$7.10^{-10}$	2,5573	-1,3572	$8.10^{-5}$	0,5905
$b_3$ ( $C_{amidon}$ )	1,7889	0,1598	2,5573	-0,1022	0,7235	0,5905
$b_4$ (Durée)	-17,1111	$1.10^{-12}$	2,5573	-2,6844	$2.10^{-19}$	0,5905
$b_5$ (Agitation)	-2,3833	0,0653	2,5573	-0,6372	0,0356	0,5905
$b_{44}$ (Durée×Durée)	7,6051	$5.10^{-4}$	3,9335	1,3166	0,0066	0,9118
$b_{35}$ ( $C_{amidon}$ ×Agitation)	2,5625	0,0619	2,7018	0,5712	0,0718	0,6263

Les modèles raffinés pour les deux réponses ( $\eta_{rdt}$ ,  $\eta_{taille}$ ) sont donnés par les équations suivantes :

$$\eta_{rdt} = 30,1615 - 7,7444x_1 - 12,3722x_2 + 1,7889x_3 - 17,1111x_4 - 2,3833x_5 + 2,5625x_3x_5 + 7,6051x_4^2 \quad \text{Eq. III - 2}$$

$$\eta_{taille} = 8,3223 - 0,9905x_1 - 1,3572x_2 - 0,1022x_3 - 2,6844x_4 - 0,6372x_5 + 0,5712x_3x_5 + 1,3166x_4^2 \quad \text{Eq. III - 3}$$

### B.2.2. Evaluation des modèles

Pour les deux modèles, les valeurs de  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  et  $Q^2$  sont proches de 1 et la différence entre  $R^2$  et  $Q^2$  est inférieure à 0,2, ce qui indique que les modèles raffinés sont convenables (Tableau III-7). Les valeurs de  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  sont respectivement supérieures à 0,85 et proches de 0,85 pour  $\eta_{rdt}$  et  $\eta_{taille}$ , ce qui montre que le pouvoir global d'ajustement est très bon pour le modèle du rendement et convenable pour le modèle de la taille. Ce pouvoir peut être illustré en traçant les réponses expérimentales en fonction des réponses prédites (Figure III-16). Si l'ajustement était parfait, les points devraient se situer sur une droite diagonale. Dans notre cas, nous observons que la dispersion des points autour de la diagonale est correcte pour les deux réponses. De plus, nous montrons que le pouvoir global de prédiction mis en évidence par les valeurs de  $Q^2$  est excellent pour  $\eta_{rdt}$  et moyen pour  $\eta_{taille}$  mais cependant acceptable.

Tableau III - 7 :  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  et  $Q^2$  des modèles raffinés pour le rendement et la taille.

réponse	$R^2$	$R^2_{adj}$	$Q^2$
$\eta_{rdt}$	0,940	0,922	0,884
$\eta_{taille}$	0,859	0,817	0,751

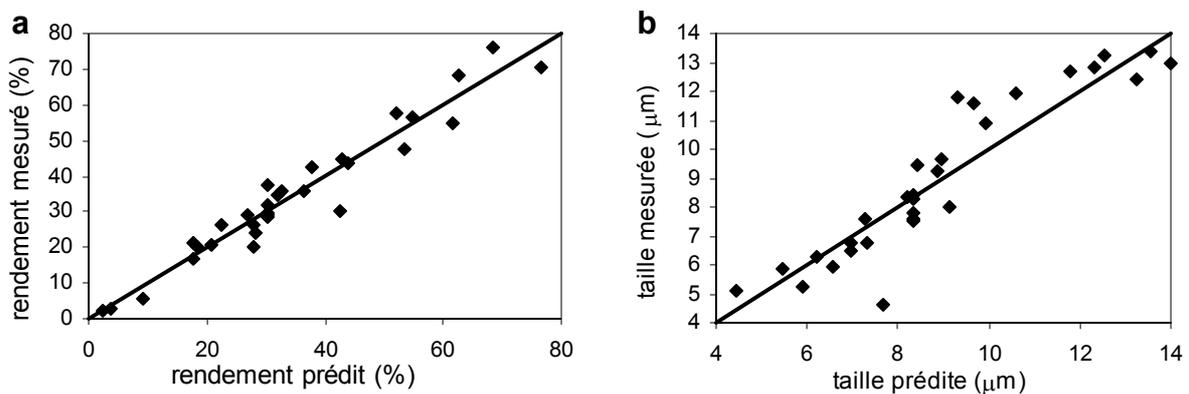


Figure III - 16 : Représentation graphique des réponses mesurées en fonction des réponses prédites pour (a) le rendement massique et (b) la taille des résidus.

L'analyse ANOVA (Tableau III-8) montre que pour les deux réponses, la variance expliquée par le modèle (variance de régression) est bien supérieure à la variance résiduelle car les probabilités  $p_1$  sont nulles, donc inférieures à 0,05. Nous montrons également qu'il n'y a pas de manque d'ajustement pour le modèle concernant le rendement ( $p_2 > 0,05$ ), alors

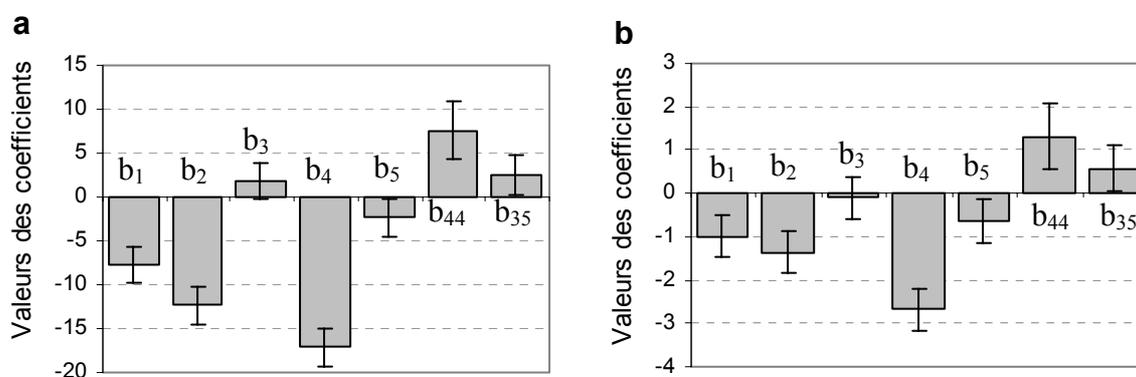
qu'un manque d'ajustement est mis en évidence pour la taille. Cependant, il est important de garder à l'esprit que ce manque d'ajustement n'est pas critique car  $Q^2 > 0,5$ .

**Tableau III - 8 : ANOVA pour les deux modèles de réponse raffinés où  $\nu$  est le degré de liberté,  $p$  la probabilité associée à un test de Fisher F.**

	$\nu$	Rendement		Taille	
		Variance	F, p	Variance	F, p
Ecart total	30	348	-	8	-
Ecart résiduel	23	27,3	$F_1 = 51,3$	1,466	$F_1 = 20,1$
Ecart de régression	7	1401	$p_1 = 0,000$	29,476	$p_1 = 0,000$
Ecart expérimental	4	14,3	$F_2 = 2,09$	0,174	$F_2 = 10,0$
Ecart d'ajustement	19	30,0	$p_2 = 0,248$	1,738	$p_2 = 0,019$

L'agitation ( $x_5$ ) et surtout la concentration en amidon ( $x_3$ ) n'ont pas d'influence significative sur le rendement et la taille des résidus de l'hydrolyse (Figure III-17). En effet, les probabilités de significativité ( $p$ ) des coefficients  $b_3$  et  $b_5$  sont supérieures ou proches de la valeur critique limite de 0,05 (Tableau III-6). Cependant, ces termes ont été conservés dans le modèle d'après le principe de hiérarchie. Le fait que la concentration en amidon n'ait pas d'influence sur la cinétique d'hydrolyse prouve que dans le domaine d'études considéré, l'acide est largement en excès dans le réacteur.

Un seul terme quadratique est retenu (durée) et seulement une interaction entre la concentration en amidon et l'agitation est détectée. Le coefficient  $b_{35}$  est donné avec une probabilité légèrement supérieure à 0,05 pour les deux réponses. Ce coefficient a été conservé dans les modèles car les tests statistiques et l'ANOVA donnaient de meilleurs résultats.



**Figure III - 17 : Effets principaux pour (a) le rendement et ( $\eta_{rd}$ ) et (b) la taille ( $\eta_{taille}$ ).**

Les surfaces de réponse et les contours correspondants sont tracés pour les deux réponses, le rendement et la taille (Annexe III-1). Ces graphes permettent de mettre en évidence l'effet de deux facteurs donnés en gardant constants les trois autres facteurs. Toutes les surfaces de réponse sont planes, ce qui traduit la robustesse des modèles.

Pour étudier la fiabilité des modèles et les valider, plusieurs jeux de conditions ont été testés. Nous parvenons à produire des rendements contrôlés avec un intervalle de confiance de 0,95. Par contre, les valeurs expérimentales de la taille des résidus de l'hydrolyse sont en dehors des intervalles de prédiction, confirmant le manque d'ajustement du modèle. Néanmoins, le modèle de la taille sera utilisé pour l'optimisation car la valeur de  $Q^2$  reste convenable.

### **B.3. OPTIMISATION**

#### **B.3.1. Critères d'optimisation**

Les modèles obtenus pour le rendement et la taille grâce au plan d'expériences ont été utilisés pour prédire les conditions optimales de l'hydrolyse  $H_2SO_4$  permettant d'obtenir une suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon en un temps minimal, avec la plus petite taille de résidus et le rendement le plus élevé.

Nous supposons que le rendement maximal de la préparation des nanocristaux est d'environ 30-40 % massique, valeur de la cristallinité relative de l'amidon natif de maïs cireux. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qu'on observait de la dentelle de plaquettes au bout de 14 jours d'hydrolyse HCl avec un rendement massique de 10 % et que 40 jours d'hydrolyse étaient nécessaires pour obtenir une suspension de particules ayant toutes une morphologie plaquettaire, avec un rendement de 0,5 %. Nous avons également montré que les propriétés hygrothermiques de l'amidon imposent une hydrolyse ménagée pour conserver la morphologie plaquettaire des nanocristaux. Ainsi, un objectif raisonnable pour l'optimisation a été d'obtenir de telles suspensions en moins de 7 jours, avec un rendement massique de 20 %.

Pour l'optimisation, le rendement et la taille ont été considérés comme des cibles. Une contrainte a été imposée sur la durée d'hydrolyse, avec tous les autres paramètres pouvant varier librement dans le domaine d'étude (Tableau III-9). Nous avons choisi de fixer deux valeurs potentielles pour la durée : 5 et 7 jours, une valeur cible pour le rendement : 20 % et deux valeurs cibles pour la taille, selon la durée d'hydrolyse imposée : 5 et 6  $\mu m$ . Les critères

de taille ont été choisis d'après les résultats de l'expérimentation (Tableau III-5) selon lesquels la taille des résidus est d'autant plus grande que les conditions d'hydrolyse sont douces, et la taille minimale obtenue est de 4,64  $\mu\text{m}$ . Les critères d'optimisation 1 et 2 sont résumés dans le Tableau III-9.

**Tableau III - 9 : Critères d'optimisation 1 et 2.**

	Critères	Cible	Min	Max
<b>Optimisation 1</b>				
Rendement ( $\eta_{\text{rdt}}$ )	cible	20	15	30
Taille ( $\eta_{\text{taille}}$ )	cible	5	4,5	5,8
P <sub>1</sub>	libre		35	40
P <sub>2</sub>	libre		2,2	3,4
P <sub>3</sub>	libre		5	15
P <sub>4</sub>	constante	7		
P <sub>5</sub>	libre		0	100
<b>Optimisation 2</b>				
Rendement ( $\eta_{\text{rdt}}$ )	cible	20	15	30
Taille ( $\eta_{\text{taille}}$ )	cible	6	5,5	6,5
P <sub>1</sub>	libre		35	40
P <sub>2</sub>	libre		2,2	3,4
P <sub>3</sub>	libre		5	15
P <sub>4</sub>	constante	5		
P <sub>5</sub>	libre		0	100

### B.3.2. Conditions expérimentales optimales

Les jeux de conditions proposés par le logiciel MODDE 5 sont donnés dans le Tableau III - 10. La valeur de  $\log D$  correspondante est négative ou proche de zéro, ce qui montre que les jeux de conditions proposés donnent des prédictions entre les cibles et ses valeurs limites.

**Tableau III - 10 : Jeux de conditions proposés pour les critères d'optimisation 1 et 2.**

Optimisation	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	LogD
1	39,9993	2,8728	14,1457	7	99,9942	0,0205
2	39,9914	3,1636	14,6946	5	99,3155	-0,3706

L'essai 1 a été réalisé en mélangeant 35,35g d'amidon (14,14 % massique) dans 250 mL d'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,87M (161,8 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95% et 838,2 mL d'eau distillée) à 40°C, 100 tr.min<sup>-1</sup> et pendant 7 jours. Pour l'essai 2, 36,725g d'amidon (14,69 % massique) ont été mélangés avec 250 mL d'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,16M (178,1 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95 % et 821,9 mL d'eau distillée) à 40°C, 100 tr.min<sup>-1</sup> et pendant 5 jours. Les réponses prédites calculées avec un intervalle de confiance de 0,95 ainsi que les réponses mesurées sont données dans le Tableau III-11.

**Tableau III - 11 : Réponses prédites et mesurées pour les jeux de conditions 1 et 2.**

	Prediction	Limite basse	Limite haute	Mesure
<b>Rendement</b>				
Optimisation 1	15,4881	10,0454	20,9315	16,63
Optimisation 2	16,6481	10,6395	22,6568	15,7
<b>Taille</b>				
Optimisation 1	5,9059	4,6442	7,1677	4,64
Optimisation 2	6,3172	4,9243	7,7101	4,40

Comme prévu, les rendements mesurés sont compris dans les intervalles de prédiction, mais pas les tailles mesurées qui sont plus petites que les tailles prédites. Bien que cela confirme le manque d'ajustement du modèle  $\eta_{taille}$ , ce résultat est avantageux pour notre objectif qui consiste, entre autres, à préparer des petits résidus. Une taille plus faible est obtenue après 5 jours d'hydrolyse qu'après 7 jours, due à une concentration en acide plus élevée. Pour la suite de l'étude, nous avons choisi les conditions expérimentales de l'optimisation 2.

### **B.3.3. Morphologie du résidu obtenu dans des conditions optimales**

Des observations en MET ont bien sûr été effectuées pour s'assurer de la morphologie plaquettaire des résidus. Les images MET montrent clairement que les résidus insolubles obtenus après 5 jours d'hydrolyse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les conditions optimales 2 (Tableau III-10) ont une morphologie plaquettaire. Les nanocristaux sont généralement observés en agrégats de 1 - 5  $\mu\text{m}$  (Figure III-18a) ou en barrettes de plaquettes (Figure III-18b). Même si la forme parallélipédique est majoritaire, de nombreux types d'organisations sont observés (Figure III-18b à d). Des piles d'assiettes ont été observées dans une proportion minoritaire,

nous laissant supposer que les plaquettes sont relativement bien séparées. Ces observations permettent de conclure que la méthode d'optimisation est très satisfaisante.

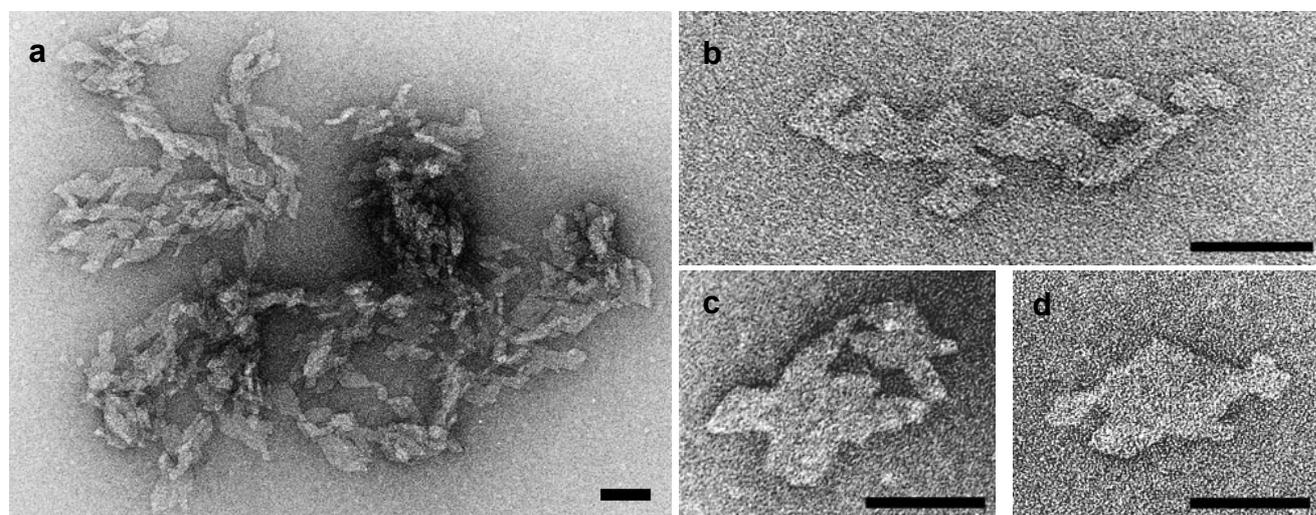


Figure III - 18 : Images MET de nanocristaux obtenus par hydrolyse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,16 M de grains d'amidon de maïs cireux pendant 5 jours, à  $40^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ tr. min}^{-1}$  et avec une concentration initiale en amidon de 14,69%. (a) Agrégats de nanocristaux et (b-d) organisations de nanocristaux. Barres d'échelle : 50 nm.

#### B.3.4. Autres caractéristiques des nanocristaux d'amidon

La masse volumique des nanocristaux, mesurée par la technique BET (théorie de Brunauer, Emmett et Teller) est de  $1,55 \text{ g.cm}^{-3}$ , ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour les cristallites d'amidon [Donovan, 1979]. La surface spécifique BET des nanocristaux lyophilisés est égale à  $3,23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette valeur prouve que les plaquettes ne sont pas individuelles (en considérant les dimensions moyennes des plaquettes : 40-60 nm de long, 15-30 nm de large et 5-7 nm d'épaisseur, on trouverait une surface spécifique de  $230 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), mais qu'elles ne forment pas non plus des agrégats compacts de  $4,4 \mu\text{m}$  de diamètre (on trouverait alors une surface spécifique de  $0,88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Il est important de rappeler que la mesure de surface spécifique a été réalisée sur des nanocristaux lyophilisés. La lyophilisation favorise l'agrégation des particules, ce qui conduit probablement à une sous-estimation de la valeur de la surface spécifique des nanocristaux d'amidon.

Le taux de soufre massique des nanocristaux, mesuré par l'intermédiaire d'un dosage conductimétrique, est d'environ 0,05 %. Cela signifie qu'on a 0,0025 groupement sulfate par unité glycosyl, soit un groupement sulfate tous les 400 résidus de glucose.

#### **B.4. CONCLUSION**

La mise en place d'un plan d'expériences et l'utilisation d'une méthode de régression multi-linéaire ont été très utiles pour établir des modèles prédictifs pour le rendement massique d'une hydrolyse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de grains d'amidon de maïs cireux et la taille des résidus insolubles. Nous avons réussi à produire de façon reproductible des suspensions aqueuses de nanocristaux d'amidon par hydrolyse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,16 M pendant 5 jours à 40°C (agitation : 100 tr.min<sup>-1</sup> et concentration initiale en amidon : 14,7 %) avec un rendement massique de 15,7 %, ayant la même morphologie que les nanocristaux obtenus après traitement à l'acide chlorhydrique pendant 40 jours et avec un rendement massique de 0,5 %.

## C. CARACTERISATION STRUCTURALE DES NANOCRISTAUX

Dans une première partie seront présentées les propriétés thermiques des nanocristaux d'amidon de maïs cireux en présence d'eau et elles seront comparées à celles des grains natifs. L'étude de la composition moléculaire par l'utilisation combinée de l'analyse enzymatique et de la chromatographie par échange d'ions sera exposée dans une deuxième partie.

### C.1. PROPRIETES THERMIQUES

Le comportement thermique des nanocristaux d'amidon de maïs cireux lyophilisés, puis remis en suspension dans l'eau à différentes concentrations, a été étudié en DSC pour différentes concentrations avec une rampe de température de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Des capsules étanches ont été utilisées et nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de perte de matière pendant l'expérience. Pour chaque concentration en eau, l'essai a été dupliqué pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure (Annexes III-2 à 4). Les courbes obtenues dans les mêmes conditions pour l'amidon natif de maïs cireux sont ajoutées à titre de comparaison.

La Figure III-19 montre la présence de deux endothermes dont la position et l'enthalpie varient en fonction de la concentration en eau (Tableau III-12). Plusieurs commentaires peuvent être faits pour chacun des deux endothermes.

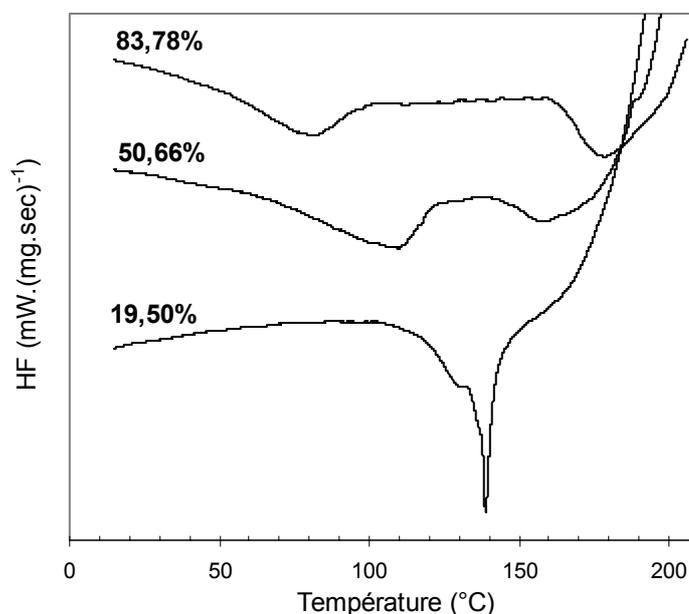


Figure III - 19 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des nanocristaux en suspension dans l'eau. Les concentrations massiques en eau sont indiquées sur la figure. Les courbes sont normalisées par rapport à la quantité de nanocristaux secs dans la capsule et décalées verticalement pour davantage de clarté.

**Tableau III - 12 : Températures maximales ( $T_{\max}$ ), onset ( $T_1$ ) et offset ( $T_2$ ), et enthalpies des endothermes observés en DSC pour les nanocristaux d'amidon pour différentes teneurs en eau.**

Teneur en eau	$T_{\max}$ (°C)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	Enthalpie ( $J.g^{-1}$ )
83,78%	80	30	100	-24,9
	178	159	199	-24,1
50,66%	109	51	128	-34,2
	158	142	173	-7
19,5%	130 / 139	103	156	-40,2

### C.1.1. Premier endotherme

En ce qui concerne le premier endotherme, nous pouvons faire plusieurs constats :

- (i) La température du pic est de 80°C pour une teneur en eau d'environ 80%. D'après la littérature, ce premier endotherme correspond à la gélatinisation des nanocristaux [Donovan, 1979]. La température de gélatinisation est légèrement plus élevée que celle relevée pour l'amidon natif de maïs cireux dans les mêmes conditions d'humidité (72,6°C). Nous attribuons cette différence à la nature cristalline des nanocristaux.
- (ii) Le phénomène s'effectue sur une large gamme de température (de 30 à 100°C), bien plus large que pour l'amidon natif (d'environ 55°C à 90°C). Nous avons vu que le résidu de l'hydrolyse acide des grains natifs de maïs cireux était très hétérogène en terme de structure (à la fois des plaquettes cristallines et des piles formées d'une alternance de lamelles amorphes et cristallines) et très polydisperse (plaquettes individuelles de l'ordre de la dizaine de nanomètres et agrégats de l'ordre du micromètre). Nous pensons que le large pic de gélatinisation des nanocristaux est dû à cette hétérogénéité. De plus, la gélatinisation commencerait à des températures inférieures car les zones amorphes des résidus de l'hydrolyse sont plus accessibles que dans le grain natif.
- (iii) Lorsque la teneur en eau diminue, le premier endotherme se décale vers des températures plus élevées. Ce résultat est différent de ceux obtenus pour l'amidon natif de pomme de terre [Donovan, 1979] et de maïs cireux [Barron, 1999], selon lesquels la température de gélatinisation est constante quelle que soit la teneur en eau. Cependant, nous observons bien qu'au delà d'une valeur seuil (30-35% pour l'amidon de pomme de terre), l'endotherme de gélatinisation disparaît [Donovan, 1979]. Des

analyses complémentaires avec d'autres teneurs en eau seraient nécessaires pour déterminer cette valeur seuil dans le cas des nanocristaux d'amidon de maïs cireux.

### C.1.2. Deuxième endotherme

En ce qui concerne le deuxième endotherme, nous faisons deux observations.

- (i) La température maximale est de 178°C pour une teneur en eau d'environ 80%. Un deuxième endotherme est également observé pour l'amidon natif de pomme de terre et est attribué à la fusion totale des cristallites [Donovan, 1979].

Pour vérifier si le deuxième endotherme correspond à une fusion des nanocristaux, l'expérience suivante a été réalisée. Les nanocristaux d'amidon lyophilisés ont été remis en suspension dans l'eau distillée (80 % massique d'eau). La suspension a ensuite été chauffée dans un autoclave à différentes températures (80°C, 110°C, 122°C, 138°C, 160°C et 180°C) pendant 15 min et lyophilisée de suite pour limiter la rétrogradation des chaînes. Les résidus ont été analysés par diffraction des rayons X et en spectrométrie de masse. Tous les spectres de masse figurent en Annexe III-5. Les observations sont résumées dans le Tableau III-13.

**Tableau III - 13 : Observations et résultats des analyses en diffraction des RX et en spectrométrie de masse (DP max) pour les nanocristaux lyophilisés chauffés à différentes températures en excès d'eau (80%).**

Température	Aspect	Rayons X	DPmax
Ambiante	Poudre blanche, insoluble dans l'eau froide	Cristallin	DP 60
80°C	Poudre blanche, insoluble dans l'eau froide	Amorphe	DP 45
110°C	Poudre blanche, insoluble dans l'eau froide	Amorphe	DP 45
122°C	Poudre blanche, soluble dans l'eau froide	Amorphe	DP 35
138°C	“Caramel” jaune	Amorphe	DP 35
160°C	“Caramel” marron	Amorphe	DP 10
180°C	“Caramel” noir	Amorphe	-

Les analyses en spectrométrie de masse montrent que lorsqu'on chauffe les nanocristaux en présence d'un excès d'eau, le DP reste quasi invariant jusqu'à environ 110°C mais les résidus ne sont plus cristallins. Ces résultats confirment que le premier endotherme correspond à une gélatinisation des cristallites.

A partir d'environ 120°C, les résidus deviennent solubles dans l'eau froide et leur DP diminue. A 140°C, le résidu après chauffage n'a plus l'aspect d'une poudre, mais celui d'une sorte de "caramel" jaune. A 160°C, le DP max du résidu est égal à 10 et à 180°C, on ne détecte plus rien en spectrométrie de masse. On obtient un "caramel" noir. Si le deuxième endotherme correspondait à une fusion, le DP des résidus devrait rester quasi constant.

Nous pouvons donc en conclure que le deuxième endotherme observé en DSC correspond à la "décomposition des nanocristaux", c'est-à-dire à une dépolymérisation des chaînes, et non pas à une fusion. Dans notre contexte, trois facteurs peuvent amorcer la décomposition : l'acidité du milieu, la présence d'oxygène et la température. La première hypothèse serait que les ions  $H^+$  couplés avec les groupements sulfate  $SO_3^-$  (hydrolyse  $H_2SO_4$ ) sont suffisamment mobiles pour catalyser l'hydrolyse des liaisons glycosidiques, leur mobilité étant d'autant plus grande que la température est élevée. Cette hypothèse a été rejetée suite à l'expérience suivante : nous avons neutralisé les  $H^+$  avec une solution de soude (les ions  $Na^+$  se couplent avec les  $SO_3^-$  et les ions  $H^+$  réagissent avec les  $OH^-$  pour former de l'eau), lyophilisé les nanocristaux neutralisés et réalisé une nouvelle analyse DSC. Nous montrons que le deuxième endotherme est toujours présent. La deuxième hypothèse est que l'oxygène présent dans la capsule hermétique oxyde les nanocristaux. Cette hypothèse est rejetée car nous observerions un pic exothermique avant l'endotherme. La dernière hypothèse est que la décomposition a lieu sous l'action directe de la température. Cette hypothèse a été retenue.

- (ii) Lorsque la teneur en eau diminue, le pic se décale vers de plus basses températures. Pour une base humide de 20%, on n'observe qu'un seul endotherme à 139°C avec un épaulement à 130°C.

### C.1.3. Conclusion

Cette étude rend compte des précautions à prendre lors de la mise en œuvre des nanocomposites amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon par casting. La difficulté est la suivante : les grains natifs devront être gélatinisés pour fabriquer l'amidon thermoplastique, tandis que les nanocristaux ne devront pas être chauffés au-dessus de leur température de gélatinisation pour conserver leur cristallinité.

## C.2. STRUCTURE MOLECULAIRE DES NANOCRISTAUX D'AMIDON DE MAÏS CIREUX

L'objectif de cette partie est d'étudier la structure moléculaire des nanocristaux d'amidon de maïs cireux dont la morphologie est connue, c'est-à-dire de donner les différentes structures de chaînes possibles contenues dans ces nanocristaux. Nous rappelons que l'objectif de ce travail n'est pas d'approfondir les connaissances sur la structure de l'amylopectine ou celle des grains natifs de maïs cireux, mais de caractériser les nanocristaux.

La structure moléculaire des nanocristaux a été étudiée par des analyses en chromatographie échangeuse d'anions, avant et après les actions combinées d'enzymes spécifiques des liaisons  $\alpha(1-4)$  et  $\alpha(1-6)$ . Après avoir présenté les résultats de l'analyse enzymatique et chromatographique, nous déduisons les structures possibles des chaînes contenues dans les nanocristaux.

### C.2.1. Analyse enzymatique et chromatographique

#### C.2.1.1. Nanocristaux

Les nanocristaux d'amidon en solution dans l'eau distillée sont élués avec de l'eau sur une colonne de BioGel P-4. Des fractions de 1 mL sont collectées et la teneur en hydrates de carbone (%) est mesurée pour chacune d'elles. L'évolution de la teneur en hydrates de carbone (%) en fonction des fractions collectées successivement est représentée sur la Figure III-20. On distingue trois populations de chaînes, notées A, B et C. Les plages de DP et le DP moyen de ces populations sont donnés dans le Tableau III-14.

La première population, notée A, est constituée de molécules ayant des DP élevés ( $\geq 23$ ) et un DP moyen ( $\overline{DP}$ ) de 29,7. La deuxième population, notée B, regroupe des molécules dont le DP varie entre 9 et 22 et ayant un DP moyen de 14,2. Enfin, la troisième population, notée C, correspond aux chaînes ayant un faible DP ( $\leq 8$ ) et un DP moyen de 3. Les nanocristaux d'amidon sont constitués d'environ 20,9 mol%, 50,5 mol% et 28,6 mol% respectivement des populations A, B et C (Tableau III-15). Nous avons montré que la population C, qui représente plus d'un quart de la solution de nanocristaux, peut facilement être éliminée de l'échantillon par un lavage extensif des nanocristaux.

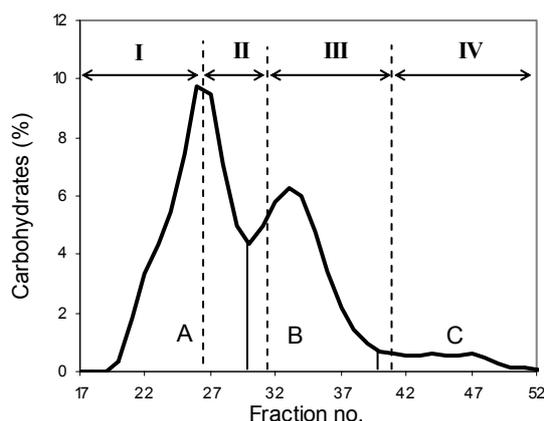


Figure III - 20 : Fractionnement sur une colonne Bio-Gel P-4 de la solution de nanocristaux en 4 échantillons (I-IV). Les lettres A, B et C désignent les trois populations de chaînes présentes dans les nanocristaux.

Tableau III - 14 : Plages de DP et DP moyen ( $\overline{DP}$ ) des trois populations constituant les nanocristaux.

	A	B	C
Plage de DP	$\geq 23$	9-22	$\leq 8$
$\overline{DP}$	29,7	14,2	3

La solution de départ (nanocristaux dissous) est fractionnée en 4 échantillons (I à IV) dans le but d'obtenir des échantillons représentatifs des populations A et B (Figure III-20). La Figure III-21 présente les chromatogrammes obtenus pour les nanocristaux et les fractions I à IV. Les plages de DP et le  $\overline{DP}$  de chaque fraction sont donnés dans le Tableau III-15.

Tableau III - 15 : Plages de DP,  $\overline{DP}$  et composition des nanocristaux (WN) et des échantillons I-IV.

	WN	I	II	III	IV
Plage de DP	1~85	2~85 (23-85)	2-36	2-26 (9-22)	1-16
$\overline{DP}$	15,7	31,7 (32,8)	20,6	12,2 (12,8)	2,7
% massique de NC	-	32	31	32	5
% molaire de A	20,9	93,6	38,1	0,2	0
% molaire de B	50,5	5,3	60,8	89,4	2,8
% molaire de C	28,6	1,1	1,1	10,4	98,2

La Figure III-21 et le Tableau III-15 montrent clairement que les fractions I, III et IV sont respectivement représentatives des populations A, B et C. La fraction II est un mélange des populations A et B. Cette fraction a été récoltée pour que les échantillons I et III soient les plus représentatifs possible des populations A et B. Aucune analyse enzymatique n'a été effectuée sur les fractions II et IV.

L'échantillon III contient des macromolécules ayant un DP qui varie de 2 à 26 et un  $\overline{DP}$  égal à 12,2. Le pic correspondant au DP 1 n'a pas été pris en compte pour l'analyse car celui-ci ne correspond vraisemblablement pas au glucose. Les courtes dextrines (DP 2-8) ne représentant que 10,4 mol% de la fraction III, il a donc été considéré que l'échantillon III était suffisamment pur pour représenter la population B. Le  $\overline{DP}$  des chaînes représentatives de la population B est égal à 12,8 (valeur entre parenthèses dans le Tableau III-15). Cette valeur est bien sûr plus petite que celle du  $\overline{DP}$  de la population B (14,2) car une partie de la population B, principalement les chaînes ayant un DP élevé ( $DP \geq 13$ ), est contenue dans la fraction II (Figure III-20).

L'échantillon I est constitué de chaînes dont le DP varie de 2 à environ 85 et son DP moyen est égal à 31,7. Cet échantillon contient 6,4 mol% de molécules ayant un DP inférieur à 22. Là aussi, il a été considéré que la fraction I était suffisamment pure pour être représentative de la population A. Le  $\overline{DP}$  des chaînes représentatives de la population A est égal à 32,8 (valeur entre parenthèses dans le Tableau III-15). Cette valeur est supérieure à celle du  $\overline{DP}$  de la population A (29,7) car une partie de la population A, principalement les chaînes ayant un petit DP ( $DP \leq 36$ ), est contenue dans la fraction II (Figure III-20).

Les populations A et B représentent à elles deux 71,4 mol% des nanocristaux. Etant donné que la population C peut être éliminée par un lavage extensif, nous avons considéré que la somme des populations A et B était représentative de la totalité des nanocristaux, soit 100 mol%. Il en résulte que les nanocristaux sont composés de  $(50,5 / 71,4) \times 100 \approx 71$  mol% de la population B et  $(20,9 / 71,4) \times 100 \approx 29$  mol% de la population A. De ce fait, nous pouvons considérer que les structures trouvées dans les échantillons III et I correspondent respectivement à 71 mol% et 29 mol% de celles trouvées dans les nanocristaux d'amidon.

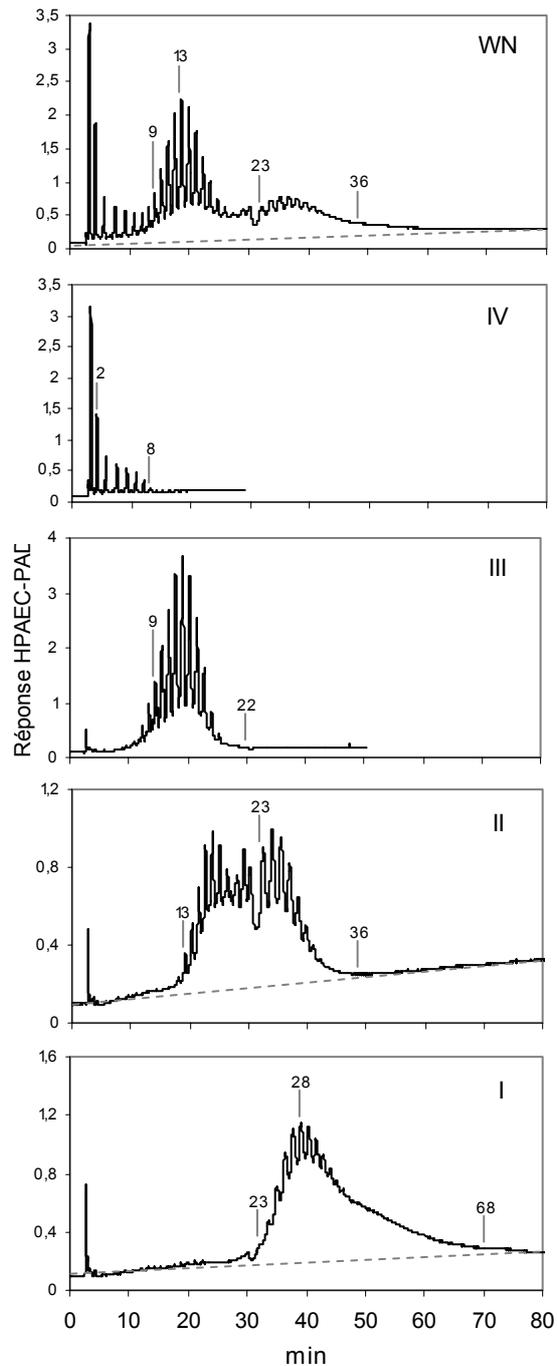


Figure III - 21 : Chromatogrammes HPAEC-PAD des nanocristaux (WN) et des fractions I à IV. Les lignes de base sont représentées en pointillés. Certains DP sont ajoutés sur la Figure.

#### C.2.1.2. Composition de l'échantillon III (dextrines courtes)

L'échantillon III est représentatif des chaînes contenues dans les nanocristaux dont le DP varie de 9 à 22 (population B). Elles constituent 71 mol% des dextrines ayant un  $DP \geq 9$  dans les nanocristaux. Les chromatogrammes obtenus après chaque étape de dégradation enzymatique (Figure II-11) sont présentés sur la Figure III-22.

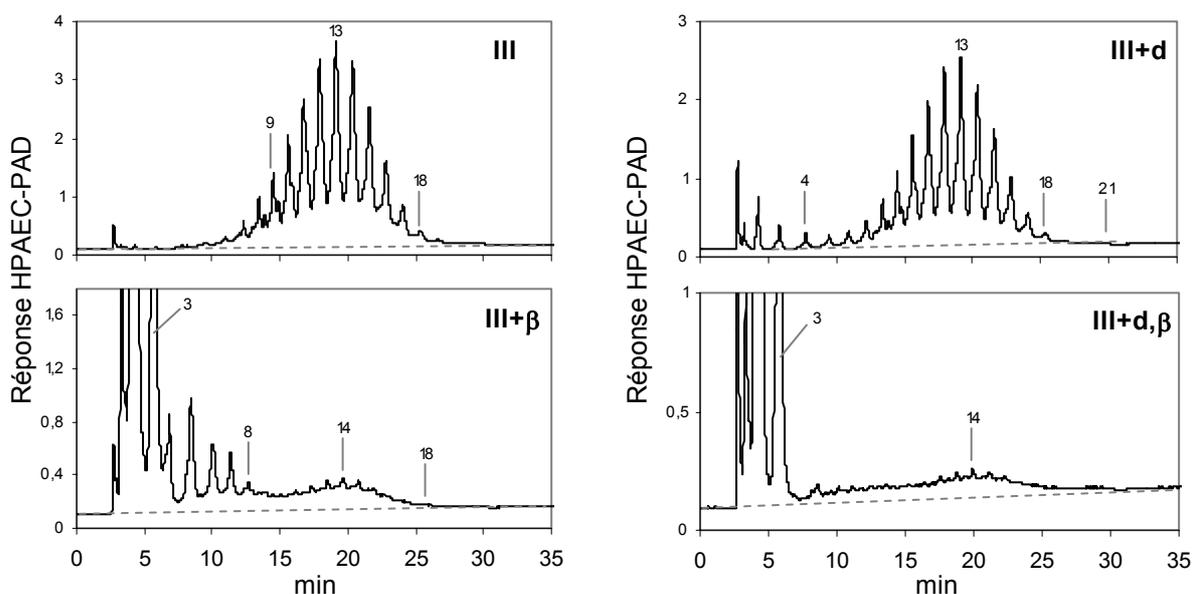


Figure III - 22 : Chromatogrammes de l'échantillon III, avant et après dégradation enzymatique par la  $\beta$ -amylase (+ $\beta$ ), les enzymes de débranchement (l'isoamylase et la pullulanase) (+d), et la combinaison des trois enzymes (+d, $\beta$ ).

Après  $\beta$ -amylolyse (III+ $\beta$ ), on obtient des pics de forte intensité correspondant au maltose (DP 2) et au maltotriose (DP 3), ce qui indique que l'échantillon III contient des chaînes linéaires. En effet, la  $\beta$ -amylase est une enzyme spécifique de la liaison  $\alpha(1-4)$  qui dégrade les chaînes glycosidiques à partir de leur extrémité non-réductrice en maltose (la  $\beta$ -amylase "coupe" une liaison  $\alpha(1-4)$  sur deux). Lorsque la  $\beta$ -amylase rencontre une liaison  $\alpha(1-6)$ , la dégradation est stoppée. Si les chaînes sont linéaires, on obtient comme dextrines limites soit du maltose, soit du maltotriose, selon que les chaînes contiennent un nombre pair ou impair de résidus. La  $\beta$ -amylolyse du maltotriose est possible (on obtiendrait un maltose et un glucose correspondant à l'unité réductrice) mais cette réaction étant très lente, nous considérons qu'elle n'a pas lieu.

Après  $\beta$ -amylolyse, on observe également des  $\beta$ -dextrines limites (notées  $\beta$ -DL) (DP  $\geq 4$ ), ce qui indique que l'échantillon III contient des dextrines branchées. Le calcul du nombre de moles de maltotriose et celui des  $\beta$ -DL indiquent que l'échantillon III est composé d'environ 2/3 (61,6 mol%) de chaînes linéaires et 1/3 (29,6 mol%) de chaînes branchées. On voit sur la Figure III-22 (III+ $\beta$ ) que la distribution des  $\beta$ -DL est bimodale. Le DP des dextrines après  $\beta$ -amylase est noté  $\beta$ -DP. Ces dernières peuvent donc être divisées en deux

populations :  $\beta$ -DP 4-8 ( $\beta$ - $\overline{DP}$  5,5) et  $\beta$ -DP 9-22 ( $\beta$ - $\overline{DP}$  13,4). Ces populations représentent respectivement 20,6 mol% et 9 mol% de l'échantillon III. Cela signifie que les dextrines branchées contenues dans l'échantillon III peuvent être divisées en deux groupes selon le DP de leur  $\beta$ -DL. Le premier groupe de dextrines branchées, dont le  $\beta$ -DP varie entre 4 et 8, serait le plus sensible à la  $\beta$ -amylase. Le (ou les) point(s) de branchement serai(en)t donc situé(s) près de l'extrémité réductrice. Le deuxième groupe de dextrines branchées, dont le DP varie entre 9 et 22, serait plus résistant à la  $\beta$ -amylase pour deux raisons : (i) cette population est située à la même place que dans l'échantillon III, et (ii) son  $\overline{DP}$  (13,4) est proche de celui des chaînes de DP 9-22 dans l'échantillon III (12,8). Cela signifierait que le(s) point(s) de branchement serai(en)t alors localisé(s) au niveau ou près de l'extrémité non-réductrice.

Après débranchement avec l'isoamylase et la pullulanase (III+d), le DP des résidus varie entre 2 et 22 et le  $\overline{DP}$  est égal à 11,3 (Tableau III-16). Le nombre de chaînes, noté NC et calculé comme le rapport entre le DP moyen avant (12,2) et après (11,3) débranchement vaut 1,1. Les pourcentages molaires de dextrines linéaires et branchées dans l'échantillon III+d ont été calculés en comparant les chromatogrammes III+d, $\beta$  et III+d (Figure III-22). Nous rappelons que le pourcentage molaire de chaînes branchées contenues dans III+d est le rapport entre le nombre de moles de d, $\beta$ -DL ( $DP \geq 4$ ) dans III+d, $\beta$  et le nombre de moles total dans III+d. L'échantillon III+d contient donc 13,7 mol% de dextrines branchées qui seraient résistantes aux enzymes de débranchement.

Après débranchement avec l'isoamylase et la pullulanase puis  $\beta$ -amylolyse, nous obtenons de larges pics correspondant au maltose et au maltotriose, mais aussi 14,8 mol% de d, $\beta$ -dextrines limites, ce qui indique que près de la moitié des dextrines branchées sont résistantes à toutes les enzymes. Ce pourcentage est proche des 13,7 mol% calculés précédemment, ce qui montre qu'il n'y a pas de débranchement partiel. Le pourcentage molaire des d, $\beta$ -DL ayant un DP 4-8 est égal à 6,6 mol%. Par comparaison avec le chromatogramme III+ $\beta$ , nous en déduisons que le premier groupe de  $\beta$ -DL (DP 4-8) peut lui-même être divisé en deux populations : des dextrines sensibles aux enzymes de débranchement (20,6 - 6,6 = 14 mol%) et des dextrines résistantes à toutes les enzymes (6,6 mol%). De la même façon, le pourcentage molaire de d, $\beta$ -DL ayant un DP 9-22 (8,2 mol%) a été comparé à celui des  $\beta$ -DL ayant un DP 9-22 (9 mol%). Etant donné que les deux pourcentages sont très proches, nous avons fait l'approximation que toutes les dextrines branchées ayant un  $\beta$ -DP compris entre 9 et 22 étaient résistantes à toutes les enzymes.

Tableau III - 16 : Composition des échantillons III et I.

Echantillon	III	I
<i>Après <math>\beta</math>-amylolyse</i>		
Plage de DP des $\beta$ -DL	4-22	4-41
$\overline{DP}$ des $\beta$ -DL	7,7	11,5
Dextrines linéaires (mol%)	61,6	4
Dextrines branchées (mol%)	29,6	93,8
<i>Après débranchement</i>		
Plage de DP	2-22	2-65
$\overline{DP}$	11,3	15,8
NC apparent	1,1	2
<i>Après débranchement et <math>\beta</math>-amylolyse</i>		
Plage de DP des d, $\beta$ -LD	4-22	4-28
DP des d, $\beta$ -DL	10,1	12,3
Dextrines linéaires (mol%)	13,7	73,2
Dextrines branchées (mol%)	92,3	28,9

Les différents pourcentages mentionnés dans les paragraphes précédents sont résumés sur la Figure III-23 et dans le Tableau III-16. Les pourcentages indiqués en premier dans chaque case font référence à l'échantillon III, les rapports indiqués en gras sont relatifs à l'échantillon qui précède, et les pourcentages en italique font référence aux nanocristaux.

Pour résumer, nous pouvons retenir que l'échantillon III est constitué de 2/3 de chaînes linéaires et de 1/3 de chaînes branchées. La moitié des molécules branchées sont résistantes aux enzymes de débranchement.

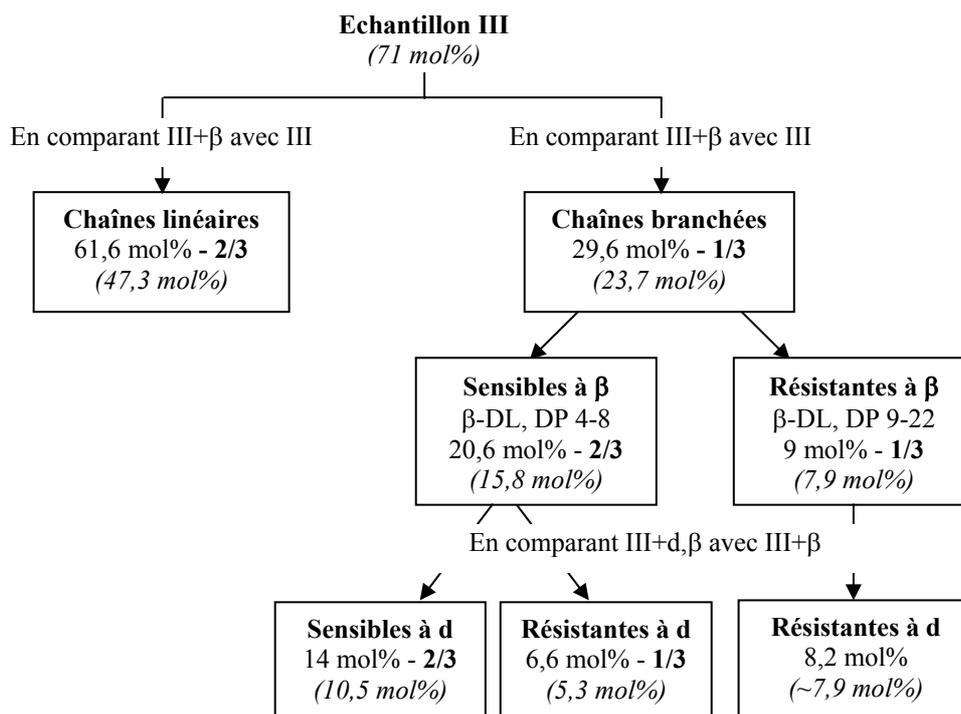


Figure III - 23 : Composition de l'échantillon III. Les pourcentages indiqués en premier dans chaque case sont relatifs à l'échantillon I. Les rapports indiqués en gras font référence à l'échantillon qui précède. Les pourcentages indiqués en italique sont calculés par rapport à l'échantillon total (nanocristaux).

#### C.2.1.3. Composition de l'échantillon I (longues dextrines)

L'échantillon I est représentatif des chaînes contenues dans les nanocristaux dont le DP est supérieur ou égal à 23 (population A). Elles constituent 29 mol% des dextrines ayant un  $DP \geq 9$  dans les nanocristaux. Les chromatogrammes obtenus après chaque étape de dégradation enzymatique (Figure II-11) sont présentés sur la Figure III-24.

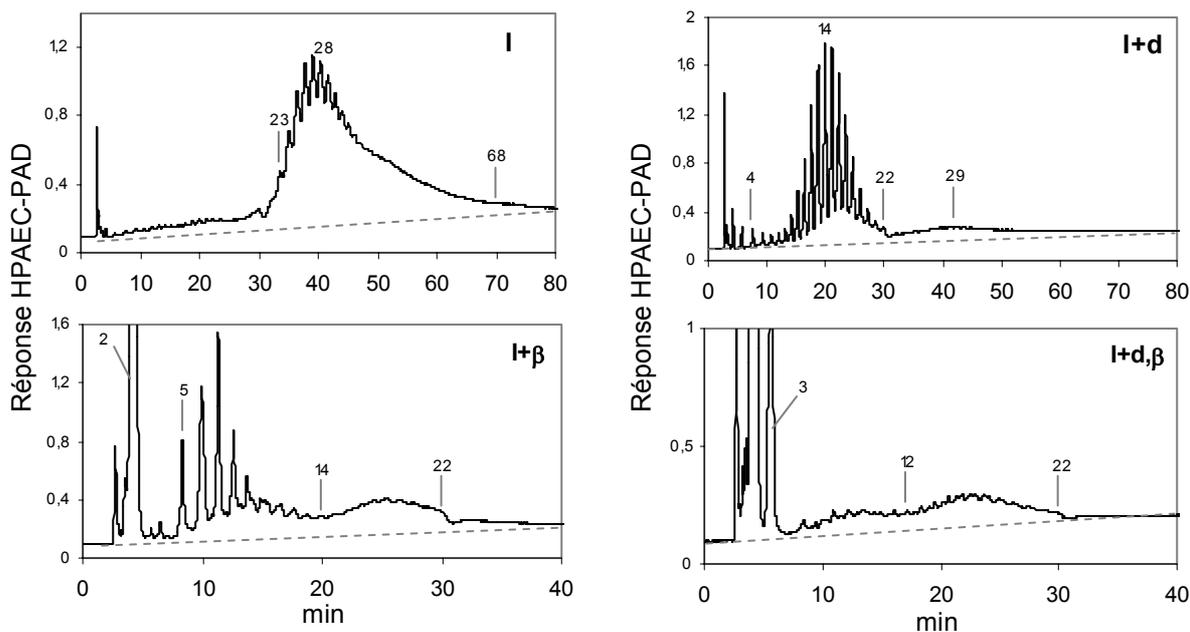


Figure III - 24 : Chromatogrammes de l'échantillon I, avant et après dégradation enzymatique par la  $\beta$ -amylase (+ $\beta$ ), les enzymes de débranchement (l'isoamylase et la pullulanase) (+d), et la combinaison des trois enzymes (+d, $\beta$ ).

Après  $\beta$ -amylolyse (I+ $\beta$  sur la Figure III-24), nous obtenons un large pic de maltose mais un pic insignifiant pour le maltotriose, indiquant que l'échantillon I ne contient quasiment pas de chaînes linéaires (seulement 6 mol% de I soit 1,7 mol% des nanocristaux). De plus, le nombre de moles de  $\beta$ -DL est quasiment égal au nombre de moles de molécules ayant un  $DP \geq 23$  dans I, ce qui corrobore le résultat précédent. Les maltoses proviennent de la dégradation des chaînes externes des molécules branchées. Pour la suite de l'étude, nous considérerons que l'échantillon I contient uniquement des chaînes branchées.

Nous observons également qu'après  $\beta$ -amylolyse, toute la distribution est décalée vers des DP plus faibles. Ceci révèle que globalement, toutes les chaînes sont sensibles à la  $\beta$ -amylase. Rien ne prouve qu'il n'y ait vraiment pas de molécules résistantes à la  $\beta$ -amylase. S'il y en a, elles auraient un  $DP \geq 23$ . Nous notons que les molécules ayant un  $\beta$ -DP  $\geq 23$  ne représentent que 6,6 mol% de l'échantillon I.

Les  $\beta$ -dextrines limites peuvent être divisées en deux populations : les dextrines ayant un DP qui varie de 4 à 13 ( $\overline{DP}$  7,6) et celles dont le DP est supérieur à 14 (DP moyen 20,3). Elles correspondent respectivement aux  $\beta$ -DL de 65 mol% (2/3) et 29 mol% (1/3) des chaînes branchées contenues dans l'échantillon I. La somme des deux pourcentages n'est évidemment pas égale à 100 mol% car théoriquement, nous avons vu que l'échantillon I contient 94 mol%

de chaînes branchées. La première population de dextrans branchées serait plus sensible à la  $\beta$ -amylase. Le(s) point(s) de branchement serai(en)t donc localisé(s) près de leur extrémité réductrice. La deuxième population serait moins sensible à la  $\beta$ -amylase. La différence entre les DP moyens des deux populations est égale à 12,7 (20,3 – 7,6), ce qui correspond à peu près au  $\overline{DP}$  de l'échantillon III (12,8). Nous en déduisons que les dextrans avec un  $\beta$ -DP de 4-13 peuvent présenter deux types de structure : soit une structure contenant une chaîne linéaire de DP 13 branchée sur une autre chaîne pouvant être hydrolysée par  $\beta$ -amylolyse, soit une structure avec un point de branchement situé à environ 13 unités glucosyl après l'extrémité non-réductrice. Globalement, ces dextrans ( $\beta$ -DP 4-13) portent 13 résidus de plus que celles ayant un  $\beta$ -DP  $\geq$  14. De la même façon, la différence entre le DP moyen de l'échantillon I (32,8) et celui des  $\beta$ -DL avec un  $\beta$ -DP  $\geq$  14 (20,3) est égale à 12,5, ce qui correspond là aussi à peu près au  $\overline{DP}$  de l'échantillon III (12,8). Cela suggère que les dextrans avec un  $\beta$ -DP  $\geq$  14 ont une structure avec plusieurs (deux ou trois) longues chaînes. Sur une des chaînes, le point de branchement serait situé près de l'extrémité non-réductrice, mais pas sur l'autre.

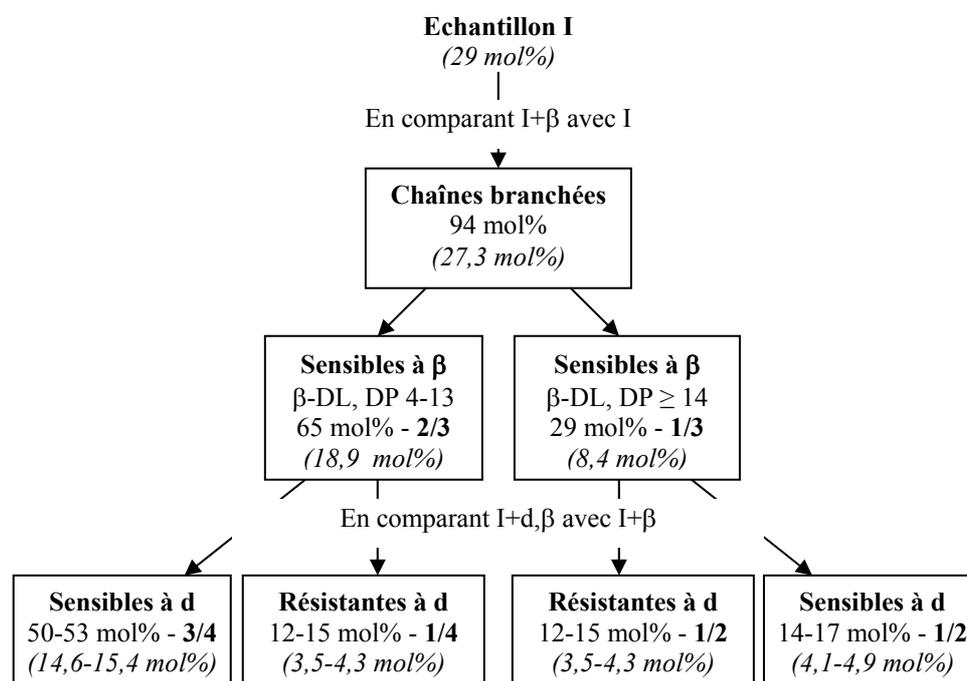
Après débranchement avec l'isoamylase et la pullulanase (I+d sur la Figure III-24), le DP des résidus varie entre 2 et 65, le DP moyen vaut 15,8 et le nombre de chaînes apparent est égal à 2. La distribution peut être divisée en deux populations : DP 2-22 et DP 23-65. Le pourcentage molaire de chaînes ayant un DP  $\geq$  23 après débranchement est égal à 24 mol%. Etant donné que cette population se trouve à la même place que dans l'échantillon I, nous supposons qu'il s'agit de dextrans branchés résistants aux enzymes de débranchement. En comparant le nombre de moles de dextrans limites dans I+d, $\beta$  par rapport au nombre de moles total dans I+d, nous montrons que I+d contient 28,9 mol% de dextrans branchés.

Après débranchement puis  $\beta$ -amylolyse, nous obtenons 60 mol% de d, $\beta$ -DL (rapport entre le nombre de moles de d, $\beta$ -DL et le nombre de moles initial de I). Ce pourcentage très élevé révèle que le débranchement des dextrans branchés n'est pas total. Nous notons que la moitié des d, $\beta$ -DL a un DP qui varie entre 4 et 13, et l'autre moitié a un DP supérieur à 14. Si nous considérons que 24 mol% (et au plus 28,9 mol%) des dextrans branchés sont résistants au débranchement, nous en déduisons qu'environ 12-15 mol% (c'est-à-dire la moitié de 24-28,9 mol%) des dextrans branchés ayant un  $\beta$ -DP compris entre 4 et 13, et 12-15 mol% des dextrans branchés ayant un  $\beta$ -DP  $\geq$  14 sont résistants à toutes les enzymes.

Les pourcentages molaires des dextrines branchées sensibles au débranchement sont obtenus par différence.

La population de chaînes de  $DP \geq 29$  après débranchement disparaît après  $\beta$ -amylolyse. Elles pourraient donc correspondre à des longues chaînes latérales.

Les différents pourcentages évoqués dans les paragraphes précédents sont reportés dans la Figure III-25 et le Tableau III-16. Pour résumer, l'échantillon I ne contient quasiment que des molécules branchées avec un ou plusieurs points de branchement. Environ 1/3 des chaînes branchées semblent être résistantes aux enzymes de débranchement.



**Figure III - 25 : Composition de l'échantillon I. Les pourcentages indiqués en premier dans chaque case sont relatifs à l'échantillon I. Les rapports indiqués en gras font référence à l'échantillon qui précède. Les pourcentages en italique sont relatifs aux nanocristaux.**

## C.2.2. Discussion

### C.2.2.1. Structures possibles contenues dans l'échantillon III

La structure possible des chaînes contenues dans l'échantillon III, et donc dans la population B de chaînes constituant les nanocristaux, est dessinée dans la Figure III-26. Nous avons vu que l'échantillon III était constitué d'un tiers de dextrines branchées (Figure III-25).

Parmi ces dextrines branchées, 2/3 sont sensibles à la  $\beta$ -amylase ( $\beta$ - $\overline{DP} = 5,5$ ). On en déduit que le point de branchement se situe au niveau ou près de l'extrémité réductrice. Pour

les dextrines qui sont sensibles à la fois à la  $\beta$ -amylase et aux enzymes de débranchement, le point de branchement ne peut pas être au niveau de l'extrémité réductrice. Celles-ci peuvent présenter différentes structures possibles selon leur  $\beta$ -DP. Seulement quelques unes sont présentées dans la Figure III-26. Les dextrines résistantes aux enzymes de débranchement auraient soit une chaîne latérale réduite à un résidu glucosyl, soit leur point de branchement au niveau de l'extrémité réductrice.

L'autre tiers est résistant à la  $\beta$ -amylase ( $\beta\text{-}\overline{DP} = 13,4$ ). On en déduit alors que le point de branchement est localisé au niveau ou près de l'extrémité non-réductrice. De plus, nous avons vu que ce groupe de dextrines branchées était également résistant aux enzymes de débranchement, ce qui suggère que la chaîne latérale est réduite à un seul résidu glucosyl.

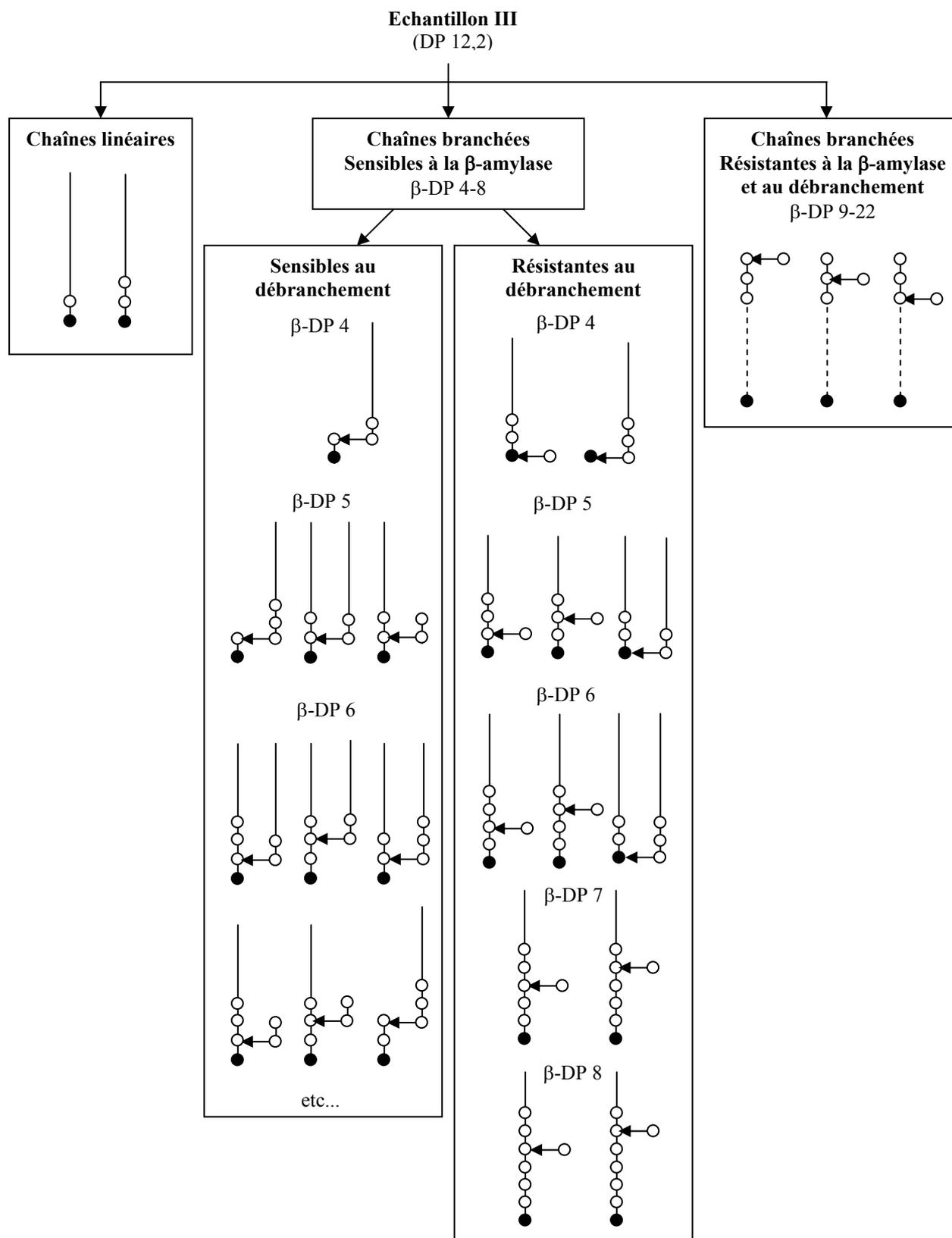


Figure III - 26 : Structures possibles des chaînes contenues dans l'échantillon III. Les cercles noirs correspondent aux extrémités réductrices. Les cercles vides représentent les résidus qui restent après  $\beta$ -amylyse ( $\beta$ -amylase dextrine limite). Les lignes noires symbolisent les chaînes externes pouvant être hydrolysées par  $\beta$ -amylyse et les lignes en pointillés, les résidus localisés entre l'extrémité réductrice et les points de branchement.

*C.2.2.2. Structures possibles contenues dans l'échantillon I*

La structure possible des chaînes contenues dans l'échantillon I est dessinée sur la Figure III-27. Nous avons vu que l'échantillon I contenait principalement des dextrines branchées. Quasiment toutes ces dextrines sont sensibles à la  $\beta$ -amylase. Cependant, selon le DP des dextrines après  $\beta$ -amylase ( $\beta$ -DP), on distingue deux types de dextrines.

Les 2/3 sont plus sensibles à la  $\beta$ -amylase (plage de  $\beta$ -DP : 4-13,  $\beta$ - $\overline{DP}$  = 7,6), ce qui suggère que leur(s) point(s) de branchement se situe(nt) au niveau ou près de l'extrémité réductrice. Les dextrines sensibles aux enzymes de débranchement ne peuvent pas avoir leur point de branchement au niveau de l'extrémité réductrice. Les dextrines résistantes aux enzymes de débranchement auraient soit une chaîne latérale réduite à une unité glucosyl, soit une chaîne latérale branchée au niveau de l'extrémité réductrice. Les structures de ces dextrines sont similaires à celles trouvées dans l'échantillon III. La différence réside dans la longueur des chaînes et de la possibilité de deux points de branchement pour l'échantillon I.

L'autre tiers est plus résistant à la  $\beta$ -amylase (plage de  $\beta$ -DP :  $\geq 14$ ,  $\beta$ - $\overline{DP}$  = 20,3). Nous pouvons en conclure que le(s) point(s) de branchement sont localisé(s) plus ou moins loin de l'extrémité non-réductrice selon le DP des dextrines obtenu après  $\beta$ -amylolyse. Comme nous l'avons déjà mentionné, les dextrines qui sont résistantes aux enzymes de débranchement se distinguent soit par une chaîne latérale réduite à un résidu glucosyl, soit par une chaîne latérale branchée sur l'extrémité réductrice.

La différence structurale entre les deux populations de dextrines ( $\beta$ -DP 4-13 ou  $\beta$ -DP  $\geq 14$ ) réside dans le nombre de résidus entre l'extrémité non-réductrice et les points de branchements, ou entre deux points de branchement.

Nous avons vu qu'il était possible de trouver des molécules résistantes à toutes les enzymes. Celles-ci auraient un DP  $\geq 23$ . Un exemple de structure est donné dans la Figure III-27.

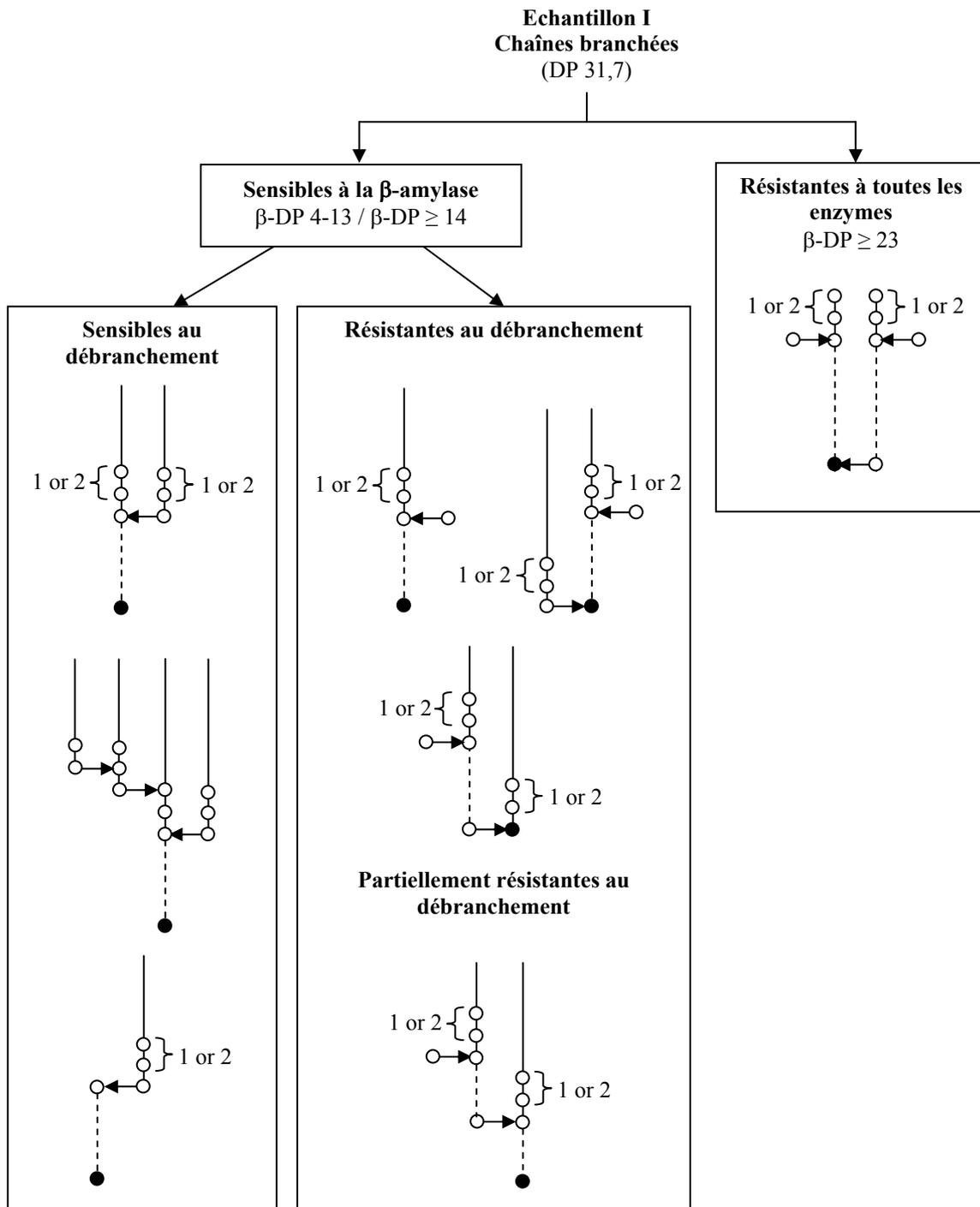


Figure III - 27 : Structures possibles des chaînes contenues dans l'échantillon I. Les cercles noirs correspondent aux extrémités réductrices. Les cercles vides représentent les résidus qui restent après  $\beta$ -amylolyse ( $\beta$ -amylase dextrine limite). Les lignes noires symbolisent les chaînes externes pouvant être hydrolysées par  $\beta$ -amylolyse, et les lignes en pointillés représentent les résidus localisés entre l'extrémité réductrice et les points de branchement.

### C.2.2.3. Composition des nanocristaux

L'existence de deux populations polysaccharidiques A et B dans les amyloextrines d'amidon de maïs cireux a déjà été mise en évidence par Robin *et al.* [1975] et confirmée [Watanabe et French, 1980 ; Umeki et Kainuma, 1981].

Les différents auteurs suggèrent que la population B, dont le  $\overline{DP}$  varie entre 12 et 16 selon le type d'amidon (courtes dextrines), est constituée de chaînes linéaires ou de chaînes branchées avec la chaîne latérale branchée près de l'extrémité réductrice et réduite à un glucosyl ou maltosyl. Notre étude a permis de quantifier les proportions des chaînes linéaires et des chaînes branchées : nous avons montré que les chaînes branchées constituaient un tiers de la population B et que près de la moitié d'entre elles était résistante au débranchement.

Ces mêmes auteurs supposent que la population A ( $\overline{DP}$  25-30) correspond majoritairement à des chaînes uniramifiées constituées de deux chaînes de longueur identique (DP 14-16) branchées près de l'extrémité réductrice. Robin [1975] suppose également l'existence en faible proportion de  $\beta$ -dextrines limites indéramifiables. Notre étude confirme la faible proportion de chaînes linéaires dans la population A. Cependant, nous avons vu que les  $\beta$ -dextrines limites indéramifiables n'étaient pas présentes en faible proportion. En effet, un tiers des dextrines branchées contenues dans l'échantillon I sont résistantes aux enzymes de débranchement, ce qui entraîne la possibilité de nouvelles structures (Figure III-27). Nous pensons que ces dextrines sont multi-ramifiées et partiellement résistantes au débranchement.

Les dextrines courtes contenues dans la population C ( $DP \leq 8$ ) peuvent être attaquées par hydrolyse acide et leur quantité diminue en fonction de la durée d'hydrolyse [Jane *et al.*, 1997 ; Bertoft, 2004a]. Il a également été montré que l'amylopectine ne contenait que des chaînes ayant un DP supérieur à 6 [Koizumi *et al.*, 1991], laissant supposer que ces courtes dextrines sont formées suite à l'hydrolyse partielle des chaînes branchées localisées à la surface des cristallites [Jane *et al.*, 1997]. De plus, Gidley et Bulpin [1987] ont montré qu'une longueur de chaîne de 10 résidus minimums était nécessaire pour observer la cristallisation des chaînes, les chaînes plus courtes ne pouvant cristalliser qu'avec de longues chaînes. D'après Gérard *et al.* [2002], les chaînes de  $DP \leq 8$  seraient trop courtes pour cristalliser et seraient des "chaînes pendantes" à la surface des cristallites. Ces données laissent penser que ces courtes dextrines ne font pas partie de la structure cristalline des nanocristaux d'amidon.

La Figure III-28 résume la composition des nanocristaux. Globalement, nous montrons que les nanocristaux d'amidon de maïs cireux contiennent de très nombreuses chaînes branchées (51 mol%) et quasiment la moitié d'entre elles sont résistantes au débranchement.

Si l'on suppose que les chaînes linéaires cristallisent entre elles, cela signifie qu'on a deux doubles hélices "contenant" un point de branchement pour une double hélice constituées de chaînes linéaires. Nous montrons que les points de branchement sont répartis dans l'épaisseur des nanocristaux. La distance entre la face réductrice des nanocristaux et le point de branchement est liée au  $\beta$ -DP des chaînes.

Le pourcentage de liaisons  $\alpha(1-6)$  a été calculé d'après l'analyse en chromatographie en phase gazeuse des nanocristaux méthylés puis peracétylés (la méthode est décrite en Annexe III-6). Nous montrons que 2,6% des liaisons glycosidiques contenues dans les nanocristaux sont des liaisons  $\alpha(1-6)$  (Annexe III-7). Si nous considérons un système très simplifié constitué de chaînes linéaires de DP 13 et de chaînes mono-ramifiées de DP 25, cela signifie qu'on a 26 chaînes branchées pour 29 chaînes linéaires et donc un rapport de chaînes branchées / chaînes linéaires de 0,9. Ce rapport est proche de celui estimé par analyse enzymatique ( $51 / 49 = 1,04$ ).

La présence de points de branchement dans les cristallites d'amidon de maïs cireux avait déjà été mise en évidence [Jane *et al.*, 1997]. Cependant, il est surprenant de voir que la densité de points de branchement dans les nanocristaux est plus élevée qu'ailleurs dans les grains natifs, et également plus élevée que ce que décrivaient les autres auteurs.

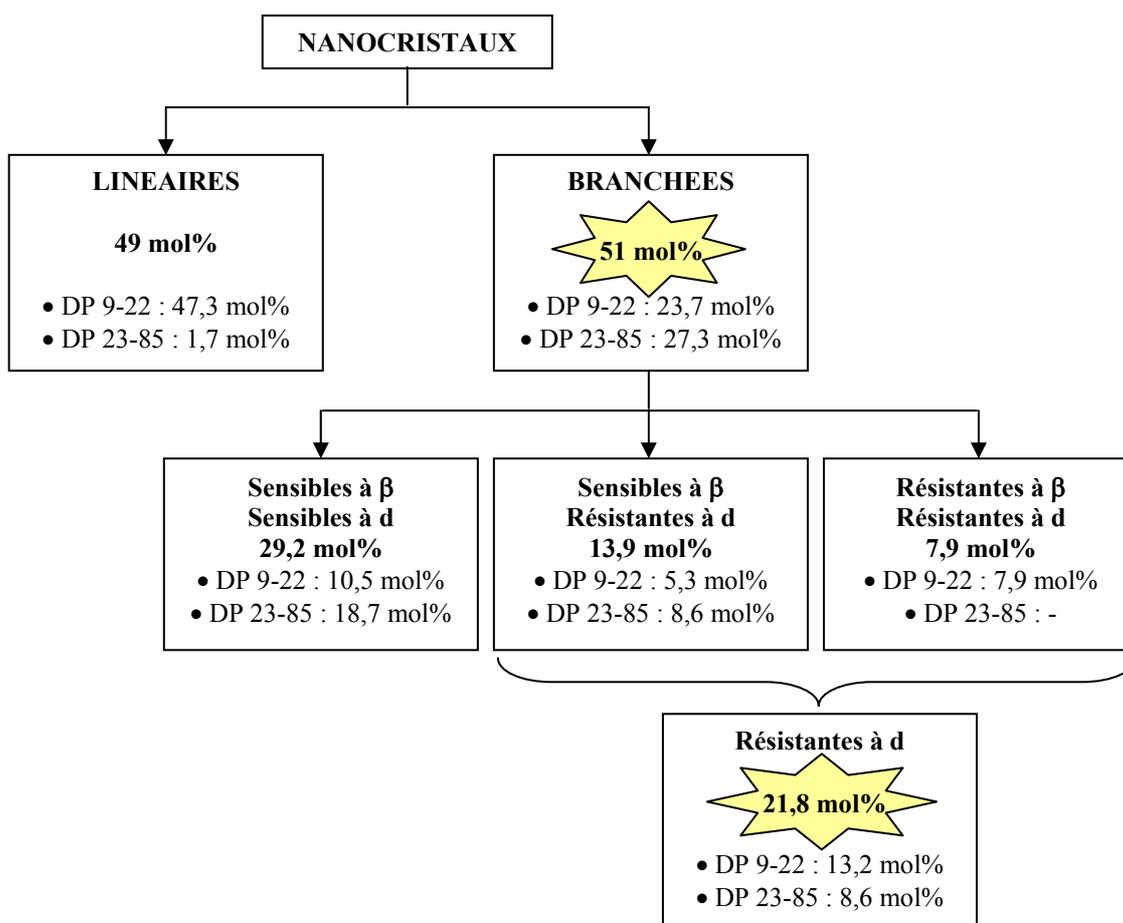
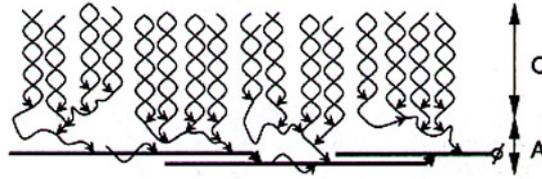


Figure III - 28 : Structures majoritaires des chaînes contenues dans les nanocristaux.  $\beta$  et  $d$  correspondent respectivement à la  $\beta$ -amylase et aux enzymes de débranchement.

Nous avons vu que l'échantillon I contenait des chaînes de  $DP \geq 65$ . Elles correspondent vraisemblablement aux chaînes formant l'ossature de l'amylopectine (appelées chaînes B2 par **Hizukuri, 1986**) et pourraient donc être des chaînes linéaires ou des chaînes ramifiées. Nous pensons que ces longues chaînes seraient responsables de la "cohésion" entre les lamelles amorphes et cristallines se traduisant par l'observation de piles en MET. La question est de savoir si ces chaînes sont partiellement cristallines (modèle de **Hizukuri, 1986**) ou si elles sont uniquement localisées dans les lamelles amorphes. Bertoft a montré que ces longues dextrines disparaissaient au fur et à mesure de l'hydrolyse acide [**Bertoft, 2004b**] et en a déduit qu'elles étaient présentes dans les lamelles amorphes. Il a alors proposé un modèle en "deux dimensions" où les chaînes B2 seraient entièrement localisées dans les lamelles amorphes et seraient perpendiculaires à la direction des chaînes latérales formant les grappes de l'amylopectine (lamelles cristallines) (Figure III-29).



**Figure III - 29 : Modèle des clusters d'amylopectine en deux dimensions proposé par Bertoft [2004b]. Les lettres A et C schématisent respectivement les zones amorphes et cristallines.**

Notre étude ne permet pas d'avancer dans la discussion. Pour ce faire, il faudrait procéder à une analyse enzymatique sur des échantillons ne contenant que des piles ou que des plaquettes individuelles. La difficulté réside dans l'obtention de tels échantillons. Il serait également nécessaire d'effectuer une analyse enzymatique sur des résidus obtenus après différentes durées d'hydrolyse. Cela permettrait de mieux comprendre la structure moléculaire des nanocristaux d'amidon. Cela permettrait surtout d'établir la structure moléculaire des résidus de l'amidon de maïs cireux (donc de l'amylopectine) à différents stades de l'hydrolyse acide et d'ainsi espérer remonter à la structure de l'amylopectine.

Nous retenons de cette étude la complexité de la structure moléculaire des nanocristaux d'amidon obtenus par hydrolyse acide de grains natifs d'amidon de maïs cireux. Nous montrons que les nanocristaux contiennent de nombreux points de branchement et de nombreuses chaînes ramifiées réduites à une unité glucosyl (chaînes résistantes au débranchement), pouvant jouer le rôle de défaut au sein de la structure cristalline. Cela pourrait expliquer le fait que les nanocristaux ne soient pas totalement résistants à l'hydrolyse acide. Nous retenons également que les nanocristaux se caractérisent par deux faces de nature chimique différente : une face réductrice et une face non réductrice.

## D. MODIFICATION CHIMIQUE DE SURFACE

---

### D.1. INTRODUCTION

L'étude précédente a montré que les nanocristaux d'amidon de maïs cireux étaient obtenus sous forme de suspensions aqueuses, ne permettant leur mélange qu'avec des latex ou des polymères hydrosolubles. Dans le but de permettre la mise en œuvre de composites à partir d'un solvant organique et d'élargir le nombre de matrices compatibles, la modification chimique de surface des nanocristaux a été envisagée. Depuis une dizaine d'années, cette approche a déjà largement été utilisée pour les charges céramiques [Pak et Caze, 1997 ; Liu *et al.*, 1998 ; Qiu *et al.*, 1999 ; Vaz *et al.*, 2002], le noir de carbone [Vidal *et al.*, 1991], le talc [Velasco *et al.*, 1996 ; Krystafkiewicz et Domka, 1997], la montmorillonite [Suh et Park, 2002, Park *et al.*, 2002 ; Chisholm *et al.*, 2002 ; Kim *et al.*, 2003] et des fibres polysaccharides [Trejo O'Reilly *et al.*, 1998 ; Gopalan Nair *et al.*, 2003c ; Zini *et al.*, 2003 ; Belgacem et Gandini, 2005]. La modification chimique permet également d'augmenter les interactions et l'adhésion entre la charge et la matrice.

L'amidon possédant trois groupements hydroxyyles par résidu de  $\alpha$ -D-glucopyranose, il offre de nombreuses possibilités de réactions de couplage. Depuis plus de 50 ans, des réactions d'oxydation, d'estérification et d'éthérification ont été développées [Whistler et Smart, 1953 ; Rinaudo et Reguant, 2000]. Dans notre cas, la modification chimique a consisté à transformer les groupements hydroxyyles polaires présents à la surface des nanocristaux en groupements ayant une plus grande affinité avec des polymères non polaires. Deux mécanismes ont été étudiés : l'estérification des groupements  $-OH$  à l'aide d'une fonction anhydride et la formation d'une fonction uréthane à l'aide d'un isocyanate. Nous avons utilisé comme fonction anhydride celle de l'alkényl succinique anhydride (ASA) et comme fonction isocyanate celle du phénylisocyanate (PI). Il est important de rappeler deux aspects de la modification chimique de surface des nanocristaux d'amidon : elle a lieu en milieu hétérogène, avec un excès de réactif et la réaction n'est pas isotrope (structure moléculaire différente selon les faces des nanocristaux).

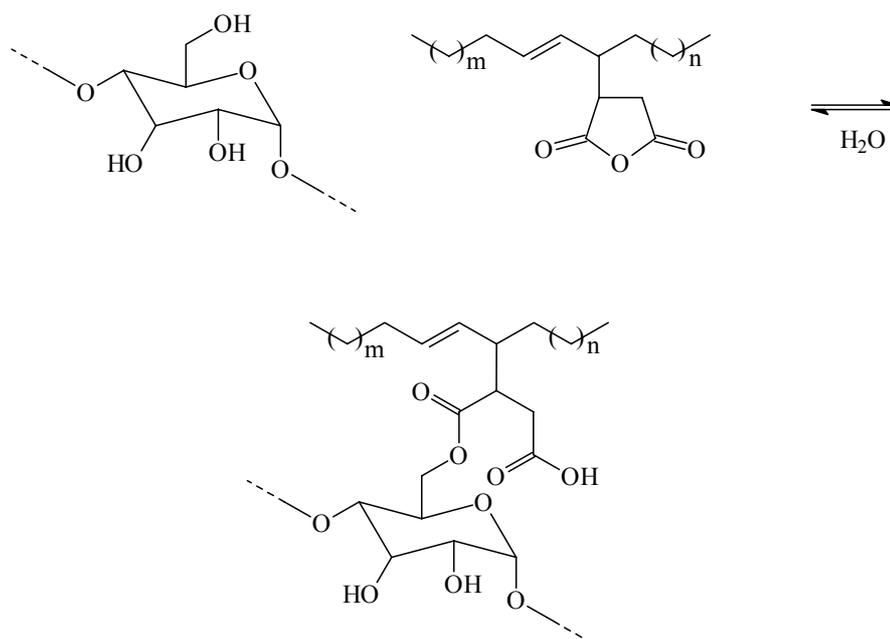
Dans cette partie seront présentés les résultats des spectroscopies infra-rouge et des photoélectrons X qui confirment que le greffage a eu lieu. Les nanocristaux modifiés seront ensuite caractérisés en terme de propriétés physico-chimiques grâce à des mesures d'angle de contact. Nous vérifierons enfin par des observations en microscopie électronique en

transmission (MET) et des analyses en diffraction des rayons X que la morphologie des plaquettes ainsi que leur cristallinité ont été conservées après traitement chimique.

## D.2. COMPOSITION CHIMIQUE DES NANOCRISTAUX MODIFIES

### D.2.1. Spectroscopie infra-rouge

La réaction attendue de l'alkényl succinique anhydride (ASA) avec les nanocristaux d'amidon de maïs cireux est la suivante :



Cette réaction est mise en évidence en spectrométrie IR (Figure III-30) par la présence d'un épaulement à  $1718\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements carbonyles. Une autre indication de la réussite du traitement avec l'ASA est la présence de trois pics vers  $2924\text{ cm}^{-1}$  et d'une faible bande à  $1465\text{ cm}^{-1}$  associés respectivement aux vibrations et rotations des liaisons  $\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$  au niveau de la chaîne aliphatique. Ces pics sont visibles sur le spectre 3 obtenu par différence du spectre des nanocristaux modifiés avec l'ASA (spectre 2) et celui des nanocristaux non modifiés (spectre 1).

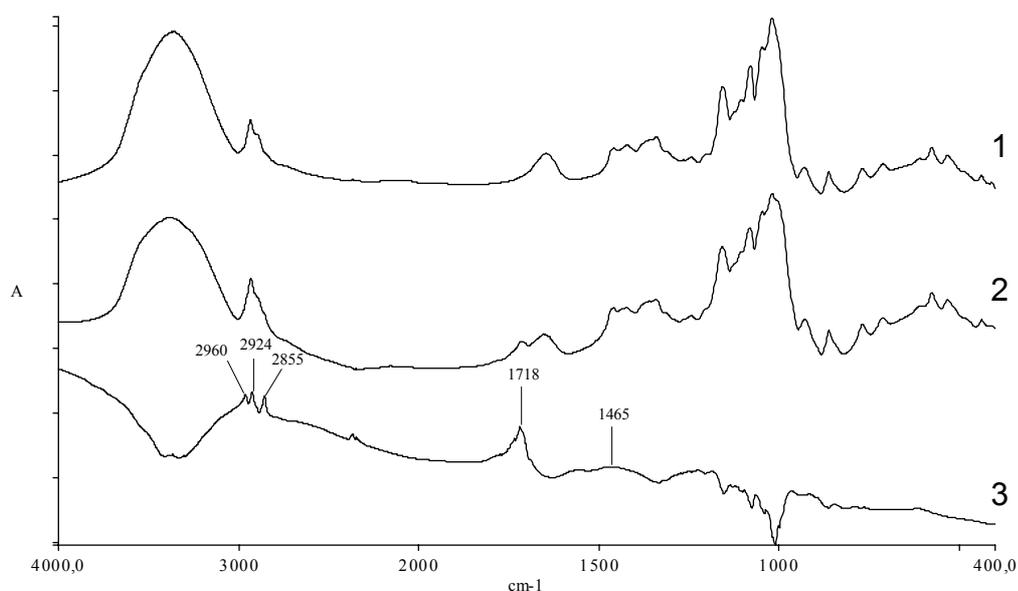
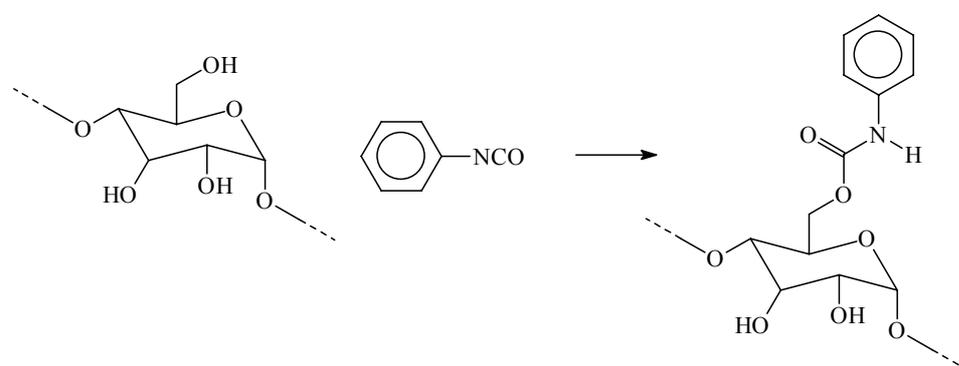


Figure III - 30 : Spectres IR des nanocristaux non modifiés (spectre 1) et des nanocristaux modifiés par l'ASA (spectre 2). Le spectre 3 est obtenu par différence des spectres 1 et 2.

Dans le cas de la modification avec le phénylisocyanate (PI), la réaction attendue est la suivante :



De nouvelles bandes associées au noyau aromatique et aux amines secondaires de la fonction uréthane sont présentes dans le spectre infra-rouge des nanocristaux modifiés par le PI (Figure III-31). Elles montrent que la modification chimique a eu lieu. Le noyau aromatique est caractérisé par un pic vers  $3030\text{ cm}^{-1}$  associé aux vibrations d'élongation des liaisons  $=\text{C-H}$ , par des pics vers les fréquences  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  associés aux vibrations du squelette et par un double pic à  $696$  et  $754\text{ cm}^{-1}$ , typique des vibrations de déformation des liaisons  $\text{C-H}$  des 5 atomes d'hydrogène libres constituant le noyau aromatique mono-substitué. La présence d'amines secondaires est révélée par un pic fin vers  $3280\text{ cm}^{-1}$  associé aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{N-H}$ . Ce pic est superposé à la bande de vibrations des liaisons  $\text{O-H}$ . En revanche, aucun épaulement vers  $1710\text{ cm}^{-1}$  qui suggérerait la présence

de groupements carbonyles n'est détectable. L'absence d'un pic vers  $2300\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des liaisons NCO, montre qu'on a bien un greffage et non pas une adsorption physique du phénylisocyanate à la surface des nanocristaux.

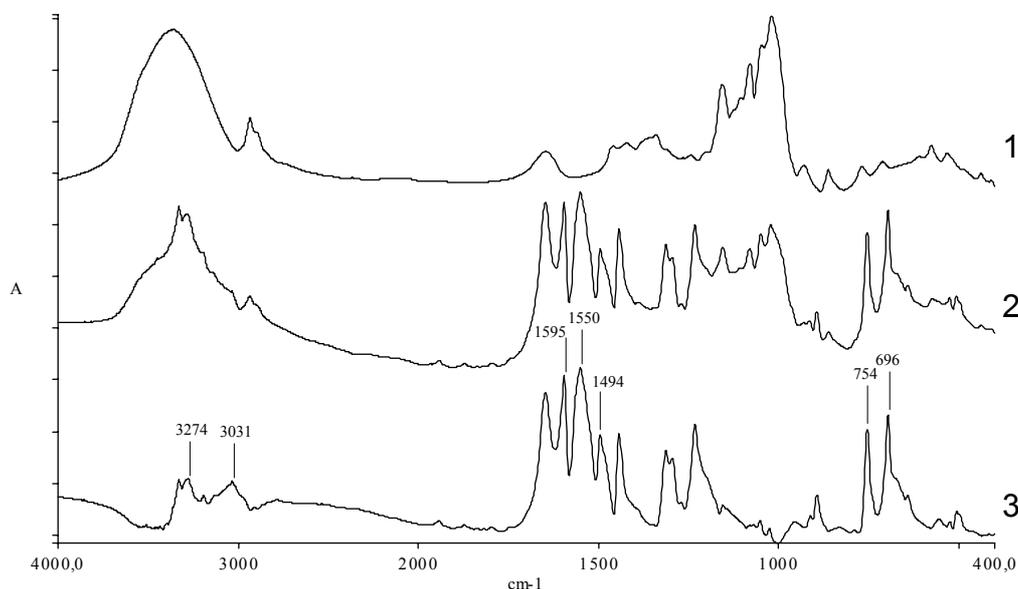


Figure III - 31 : Spectres IR des nanocristaux non modifiés (spectre 1) et des nanocristaux modifiés par le PI2 (spectre 2). Le spectre 3 est obtenu par différence des spectres 1 et 2.

### D.2.2. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X est une technique très intéressante pour étudier la composition chimique de surface d'un matériau puisque la profondeur d'analyse est d'environ 6 nm. Les spectres XPS des nanocristaux non modifiés et des nanocristaux modifiés sont présentés Figure III-32. On distingue trois pics à 531 eV, 402 eV et 287 eV qui correspondent respectivement aux atomes d'oxygène, d'azote et de carbone. La composition élémentaire de la surface des nanocristaux non modifiés et modifiés est donnée dans le Tableau III-17.

Pour les nanocristaux non modifiés (WN), le rapport  $O/C$  est égal à 0,60 (Tableau III-17). Théoriquement, il devrait être égal à 0,83 (formule chimique de l'amidon :  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ). Cela montre que malgré l'hydrolyse acide des grains natifs et les lavages successifs à l'eau distillée, la surface des nanocristaux non modifiés contient encore des composés non polysaccharides. Les traces d'azote suggèrent qu'il s'agit de protéines [Varma, 1984 ; Rindlav-Westling et Gatenholm, 2003].

Après modification avec l'ASA, l'amplitude du pic du carbone devient quasiment la même que celle du pic de l'oxygène et le rapport  $O/C$  passe de 0,60 à 0,34. Ces résultats indiquent clairement que des atomes de carbone ont été greffés, donc que la modification chimique a bien eu lieu. Une telle diminution de  $O/C$  est due à la présence d'une longue chaîne aliphatique dans la structure de la molécule d'ASA.

Dans le cas de la modification avec le PI, les valeurs de  $O/C$  ne varient pas de manière significative. Cela pourrait être dû à la structure chimique du PI dont le rapport théorique  $O/C$  n'est pas si faible que celui de l'ASA. Le seul changement permettant de conclure que la modification a eu lieu est l'augmentation de l'amplitude du pic de l'azote (Figure III-32).

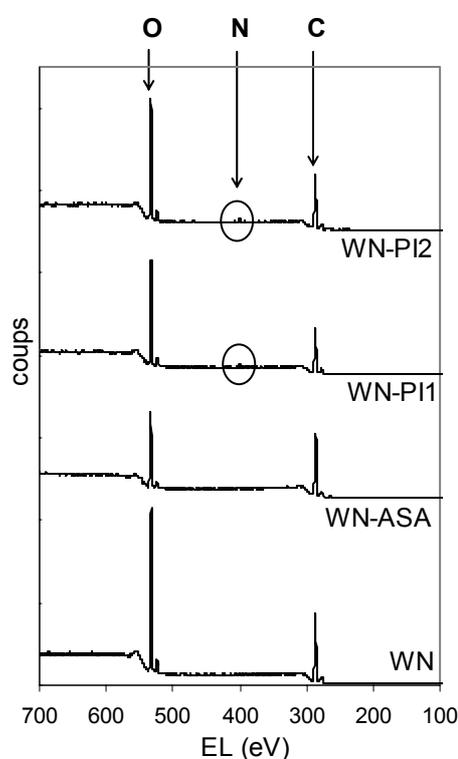


Figure III - 32 : Spectres XPS des nanocristaux non modifiés (WN) et des nanocristaux modifiés avec l'ASA (WN-ASA) et avec le phénylisocyanate (WN-PI1 et WN-PI2).

Tableau III - 17 : Composition élémentaire de la surface (%) et valeur du rapport  $O/C$  pour les nanocristaux non modifiés et modifiés.

Echantillon	O	C	N	$O/C$
WN	37,2	62,1	0,7	0,60
WN-ASA	25,5	74,1	0,4	0,34
WN-PI1	37,7	60,7	1,6	0,62
WN-PI2	37,1	61,2	1,7	0,61

Pour chacun des spectres XPS, le pic du carbone  $C_{1s}$  est déconvolué en plusieurs pics (Figure III-33) pour voir dans quels types de liaisons les atomes de carbone sont engagés. Leurs énergies de liaisons et pourcentages atomiques relatifs sont donnés respectivement dans les Tableaux III-18 et 19. Dans le cas des nanocristaux non modifiés, l'analyse XPS met en évidence quatre pics à 285,0, 286,5, 287,7 et 289,1 eV (Figure III-33a) associés respectivement à C1 (atome de carbone lié avec un autre atome de carbone ou avec un atome d'hydrogène (C-C/C-H)), C2 (atome de carbone lié avec un seul atome d'oxygène (C-O)), C3 (atome de carbone lié à deux atomes d'oxygène ou à un atome d'oxygène carbonylé (O-C-O/C=O)) et C4 (atome de carbone lié avec un atome d'oxygène et un atome d'oxygène carbonylé (O-C=O)). Ces valeurs d'énergie de liaisons ont déjà été répertoriées pour l'amidon [Varma, 1984 ; Rindlav-Westling et Gatenholm, 2003] et pour la cellulose [Matuana *et al.*, 2001, Belgacem *et al.*, 1995]. La présence du pic C4 associé aux groupements carbonyles indique que les nanocristaux d'amidon contiennent des impuretés qui pourraient être des lipides. Il est en effet bien connu que les grains natifs d'amidon de maïs cireux contiennent 0,23% de lipides [Guilbot et Mercier, 1985].

Après traitement avec l'ASA, les amplitudes de chaque pic constituant  $C_{1s}$  changent (Figure III-33b), en particulier :

- (i) L'intensité du pic C1 augmente fortement de 26,6% pour WN à 65,5% pour WN-ASA (Tableau III-19), ce qui traduit la présence de longues chaînes aliphatiques.
- (ii) L'amplitude du pic C4 augmente également de 2,2% pour WN à 6,8% pour WN-ASA, révélant la présence de groupements carbonyles.
- (iii) L'intensité des pics C2 et C3 diminue, phénomène associé à l'augmentation des pics C1 et C4. Tous ces résultats confirment que le greffage de l'ASA à la surface des nanocristaux d'amidon a bien eu lieu.

Dans le cas du traitement avec le phénylisocyanate, l'analyse XPS montre des effets beaucoup moins prononcés qu'avec l'ASA. Cela est vraisemblablement dû à la profondeur d'analyse de la technique (6-8 nm) et à l'épaisseur de la couche modifiée. En effet, avec l'ASA, l'épaisseur de la couche modifiée est beaucoup plus importante qu'avec le PI, en raison de la longue chaîne aliphatique. On analyse donc la surface modifiée et peu de nanocristaux non modifiés. Le pic  $C_{1s}$  a été déconvolué en cinq pics (Figure III-33c et d). Le pic additionnel à 286,2 eV, noté C1', est associé aux atomes de carbone liés avec un atome d'azote (C-N). Bien que les changements d'amplitude de chaque pic constituant  $C_{1s}$  pour

WN-PI1 et WN-PI2 ne soient pas drastiques, ils montrent tout de même que la modification chimique a eu lieu :

- (i) Le pic additionnel C1' montre la présence de liaisons C-N.
- (ii) L'intensité du pic C3 diminue, ce qui indique que du PI a été greffé (le PI ne contient pas de liaison O-C-O).
- (iii) L'intensité du pic C4 augmente légèrement, résultant de la présence de groupements carbonyles (non détectée en spectroscopie infra-rouge).

Tous ces changements sont plus marqués pour WN-PI2, ce qui permet de conclure que la deuxième série de conditions (une semaine à température ambiante, plutôt qu'une journée à 70°C) favorise le greffage du phénylisocyanate.

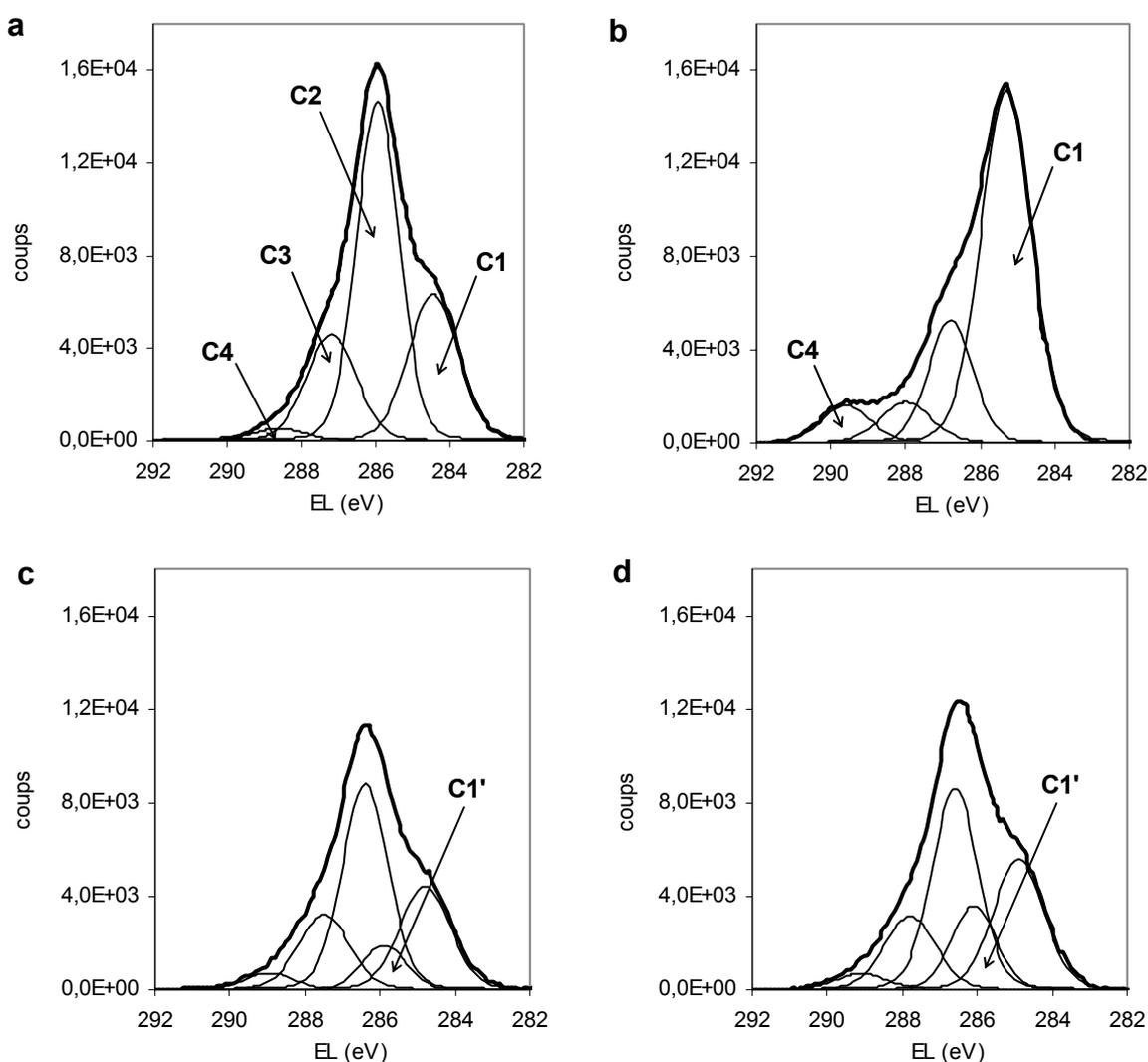


Figure III - 33 : Déconvolution du pic  $C_{1s}$  pour (a) WN, (b) WN-ASA, (c) WN-PI1 et (d) WN-PI2.

Tableau III - 18 : Energies de liaisons des pics constituant le pic C<sub>1s</sub>.

Echantillon	Energie de liaison (eV)				
	C1 C	C1' C-N	C2' C-O	C3 O-C-O	C4 O-C=O
WN	285	-	286.5	287.7	289.1
WN-ASA	285	-	286.5	287.7	289.3
WN-PI1	285	286.2	286.55	287.75	289.15
WN-PI2	285	286.2	286.7	287.9	289.2

Tableau III - 19 : Analyse du pic C<sub>1s</sub> pour les nanocristaux non modifiés et modifiés.

Echantillon	Analyse du pic C <sub>1s</sub> (%)				
	C1 C	C1' C-N	C2 C-O	C3 O-C-O	C4 O-C=O
WN	26,6	-	51,8	19,3	2,2
WN-ASA	65,5	-	20,1	7,6	6,8
WN-PI1	24,7	9,6	43,8	18,1	3,8
WN-PI2	27,3	15,5	38,4	15,5	3,3

### D.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

#### D.3.1. Mouillabilité

Une expérience simple pour mettre en évidence l'effet de la modification chimique sur les propriétés physico-chimiques des nanocristaux a consisté à disperser les nanocristaux non modifiés ou modifiés dans deux liquides quasiment non miscibles ayant des polarités et des densités différentes, et de regarder avec quel liquide ils sont les plus mouillés. Cette expérience donne de façon qualitative une indication sur l'affinité des substrats avec les deux liquides. Les liquides utilisés ont été l'eau distillée et le dichlorométhane. Lorsqu'on mélange ces deux liquides, on obtient deux phases, l'eau distillée ( $d = 1$ ) et le dichlorométhane ( $d = 1,32$ ) correspondant respectivement aux phases supérieure et inférieure.

L'expérience de référence a consisté à mettre une goutte de suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon non modifiés dans du dichlorométhane (Figure III-34a). On constate que les nanocristaux non modifiés ne migrent pas vers le dichlorométhane car ils ont une plus grande affinité avec l'eau. Même après ajout d'eau distillée et agitation du pilulier, les nanocristaux non modifiés restent dans la phase aqueuse (Figure III-34b). On peut donc

conclure que les nanocristaux d'amidon non modifiés présentent une plus grande affinité pour les liquides polaires comme l'eau. Lorsqu'on introduit des nanocristaux modifiés par l'ASA ou par le PI dans des piluliers contenant les deux liquides et qu'on agite les piluliers, on constate que les particules modifiées migrent vers le dichlorométhane (Figure III-34c et d). Ces observations suggèrent que la modification chimique diminue le caractère polaire des nanocristaux d'amidon, ce qui confirme que le greffage a eu lieu.

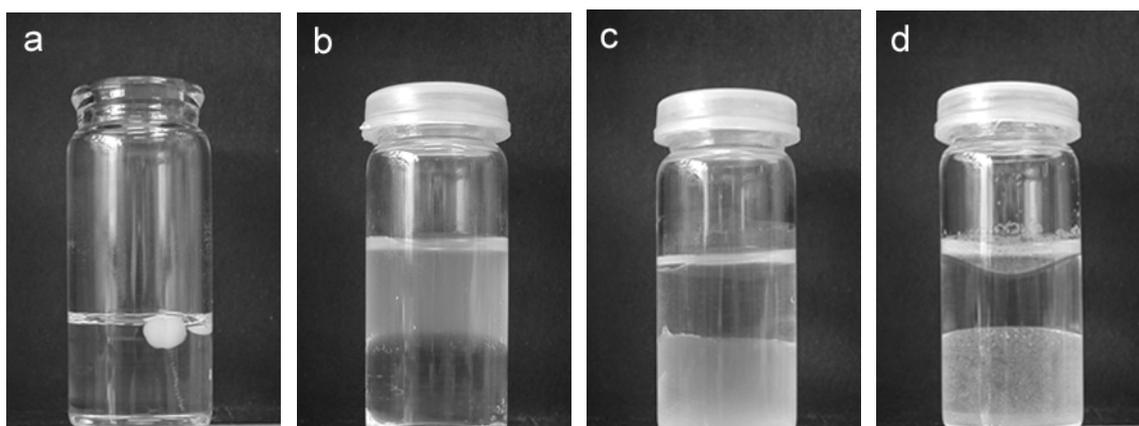


Figure III - 34 : Tests de mouillabilité : (a) goutte d'une suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon dans le dichlorométhane, (b) migration des nanocristaux non modifiés dans l'eau distillée, migration dans le dichlorométhane des nanocristaux (c) modifiés par l'ASA et (d) modifiés par le PI.

### D.3.2. Energie de surface

Des mesures d'angle de contact de liquides ayant des composantes polaires et dispersives différentes sur les substrats non modifiés et modifiés ont été réalisées pour déterminer l'influence de la modification chimique sur les énergies de surface de ces substrats.

Le comportement dynamique de l'angle de contact entre une goutte d'eau distillée et les différents substrats étudiés est présenté sur la Figure III-35. Le temps zéro correspond au moment de dépose de la goutte. Plusieurs commentaires peuvent être faits :

- (i) La valeur de l'angle de contact  $\theta$  est la plus faible dans le cas d'une surface non modifiée (WN). Ce résultat était attendu car les nanocristaux d'amidon possèdent à leur surface de nombreux groupements hydroxyles capables d'établir des liaisons hydrogène avec l'eau.

- (ii) L'angle de contact initial est deux fois plus élevé pour des substrats modifiés, ce qui indique que les traitements chimiques provoquent un changement important de la polarité de la surface des nanocristaux.
- (iii) Les valeurs des angles de contact diminuent au cours du temps quel que soit le substrat (Figures III-35 et 36). Il a été vérifié que cette diminution était liée à un étalement de la goutte au cours du temps, et non pas à une pénétration de la goutte par capillarité qui pourrait avoir lieu à cause de la porosité des pastilles. En effet, la Figure III-37a montre que le diamètre de la goutte augmente au cours du temps alors que son volume reste constant (Figure III-37b). La diminution de l'angle de contact est régulière dans le cas de la surface non modifiée de  $40,5^\circ$  à  $35,3^\circ$ , alors qu'elle se fait en deux étapes dans le cas des surfaces modifiées. La première étape consiste en une diminution rapide de l'angle de contact liée à un étalement rapide de la goutte pendant les quelques secondes suivant sa dépose. Pendant la deuxième étape, l'angle de contact diminue régulièrement jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre au bout de 30 s environ ( $55^\circ$  pour WN-ASA et WN-PI1, et  $65^\circ$  pour WN-PI2). On constate que pour WN-PI2, la valeur de l'angle de contact à l'équilibre est plus élevée que pour WN-PI1 et que sa stabilisation est plus rapide, ce qui permet de corroborer le résultat trouvé en XPS : la deuxième série de conditions favorise le greffage du phénylisocyanate.

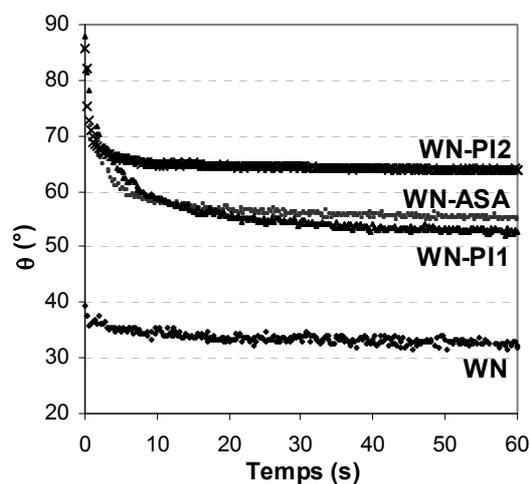


Figure III - 35 : Evolution de l'angle de contact de la goutte d'eau distillée avec les différents substrats au cours du temps.

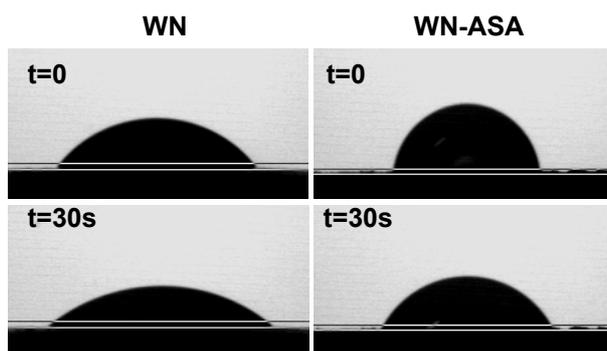


Figure III - 36 : Photographies de gouttes d'eau distillée déposées sur des pastilles de nanocristaux non modifiés (WN) et modifiés avec l'ASA (WN-ASA) au moment de la dépose de la goutte ( $t = 0$ ) et au bout de 30 s.

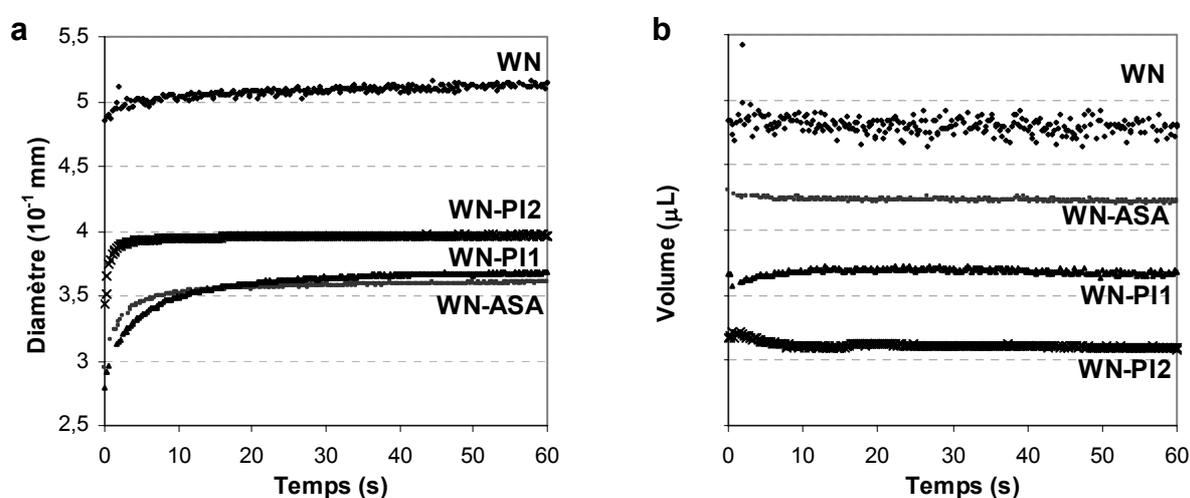


Figure III - 37 : Evolution (a) du diamètre et (b) du volume de la goutte d'eau distillée sur les substrats non modifiés et modifiés au cours du temps.

Tous les commentaires faits pour l'eau distillée d'après la Figure III-35 sont également valables pour le formamide qui est également un solvant polaire (Tableau III-20).

Dans le cas du diiodométhane qui est un liquide quasiment non-polaire ( $\gamma_L^p = 1,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), les valeurs de  $\theta$  sont légèrement supérieures pour les substrats modifiés que pour le substrat non modifié, ce qui indique que la modification permet d'augmenter légèrement le caractère dispersif des nanocristaux. Ces variations sont cependant beaucoup moins marquées que pour des solvants polaires comme l'eau distillée ou le formamide. Ce résultat est logique car dans le cas du diiodométhane, la composante polaire de son énergie de surface étant quasiment nulle (Tableau II-5), le travail d'adhésion est donc pratiquement réduit à un travail dispersif (Eq. II-15).

Des essais complémentaires ont été effectués avec l'hexadécane et l' $\alpha$ -bromonaphtalène (solvants apolaires) mais l'étalement spontané des gouttes a empêché toute mesure.

Toutes ces observations sont confirmées par le calcul des valeurs des composantes polaires et dispersives des énergies de surface des substrats étudiés (Tableau III-20). Les angles de contact ont été mesurés 30 s après la dépose de la goutte, compromis entre l'équilibre de l'étalement de la goutte et l'évaporation de la goutte.

Les composantes polaire et dispersive des nanocristaux non modifiés sont quasiment identiques, et environ égales à  $31 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans la littérature pour la cellulose [Trejo O'Reilly *et al.*, 1998 ; Zini *et al.*, 2003 ; Belgacem *et al.*, 2005] et sont attribuées au fait que la surface des nanocristaux d'amidon est riche en  $-\text{OH}$  (3 groupements hydroxyles par unité de glucose). Après greffage de chaînes non polaires à la surface des nanocristaux, la composante dispersive ne varie quasiment pas (légère augmentation) alors que la composante polaire diminue considérablement, de plus de moitié pour WN-PI2. Des tendances similaires ont déjà été observées pour de la cellulose modifiée avec des molécules mono-fonctionnelles de type "tensioactives". Ces molécules sont capables de réagir avec la surface polaire et d'orienter leurs groupements hydrophobes vers l'interface avec l'air, et d'ainsi diminuer la composante polaire des matériaux initiaux [Suh et Park, 2002]. Etant donné la structure chimique des agents de couplage (peu de contributions polaires), une telle diminution de  $\gamma_s^p$  était attendue. Nous constatons que la diminution de  $\gamma_s^p$  est plus importante après traitement avec le PI dans le deuxième jeu de conditions (PI2) qu'avec l'ASA. Nous apportons deux explications : la réactivité des isocyanates avec les groupements  $-\text{OH}$  est plus grande que celle des anhydrides et l'ASA porte une insaturation conférant un caractère légèrement hydrophile à la surface modifiée.

**Tableau III - 20 : Angles de contact ( $\theta$ ), composantes polaires ( $\gamma_s^p$ ) et non polaires ( $\gamma_s^d$ ) de l'énergie de surface, et énergies de surface ( $\gamma_s$ ) des nanocristaux non modifiés et modifiés.**

Echantillon	$\theta$ (deg)			$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
	Eau	Formamide	Diiodométhane			
WN	35,3	11	33,1	30,7	31,2	61,9
WN-ASA	56,7	30,5	39,8	17,3	32,7	50
WN-PI1	54,4	31,9	36,6	18,3	32,8	51,2
WN-PI2	64,6	40,9	33,3	11	36	47

## D.4. CRISTALLINITE ET MORPHOLOGIE DES NANOCRISTAUX MODIFIES

### D.4.1. Cristallinité

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées pour s'assurer que la modification chimique n'avait pas altéré la cristallinité des nanocristaux. Les nanocristaux d'amidon de maïs cireux non modifiés présentent un cliché de diffraction typique des clichés des amidons de type A [Zobel, 1988b] (Figure III-38a). Nous observons que les nanocristaux modifiés avec le PI (Figure III-38b) ou avec l'ASA (Figure III-38c) présentent les mêmes anneaux concentriques, avec les mêmes intensités, permettant de conclure que le type cristallin et la cristallinité de départ sont conservés.

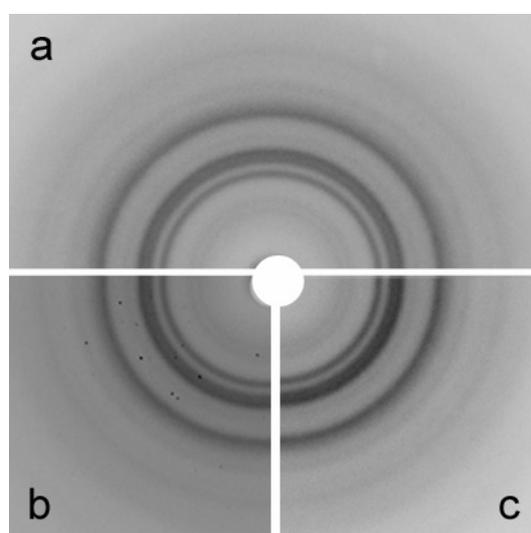


Figure III - 38 : Clichés de diffraction des rayons X des (a) nanocristaux non modifiés et des nanocristaux modifiés avec (b) le PI2 et (c) l'ASA.

### D.4.2. Morphologie

Des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées pour étudier les changements morphologiques résultant de la modification chimique de surface des nanocristaux. La Figure III-39 présente les images MET des nanocristaux avant et après traitement avec l'ASA et le PI.

Après modification avec l'ASA, on ne reconnaît plus la morphologie plaquettaire caractéristique des nanocristaux d'amidon de maïs cireux de départ. Les objets ronds observés sur la Figure III-39b pourraient correspondre à des plaquettes entourées d'ASA, l'ASA ne modifiant pas la cristallinité de l'amidon. On observe des piles d'assiettes (indiquées par une

flèche), ce qui montre que tous les nanocristaux n'ont pas été greffés. L'ASA étant une grosse molécule, son accessibilité au niveau des piles d'assiettes doit être réduite.

Après traitement avec le PI, il semblerait que la morphologie plaquettaire soit conservée mais que la taille des résidus soit plus petite qu'avant traitement (Figure III-39c). Nous supposons que la modification chimique avec le PI induit une solubilisation partielle des molécules situées à la surface des nanocristaux. De plus, il semble que le contour des résidus soit un peu dentelé, comme si le PI les avait partiellement attaqués.

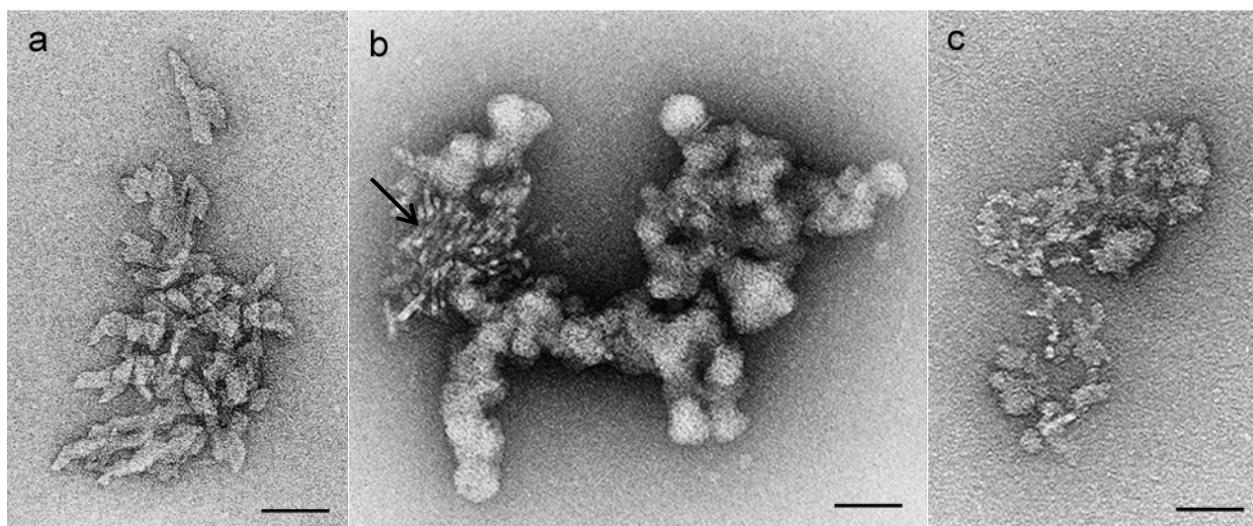


Figure III - 39 : Observations en MET de nanocristaux d'amidon de maïs cireux (a) avant et après modification avec (b) l'ASA et (c) le PI2. Barres d'échelle : 50 nm.

## D.5. CONCLUSION

Les analyses en spectroscopies infra-rouge et des photoélectrons X (XPS) montrent que les modifications chimiques de surface des nanocristaux d'amidon de maïs cireux par l'alkényl succinique anhydride (ASA) et le phénylisocyanate (PI) ont réussi. Les mesures d'angle de contact montrent que de telles modifications permettent de diminuer de plus de moitié la composante polaire de l'énergie de surface des nanocristaux, rendant ainsi possible l'utilisation de polymères non-polaires comme matrices lors de la mise en oeuvre de matériaux composites. Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) montrent que la morphologie des résidus est altérée après traitement chimique. Il a été cependant vérifié par analyse en diffraction des rayons X que le type cristallin des nanocristaux d'amidon de maïs cireux était conservé.

Des études devraient être poursuivies sur l'utilisation d'autres fonctions comme agents de couplage, comme les silanes ou les organométalliques.

## CONCLUSION

---

Le premier objectif de la thèse a été atteint grâce à la mise en place d'un plan d'expériences et l'utilisation d'une méthode de régression multi-linéaire. Nous avons réussi à produire de façon reproductible des suspensions aqueuses de nanocristaux d'amidon par hydrolyse  $H_2SO_4$  3,16 M pendant 5 jours à 40°C, avec un rendement massique de 15,7 %, ayant la même morphologie que les nanocristaux obtenus après traitement à l'acide chlorhydrique pendant 40 jours et avec un rendement massique de 0,5 %.

Les nanocristaux obtenus dans les conditions optimales définies précédemment ont été caractérisés en termes de propriétés thermiques et de composition moléculaire. Les analyses DSC montrent que les nanocristaux en suspension dans l'eau commencent à gélatiser vers 30°C (dans le cas de 80% d'eau). Chauffés à une température supérieure à 180°C (pour 80% d'eau), on observe une dépolymérisation. Nous montrons que les températures de gélatinisation et de dépolymérisation dépendent de la teneur en eau. Par la suite, nous serons donc contraints de travailler à des températures inférieures à 40°C lors de la mise en œuvre de nanocomposites renforcés par des nanocristaux d'amidon. Il pourra s'agir d'une limite de tels systèmes.

L'utilisation combinée de l'analyse enzymatique et de la chromatographie par échange d'ions met en évidence la complexité de la structure moléculaire des nanocristaux. La moitié des chaînes constituant les nanocristaux sont linéaires. L'autre moitié correspond à des chaînes branchées. Les nanocristaux contiennent donc de très nombreux points de branchement (2,6 % des liaisons glycosidiques sont des liaisons  $\alpha(1-6)$ ). Nous montrons également que les 2/5 des chaînes branchées sont résistantes aux enzymes de débranchement. Cela signifie que la chaîne latérale branchée est réduite à un glucosyl ou bien est branchée sur l'extrémité réductrice de la chaîne principale. Cela pourrait expliquer le fait que les nanocristaux ne soient pas totalement résistants à l'hydrolyse acide. Nous retenons également que les nanocristaux se caractérisent par deux faces de nature chimique différente : une face réductrice et une face non réductrice.

Les nanocristaux d'amidon de maïs cireux ont enfin été modifiés chimiquement par deux agents de greffage : l'alkényl succinique anhydride et le phénylisocyanate. Les analyses

en spectroscopies infra-rouge et des photoélectrons X montrent que les modifications de surface ont réussi. Les mesures d'angle de contact montrent que de telles modifications permettent de diminuer de plus de moitié la composante polaire de l'énergie de surface des nanocristaux, rendant ainsi possible l'utilisation de polymères non-polaires comme matrices lors de la mise en oeuvre de matériaux composites. Des observations en microscopie électronique en transmission montrent que la morphologie des résidus est altérée après traitement chimique. Il a été cependant vérifié par analyse en diffraction des rayons X que le type cristallin des nanocristaux d'amidon de maïs cireux était conservé.

Dans le chapitre suivant, les nanocristaux non modifiés vont être utilisés comme charge de renfort dans le caoutchouc naturel et l'amidon thermoplastique. L'influence de la modification chimique de surface des nanocristaux sera étudiée dans le cas de systèmes à matrice caoutchouc naturel.

**CHAPITRE IV.**  
POLYMERES NATURELS RENFORCES  
PAR DES NANOCRISTAUX D'AMIDON



<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>170</b>
<b>A. NANOCOMPOSITES CAOUTCHOUC NATUREL / NANOCRISTAUX D'AMIDON .....</b>	<b>172</b>
A.1. ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET PROPRIETES THERMIQUES.....	172
A.1.1. <i>Distribution et dispersion de la charge dans la matrice</i> .....	172
A.1.2. <i>Caractérisation structurale par diffraction des rayons X</i> .....	175
A.1.3. <i>Propriétés thermiques</i> .....	177
A.2. ETUDE DU GONFLEMENT ET DES PROPRIETES BARRIERE.....	179
A.2.1. <i>Influence du taux de charge sur le gonflement</i> .....	179
A.2.2. <i>Influence de la modification chimique sur le gonflement</i> .....	186
A.2.3. <i>Propriétés barrière</i> .....	188
A.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES.....	189
A.3.1. <i>Influence du taux de charge</i> .....	189
A.3.2. <i>Influence de la température d'évaporation et de l'humidité</i> .....	202
A.3.3. <i>Influence de la modification chimique</i> .....	205
A.4. CONCLUSION.....	208
<b>B. NANOCOMPOSITES AMIDON THERMOPLASTIQUE / NANOCRISTAUX D'AMIDON.....</b>	<b>210</b>
B.1. INFLUENCE DE L'ORIGINE BOTANIQUE ET DU TAUX DE GLYCEROL SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX AMYLACES.....	210
B.1.1. <i>Influence de l'origine botanique</i> .....	210
B.1.2. <i>Influence du taux de glycérol</i> .....	214
B.2. INFLUENCE DU TAUX DE CHARGE SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MECANIQUES.....	220
B.2.1. <i>Isothermes de sorption</i> .....	221
B.2.2. <i>Propriétés structurales</i> .....	222
B.2.3. <i>Propriétés mécaniques</i> .....	223
B.2.4. <i>Conclusion</i> .....	229
B.3. INFLUENCE DU RENFORCEMENT PAR DES NANOCRISTAUX D'AMIDON SUR LE VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX AMYLACES.....	229
B.3.1. <i>Propriétés structurales</i> .....	229
B.3.2. <i>Propriétés mécaniques</i> .....	231
B.4. CONCLUSION.....	234
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>236</b>

## INTRODUCTION

---

Dans ce chapitre, les nanocristaux d'amidon vont être utilisés comme charge de renfort dans deux matrices polymère : le latex de caoutchouc naturel et l'amidon thermoplastique. Ces nouveaux matériaux nanocomposites seront caractérisés en terme de propriétés morphologiques, structurales, thermiques et mécaniques.

Jusqu'à présent, le noir de carbone est la charge la plus utilisée dans l'industrie des élastomères. Le noir de carbone étant source de pollution et conférant une couleur noire aux matériaux, de nombreuses études ont porté sur le développement de nouveaux renforts. Les premiers substituts ont été le kaolin et la silice, mais leurs faibles propriétés mécaniques ont limité une large utilisation. Plus récemment, une variété d'argiles, telles que la montmorillonite [Vu *et al.*, 2001] et les argiles organiques [Okada *et al.*, 1995 ; Joly *et al.*, 2002 ; Arroyo *et al.*, 2003 ; Kim *et al.*, 2004 ; Bala *et al.*, 2004], a été utilisée comme renfort des élastomères. Ces argiles, se présentant sous la forme de feuillets d'épaisseur nanométrique semblent être un bon substitut au noir de carbone. Récemment, la société Novamont (Novara, Italie), travaillant en collaboration avec Goodyear Tire and Rubber, a développé des pneus renforcés par des nanoparticules d'amidon de maïs [Materne *et al.*, 2000]. Ce produit, appelé *BioTRED*, présente des avantages environnementaux et permet de diminuer la résistance au roulement des pneus. Dans cette approche, les nanocristaux d'amidon de maïs cireux apparaissent comme une charge de renfort potentielle du caoutchouc naturel. L'objectif de la première partie de ce chapitre a donc été de mettre en œuvre des matériaux nanocomposites caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon de maïs cireux. Nous présenterons les résultats de leur caractérisation autour de deux axes : tout d'abord l'étude de leurs propriétés morphologiques, structurales, thermiques et barrière, puis la caractérisation de leurs propriétés mécaniques à de faibles et grandes déformations (DMA, essais de traction). L'influence de la modification chimique sur ces différentes propriétés sera également étudiée.

L'amidon thermoplastique est un matériau très attractif car biodégradable, peu coûteux et disponible en très grande quantité. Il présente néanmoins deux inconvénients majeurs : ses propriétés mécaniques sont très faibles, comparées à celles des polymères synthétiques, et sa nature hydrophile le rend très sensible à l'humidité. Pour remédier à ces difficultés, des études ont notamment porté sur l'utilisation de charges de renfort, telles que le talc, l'argile ou la

cellulose. Dans ce contexte, les nanocristaux d'amidon de maïs cireux ont été utilisés comme renfort de l'amidon thermoplastique de maïs cireux. Comparativement au caoutchouc naturel, ce système nanocomposite présente deux particularités : (i) il s'agit d'une matrice polaire, et (ii) les structures chimiques de la matrice et du renfort sont similaires. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des nanocomposites amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence du taux de charge et du vieillissement sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

## A. NANOCOMPOSITES CAOUTCHOUC NATUREL / NANOCRISTAUX D'AMIDON

---

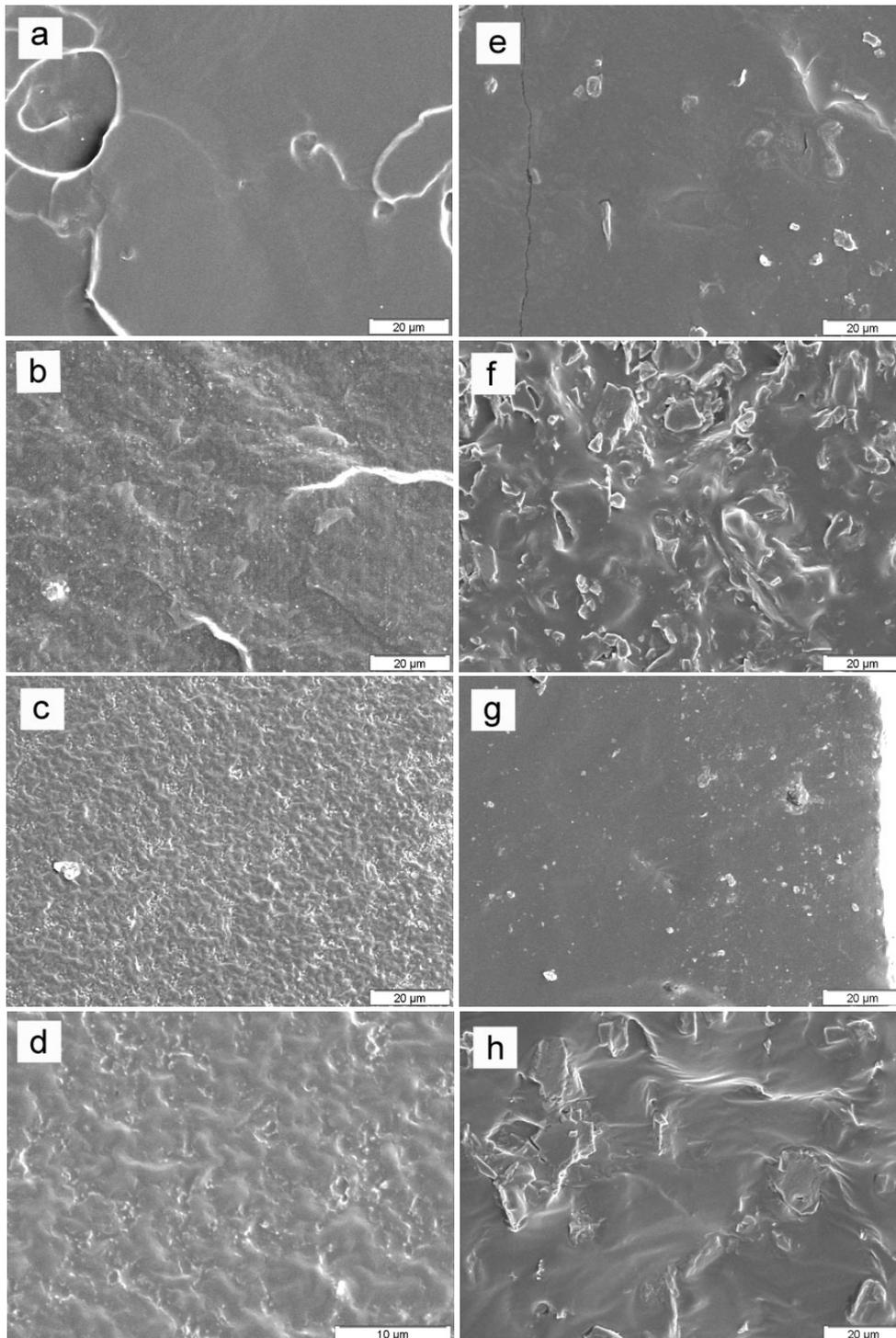
### A.1. ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET PROPRIETES THERMIQUES

#### A.1.1. Distribution et dispersion de la charge dans la matrice

La dispersion de nanoparticules dans le caoutchouc naturel a fait l'objet de nombreuses études, notamment pour le noir de carbone [Coran et Donnet, 1992 a et b]. Une meilleure dispersion du renfort permettrait en effet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des matériaux.

La qualité de la dispersion et de la distribution des nanocristaux d'amidon dans le caoutchouc naturel (CN) a été évaluée grâce à l'observation par MEB des surfaces de fracture d'un film non chargé (Figure IV-1a) et de films chargés avec 5 % (Figure IV-1b) et 30 % massique (Figures IV-1c,d) de nanocristaux. La surface de fracture du film de CN est lisse et uniforme, tandis que celle des films composites est plus rugueuse et présente des points blancs uniformément répartis dans la matrice. Plus la fraction massique de nanocristaux est élevée, plus la concentration de points blancs est élevée. Nous en déduisons que ces points correspondent aux zones de concentration de charge. L'observation de tels points blancs montre donc que les nanocristaux sont distribués uniformément dans le CN, mais sous forme d'agrégats.

Même si nous observons des agrégats de l'ordre du micromètre, le terme "nanocomposite" convient cependant pour désigner le système CN/nanocristaux d'amidon. Les agrégats sont en effet constitués de particules primaires de l'ordre du nanomètre, comme c'est le cas pour le noir de carbone. Nous supposons également qu'au moins une des dimensions des agrégats, à savoir leur épaisseur, est inférieure à 10 nm (épaisseur des nanocristaux égale à 5-7 nm). C'est le cas de l'argile qui se présente sous la forme de feuillets.



**Figure IV- 1 : Images MEB des surfaces de fracture (a) du CN non chargé, du CN chargé avec (b) 5 wt% et (c,d) 30 wt% de nanocristaux d'amidon et du CN chargé avec (e,g) 5 wt% et (f,h) 30 wt% de nanocristaux modifiés avec (e,f) l'ASA et (g,h) le PI.**

Nous n'observons aucun phénomène de sédimentation qui pourrait avoir lieu lors du séchage des films par évaporation et qui se traduirait par une différence de concentration de la charge dans l'épaisseur du film. Une expérience de diffusion de la lumière aux petits angles a été réalisée pour confirmer cette observation. Nous avons analysé une suspension aqueuse de

nanocristaux d'amidon ayant une concentration massique de 3,4 %, concentration proche de celle utilisée pour la mise en œuvre des films. Nous constatons que l'intensité de la lumière diffusée ne diminue pas sur une période d'au moins 12 heures, quel que soit le vecteur d'onde (Figure IV-2). Nous rappelons que le vecteur d'onde est proportionnel à l'angle de diffusion et donc à la taille des particules présentes dans la suspension. Nous en concluons que la suspension ne sédimente pas pendant l'étape d'évaporation qui dure 6 à 8 heures selon la concentration du mélange. Cette stabilité devrait être accrue lors de la mise en œuvre des composites par la présence de particules de caoutchouc qui augmentent la viscosité du mélange. L'intensité de la lumière diffusée a plutôt tendance à augmenter légèrement au cours du temps, ce qui voudrait dire que les nanocristaux ont tendance à flocculer en milieu aqueux. La floculation n'est cependant pas suffisante pour provoquer la sédimentation des particules, du moins pendant les 12 premières heures.

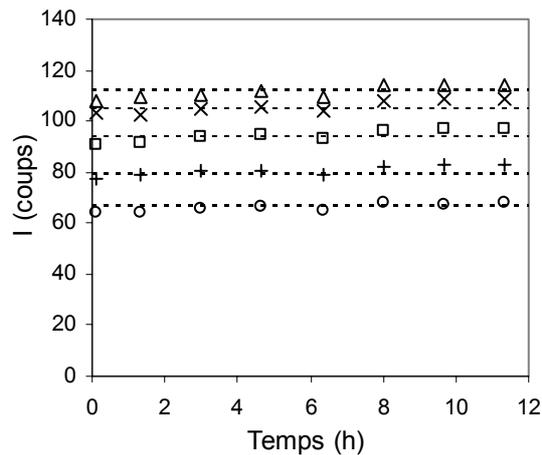


Figure IV- 2 : Evolution de l'intensité de lumière diffusée à travers une suspension de nanocristaux d'amidon en fonction du temps pour différents vecteurs d'onde  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) :  $q = 8,5 \times 10^{-4}$  ( $\Delta$ ),  $q = 16,9 \times 10^{-4}$  ( $\times$ ),  $q = 25,1 \times 10^{-4}$  ( $\square$ ),  $q = 32,8 \times 10^{-4}$  (+) et  $q = 40,1 \times 10^{-4}$  ( $\circ$ ).

L'effet de la modification chimique de surface sur l'état de distribution et de dispersion de la charge dans le caoutchouc naturel est mis en évidence sur les Figures IV-1e à h. Nous observons des agrégats de l'ordre du micron distribués de façon hétérogène dans la matrice, ce qui montre que ni la dispersion, ni la distribution ne sont valables. Nous pensons que la formation de tels agrégats aurait lieu lors de l'étape d'extraction et de séchage des nanocristaux modifiés. La dispersion de la poudre modifiée dans le solvant organique (ici, le toluène) est donc une étape clé qui serait à améliorer. Nous notons que les agrégats sont plus petits dans le cas des nanocristaux modifiés avec le phénylisocyanate qu'avec l'ASA.

### A.1.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

#### A.1.2.1. Influence du taux de charge

La cristallinité globale des films nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon a été étudiée par diffraction des rayons X. Les profils de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion  $2\theta$  sont présentés sur la Figure IV-3a pour différents taux de charge. Le diffractogramme obtenu pour une pastille de nanocristaux lyophilisés (WN) est typique des amidons de type A [Katz, 1930] : il se caractérise par deux pics de faible intensité à  $2\theta = 10,1^\circ$  et  $11,5^\circ$ , un pic de forte intensité à  $15,3^\circ$ , un double pic à  $17,1^\circ$  et  $18,2^\circ$  et un dernier pic de forte intensité à  $23,5^\circ$ . Le caoutchouc naturel non chargé (L100) présente le profil typique d'un polymère amorphe, caractérisé par une bosse centrée sur  $2\theta = 18^\circ$ .

Lorsqu'on charge le CN avec des nanocristaux, l'intensité des pics caractéristiques du type cristallin A devient de plus en plus importante. L'ajout de nanocristaux conduit donc à une augmentation de la cristallinité globale des matériaux. Les profils des films composites ne résultent pas exactement d'une simple loi de mélange des profils des deux constituants, à savoir :  $I = w_S I_{WN} + (1 - w_S) I_{L100}$  où  $I$ ,  $I_{WN}$  et  $I_{L100}$  sont respectivement les intensités diffractées à chaque angle pour un film composite donné, les nanocristaux d'amidon et le caoutchouc naturel non chargé, et  $w_S$  la fraction massique de nanocristaux. En effet, l'intensité du double pic central est plus importante expérimentalement que pour le spectre prédit. Cette différence pourrait provenir d'une orientation différente des nanocristaux dans la pastille ne contenant que des nanocristaux (WN) et dans les films composites. Leur orientation est probablement plus aléatoire et donc isotrope dans les films composites que dans les pastilles de référence où les nanocristaux doivent être orientés dans une direction planaire privilégiée. Les diffractogrammes permettant de comparer l'expérience et la prédiction selon la loi de mélange sont présentés en Annexe IV-1.

L'analyse par diffraction des rayons X montre également que le type cristallin et la cristallinité des nanocristaux ne sont pas affectés par le procédé de mise en œuvre par casting et évaporation à  $40^\circ\text{C}$ .

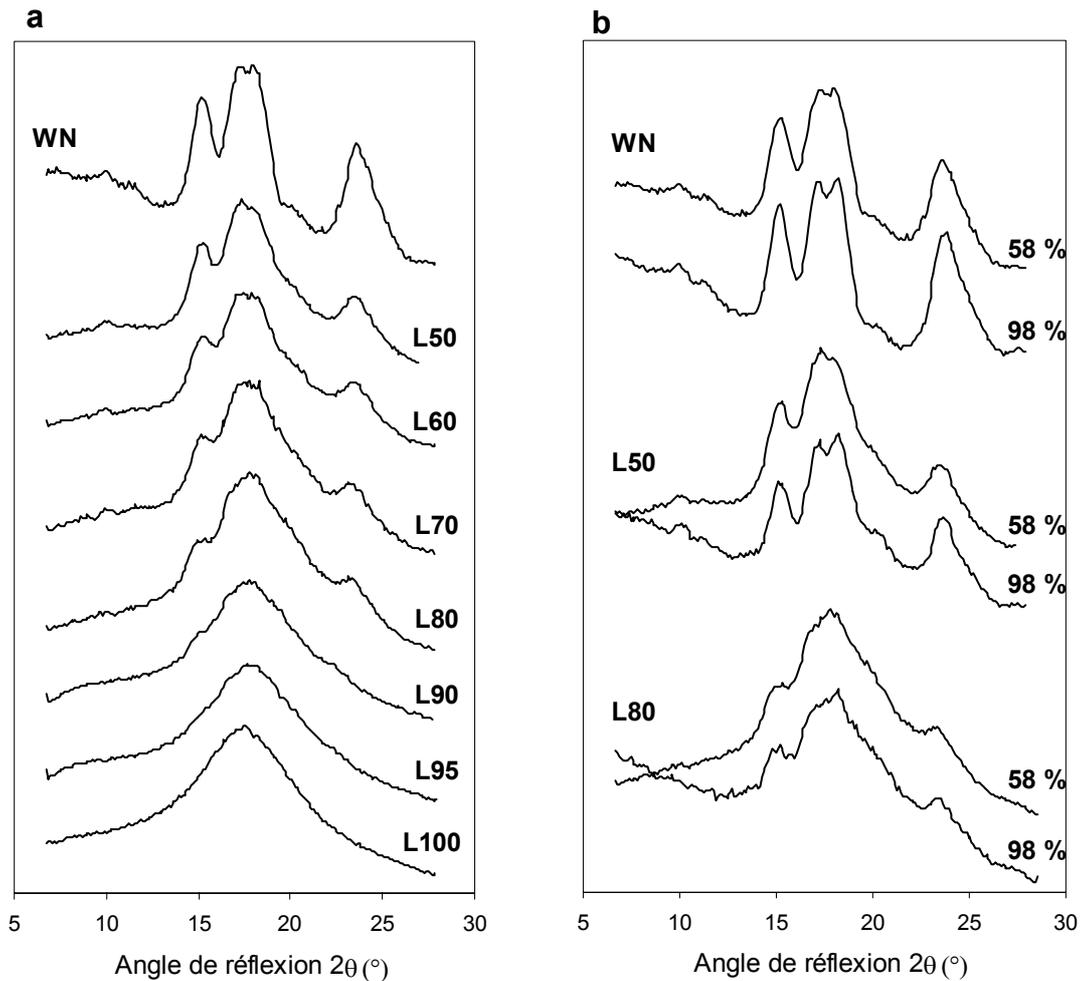


Figure IV- 3 : Profils de diffraction des rayons X : intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion ( $2\theta$ ) pour (a) les nanocristaux seuls (WN) et les films composites (L50-L100), et (b) pour les nanocristaux et les films composites L50 et L80 conditionnés à 58 % HR et 98 % HR.

#### A.1.2.2. Influence de l'humidité

Les films composites ont été conditionnés dans une atmosphère à 58 et 98 % d'humidité relative pendant 2 semaines dans le but d'étudier l'influence de l'humidité ambiante sur la cristallinité des matériaux. La Figure IV-3b présente les profils de diffraction des nanocristaux seuls et des films chargés avec 20 % et 50 % massique de nanocristaux. Dans le cas des nanocristaux, les pics de diffraction sont clairement plus fins et leurs intensités plus élevées lorsque l'humidité relative est plus élevée. Ce résultat est bien connu pour tous les amidons [Imberty *et al.*, 1991]. L'effet de l'humidité semble être de moins en moins prononcé lorsqu'on diminue le taux de charge. Nous expliquerons un peu plus loin que le caoutchouc naturel est imperméable à l'eau et que la diffusion de l'eau dans les composites est favorisée par la présence d'un réseau de nanocristaux. Plus le taux de charge est faible,

plus la quantité de matière sensible à l'humidité, en l'occurrence les nanocristaux, est faible et donc plus la diffusion de l'eau vers les zones cristallines des composites, c'est à dire les nanocristaux, est limitée.

### A.1.3. Propriétés thermiques

#### A.1.3.1. Influence du taux de charge sur la transition vitreuse

Des analyses en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées pour toutes les compositions afin d'étudier l'influence du taux de charge sur la transition vitreuse de la matrice. Pour chaque échantillon, deux balayages en température ont été effectués. Nous montrons que ceux-ci sont parfaitement superposés. La reproductibilité de la mesure a été vérifiée pour quelques échantillons. Les thermogrammes de DSC correspondant au premier balayage et normalisés par rapport à la fraction massique de caoutchouc naturel dans les films sont rassemblés sur la Figure IV-4a.

La transition vitreuse du CN non chargé commence à une température onset  $T_{g1}$  de  $-66,6^{\circ}\text{C}$  et est suivie d'un pic endothermique. L'ajout de nanocristaux dans le CN conduit à la fois à une diminution de l'amplitude de la transition enthalpique et à la disparition progressive du pic endothermique associé à la transition vitreuse. Ces observations étant valables sur les courbes normalisées, on ne peut pas attribuer ces phénomènes simplement à la diminution de la quantité de matrice.

L'évolution des différentes températures caractéristiques de la transition vitreuse,  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  et  $T_{g3}$ , en fonction du taux de charge est montrée sur la Figure IV-4b. La température de début de transition vitreuse,  $T_{g1}$ , diminue progressivement jusqu'à  $-72,2^{\circ}\text{C}$  pour une fraction massique de nanocristaux de 50 % alors que la température de fin de transition,  $T_{g3}$ , reste constante quelle que soit la composition des films. La diminution de  $T_{g1}$  devient significative à partir d'un taux de charge de 20-25 %. Cela signifie que la transition vitreuse s'effectue sur une plage de températures d'autant plus large que le caoutchouc naturel est chargé.

Pour de nombreux systèmes nanocomposites [Okamoto *et al.*, 2000 ; Agag *et al.*, 2001 ; Xiao *et al.*, 2001, Avella *et al.*, 2001], l'ajout d'une charge limite la mobilité des chaînes polymères et donc décale la transition vitreuse vers les hautes températures. Ce n'est pas notre cas. Si  $T_{g1}$  diminue, cela signifie que les interactions entre la charge et la matrice sont faibles. Ce phénomène a déjà été observé pour du PMMA renforcé avec de la silice [Becker *et al.*, 1996] ou de l'alumine [Ash *et al.*, 2002]. Pour ces matériaux, la  $T_g$  reste stable jusqu'à une

certaine fraction massique ou volumique de renfort (20-25 wt% pour notre système et 5-10 wt% pour le leur).

De la même façon,  $T_{g2}$ , correspondant à la température où la vitesse de modification structurale est maximale, reste stable autour de  $-62^{\circ}\text{C}$  jusqu'à un taux de charge de 25 % puis diminue légèrement jusqu'à  $-64,6^{\circ}\text{C}$  pour une fraction massique de nanocristaux de 50 %.

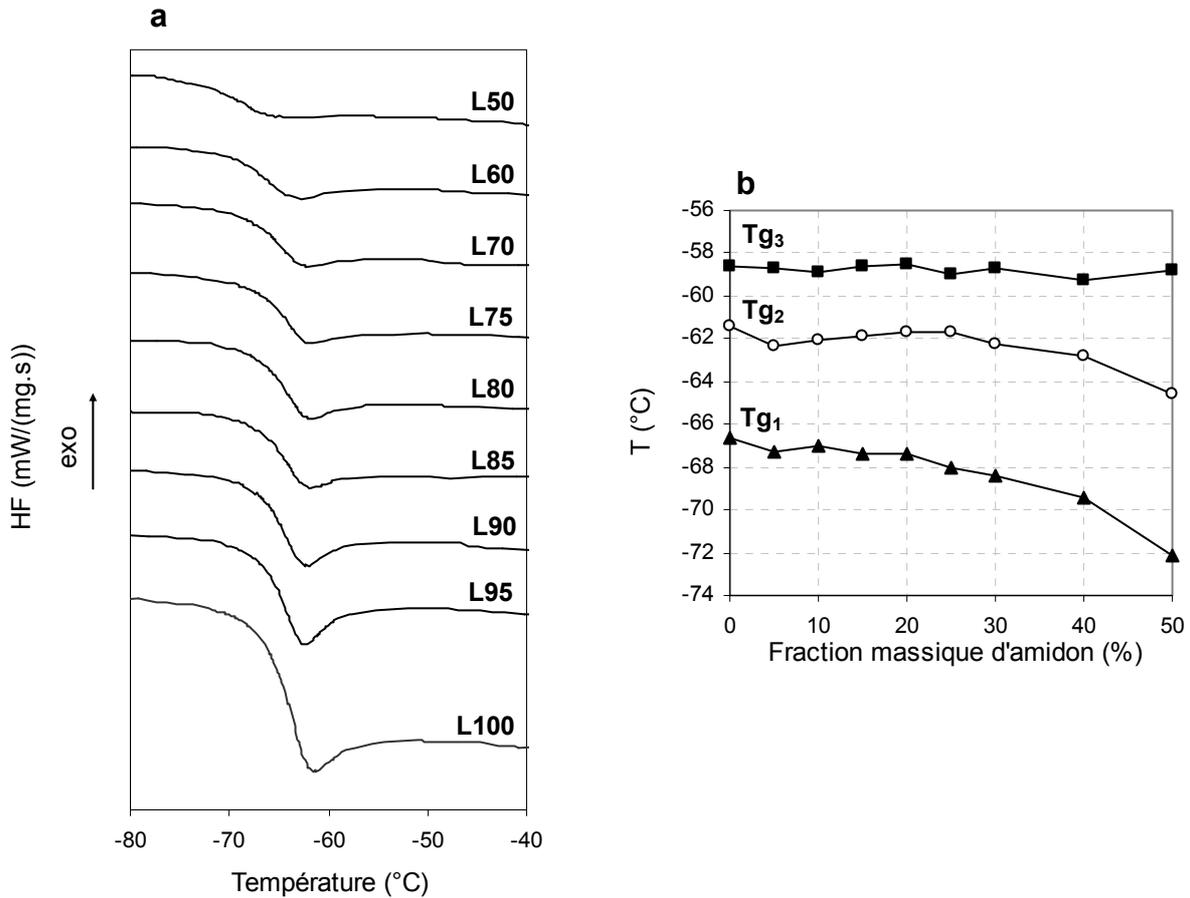


Figure IV- 4 : (a) Thermogrammes de DSC des films L50-L100, rapportés à la quantité de CN et (b) évolution des différentes températures de transition vitreuse en fonction du taux de charge massique.

#### A.1.3.2. Influence de la modification chimique

Les températures de transition vitreuse sont les mêmes pour L100 et LT100, ce qui montre que LT100 ne contient plus de solvant (toluène) qui pourrait plastifier le système et donc modifier la Tg. Nous montrons également que la modification chimique des nanocristaux par l'ASA ou le PI n'affecte pas les températures Tg<sub>2</sub> et Tg<sub>3</sub>, du moins dans la plage d'essais réalisés. La modification chimique n'affecte pas non plus Tg<sub>1</sub> (alors que Tg<sub>1</sub> diminuait de quelques °C dans le cas d'ajout de nanocristaux non modifiés) (Annexe IV-2).

Cela pourrait signifier que les interactions entre la matrice et les nanocristaux modifiés sont plus fortes que dans le cas des nanocristaux non modifiés. Cette stabilisation de la température de transition vitreuse grâce à la modification chimique de surface du renfort a déjà été étudiée pour des nanocomposites alumine/PMMA [Ash *et al.*, 2002].

## A.2. ETUDE DU GONFLEMENT ET DES PROPRIETES BARRIERE

### A.2.1. Influence du taux de charge sur le gonflement

#### A.2.1.1. Dans le toluène

Les expériences de cinétique d'absorption ont consisté à mesurer la masse de solvant sorbé par un échantillon en fonction du temps d'immersion. Ces expériences nous permettent de suivre l'évolution de la prise en toluène ( $TU$ ) en fonction du temps d'immersion dans le solvant (Figure IV-5) et de calculer le coefficient de diffusion du toluène ( $D_{Toluène}$ ) dans le CN renforcé avec différents taux de charge (Tableau IV-1).

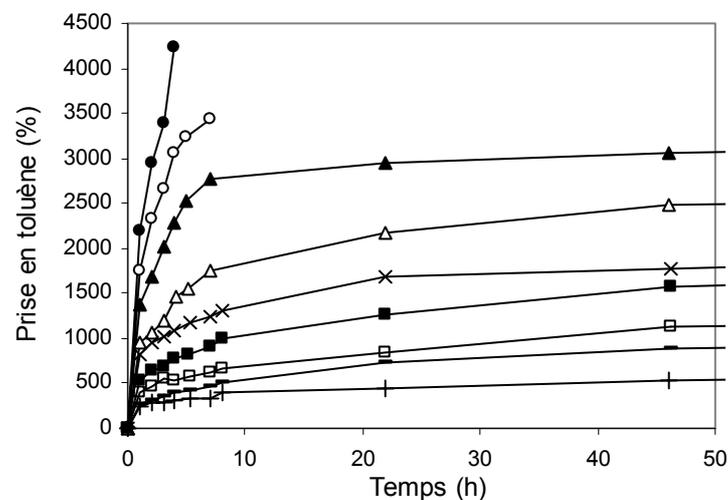


Figure IV- 5 : Evolution de la prise en toluène en fonction du temps pour L100 (●), L98 (○), L95 (▲), L90 (△), L85 (×), L80 (■), L70 (□), L60 (-), L50 (+).

Nous constatons que tous les films absorbent du toluène pendant la durée de l'expérience et nous distinguons deux phases (Figure IV-5). La première phase se caractérise par une vitesse d'absorption élevée, pour des durées d'immersion inférieures à 10 h. Plus le taux de charge est élevé, plus la vitesse d'absorption du toluène est lente. Dans la deuxième phase, correspondant à des temps plus élevés, la prise en toluène augmente plus lentement

jusqu'à atteindre un plateau qui correspond à la reprise à l'équilibre. Dans le cas du CN non chargé et d'un très faible taux de charge (2 wt%), la deuxième zone n'est pas observée. En effet, la décomposition précoce des films due aux manipulations successives empêche toute pesée précise après plusieurs heures d'immersion. De ce fait, les prises en toluène à l'équilibre de L100 et L98 sont considérées infinies (Tableau IV-1). Pour toutes les autres compositions, le  $TU$  à l'équilibre a été mesuré après 7 jours d'immersion (170 h) et ses valeurs sont données dans le Tableau IV-1. Nous observons que le  $TU$  à l'équilibre diminue continuellement quand le taux de charge augmente (Figure IV-6a).

Le coefficient de diffusion du toluène,  $D_{Toluène}$ , diminue également avec le taux de charge. Son évolution présente une rupture de pente autour d'une fraction massique de nanocristaux de 10 % (Figure IV-6b).

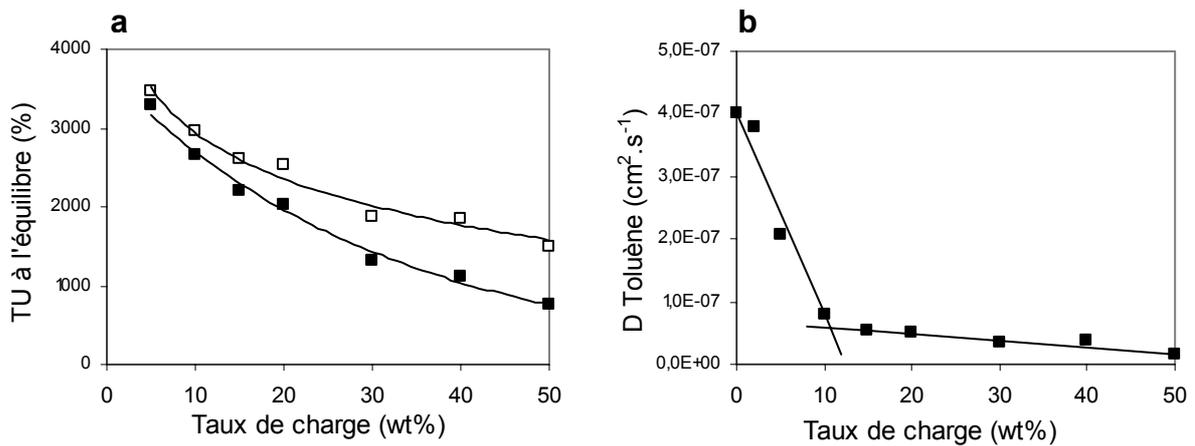


Figure IV- 6 : Evolution de (a) la prise en toluène (TU) à l'équilibre (■) et de la prise en toluène rapportée à la fraction massique de CN dans le film (□), et (b) du coefficient de diffusion du toluène ( $D_{Toluène}$ ) en fonction du taux de charge à température ambiante.

**Tableau IV- 1 : Prise en toluène (TU) à l'équilibre, coefficient de diffusion du toluène ( $D_{\text{Toluène}}$ ) pour des films composites CN/nanocristaux d'amidon immergés dans le toluène. Perte en masse relative (PR), fraction insoluble du composite (FIC), fraction insoluble de la matrice (FIM), fraction soluble envisagée de la matrice (FSM) et perte en masse de nanocristaux (PWN) pour des films composites CN/nanocristaux d'amidon immergés pendant 48 h dans du toluène, puis séchés pendant une nuit à 40°C.**

Echantillon	TU à l'équilibre (%)	$D_{\text{Toluène}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^8$ )	PR <sup>1</sup> (%)	FIC <sup>2</sup> (%)	FIM <sup>3</sup> (%)	FSM <sup>4</sup> (%)	PWN <sup>5</sup> (%)
L100	$\infty$	40	14,6	85,4	85,4	14,6	0
L98	$\infty$	38	-	-	-	-	-
L95	3290	20,8	14	86,0	81,1	13,9	0,1
L90	2660	7,9	22,6	77,4	76,8	13,2	9,4
L85	2210	5,4	-	-	-	-	-
L80	2020	5,1	22,9	77,1	68,3	11,7	11,2
L70	1320	3,4	26,3	73,7	59,8	10,3	16
L60	1110	3,8	27,2	72,8	51,2	8,8	18,4
L50	750	1,6	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>  $PR = \frac{M_o - M_o'}{M_o} \times 100$ , où  $M_o$  et  $M_o'$  sont les masses initiale et finale de l'échantillon

<sup>2</sup>  $FIC = 100 - PR$

<sup>3</sup>  $FIM = (100 - PR_o) \times (1 - w_s)$ , où  $PR_o$  est la valeur de PR du CN non chargé et  $w_s$  la fraction massique de nanocristaux (%)

<sup>4</sup>  $FSM = PR_o \times (1 - w_s)$

<sup>5</sup>  $PWN = PR - FSM$

La réduction du gonflement du caoutchouc naturel lors de l'ajout de nanocristaux est évidemment liée à la diminution de la quantité de matière capable de gonfler, en l'occurrence, le caoutchouc naturel. Cependant, le gonflement des films diminue également lorsqu'on normalise la prise en toluène par rapport à la fraction massique de CN dans l'échantillon (Figure IV-6a). La diminution du gonflement est donc liée à d'autres phénomènes.

Celle-ci pourrait être liée à une diminution du gonflement au niveau de l'interface charge/matrice grâce à l'établissement d'interactions entre les nanocristaux et le caoutchouc naturel. De telles interactions ont déjà été mises en évidence pour le caoutchouc naturel chargé avec du noir de carbone et de la silice [Leblanc, 2002]. Dans le cas du noir de carbone, les interactions avec le caoutchouc naturel s'établissent spontanément alors que pour les silicates, elles sont rendues possibles grâce à leur modification chimique de surface par des silanes. Cependant, nous avons vu en DSC que les interactions entre les nanocristaux et le CN sont faibles. La diminution du gonflement serait donc plutôt due à l'établissement d'interactions charge/charge.

La formation d'un réseau tridimensionnel a déjà été rapportée pour des fibres polysaccharidiques [Favier *et al.*, 1995 ; Anglès et Dufresne, 2000 ; Gopalan Nair et Dufresne, 2003a] et résulterait de l'établissement de liaisons hydrogène entre les particules lors de l'étape d'évaporation. Les nanocristaux d'amidon ont une morphologie différente de celle des fibres ou des whiskers de cellulose mais on peut supposer qu'au delà d'une certaine fraction volumique, les agrégats de nanocristaux observés en MET (Figure III-10) se connectent pour former un réseau ouvert et infini. Cette hypothèse est supportée par les observations des surfaces de fracture des films composites en MEB (Figure IV-1a à c).

Dans le but de déterminer la fraction de nanocristaux liés à la matrice, une expérience supplémentaire a été menée : des films composites d'environ 1 mm d'épaisseur ont été immergés dans le toluène pendant 48 heures, séchés pendant une nuit à 40°C et pesés, comme décrit dans le Chapitre II. Le calcul des pertes en masse relatives (PR) montre qu'environ 15 wt% du CN non chargé est dissous dans le toluène (Tableau IV-1). Par comparaison avec la mesure précédente de prise en toluène, la dissolution partielle du caoutchouc naturel s'explique ici par la réalisation de l'expérience à température ambiante, sans agitation ou manipulations successives. De plus, l'épaisseur des films est ici plus grande (1 mm) que celle des films utilisés pour les mesures de diffusivité du toluène (0,2 mm).

Nous constatons que l'addition de nanocristaux d'amidon ne limite pas la dissolution du caoutchouc naturel, contrairement aux whiskers de chitine [Gopalan Nair et Dufresne, 2003a]. Les pertes en masse relatives (PR) sont systématiquement plus élevées que la fraction soluble de la matrice (FSM). Nous en déduisons que la perte en masse est non seulement liée à la dissolution d'une partie de la matrice mais également à une perte de nanocristaux. La migration des nanocristaux vers le solvant serait rendue possible par le gonflement du caoutchouc naturel, notamment au niveau de l'interface. Ce phénomène est favorisé pour des taux de charge élevés car la probabilité que des nanocristaux se trouvent à la surface des films est plus élevée [Dufresne et Cavailé, 1998b]. L'observation des échantillons après immersion et séchage confirme ce fait : la surface des films est recouverte d'une fine couche blanche. Les valeurs de pertes en nanocristaux (PWN) sont calculées dans le Tableau IV-1.

Ces résultats confirment les résultats de DSC selon lesquels les interactions entre la matrice et la charge sont faibles, du moins pour une partie des nanocristaux. Nous montrons également que les liaisons entre agrégats peuvent être cassées sous l'effet du gonflement du caoutchouc naturel. Ce phénomène a récemment été observé pour du caoutchouc naturel renforcé par du noir de carbone, en immersion dans un mélange d'huiles ou du dibutyladipate

[Busfield *et al.*, 2004]. Busfield *et al.* [2004] étudient l'influence du gonflement des matériaux sur leurs propriétés électriques et mécaniques. Ils montrent que la fraction volumique de noir de carbone diminue au cours du gonflement. Ces auteurs supposent que le solvant migre préférentiellement vers l'interface CN/noir de carbone, conduisant à la rupture du réseau percolant de charge (Figure IV-7). Cette migration dépend de la température et de la nature chimique du solvant et donc de son affinité avec le CN et la charge [Busfield *et al.*, 2004].

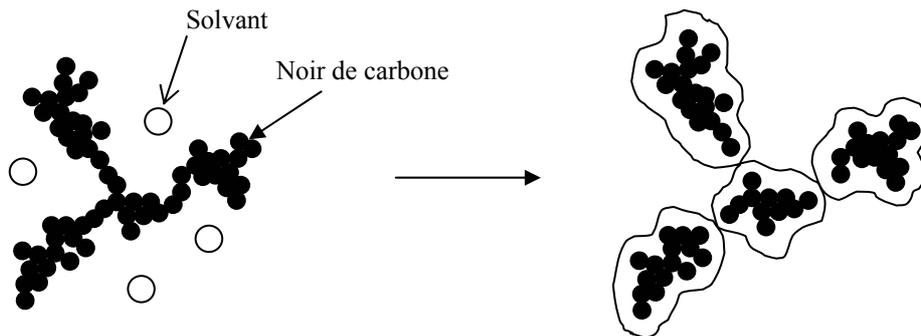


Figure IV- 7 : Représentation schématique de la migration préférentielle d'un solvant vers l'interface CN/noir de carbone, conduisant à la déstructuration du réseau de charge. D'après [Busfield *et al.*, 2004].

#### A.2.1.2. Dans l'eau

Nous allons dans ce paragraphe étudier l'influence du taux de charge sur les propriétés de gonflement des films nanocomposites après immersion dans l'eau distillée, mauvais solvant du caoutchouc naturel mais ayant une bonne affinité avec les nanocristaux d'amidon.

De la même façon que pour le toluène, la prise en eau ( $WU$ ) à température ambiante des films CN/nanocristaux d'amidon a été tracée en fonction du temps d'immersion (Figure IV-8). Nous observons que toutes les compositions absorbent de l'eau, même le CN non chargé. Pour le caoutchouc naturel non chargé et faiblement chargé (2 wt%),  $WU$  augmente régulièrement pendant toute la durée de l'expérience. Pour les autres compositions,  $WU$  augmente rapidement pendant les 2 à 3 premières heures, puis diminue, jusqu'à atteindre un plateau après 7 heures d'immersion. Nous attribuons la diminution de masse à une migration partielle des nanocristaux d'amidon dans l'eau, même si l'amidon est insoluble dans l'eau froide. Ce phénomène avait déjà été observé dans le cas d'un copolymère à base de styrène et d'acrylate de butyle, chargé avec des microcristaux d'amidon de pomme de terre [Dufresne et Cavallé, 1998b].

Cette hypothèse a été vérifiée par la mesure de la perte en masse relative ( $PR$ ) des échantillons immergés pendant 48 heures à température ambiante dans l'eau, puis séchés à

40°C pendant une nuit et pesés. Les valeurs sont données dans le Tableau IV-2. *PR* vaut 3,1 % pour L100. Cette perte est probablement due à la solubilisation des additifs contenus dans le latex de caoutchouc naturel et de chaînes de faible masse moléculaire. *PR* augmente significativement à partir d'un taux de charge de 10 % massique, ce qui montre bien que les nanocristaux d'amidon migrent dans l'eau. Lors de l'immersion dans l'eau distillée, les domaines riches en amidon gonflent, et les interactions au niveau de l'interface polymère/charge deviennent plus faibles, favorisant la mobilité moléculaire. Les nanocristaux sont alors entourés d'une interface "molle", rendant possible leur migration vers le solvant. Comme pour le toluène, ce phénomène est accentué pour des taux de charge élevés car la probabilité que les nanocristaux soient à la surface des films et donc directement exposés au solvant est alors plus grande. Nous notons que la perte en nanocristaux est plus importante lors d'une immersion dans le toluène. Ce résultat est attribué à un gonflement plus important de l'interface par le toluène, favorisant la migration des nanocristaux dans le solvant.

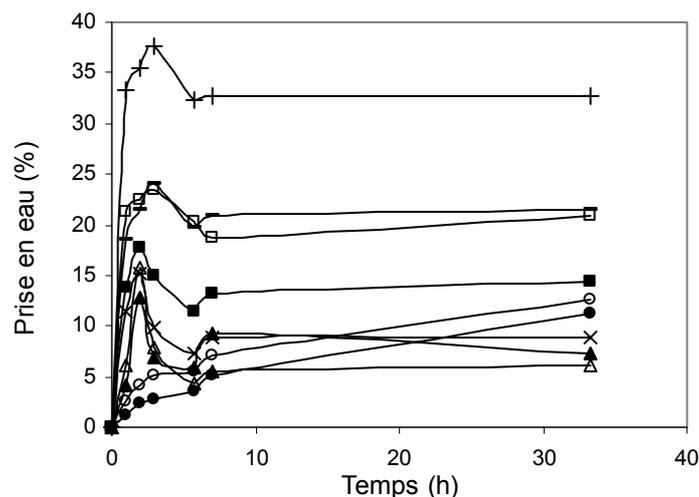


Figure IV- 8 : Evolution de la prise en eau en fonction du temps pour L100 (●), L98 (○), L95 (▲), L90 (Δ), L85 (x), L80 (■), L70 (□), L60 (-), L50 (+).

Les valeurs de la prise en eau à l'équilibre et du coefficient de diffusion de l'eau,  $D_{Eau}$ , sont données dans le Tableau IV-2. Leur évolution en fonction du taux de charge est présentée sur la Figure IV-9. Jusqu'à un taux de charge de 10 % massique,  $WU$  à l'équilibre reste quasiment constant et  $D_{Eau}$  augmente très légèrement. Ces grandeurs augmentent ensuite linéairement et plus fortement. L'augmentation de la prise en eau à l'équilibre en fonction du taux de charge laisse supposer que la perte en nanocristaux qui n'étaient pas ou faiblement liés à la matrice est largement compensée par le gonflement des nanoparticules de

polysaccharides plus fortement liés au caoutchouc (Figure IV-9a). Pour les mêmes raisons que celles expliquant la réduction du gonflement du caoutchouc immergé dans le toluène lors de l'addition de nanocristaux, le gonflement des films immergés dans l'eau distillée est ici favorisé par une augmentation de la fraction massique de nanocristaux (Figure IV-9b).

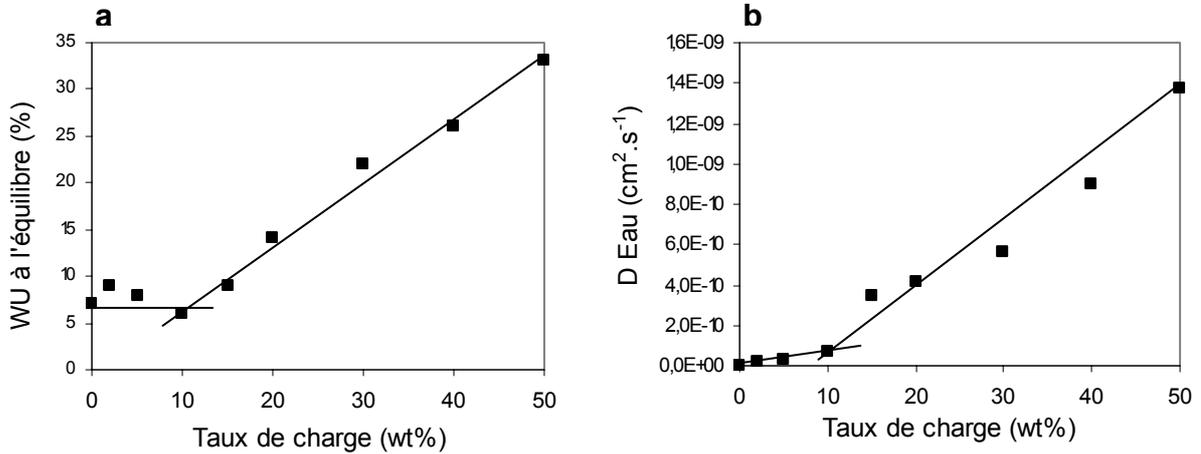


Figure IV- 9 : Evolution (a) de la prise en eau (WU) à l'équilibre et (b) du coefficient de diffusion de l'eau en fonction du taux de charge à température ambiante.

Tableau IV- 2 : Prise en eau (WU) à l'équilibre et coefficient de diffusion de l'eau ( $D_{Eau}$ ) pour des films composites CN/nanocristaux d'amidon immergés dans l'eau. Perte en masse relative (PR) et perte en masse de nanocristaux (PWN) pour des films composites CN/nanocristaux d'amidon immergés pendant 48 h dans l'eau, puis séchés pendant une nuit à 40°C.

Echantillon	WU à l'équilibre (%)	$D_{Eau}$ ( $cm^2 \cdot s^{-1} \times 10^{10}$ )	PR <sup>1</sup> (%)	PWN <sup>2</sup> (%)
L100	7	0,04	3,1	0
L98	9	0,17	-	-
L95	8	0,29	3,7	0,7
L90	6	0,71	4,8	2,0
L85	9	3,48	-	-
L80	14	4,19	9,8	7,3
L70	22	5,61	10,2	8
L60	26	4,36	14,1	12,2
L50	33	13,7	15,8	14,3

$$^1 PR = \frac{M_o - M_o'}{M_o} \times 100, \text{ où } M_o \text{ et } M_o' \text{ sont les masses initiale et finale de l'échantillon}$$

$$^2 PWN = PR - FSM$$

La fraction massique de 10 % semble être une valeur critique pour les propriétés de gonflement des nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon. Par analogie avec les matériaux renforcés par des whiskers de cellulose, nous supposons que la formation d'un réseau tridimensionnel est régie par un mécanisme de percolation. Le seuil de percolation est assez difficile à déterminer étant donné la géométrie mal définie des agrégats de nanocristaux. Au vu des précédents résultats, celui-ci serait d'environ 10-15 wt% (soit 6,7-10,2 vol%). Cette valeur est inférieure à celle rapportée pour le polystyrène-co-acrylate de butyle renforcé par des microcristaux d'amidon de pomme de terre (autour de 20 vol%) [Dufresne et Cavallé, 1998b]. Cette différence pourrait être liée à une surface spécifique plus élevée pour les nanocristaux d'amidon de maïs cireux et à la tendance qu'ont les nanocristaux à flocculer sous forme de "dentelle" et donc à percoler. Les microcristaux d'amidon de pomme de terre sont par ailleurs obtenus par hydrolyse à l'acide chlorhydrique, celle-ci conduisant à des suspensions moins stables.

#### **A.2.2. Influence de la modification chimique sur le gonflement**

Pour étudier l'influence de la modification chimique de surface des nanocristaux sur les propriétés de gonflement, des expériences de cinétique d'absorption du toluène et de l'eau ont été menées pour le caoutchouc solubilisé puis séché non chargé (LT100), et chargé avec 10 wt% et 30 wt% de nanocristaux modifiés avec l'ASA et le PI.

Constatant que les films se décomposaient après seulement 1 à 2 h d'immersion dans le toluène, les pesées ont été effectuées toutes les 15 min pendant 1 h. Les valeurs de prise en toluène après une heure d'immersion et celles obtenues après 4 étapes de pesée tous les quarts d'heure ne peuvent évidemment pas être directement comparées (à chaque pesée, l'échantillon est retiré du solvant pendant environ 2 min). Nous pensons que la décomposition précoce de ces films lors d'une immersion dans le toluène est due à des masses moléculaires plus faibles dans LT100 que dans L100. L'étape de solubilisation du caoutchouc dans le toluène nécessite en effet une forte agitation mécanique qui dégraderait les chaînes polymères.

L'évolution de la prise en toluène à température ambiante en fonction du temps d'immersion est tracée pour ces matériaux sur la Figure IV-10a. Les données obtenues pour L100, L90 et L70 sont ajoutées à titre de comparaison. Quel que soit le taux de charge, la prise en toluène est systématiquement plus élevée pour le caoutchouc naturel renforcé avec des nanocristaux modifiés qu'avec des particules non modifiées. De plus, contrairement au cas des nanocristaux non modifiés, l'ajout de charges modifiées favorise le gonflement de la

matrice par le toluène. Ces différences de comportement seraient dues à (i) des interactions charge/charge plus faibles, (ii) des interactions charge/matrice plus fortes, et/ou (iii) une meilleure affinité entre les nanocristaux modifiés et le toluène. Les résultats de DSC (paragraphe IV-A.1.3.) et ceux du calcul des énergies de surface des nanocristaux modifiés (paragraphe III-D.3.2) permettent de confirmer respectivement les hypothèses (ii) et (iii). Enfin, le gonflement est plus important dans le cas des matériaux chargés avec des nanocristaux modifiés avec le PI plutôt qu'avec l'ASA, révélant soit une plus grande affinité entre le PI et le toluène, soit de plus faibles interactions entre les nanoparticules modifiées avec le PI. Nous avons en effet montré dans le Chapitre III que les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface des nanocristaux modifiés avec le PI (conditions 2) étaient respectivement plus élevée et plus faible que celles de l'énergie de surface des particules modifiées avec l'ASA.

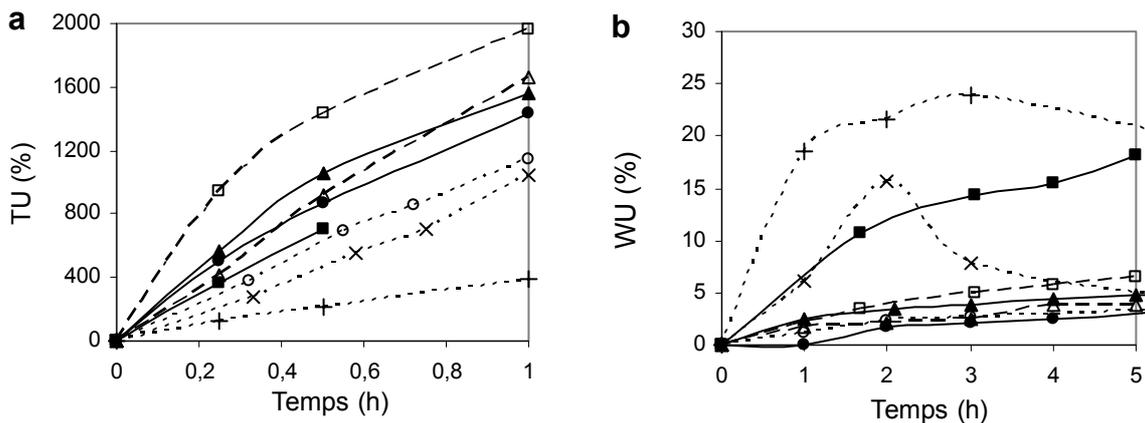


Figure IV- 10 : Evolution de la prise en (a) toluène et en (b) eau en fonction de la durée d'immersion dans les solvants à température ambiante pour LT100 (●), ASA10 (▲), ASA30 (■), PI10 (---Δ---), PI30 (---□---), L100 (-○-), L90 (-x-) et L70 (-+-).

L'évolution de la prise en eau pour ces mêmes matériaux est présentée sur la Figure IV-10b. Logiquement, la prise en eau est plus faible dans le cas des matériaux chargés avec des nanocristaux d'amidon modifiés chimiquement, et surtout avec le PI. Nous avons en effet vu dans le Chapitre III que la modification chimique de surface permettait de diminuer la composante polaire de l'énergie de surface des nanocristaux, diminuant ainsi leur affinité avec l'eau. Cette diminution était plus importante après modification avec le PI qu'avec l'ASA, ce qui explique un gonflement par l'eau moins important dans le cas de nanocristaux modifiés avec le PI. Par ailleurs, la dispersion et la distribution des nanocristaux modifiés étant moindres que pour leurs homologues non modifiés, il est possible que ceux-ci aient davantage

de difficultés à former un chemin continu favorisant l'absorption de l'eau au sein des matériaux.

### A.2.3. Propriétés barrière

#### A.2.3.1. Vapeur d'eau

Au vu des résultats sur le gonflement des films immergés dans l'eau distillée, nous aurions pensé que la perméabilité à la vapeur d'eau allait augmenter lors de l'addition de nanocristaux dans le caoutchouc naturel. Nous constatons cependant que le coefficient de transmission de la vapeur d'eau (CTVE) diminue continuellement lors de l'addition de nanocristaux (Tableau IV-3). Cela signifie que le caractère hydrophile de l'amidon n'affecte pas la perméabilité du caoutchouc naturel vis à vis de la vapeur d'eau. Nous pensons donc que les nanocristaux présentent des propriétés barrière grâce à leur morphologie plaquettaire.

**Tableau IV- 3 : Coefficient de transmission de la vapeur d'eau (CTVE), et coefficient de diffusion (D), de perméabilité (P) et de solubilité (S) de l'oxygène pour des films nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon.**

Echantillon	CTVE (g.m <sup>-2</sup> .jour <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ×10 <sup>7</sup> )	P (barrer)*	S (cm <sup>3</sup> STP.cmHg <sup>-1</sup> .cm <sup>-3</sup> ×10 <sup>3</sup> )
L100	0,078	16,3	25,7	1,58
L95	0,055	-	-	-
L90	0,054	15,2	21,1	1,39
L80	0,043	10,2	16,8	1,65
L70	-	7,2	8,9	1,23

\* 1 barrer = 10<sup>-10</sup>.cm<sup>3</sup>STP.cm.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.cmHg<sup>-1</sup>

#### A.2.3.2. Oxygène

Les mesures de perméabilité à l'oxygène montrent que les nanocristaux permettent de réduire la diffusion de l'oxygène à travers les films nanocomposites. En effet, le coefficient de diffusion, *D*, diminue lors de l'ajout de la charge (Tableau IV-3). Nous supposons que les particules d'amidon faiblement perméables et de morphologie plaquettaire augmentent la tortuosité du chemin de diffusion de l'oxygène (diamètre de l'O<sub>2</sub> = 3,47Å). Cet effet est plus marqué pour une fraction massique de nanocristaux supérieure à 10 %.

Le caoutchouc naturel non chargé (L100) présente le coefficient de perméabilité le plus élevé (*P<sub>CN</sub>*) et cette valeur est en accord avec la perméabilité mesurée pour le cis-1,4-

polyisoprène à 35°C ( $P = 37,5$  barrer [Stern, 1994]). Les perméabilités relatives  $P_C/P_{CN}$  où  $P_C$  est la perméabilité du film composite valent respectivement 0,82, 0,65 et 0,34 pour L90, L80 et L70. Plus le taux de charge est élevé, plus la perméabilité du caoutchouc naturel à l'oxygène diminue.

Nous rappelons que le coefficient de perméabilité  $P$  est proportionnel aux coefficients de diffusion  $D$  et de solubilité  $S$ . La diminution de la perméabilité pourrait donc être reliée à la diminution de  $D$  à cause de la modification structurale du film composite et à la diminution de  $S$ , qui traduit l'affinité de l'oxygène avec le substrat. Or, nous constatons que  $S$  ne varie quasiment pas, sauf pour L70. Ainsi, nous en déduisons que la diminution de la perméabilité à l'oxygène est principalement due à un effet barrière de l'amidon ( $P = 3,2$  barrer [Gontard et al., 1996]).

### A.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES

#### A.3.1. Influence du taux de charge

##### A.3.1.1. Spectrométrie mécanique dynamique

Des analyses en spectrométrie mécanique dynamique ont été effectuées pour étudier le comportement des matériaux composites lors de sollicitations dans le domaine linéaire. Le tracé du logarithme du module de conservation,  $\log E'$  et de la tangente de l'angle de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz est présenté sur la Figure IV-11.

L'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température du caoutchouc naturel non chargé est typique de celle des polymères thermoplastiques amorphes : elle se caractérise par 4 étapes. Pour des températures inférieures à celle de la transition vitreuse, le CN est dans l'état vitreux : le module  $E'$  diminue très légèrement avec la température mais reste de l'ordre du GPa. On observe ensuite une chute de  $E'$  de plusieurs décades vers -60°C. Cette chute est due à un phénomène de dissipation d'énergie qui se traduit par un pic de  $\tan \delta$ . Il s'agit de la relaxation principale  $\alpha$  du CN, associée à la transition vitreuse que nous avons mise en évidence par des analyses en DSC (paragraphe A.1.3.).  $E'$  diminue ensuite régulièrement jusqu'à atteindre un plateau de l'ordre du MPa, appelé plateau caoutchoutique. Dans le cas du CN, ce plateau s'étend sur une large gamme de températures, de -40°C à 180°C, car les chaînes de polyisoprène, ayant des masses moléculaires élevées, peuvent considérablement s'enchevêtrer. Nous observons enfin une

chute de  $E'$  autour de  $190^{\circ}\text{C}$  et l'appareil de mesure ne parvient plus à le mesurer. Il s'agit de l'écoulement irréversible du matériau lié au désenchevêtrement des chaînes polymères.

L'ajout de nanocristaux se traduit par un effet de renfort significatif à des températures supérieures à  $T_g$ . Par exemple, le module de conservation à  $25^{\circ}\text{C}$  des films nanocomposites chargés avec 10, 20 et 30 wt% de nanocristaux est respectivement 10, 75 et 200 fois plus élevé que celui du CN non chargé (Tableau IV-4). Nous n'observons pas d'augmentation de la stabilité thermique des matériaux chargés. En fait, le caoutchouc naturel présente déjà une stabilité thermique élevée et sa température d'écoulement correspond à celle du début de la dégradation des nanocristaux.

L'évolution de  $\tan \delta$  se caractérise par un pic situé dans la gamme de températures de la transition vitreuse, associée à la relaxation principale  $\alpha$  des chaînes polymères. Les températures de relaxation ( $T_{\alpha}$ ) et les intensités des pics ( $I_{\alpha}$ ) sont répertoriées dans le Tableau IV-4.  $T_{\alpha}$  et  $I_{\alpha}$  diminuent sensiblement lors de l'addition de nanocristaux. La diminution de  $T_{\alpha}$  devient significative à partir d'un taux de charge de 20 wt% (on passe de  $-56^{\circ}\text{C}$  à  $-61^{\circ}\text{C}$ ) et serait liée à (i) la diminution de  $T_{g1}$  (température de début de transition vitreuse) lors de l'ajout de nanocristaux d'amidon, et (ii) un effet classique de couplage mécanique (le déplacement du pic vers des températures plus basses est en effet directement lié à l'amplitude de la chute du module  $E'$  vers  $T_g$  qui est moins importante lors de l'ajout de nanocristaux). La diminution de  $I_{\alpha}$  lors de l'augmentation du taux de charge est liée à (i) une diminution du nombre de chaînes mobiles pouvant participer à la relaxation et (ii) une diminution de l'amplitude de la chute de  $E'$  associée à  $T_g$ .

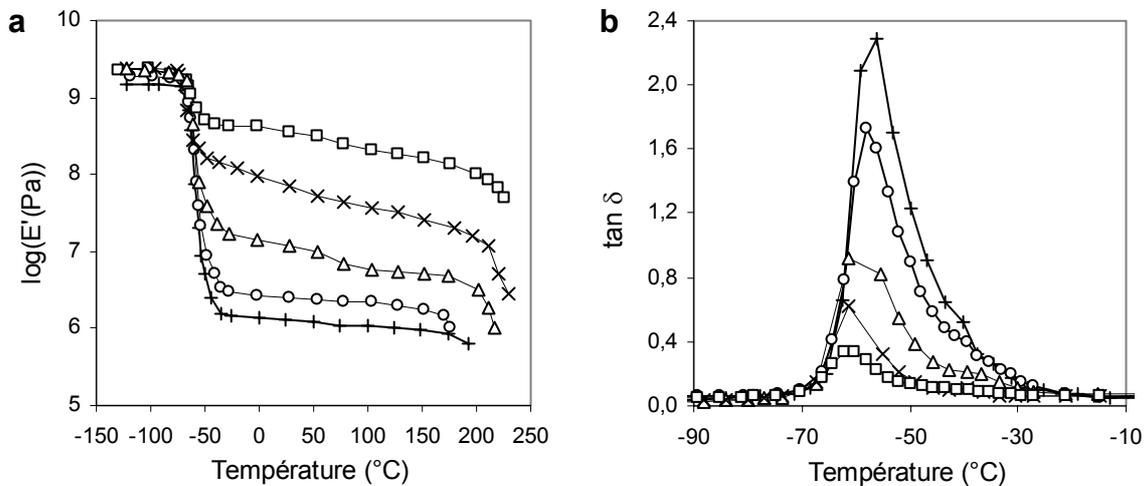


Figure IV- 11 : Evolution (a) du logarithme du module de conservation  $E'$  et (b) de  $\tan \delta$  en fonction de la température à 1 Hz pour L100 (+), L95 (o), L90 (Δ), L80 (x), et L70 (□).

**Tableau IV- 4 : Module de conservation caoutchoutique à 25°C ( $E'_{C25}$ ), température ( $T_\alpha$ ) et intensité ( $I_\alpha$ ) du pic de  $\tan \delta$  associé à la relaxation principale  $\alpha$  des matériaux nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon en fonction de la fraction massique de nanocristaux ( $w_S$ ).**

$w_S$ (wt%)	$E'_{C25}$ (MPa)	$T_\alpha$ (°C)	$I_\alpha$
0	1,28	-56	2,28
5	2,48	-58	1,73
10	12,3	-58	1,10
20	96,0	-61	0,62
30	257	-61	0,34

Dans des travaux précédents [Dufresne et al., 1996], les propriétés mécaniques du polystyrène-co-acrylate de butyle (poly(S-co-BuA)) renforcé par des microcristaux obtenus par l'hydrolyse HCl de grains d'amidon de pomme de terre ont été étudiées. Les auteurs ont montré que l'équation modifiée de Kerner, conçue pour des renforts quasi-sphériques, ne permettait pas de prédire le module de conservation des composites. Cette équation est donnée par la relation suivante [Lewis et Nielsen, 1970 ; Nielsen, 1970] :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + A B v_r}{1 - B \psi v_r} \quad \text{Eq. IV- 1}$$

où  $E_m$  et  $E_c$  sont le module de la matrice non chargée et du composite, et  $v_r$  la fraction volumique de renfort. La constante  $A$  rend compte de la morphologie des matériaux (géométrie de la charge, coefficient de Poisson de la matrice) et peut être reliée au coefficient d'Einstein,  $k_E$  ( $k_E = 2,5$  dans le cas de particules sphériques individuelles) par l'équation IV-2 :

$$A = k_E - 1 \quad \text{Eq. IV- 2}$$

La constante  $B$  prend en compte les modules relatifs du renfort et de la matrice. Elle vaut 1 lorsque le renfort est beaucoup plus rigide que la matrice, ce qui est le cas pour notre système à des températures supérieures à  $T_g$ , c'est à dire au niveau du plateau caoutchoutique. Enfin, le coefficient  $\psi$  dépend du taux de renfort et de la compacité maximale,  $v_m$ , du renfort. Il est donné par la relation suivante :

$$\psi = 1 + \left( \frac{1 - v_m}{v_m^2} \right) v_r \quad \text{Eq. IV- 3}$$

Il est tout à fait logique que l'équation de Kerner, avec  $k_E = 2,5$ , ne convienne pas car les microcristaux d'amidon de pomme de terre forment des agrégats non sphériques [Dufresne et al., 1996]. Ces mêmes auteurs ont montré qu'il était possible d'avoir un bon ajustement avec

les points expérimentaux en faisant varier la valeur de  $k_E$ , (la valeur de  $k_E$  augmente lorsque le nombre de particules sphériques par agrégats augmente). Deux valeurs de  $k_E$  ont été retenues selon la fraction volumique de renfort :  $k_E = 70$  pour  $v_r < 20$  vol% et  $k_E = 400$  pour  $v_r > 20$  vol%. La fraction critique de 20 vol% correspondrait au point d'inflexion de la courbe du module de conservation et à la rupture de pente de l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau dans les matériaux testés en fonction du taux de charge. Cette valeur était considérée comme le seuil de percolation du système.

La Figure IV-12 montre l'évolution du module de conservation  $E'$  à température ambiante (25°C) pour le CN renforcé avec des nanocristaux d'amidon de maïs cireux en fonction du taux de charge volumique. Les lignes continues représentent les modules prédits par l'équation de Kerner (Eq. IV-1) pour  $k_E = 2,5$ , 70 et 400 et  $v_m = 0,6$  (arrangement cubique centré des particules sphériques). Comme dans le cas des microcristaux d'amidon de pomme de terre, il est tout à fait évident que le modèle de Kerner avec  $k_E = 2,5$  ne convienne pas. Pour  $k_E = 70$  et  $k_E = 400$ , les modèles ajustent correctement les points expérimentaux mais la discontinuité a lieu pour une fraction volumique de 6,7 vol% (soit 10% massique) et non pas 20 vol%. Nous avons montré par des expériences de gonflement que la valeur de 6,7 vol% correspondrait au seuil de percolation du système. Ces résultats indiquent que la morphologie des agrégats de charge est sensiblement la même pour les deux systèmes. La différence est que la concentration à laquelle les agrégats se connectent est environ trois fois plus faible pour les nanocristaux obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique des grains d'amidon de maïs cireux. Il est fort probable que la stabilité des particules dans l'eau soit différente (meilleure stabilité des suspensions dans le cas d'une hydrolyse  $H_2SO_4$  plutôt que HCl) et que celle-ci joue sur la répartition du renfort dans la matrice. Des analyses DMA devraient être réalisées sur des compositions intermédiaires pour confirmer ce résultat et affiner le modèle de Kerner.

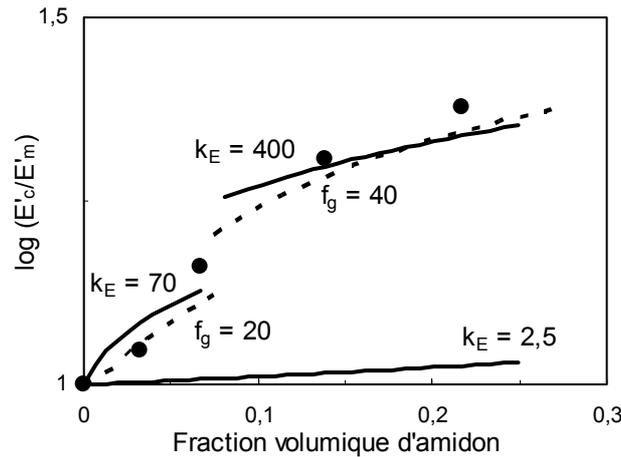


Figure IV- 12 : Evolution du logarithme du rapport  $E'_c/E'_m$  où  $E'_c$  est le module de conservation du composite et  $E'_m$  le module de conservation de la matrice non chargée, estimés à 25°C par des analyses en DMA en fonction du taux de charge. Les cercles noirs correspondent aux données expérimentales. Les lignes continues représentent les modules prédits par l'équation de Kerner (Eq. IV-1) avec  $k_E = 2,5$ ,  $k_E = 70$  (faibles fractions volumiques de renfort) et  $k_E = 400$  (fractions volumiques élevées). Les courbes en pointillés représentent les modules calculés d'après l'équation de Guth (Eq. IV-4) pour des particules non sphériques avec  $f_g = 20$  (faibles fractions volumiques) et  $f_g = 40$  (fractions volumiques élevées).

Dufresne *et al.* [1996] ont également cherché à modéliser le module des composites poly(S-co-BuA)/microcristaux de pomme de terre par l'équation de Guth [Guth, 1945], modifiée pour des particules non sphériques [Ahmed et Jones, 1990] :

$$E_c = E_m \left( 1 + 0,67 f_g v_r + 1,62 f_g^2 v_r^2 \right) \quad \text{Eq. IV- 4}$$

où  $f_g$  est le coefficient de sphéricité ou facteur de forme, défini comme le rapport entre la longueur de la particule et sa largeur. La morphologie des agrégats étant mal définie, la valeur de  $f_g$  a été choisie arbitrairement pour que le modèle de Guth ajuste au mieux les points expérimentaux. Deux valeurs ont été retenues, selon la fraction volumique de charge, à savoir 20 et 40 pour respectivement  $v_r < 6,7 \text{ vol\%}$  et  $v_r > 6,7 \text{ vol\%}$  (Figure IV-12). Là encore, les coefficients du modèle sont les mêmes que ceux retenus pour le système poly(S-co-BuA)/microcristaux de pomme de terre.

#### A.3.1.2. Essais de traction aux grandes déformations

Les propriétés mécaniques aux grandes déformations des matériaux CN/nanocristaux d'amidon ont été étudiées à température ambiante. Les courbes typiques de la contrainte en fonction de la déformation (valeurs nominales) sont représentées sur la Figure IV-13 pour toutes les compositions. Dans le cas des élastomères, la contrainte est communément représentée en fonction de la grandeur  $\lambda$  plutôt qu'en fonction de la déformation  $\varepsilon$ , où  $\lambda$  est

définie comme le rapport entre la longueur réelle de l'éprouvette et sa longueur initiale. Nous avons ici choisi d'utiliser la déformation  $\varepsilon$ , définie comme le rapport entre l'allongement et la longueur initiale de l'échantillon, pour être homogène tout au long du manuscrit, et notamment avec l'étude des matériaux à base d'amidon thermoplastique. Tous les échantillons présentent un comportement élastique non linéaire caractéristique des polymères amorphes à  $T > T_g$  : pour toutes les compositions, la contrainte augmente régulièrement en fonction de la déformation jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

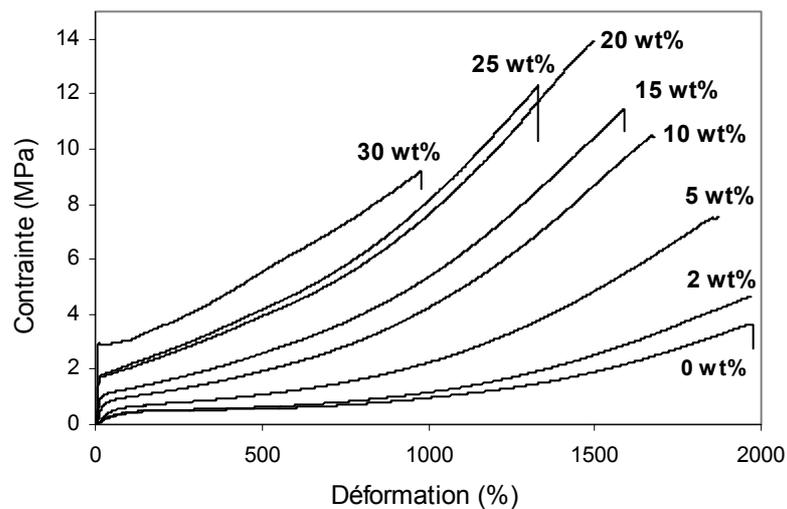


Figure IV- 13 : Courbes typiques de la contrainte en fonction de la déformation (valeurs nominales). Les taux de charge sont indiqués sur la Figure.

L'évolution des propriétés à la rupture (déformation et contrainte nominales), et du module d'Young nominal est représentée sur la Figure IV-14 en fonction du taux de charge. Toutes les grandeurs, nominales et vraies, sont rassemblées dans le Tableau IV-5.

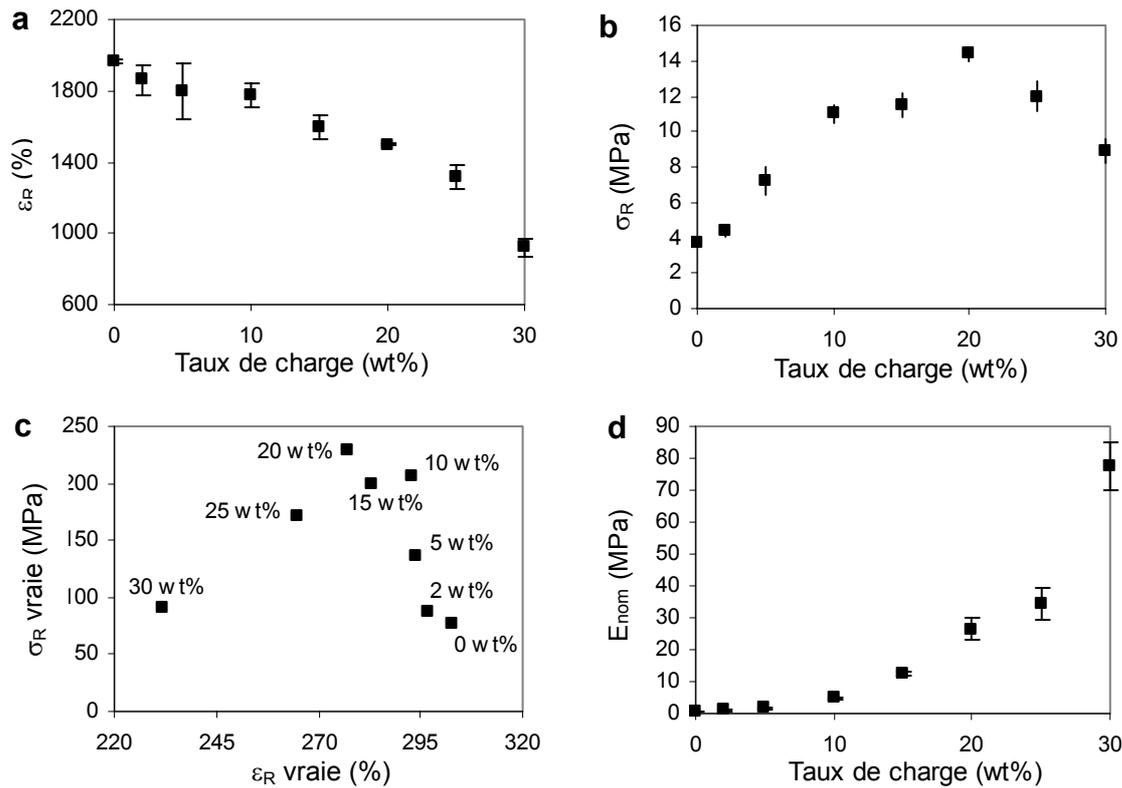


Figure IV- 14 : Evolution de (a) la déformation ( $\epsilon_R$ ) et (b) la contrainte ( $\sigma_R$ ) nominales à la rupture en fonction du taux de charge, (c)  $\sigma_R$  vraie en fonction de  $\epsilon_R$  vraie (les taux de charge sont indiqués sur la Figure) et (d) module d'Young nominal ( $E_{nom}$ ) en fonction du taux de charge pour des nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon.

Tableau IV- 5 : Propriétés mécaniques des nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon obtenues grâce aux essais de traction: module d'Young nominal et vrai (E), contrainte ( $\sigma_R$ ) et déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ).  $E_{100\%}$  correspond au module conventionnel mesuré à une déformation de 100%.

Echantillon	E (MPa)			$\sigma_R$ (MPa)		$\epsilon_R$ (%)	
	nominal	vrai	$E_{100\%}$	nominale	vraie	nominale	vraie
L100	0,65	0,87	0,4	3,7	77,1	1963	303
L98	1	1,4	0,46	4,4	87,1	1859	297
L95	1,6	2,2	0,64	7,2	136,8	1796	294
L90	4,9	6,1	1	11	205,6	1773	293
L85	12,5	14,4	1,3	11,5	199,3	1597	283
L80	26,5	29,7	2	14,4	229,5	1500	277
L75	34,3	37,9	2,2	12	170,5	1312	265
L70	77,8	85,8	3,2	8,9	90,9	920	232

L'addition de nanocristaux conduit à une diminution de l'allongement à la rupture qui ne devient significative qu'à partir d'un taux de charge de 20% massique (Figure IV-14a). Les Figures IV-13 et 14b, ainsi que le tracé de l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la déformation à la rupture (Figure IV-14c) mettent en évidence une *enveloppe de rupture*, phénomène classique dans le domaine des élastomères chargés. Ce phénomène est le suivant : jusqu'à un certain taux de charge (ici, 20% massique), la déformation à la rupture diminue tandis que la contrainte à la rupture augmente, puis les deux grandeurs diminuent. Les matériaux fortement chargés deviennent en effet fragiles, provoquant leur rupture précoce. Si l'on considère les propriétés à la rupture des films CN/nanocristaux d'amidon, un bon compromis entre la diminution de l'allongement à la rupture et l'augmentation de la contrainte à la rupture est atteint pour un taux de charge de 20% massique.

Le module d'Young augmente continuellement, quasiment exponentiellement sur la gamme de taux de charge étudiée, de 0,64 MPa pour le CN non chargé à 77,8 MPa pour le CN chargé avec 30 % massique de nanocristaux (Figure IV-14d et Tableau IV-5). Ces valeurs sont plus faibles que celles estimées par les analyses en DMA à température ambiante (Tableau IV-4). Ce résultat est une indication supplémentaire du manque d'adhésion entre les deux constituants des films composites. En effet, l'adhésion (ou l'interface) entre la charge et la matrice est beaucoup moins sollicitée en DMA qu'en traction car les déformations appliquées sont beaucoup plus faibles. Lors des essais de traction, si l'adhésion entre les nanocristaux et le caoutchouc naturel est mauvaise, la matrice se déforme mais pas la charge : une cavité se crée autour de la charge, limitant son effet de renfort. Ce phénomène est illustré sur la Figure IV-15.

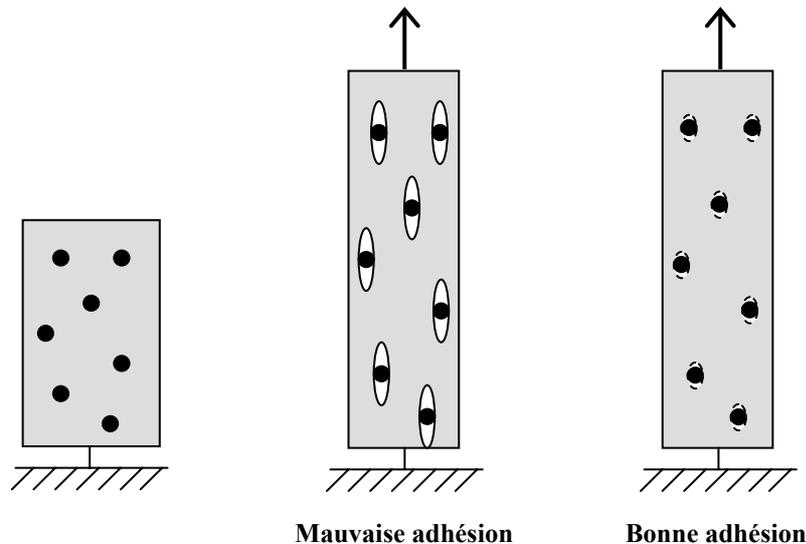


Figure IV- 15 : Représentation schématique de l'influence de la qualité de l'adhésion entre la charge (cercles noirs) et la matrice (en gris) lors d'essais de traction aux grandes déformations de matériaux composites.

L'effet de renfort (module d'Young à 100%, contrainte et déformation à la rupture) des nanocristaux d'amidon a été comparé à ceux reportés pour d'autres charges du caoutchouc naturel et publiés dans la littérature, comme les argiles, les organo-argiles, le noir de carbone et les whiskers de chitine. La comparaison est délicate et nécessite beaucoup de précaution pour trois raisons. (i) Mis à part pour les films renforcés par des whiskers de chitine [Gopalan Nair et Dufresne, 2003b], les caoutchoucs naturels sont systématiquement vulcanisés (notés CNV dans le Tableau IV-6). Pour cette raison, nous avons considéré les valeurs relatives des grandeurs étudiées correspondant au rapport entre la propriété du composite et celle de la matrice non chargée (Tableau IV-6). (ii) Les appareils de traction ne sont pas les mêmes (mesure d'un déplacement de traverse ou extensiomètre). Ces différences sont notamment importantes pour les propriétés à la rupture. (iii) Les vitesses de traction ne sont pas toujours égales à  $10 \text{ mm.min}^{-1}$ .

Les nanocristaux d'amidon apparaissent clairement comme un bon substitut du noir de carbone. En effet, 10% massique de nanocristaux procurent un effet similaire, en terme de rigidité, à 26,6 % massique de noir de carbone [Ghosh et al., 1997 ; Arroyo et al., 2003]. De plus, des fractions élevées de nanocristaux semblent préserver le comportement élastique des composites à base de caoutchouc naturel, contrairement au noir de carbone. La diminution de l'allongement à la rupture est en effet beaucoup plus progressive lors de l'ajout de nanocristaux d'amidon : l'addition d'un faible pourcentage de noir de carbone induit une grande fragilité au matériau. Ceci doit être dû à de beaucoup plus fortes interactions entre le

noir de carbone et le CN qu'entre les nanocristaux et le CN. Les nanocristaux d'amidon ne sont cependant pas aussi compétitifs que les organo-argiles [Arroyo *et al.*, 2003], vraisemblablement du fait du très grand facteur de forme des feuillets d'argile exfoliés. Enfin, comparés aux whiskers de chitine, les plaquettes d'amidon présentent un module d'Young plus faible mais de meilleures propriétés à la rupture (contrainte et déformation plus élevées) pour un taux de charge de 5% massique (Tableau IV-6). Ces différences sont liées à la géométrie fibrillaire des whiskers et à leur facteur de forme très élevé, résultant dans la formation d'un réseau percolant à de plus faibles taux de charge [Gopalan Nair et Dufresne, 2003b].

**Tableau IV- 6 : Comparaison des propriétés mécaniques relatives du CN chargé avec différents types de renfort et différents taux de charge: module d'Young relatif mesuré à une déformation de 100% ( $E_{R100\%}$ ), et contrainte relative ( $\sigma_{RR}$ ) et déformation relative à la rupture ( $\epsilon_{RR}$ ).**

Echantillon	$E_{R100\%}$	$\sigma_{RR}$	$\epsilon_{RR}$
CN-5 wt% de nanocristaux d'amidon	1,6	1,95	0,91
CN-10 wt% de nanocristaux d'amidon	2,5	2,97	0,9
CN-20 wt% de nanocristaux d'amidon	5	3,89	0,76
CNV-8,3 wt% de noir de carbone [Arroyo <i>et al.</i> , 2003]	1,41	1,16	0,66
CNV-26,6 wt% de noir de carbone [Arroyo <i>et al.</i> , 2003]	2,71	2,42	0,62
CNV-8,3 wt% d'argile non modifiée [Arroyo <i>et al.</i> , 2003]	0,90	0,85	0,79
CNV-8,3 wt% d'argile organique [Arroyo <i>et al.</i> , 2003]	2,92	3,53	~1
CN-5 wt% de whiskers de chitine [Gopalan Nair et Dufresne, 2003b]	2,78	1,76	0,53

#### A.3.1.3. Essais de traction successifs

Des essais de traction successifs ont été réalisés pour tous les films CN/nanocristaux d'amidon. La Figure IV-16 montre l'évolution typique de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale (graphes a et c) et de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie (graphes b et d) pour L100 (graphes a et b) et L80 (graphes c et d). Les courbes obtenues pendant les étapes d'étirement et celles obtenues pendant les phases de relâchement ne sont pas superposées. De plus, nous constatons un allongement résiduel après chaque cycle. Ces effets sont dus à la nature entropique de la déformation et dépendent fortement du temps. Leur amplitude est déterminée par le taux de déformation appliqué. Pour

les derniers cycles, il est également possible que le matériau soit déformé à des allongements supérieurs à sa limite élastique car le CN n'est pas vulcanisé.

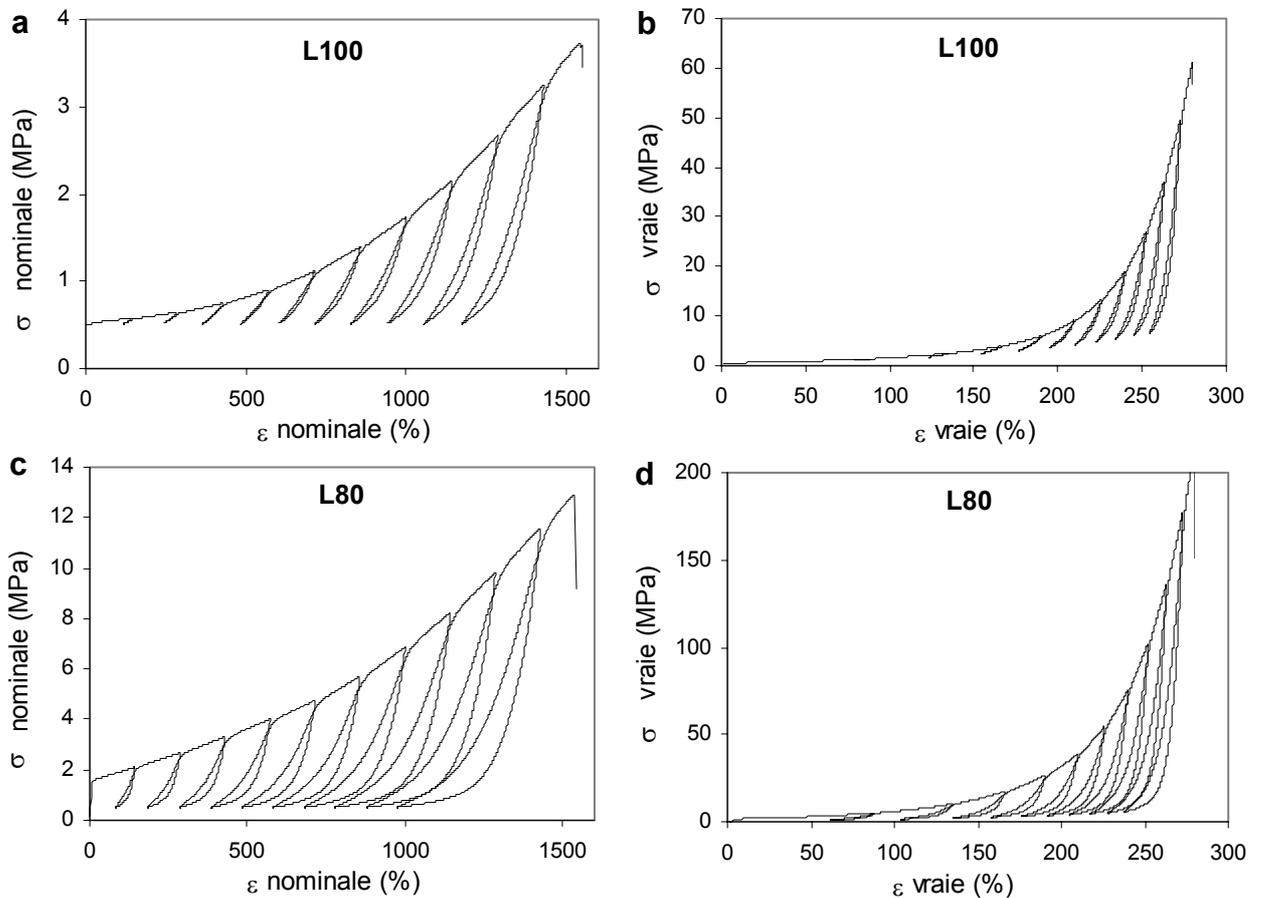


Figure IV- 16 : Courbes typiques d’essais de traction successifs. Evolution de (a,c) la contrainte nominale,  $\sigma_{nom}$ , en fonction de la déformation nominale,  $\epsilon_{nom}$ , et (b,d) de la contrainte vraie,  $\sigma_{vraie}$  en fonction de la déformation vraie,  $\epsilon_{vraie}$  pour L100 (a,b) et L80 (c,d).

Le module d’Young  $E_i$  et le retrait  $r_i$  correspondant à la différence entre l’allongement  $\Delta L_i$  et l’élongation résiduelle (Figure II-5) ont été mesurés pour chaque cycle et chaque composition. Leurs évolutions en fonction du nombre de cycles et du taux de charge sont représentées sur des histogrammes en 3 dimensions (Figure IV-17). Pour plus de clarté, seulement quelques compositions sont indiquées sur les deux histogrammes et l’échelle du module est limitée à 8 MPa sur la Figure IV-17a. Toutes les valeurs sont répertoriées dans le Tableau IV-7.

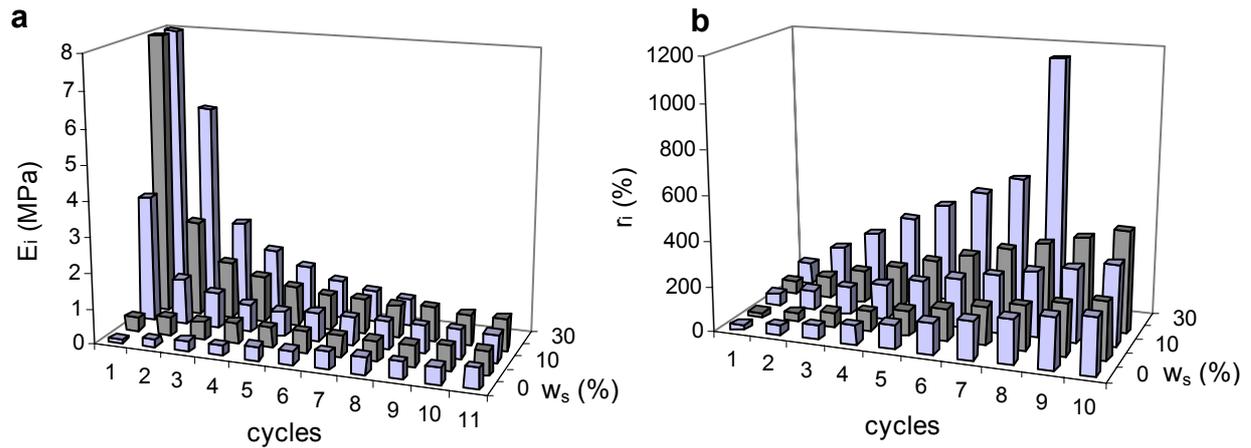


Figure IV- 17 : Evolution (a) du module d'Young  $E_i$  et (b) du retrait  $r_i$  pour chaque cycle successif  $i$ , en fonction du taux de charge, pour les matériaux CN/nanocristaux d'amidon. Sur la Figure a, l'échelle est limitée à 8 MPa pour davantage de clarté.

Pour le caoutchouc naturel non chargé, le module d'Young augmente continuellement au cours des cycles successifs. Ce phénomène est attribué à la cristallisation du CN induite par la traction du film. En effet, des analyses en diffraction des rayons X ont montré que la biréfringence et la cristallinité du caoutchouc naturel augmentaient lors de l'étirement des films [Treolar, 1947; Shimomura *et al.*, 1982]. La valeur de la cristallinité maximale que l'on atteint lors d'essais de traction varie selon la méthode de mesure utilisée : elle serait de l'ordre de 30% d'après des analyses en diffraction des rayons X aux grands angles [Mitchell, 1984] et d'environ 20% d'après des analyses en spectroscopie RMN du  $C^{13}$  [Lin *et al.*, 2004]. Il a été conclu que les chaînes de polyisoprène cristallisent à partir d'une déformation d'environ 400% [Toki *et al.*, 2000]. Plus récemment, Toki et ses collaborateurs [2002] ont montré que seulement une petite fraction des chaînes amorphes de CN est orientée, pouvant cristalliser durant l'étirement des éprouvettes et supportant la majeure partie de la charge appliquée. Dans notre cas, le module augmente à partir du deuxième cycle, ce qui montre que la cristallisation commence à des taux de déformation inférieurs à 400%. Nous rappelons que la longueur initiale des éprouvettes,  $L_0$ , est égale à 7 mm et que l'allongement à chaque cycle vaut  $\Delta L_i = i.\Delta L_1$  avec  $\Delta L_1 = 10$  mm.

L'augmentation du module au cours des cycles successifs est également observée pour de faibles fractions massiques de nanocristaux d'amidon (jusqu'à 5% massique) (Tableau IV-7). Cela signifie que le comportement des films nanocomposites faiblement chargés est régi par celui de la matrice. Ce résultat pourrait être lié à l'absence de réseau percolant dans ces matériaux.

Pour des taux de charge supérieurs à 5% massique, le module d'Young diminue pendant les 5 premiers cycles (Figure IV-17a) et reste ensuite quasi constant. Plus le taux de charge est élevé, plus la chute de module est importante (Tableau IV-7). Nous pensons que cette chute de module est due à une destruction progressive du réseau de nanocristaux. De plus, il a déjà été montré que l'addition de noir de carbone réduisait la capacité du CN à cristalliser lors de l'étirement [Lin et al., 2004]. Malgré les faibles interactions nanocristaux d'amidon/CN, nous pensons que les nanocristaux peuvent, de la même façon, empêcher la cristallisation du caoutchouc naturel. Au bout du cinquième cycle, le module reste quasi constant, indiquant que le réseau de nanocristaux a complètement été détruit. De plus, même si le réseau de nanocristaux est détruit, les nanocristaux sont toujours présents et continuent à empêcher la cristallisation de la matrice. Nous observons enfin que pour un cycle donné, le module augmente avec une augmentation du taux de charge (Tableau IV-7). Cet effet de renfort a déjà été mis en évidence en DMA et par des essais de traction simple.

**Tableau IV- 7 : Module d'Young  $E_i$  (MPa) et retrait  $r_i$  (%) déterminés pour chaque cycle de traction successif, i.**

Echantillon	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$	$E_7$	$E_8$	$E_9$	$E_{10}$	$E_{11}$
L100	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
L98	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
L95	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
L90	3,6	1,3	1,0	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
L85	6,3	1,7	1,0	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
L80	25,9	2,7	1,6	1,3	1,1	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	0,9
L75	28,8	4,6	2,2	1,7	1,4	1,0	0,9	0,9	0,7	0,6	0,6
L70	59,7	5,8	2,5	1,8	1,4	1,1	0,9	0,8	-	-	-
Echantillon	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_7$	$r_8$	$r_9$	$r_{10}$	
L100	22	43	63	86	112	139	171	200	229	253	
L98	38	62	81	102	124	150	181	211	241	269	
L95	21	41	64	89	116	144	173	200	229	257	
L90	53	90	123	156	190	225	258	291	325	361	
L85	55	94	131	168	206	246	285	324	364	406	
L80	59	103	145	186	231	274	321	364	409	456	
L75	91	173	250	323	399	475	557	639	750	798	
L70	97	187	274	359	440	517	594	1143	-	-	

Quelle que soit la composition, il existe une élongation résiduelle dès le premier cycle de traction (Figure IV-16). Celle-ci peut être due à la cristallisation du CN provoquant une élongation irréversible des chaînes. Nous constatons également que le retrait augmente au cours des cycles de traction successifs (Figure IV-17b et Tableau IV-7). Il est environ 10 fois plus grand au dixième cycle qu'au premier. Enfin, pour un cycle donné, le retrait est d'autant plus important (donc l'élongation résiduelle plus faible) que le taux de charge est élevé. Cela signifie que la présence de nanocristaux améliore le comportement élastique des matériaux à de forts taux de déformations.

### A.3.2. Influence de la température d'évaporation et de l'humidité

#### A.3.2.1. Spectrométrie mécanique dynamique (DMA)

L'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des matériaux a été étudiée en DMA pour des films chargés avec 5 et 20% massique de nanocristaux. Les films ont été conditionnés à trois taux d'humidité relative (HR) différents : 0, 43 et 98 %HR, en utilisant respectivement des solutions salines de  $P_2O_5$ ,  $K_2CO_3 \cdot 3H_2O$  et  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . La Figure IV-18 montre l'évolution du logarithme du module de conservation en fonction de la température pour L80 (graphe a) et L95 (graphe b). La courbe obtenue pour L100 à 0 %HR a été ajoutée comme référence sur les deux graphes.

Nous constatons que le comportement des films est affecté par l'humidité relative : plus l'humidité est élevée, plus le module est faible. Cet effet est particulièrement marqué au niveau du plateau caoutchoutique des matériaux. Les expériences de prise en eau ont montré que le caractère hydrophile des nanocristaux est responsable de la sensibilité des matériaux vis à vis de l'eau. La diminution de l'effet de renfort des nanocristaux serait due à la formation d'une interphase charge/matrice riche en eau lors du stockage dans une atmosphère à humidité relative élevée. Nous pensons que cette interphase "molle" limite le transfert de contrainte à l'interface lors d'une sollicitation mécanique. Par ailleurs, les nanocristaux humides ont vraisemblablement des caractéristiques différentes. Le module caoutchoutique des matériaux chargés reste cependant toujours supérieur à celui du CN non chargé. Aucun déplacement de  $T_\alpha$  n'a été rapporté, ce qui montre que l'eau ne plastifie pas le système (pour les teneurs en eau considérées). Autour de 100°C, le module des échantillons humides (stockés à 43 et 98 % HR) augmente jusqu'à atteindre celui des échantillons secs. Ce phénomène est dû à la déshydratation progressive des films humides par évaporation de l'eau

lors de la montée en température. Le phénomène d'altération des propriétés mécaniques par l'eau est donc réversible, au moins pour les taux d'humidité considérés.

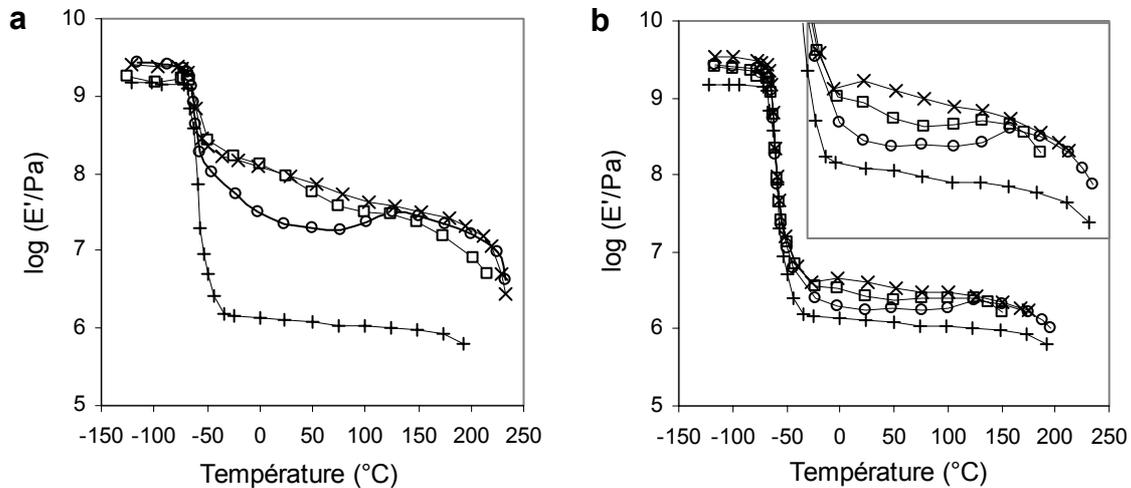


Figure IV- 18 : Logarithme du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour les films (a) L80, et (b) L95 conditionnés à 0 (x), 43 ( $\square$ ) et 98 %HR ( $\circ$ ). La courbe de L100 (+) est ajoutée pour comparaison.

#### A.3.2.2. Essais de traction

##### a) Influence de la température d'évaporation

Pour le choix de la température d'évaporation, nous avons été confrontés à plusieurs contraintes. D'un côté, nous souhaitons réduire la durée de la mise en œuvre des films nanocomposites et, par la même occasion, limiter la sédimentation des nanocristaux dans le latex de caoutchouc naturel. Pour répondre à ces exigences, les films doivent être évaporés à une température supérieure à la température ambiante. D'un autre côté, nous savons que la température de gélatinisation des nanocristaux se situe autour de 80°C (Chapitre III).

Nous avons donc choisi d'évaporer les mélanges CN/nanocristaux d'amidon à plusieurs températures, comprises entre 40°C et 80°C, et d'étudier l'influence de la température de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques des films composites. Des essais de traction ont été réalisés sur des films chargés avec 10 % massique de nanocristaux, obtenus par évaporation à 40, 60, 70 et 80°C.

L'augmentation de la température d'évaporation conduit à une baisse des propriétés mécaniques (Tableau IV-8). Nous supposons qu'une éventuelle perte de cristallinité des nanocristaux et la vitesse d'évaporation sont à l'origine de la chute du module d'Young et de la contrainte à la rupture. Une température d'évaporation peu élevée permet de laisser le

temps à l'éventuelle formation d'un réseau percolant entre les nanocristaux grâce à l'établissement de liaisons hydrogène. De plus, elle permet d'obtenir un séchage homogène du film, évitant la formation d'une peau en surface. Nous n'expliquons pas l'augmentation du module d'Young pour 60°C. Les mêmes tests, réalisés sur des films chargés avec 5 % massique de nanocristaux, confirment ces conclusions (Annexe IV-3). D'après ces résultats, l'évaporation des films à température ambiante favoriserait l'effet de renfort des nanocristaux, mais ralentirait la mise en œuvre, augmentant le risque de sédimentation des nanocristaux dans le latex de CN. Nous n'avons pas fait d'expérience pour vérifier cette hypothèse. Cette étude justifie notre choix d'une température d'évaporation égale à 40°C.

#### b) Influence de l'humidité

Des films composites chargés avec 5 et 20 % massique de nanocristaux ont été stockés à différentes humidités relatives (0, 35, 43, 58, 75 et 98 % HR) pendant 2 semaines puis testés par des essais de traction. Les propriétés mécaniques à la rupture et les modules d'Young respectifs sont donnés dans le Tableau IV-8 pour L80. Les conditions d'humidité relative n'ont pas d'effet sur la déformation à la rupture. Par contre, nous observons que l'augmentation de l'humidité relative conduit à une chute de la contrainte à la rupture de 14,4 MPa pour le film stocké à 0 %HR à 2,7 MPa pour celui stocké à 98 % HR. De la même façon, le module d'Young chute de 26,5 MPa (0 %H) à 5,7 MPa (98 % HR). Ces résultats sont concordants avec les analyses de DMA et sont confirmés par les tests effectués sur L95 (Annexe IV-4).

**Tableau IV- 8 : Propriétés mécaniques des nanocomposites CN/nanocristaux d'amidon obtenues grâce aux essais de traction : contrainte nominale ( $\sigma_R$ ) et déformation nominale ( $\epsilon_R$ ) à la rupture, module d'Young nominal (E). Les films ont été évaporés à différentes températures (T) pour L90 ou conditionnés à différentes humidités relatives (HR) pour L80.**

T (°C)	L90			L80			
	$\epsilon_R$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	E (MPa)	HR (%)	$\epsilon_R$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	E (MPa)
40	1773	11	4,9	0	1500	14,4	26,5
60	1547	6	6,2	35	1491	11,5	17
70	1424	4,2	3,9	43	1490	11,4	14,8
80	1439	4,1	3,2	58	1466	7,2	12,5
				75	1406	6,1	9,7
				98	1443	2,7	5,7

### A.3.3. Influence de la modification chimique

#### A.3.3.1. Spectrométrie mécanique dynamique

La Figure IV-19a montre l'évolution du logarithme de  $E'$  en fonction de la température pour les matrices non chargées mises en oeuvre par évaporation de l'eau (L100) ou du toluène (LT100). L'appareil de mesure ne parvient pas à mesurer le module caoutchoutique de LT100 car le matériau s'écoule rapidement après la chute de module associée à la transition vitreuse. Ceci est vraisemblablement dû à l'étape de solubilisation du CN dans le toluène qui nécessite une agitation vigoureuse et doit conduire à une dégradation des chaînes polymères. Cet effet avait déjà été reporté pour les expériences de gonflement par le toluène.

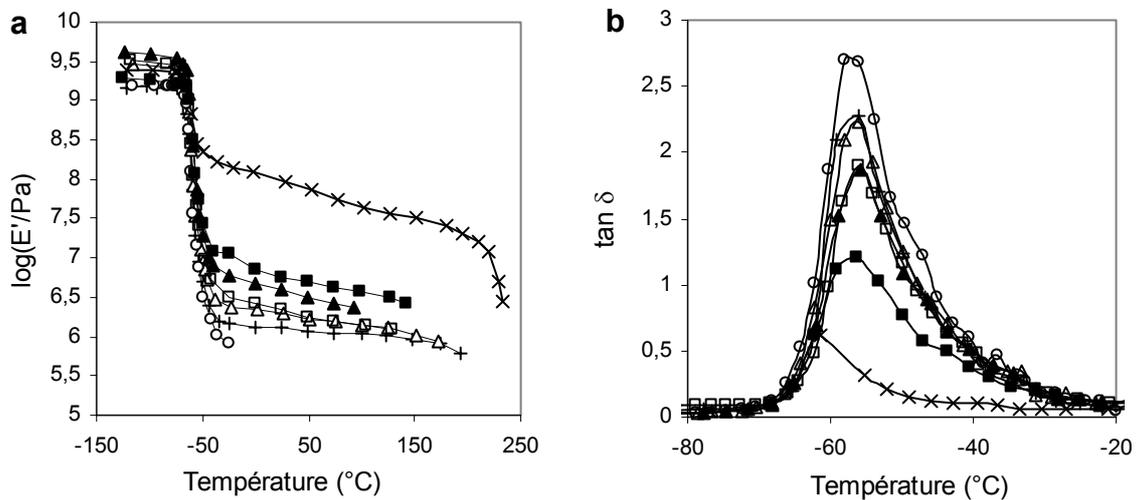


Figure IV- 19 : Evolution du logarithme du module de conservation  $E'$  en fonction de la température à 1 Hz pour L100 (+), L80 (x), LT100 (o), ASA20 (□), ASA30 (■), PI20 (Δ), et PI30 (▲).

Tableau IV- 9 : Module de conservation caoutchoutique à 25 $^{\circ}\text{C}$  ( $E'_{C25}$ ), température ( $T_{\alpha}$ ) et intensité ( $I_{\alpha}$ ) du pic de  $\tan \delta$  associé à la relaxation principale  $\alpha$  des matériaux L100, L80, LT100, ASA20, ASA30, PI20 et PI30.

Echantillon	$E'_{C25}$ (MPa)	$T_{\alpha}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$I_{\alpha}$
L100	1,28	-56	2,28
L80	96	-61	0,62
LT100	-	-56	2,7
ASA20	2,27	-56	1,89
ASA30	5,68	-56	1,2
PI20	1,98	-56	2,23
PI30	3,88	-56	1,88

Un taux de charge de 20 % massique est nécessaire pour observer un effet de renfort (résultats obtenus pour ASA5, ASA10, PI5 et PI10 non montrés sur la Figure IV-19a dans un souci de clarté) et celui-ci est beaucoup moins important que dans le cas des nanocristaux non modifiés (Tableau IV-9 et Figure IV-19). L'ajout de nanocristaux modifiés à la matrice LT100 permet de lui apporter une stabilité thermique, mais pas aussi bonne que celle des matériaux renforcés avec des nanocristaux non modifiés.

Ces comportements sont assez inhabituels. Contrairement aux composites classiques, l'amélioration de l'adhésion interfaciale ne permet pas d'améliorer les performances mécaniques du matériau. Ce phénomène est attribué à l'originalité de l'effet de renfort des nanocristaux d'amidon qui résulte de la formation d'un réseau percolant grâce à l'établissement de liaisons hydrogène. La modification chimique de surface des nanocristaux empêcherait l'établissement de liaisons H entre des particules adjacentes ou des agrégats de particules. Des observations similaires ont été faites pour les whiskers de chitine, utilisés comme renfort dans le caoutchouc naturel [Gopalan Nair et Dufresne, 2003c]. Ces résultats confirment la réduction des interactions entre charges modifiées qui a déjà été mise en évidence par l'étude du gonflement dans le toluène et les analyses en DSC. Il est également important de rappeler ici que la distribution et la dispersion des particules modifiées dans le CN sont très mauvaises, ce qui ne favorise pas l'obtention de propriétés de renfort intéressantes.

L'ajout de charges modifiées provoque une diminution de  $I_{\alpha}$  deux fois plus faible que celui de charges non modifiées (Tableau IV-9). Ceci est dû à une amplitude de chute de module plus importante avec les nanocristaux modifiés.

La nature de l'agent de greffage a une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux. Les échantillons renforcés avec des nanocristaux modifiés avec l'ASA présentent un module caoutchoutique systématiquement plus élevé que ceux renforcés avec des particules modifiées avec le PI. Ce résultat a là aussi déjà été observé pour les whiskers de chitine [Gopalan Nair et Dufresne, 2003c] et est en accord avec les expériences de gonflement (paragraphe IV.A.2.2). Nous avons montré que les interactions entre la matrice et les particules modifiées avec le PI étaient plus importantes que celles avec l'ASA. L'augmentation des interactions charge/matrice résulte en une diminution des interactions charge/charge à l'origine de bonnes propriétés mécaniques. Ces résultats montrent la prépondérance de ce phénomène par rapport à l'effet engendré par l'agrégation des nanoparticules modifiées.

A.3.3.2. Essais de traction

Les résultats des essais de traction effectués sur les matériaux chargés avec des nanocristaux modifiés sont résumés dans le Tableau IV-10. L'évolution des valeurs relatives (module d'Young et propriétés à la rupture) est tracée en fonction du taux de charge sur la Figure IV-20. Les données correspondant au CN renforcé par des nanocristaux non modifiés sont ajoutées à titre de comparaison (cercles noirs).

Tableau IV- 10 : Propriétés mécaniques à la rupture ( $\epsilon_R$ ,  $\sigma_R$ ) et module d'Young nominal ( $E_{nom}$ ) pour du CN renforcé par des nanocristaux modifiés par l'ASA et le PI.

Echantillon	$\epsilon_R$	$\sigma_R$	$E$
LT100	1550	0,53	0,42
ASA5	1457	0,59	0,54
ASA10	1502	0,65	0,56
ASA20	1680	1,1	0,83
PI5	1216	0,4	0,47
PI10	897	0,56	0,7
PI20	956	0,65	0,86

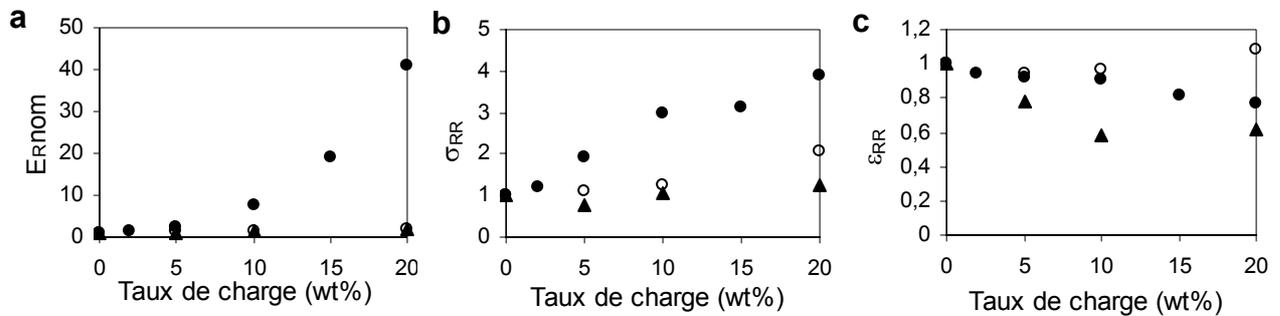


Figure IV- 20 : Evolution (a) du module d'Young relatif,  $E_{Rnom}$ , (b) de la contrainte relative à la rupture,  $\sigma_{RR}$ , et (c) de la déformation relative à la rupture,  $\epsilon_{RR}$ , pour le CN renforcé avec des nanocristaux non modifiés (●), modifiés avec l'ASA (○) et modifiés avec le PI (▲).

Comme déjà rapporté suite aux analyses en DMA, le module d'Young des matériaux renforcés avec des nanocristaux modifiés est nettement inférieur à celui des films renforcés par des nanocristaux non modifiés (Figure IV-20a). Cependant, aucune différence significative n'est relevée selon l'agent de greffage utilisé. Logiquement, la contrainte à la rupture des matériaux renforcés avec des nanocristaux modifiés est elle aussi

systématiquement inférieure à celle des films renforcés par des nanocristaux non modifiés (Figure IV-20b). L'utilisation de l'ASA plutôt que le PI comme agent de greffage permet d'avoir des contraintes à la rupture plus élevées. L'évolution de la déformation à la rupture relative est plus difficile à expliquer car elle dépend de deux phénomènes (Figure IV-20c). D'une part, l'augmentation de l'adhésion interfaciale charge/matrice et la diminution des contraintes à la rupture du CN chargé avec des nanocristaux modifiés devraient provoquer une diminution de  $\epsilon_R$ . D'autre part, la diminution des interactions particule/particule devrait provoquer une augmentation de  $\epsilon_R$ . Il semble que le premier phénomène soit prépondérant pour les particules modifiées avec le PI, et que ce soit le deuxième pour les particules modifiées avec l'ASA.

#### A.4. CONCLUSION

Nous avons montré que les nanocristaux d'amidon de maïs cireux étaient distribués uniformément dans le caoutchouc naturel sous forme d'agrégats de l'ordre du micromètre.

L'analyse par DSC et l'étude des propriétés mécaniques des matériaux CN/nanocristaux d'amidon (comparaison entre le module d'Young et le module de conservation) montrent que les interactions entre les nanocristaux et le caoutchouc naturel sont très faibles. Les propriétés singulières des nanocristaux sont donc attribuées à la formation d'un réseau percolant grâce à l'établissement de liaisons hydrogène lors de l'évaporation des films. L'évolution de la diffusivité du toluène et de l'eau, ainsi que la modélisation du module caoutchoutique des matériaux nanocomposites, mettent en évidence une valeur critique de 6,7 % volumique (soit 10 % massique), qui correspondrait au seuil de percolation des nanocristaux.

Les nanocristaux d'amidon de maïs cireux permettent de limiter considérablement le gonflement des matériaux par le toluène, mais favorisent la diffusion de l'eau. Leur morphologie plaquettaire leur confère des propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Les nanocristaux présentent également un effet de renfort très intéressant dans le caoutchouc naturel. Ils présentent enfin l'avantage d'augmenter significativement la contrainte à la rupture des matériaux, sans altérer considérablement leur élasticité. Nous avons montré que toutes ces propriétés augmentaient continuellement à partir du seuil de percolation de 6,7 vol%, sauf les propriétés mécaniques à la rupture. Nous avons en effet montré qu'un taux de charge supérieur à 20 % massique conduisait à une chute de la déformation à la rupture, mais aussi de la contrainte à la rupture.

Un bon compromis pour l'amélioration des différentes propriétés (structurales, barrière et mécaniques) est donc le choix d'un taux de charge de 20 % massique. Pour cette formulation, le coefficient de transmission de vapeur d'eau et la perméabilité à l'oxygène sont diminués de moitié, tandis que le module de conservation caoutchoutique (à 25°C) est augmenté d'un facteur 75.

Nous avons enfin montré que la modification chimique de surface permettait d'augmenter les interactions charge/matrice, et donc la cohésion du composite, et d'ainsi le stabiliser d'un point de vue thermique. Par contre, la modification chimique conduit à une diminution des interactions charge/charge car l'établissement de liaisons hydrogène est limité par la présence d'agents hydrophobes. Cela conduit à une chute des propriétés mécaniques.

## B. NANOCOMPOSITES AMIDON THERMOPLASTIQUE / NANOCRISTAUX D'AMIDON

---

### B.1. INFLUENCE DE L'ORIGINE BOTANIQUE ET DU TAUX DE GLYCEROL SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX AMYLACES

#### B.1.1. Influence de l'origine botanique

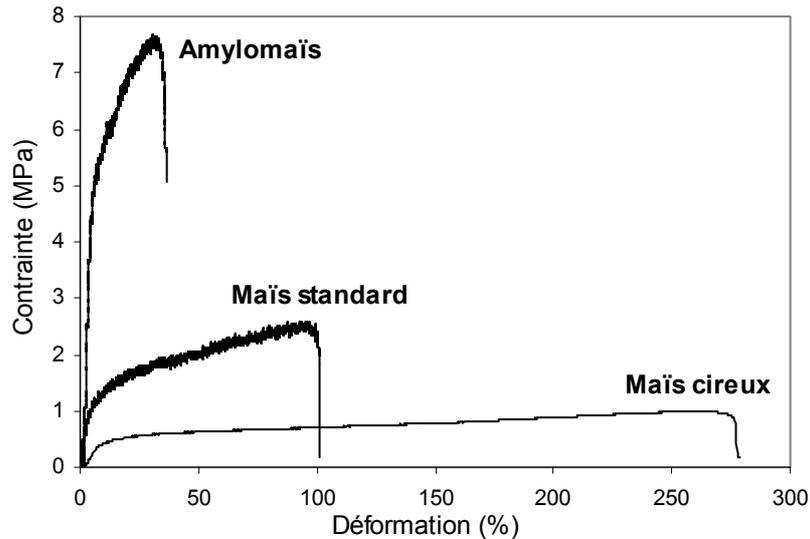
L'influence de l'origine botanique de l'amidon sur les propriétés mécaniques des films amylicés est déjà connue [Lourdin *et al.*, 1995 ; Rindlav-Westling *et al.*, 1998 ; Hulleman *et al.*, 1998 ; Stading *et al.*, 2001 ; Myllärinen *et al.*, 2002a]. Le but de cette étude est de voir si la proportion relative en amylose et en amylopectine a une influence sur l'effet de renfort des nanocristaux d'amidon. Pour ce faire, nous avons choisi trois amidons de maïs différents : le maïs cireux (99% d'amylopectine), le maïs standard (70% d'amylopectine) et l'amylomais (30% d'amylopectine). Ces amidons ont été plastifiés avec un taux de glycérol de 25% pour travailler avec des systèmes caoutchoutiques, selon le protocole décrit dans le Chapitre II.

Il est important de garder à l'esprit que les films d'amidon de maïs standard et d'amylomais ont été préparés à Reims, dans des conditions expérimentales légèrement différentes de celles adoptées pour le maïs cireux. Les conclusions que nous tirerons des essais de traction seront donc davantage qualitatives que quantitatives.

Nous commencerons par présenter les résultats obtenus pour les matrices non chargées, puis ceux obtenus pour les films chargés avec 15% massique de nanocristaux. Il s'agit du taux de charge maximal que nous avons utilisé. L'influence du taux de charge sur les propriétés mécaniques des matériaux amylicés sera plus largement exposée dans le paragraphe B.2.4.

##### *B.1.1.1. Cas des matrices non chargées*

La Figure IV-21 présente les courbes typiques de la contrainte en fonction de la déformation pour les films d'amidon de maïs cireux, de maïs standard et d'amylomais, conditionnés à 43 % HR pendant une semaine (temps 0). Une augmentation de la proportion en amylopectine conduit à une augmentation de l'allongement à la rupture et une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young (Annexe IV-4). Les films riches en amylose sont cassants tandis que les matériaux riches en amylopectine ont un comportement ductile, quasi similaire à celui d'un caoutchouc.



**Figure IV- 21 : Courbes typiques de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) (valeurs nominales) pour trois amidons de maïs plastifiés avec un taux de glycérol de 25 % et conditionnés pendant 1 semaine à 43% HR.**

L'influence de l'origine botanique sur le vieillissement (conditionnement à des humidités relatives élevées) des matériaux non chargés a été étudiée en termes d'évolution du module d'Young et des propriétés à la rupture (Figure IV-22). L'ensemble des valeurs, accompagnées de leurs écarts types, est donné en Annexe IV-5. Le vieillissement se traduit par une diminution de la déformation à la rupture et une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young. Ces changements, déjà bien connus pour des matériaux obtenus par extrusion [Van Soest *et al.*, 1996a et b ; Van Soest et Knooren, 1997] ou par casting [Rindlav-Westling *et al.*, 1998], seront plus largement développés dans la dernière partie de ce chapitre.

Si les différences de propriétés mécaniques entre les origines botaniques sont très significatives au temps 0, celles-ci s'atténuent au cours du vieillissement (Figure IV-22). Après deux semaines de conditionnement à 88 % HR (temps 2), la déformation à la rupture de tous les films est quasiment la même, tandis que la contrainte à la rupture reste plus élevée lorsque la proportion en amylose est plus élevée.

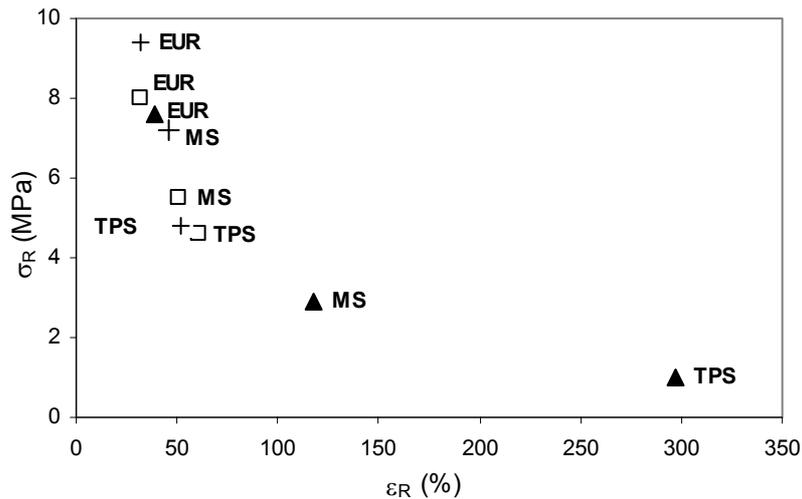


Figure IV- 22 : Evolution de la contrainte à la rupture ( $\sigma_R$ ) en fonction de la déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ) pour les amidons de maïs cireux (TPS), de maïs standard (MS) et d'amylomaïs (EUR) plastifiés avec 25% de glycérol, et trois temps de vieillissement : temps 0 (▲), temps 1 (□) et temps 2 (+).

Les différences de comportement au temps 0 peuvent être dues au fait que l'amylopectine soit plus sensible que l'amylose à la plastification par le glycérol [Lourdin *et al.*, 1995]. Des analyses en DMA pourraient être utiles pour confirmer ces hypothèses. Nous proposons une autre explication. De nombreuses études ont montré que la recristallisation des molécules d'amylose est beaucoup plus rapide (quelques heures) que celle des molécules d'amylopectine (plusieurs semaines) [Miles *et al.*, 1985 ; Leloup *et al.*, 1991 ; Putaux *et al.*, 2000]. Lors de la caractérisation au temps 0, les films riches en amylose seraient donc plus cristallins que les films riches en amylopectine, d'où les différences de propriétés observées.

L'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques des matériaux est d'autant plus importante que les matériaux sont riches en amylopectine car leur recristallisation prend du temps. Le fait que les propriétés mécaniques des films mis en œuvre à partir de différentes origines botaniques tendent à devenir les mêmes après un long temps de vieillissement reste controversé [Mylärinen *et al.*, 2002b].

#### B.1.1.2. Cas des matrices chargées

L'influence de l'origine botanique sur l'effet de renfort des nanocristaux a été étudiée pour un taux de charge de 15% massique et des matériaux non vieillis. La Figure IV-23 compare les propriétés mécaniques des matériaux non chargés et chargés sous la forme d'histogrammes.

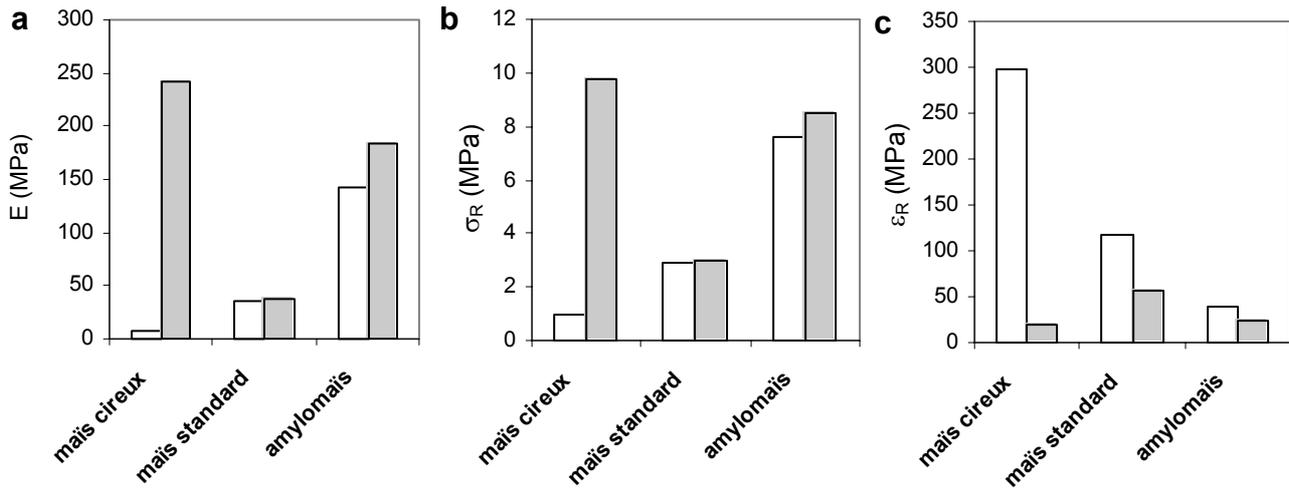


Figure IV- 23 : Influence de l'origine botanique sur l'effet de renfort des nanocristaux. Comparaison (a) du module d'Young (E), (b) de la contrainte à la rupture ( $\sigma_R$ ), et (c) de la déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ) des films non chargés (barres blanches) et chargés avec 15 % massique de nanocristaux (barres grisées).

Nous constatons que l'effet de renfort des nanocristaux au temps 0, caractérisé par l'augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture (Figures IV-23a et b), est le plus marqué dans le cas du maïs cireux. Il en résulte cependant une chute drastique de la déformation à la rupture (Figure IV-23c).

Au temps 0, l'amylopectine n'a pas eu le temps de rétrograder [Miles *et al.*, 1985]. L'analyse par diffraction des rayons X montre en effet que la matrice amidon est amorphe (Figure IV-30). L'introduction de particules rigides cristallines a donc un effet important sur les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique de maïs cireux. Pour des matériaux riches en amylose, l'effet de renfort des nanocristaux entre en compétition avec celui des cristallites formés lors de la recristallisation des macromolécules. Nous n'expliquons pas pourquoi l'effet de renfort des nanocristaux est plus significatif dans l'amidon thermoplastique d'amylomais que dans celui de maïs standard. Après vieillissement, tous les matériaux, chargés et non chargés, ont quasiment les mêmes propriétés.

### B.1.1.3. Conclusion

L'origine botanique a une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux non vieillies. Cependant, la comparaison est délicate en raison d'un effet de plastification sélectif et donc de  $T_g$  différentes. Nous montrons que l'effet de renfort des nanocristaux est le plus significatif dans l'amidon thermoplastique de maïs cireux. Au temps 0, l'amidon thermoplastique de maïs cireux est en effet un matériau totalement amorphe car

l'amylopectine n'a pas eu le temps de rétrograder, et l'introduction de particules rigides cristallines a alors toute son importance.

Nous avons donc choisi d'utiliser l'amidon de maïs cireux comme matière première pour l'étude de l'influence du taux de glycérol et celle du renforcement par des nanocristaux d'amidon. Les matériaux composites amidon thermoplastique de maïs cireux/nanocristaux d'amidon de maïs cireux présentent deux avantages supplémentaires : ils sont faciles à manipuler à température ambiante et ont l'originalité que les deux constituants principaux (la matrice et la charge) soient issus de la même matière première.

### **B.1.2. Influence du taux de glycérol**

Notre objectif est ici d'étudier l'influence du taux de glycérol sur les propriétés de renfort des nanocristaux d'amidon. Plus précisément, la question est de savoir si l'ajout de glycérol diminue les propriétés de renfort des nanocristaux en limitant les interactions charge/matrice, comme c'est le cas pour des whiskers de tunicine [Anglès et Dufresne, 2001]. Si oui, quel compromis choisir entre une matrice ayant des propriétés quasi caoutchoutiques (taux de glycérol élevé) ou de bonnes interactions charge/matrice (faible taux de glycérol) ?

Nous avons choisi de conduire cette étude pour l'amidon de maïs cireux et avons considéré trois taux de glycérol : 20 %, 25 % et 30 % massique. Des essais ont été effectués avec des taux de glycérol plus faibles (12 et 17 %) mais les films sont alors très cassants (notamment lorsqu'on rajoute des nanocristaux), difficiles à manipuler et impossibles à caractériser en DMA (le film se fissure soit lors du serrage des mors, soit lors du refroidissement de l'échantillon). Nous avons donc abandonné l'étude de ces formulations.

Les propriétés mécaniques des films conditionnés à 43 % HR pendant une semaine ont été caractérisées par des essais de traction et par DMA.

#### *B.1.2.1. Cas des matrices non chargées*

Les essais de traction mettent en évidence un comportement différent selon le taux de glycérol (Figure IV-24). Dans la plage de taux de glycérol étudiée, plus celui-ci est élevé, plus la déformation à la rupture augmente tandis que la contrainte à la rupture et le module d'Young diminuent (Tableau IV-11).

Ces résultats ont déjà été montrés pour l'amidon de pomme de terre [Lourdin *et al.*, 1997b], l'amylose isolée de la pomme de terre et le maïs cireux [Myllärinen *et al.*, 2002a], et pour d'autres polyols tels que le sorbitol [Gaudin *et al.*, 1999]. Il s'agit d'un comportement

classique d'un système ductile polymère/plastifiant [Lourdin *et al.*, 1997b]. Le plastifiant joue le rôle de lubrifiant interne, empêchant la rigidification à température ambiante des macromolécules non-cristallisées.

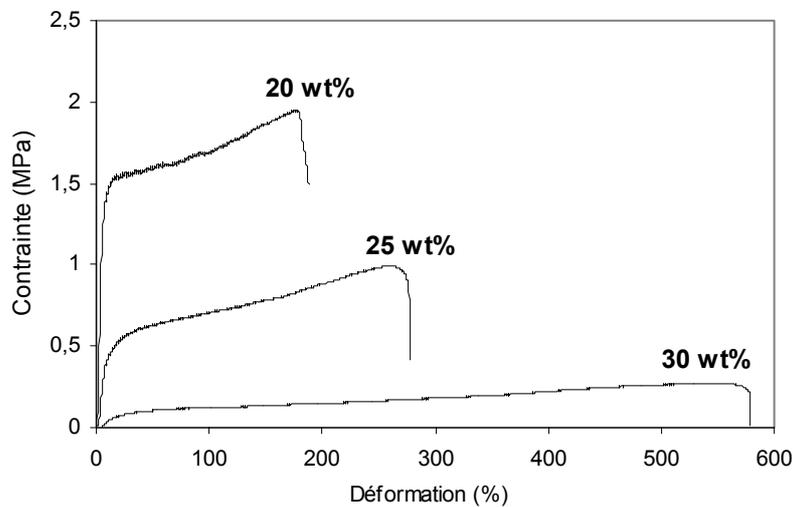


Figure IV- 24 : Courbes typiques de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) (valeurs nominales) pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec différents taux de glycérol et conditionné à 43% HR pendant 1 semaine. Les pourcentages massiques de glycérol sont indiqués sur la Figure.

Tableau IV- 11 : Propriétés mécaniques (valeurs nominales) des films d'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifiés avec différents taux de glycérol: module d'Young nominal ( $E$ ), contrainte ( $\sigma_R$ ) et déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ).

Echantillon	$E$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
TPS20	49	2,4	182
TPS25	11	1,02	297
TPS30	0,46	0,26	551

L'influence du taux de glycérol sur les propriétés mécaniques des matériaux est également mise en évidence par des analyses en DMA. La Figure IV-25a montre l'évolution isochrone (1 Hz) du logarithme du module de conservation relatif, défini comme le rapport entre le module réel et le module du matériau à l'état vitreux. Nous avons choisi cette représentation pour s'affranchir des problèmes de mesure des dimensions de l'échantillon. A des faibles températures, aucune variation significative de  $E'$  n'est observée. Pour des températures supérieures à  $-75^\circ\text{C}$ , nous observons une chute du module de conservation en

deux étapes, déjà rapportée par d'autres auteurs pour des systèmes plastifiés avec du glycérol [Lourdin *et al.*, 1997b ; Anglès et Dufresne, 2001 ; Wilhelm *et al.*, 2003a]. Nous montrons qu'une augmentation du taux de glycérol conduit à une diminution du module caoutchoutique des matériaux, mesuré à 50°C, confirmant les résultats des essais de traction (Tableau IV-12).

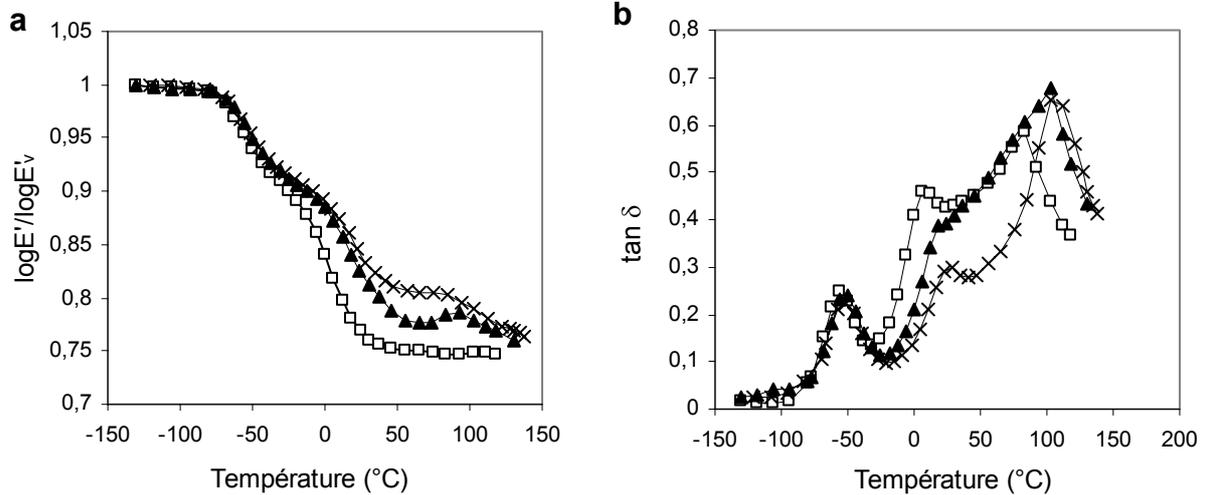


Figure IV- 25 : Evolution de (a)  $\log E'/\log E'_v$  où  $E'_v$  est le module des matériaux à l'état vitreux, et (b)  $\tan \delta$  pour l'amidon thermoplastique non chargé et conditionné pendant 1 semaine à 43% HR (1 Hz), en fonction de la température, pour différents taux de glycérol : 20 % (x), 25 % (▲), et 30 % (□).

La chute de  $E'$  en deux étapes est associée au passage du module de perte  $E''$  (Figure IV-26) et donc de  $\tan \delta$  (Figure IV-25b) par deux maximums successifs, vers -60°C ( $T_1$ ) et 0°C ( $T_2$ ). Nous observons en outre le passage de  $E''$  et de  $\tan \delta$  par un troisième maximum ( $T_3$ ).

Les températures  $T_1$  et  $T_2$  des deux relaxations,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , sont mesurées à partir de la courbe de  $\log E''$  en fonction de la température (Figure IV-26) et sont répertoriées dans le Tableau IV-12. Nous montrons que la température  $T_1$  ne dépend pas du taux de glycérol, tandis que  $T_2$  diminue lorsque le taux de glycérol augmente. Nous montrons également que l'intensité des pics  $I_1$  et  $I_2$ , mesurée d'après les pics de  $\tan \delta$ , augmente lorsque le taux de glycérol augmente (Figure IV-25b et Tableau IV-12). Cette augmentation est beaucoup plus significative pour la relaxation  $\alpha_2$  car la chute de module  $E'$  est alors plus importante.

La température  $T_3$  dépend significativement du taux de glycérol : elle vaut respectivement 100°C et 80,7°C pour des matériaux plastifiés avec 20% et 30% de glycérol (Tableau IV-12). Celle-ci est associée à un départ d'eau par évaporation du matériau. L'augmentation de la température de relaxation des domaines riches en amylopectine conduit

à une diminution de la mobilité des chaînes d'amylopectine, et donc à "l'emprisonnement" des molécules d'eau.

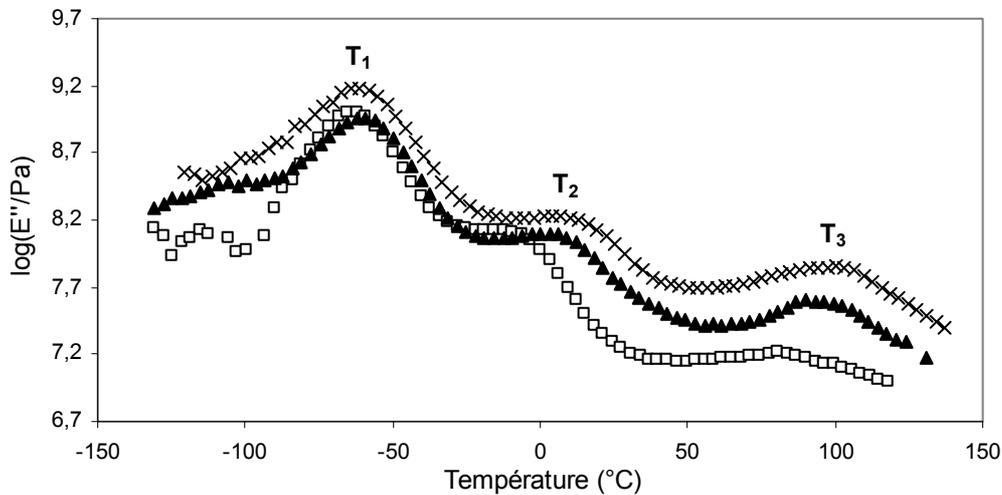


Figure IV- 26 : Evolution de  $\log E''$  en fonction de la température pour l'amidon thermoplastique de maïs cirieux (1 Hz), plastifié avec différents taux de glycérol : 20 % (x), 25 % (▲), et 30 % (□).

Tableau IV- 12 : Module de conservation caoutchoutique à 50°C ( $E'_{C50}$ ), températures de relaxation ( $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ ) mesurées d'après la courbe de  $\log E''$ , et intensités ( $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ ) des pics de  $\tan \delta$  des films d'amidon de maïs cirieux plastifiés avec 20, 25 et 30 % de glycérol.

Echantillon	$E'_{C50}$ (MPa)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)	$I_1$	$I_2$	$I_3$
TPS20	170	-61,2	10	100	0,225	0,298	0,659
TPS25	61	-62,2	3	91	0,243	0,392	0,677
TPS30	31	-62,2	-12,4	80,7	0,250	0,461	0,593

Des études précédentes ont montré que l'amidon thermoplastique non plastifié présente une seule relaxation  $\alpha$  vers 50°C [Lourdin *et al.*, 1997b ; Wilhelm *et al.*, 2003a]. Lors d'une plastification avec du glycérol, les auteurs montrent que le système plastifié amidon/glycérol est un système hétérogène constitué de domaines riches en glycérol et de domaines riches en amidon, résultant d'une séparation de phase [Lourdin *et al.*, 1997b ; Anglès et Dufresne, 2001 ; Stading *et al.*, 2001 ; Wilhelm *et al.*, 2003a]. La relaxation  $\alpha_1$  correspond à celle des domaines riches en glycérol, tandis que la relaxation  $\alpha_2$  est celle des domaines riches en amidon, en amylopectine dans notre cas. La première relaxation est aussi présentée comme une évolution de la relaxation des groupements  $\text{CH}_2\text{OH}$  de l'amidon. Le fait que l'amplitude de la deuxième chute de  $E'$  (correspondant à la relaxation  $\alpha_2$ ) soit plus importante que la

première montre que les domaines riches en glycérol sont inclus dans une phase continue (matrice) riche en amylopectine.

L'influence du taux de glycérol sur le positionnement et l'intensité de ces deux relaxations est la même que celle de l'eau [Anglès et Dufresne, 2000 et 2001]. Le taux de plastifiant n'a pas d'influence sur la relaxation des zones riches en plastifiant, dans le domaine de concentrations étudié. Par contre, lorsque le taux de plastifiant augmente, la mobilité des chaînes d'amylopectine est accrue, rendant possible leur relaxation à de plus basses températures.

#### *B.2.2.2. Cas des films chargés avec des nanocristaux d'amidon*

L'influence du taux de glycérol sur l'effet de renfort des nanocristaux au temps 0 a été évaluée par des essais de traction à température ambiante (Figures IV-27 et 28). L'ensemble des valeurs des propriétés mécaniques, accompagnées de leurs écarts types, est donné en Annexe IV-6. Rigoureusement, l'effet de renfort d'une charge est testé à  $T_g + \text{constante}$ . Dans notre cas, la  $T_g$  varie selon la composition des échantillons alors que les essais de traction sont effectués à une température constante. Les données sont donc à interpréter avec précaution.

Nous montrons que plus le taux de glycérol est élevé, plus l'effet de renfort relatif est important. L'ajout de 10% massique de nanocristaux permet en effet de multiplier respectivement par 10 et 54 la contrainte à la rupture et le module d'Young de l'amidon de maïs cireux plastifié avec 30 % de glycérol, tandis que ces grandeurs ne sont multipliées que par 5 et 7 pour les matériaux plastifiés avec 20 % de glycérol. De plus, la réduction de la déformation à la rupture est plus faible lors de l'ajout de nanocristaux dans des systèmes fortement plastifiés.

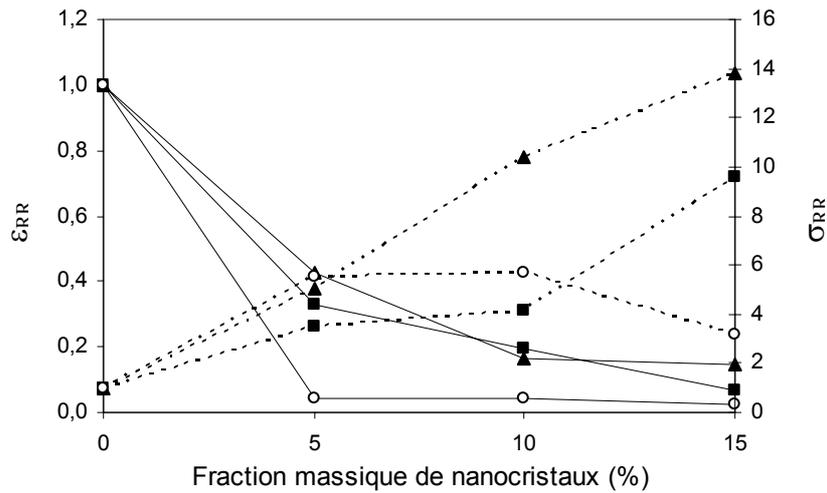


Figure IV- 27 : Evolution de la déformation (lignes continues) et de la contrainte (lignes en pointillés) à la rupture relatives en fonction de la fraction massique de nanocristaux pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 20 % (○), 25 % (■) et 30 % (▲) de glycérol.

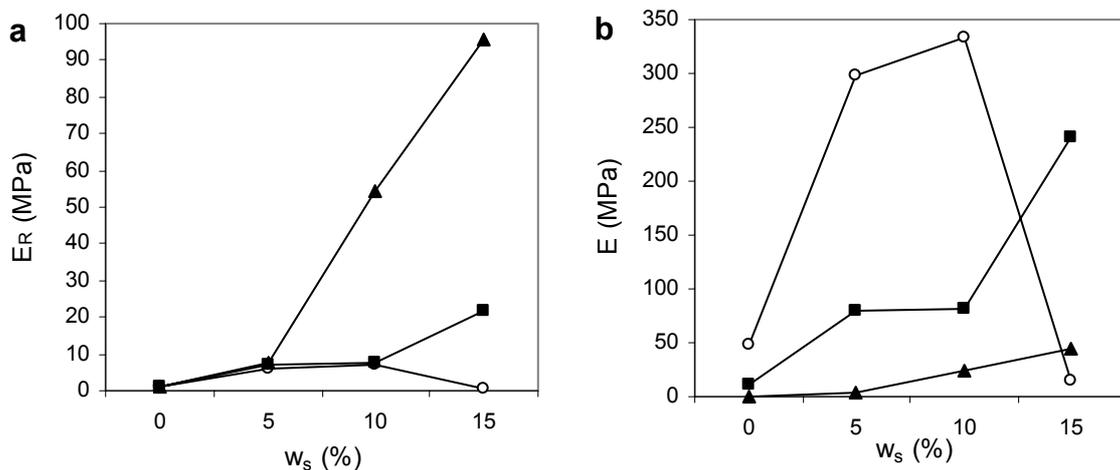


Figure IV- 28 : Evolution du (a) module d'Young relatif ( $E_R$ ) et (b) du module d'Young (E) en fonction de la fraction massique de nanocristaux ( $w_s$ ) pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 20 % (○), 25 % (■) et 30 % (▲) de glycérol.

L'effet de l'introduction de particules rigides et cristallines est plus important pour des systèmes fortement plastifiés, c'est à dire amorphes. Il est cependant important de garder à l'esprit les propriétés réelles des matériaux. Nous montrons en effet que le module d'Young de l'échantillon plastifié avec 30 % de glycérol et chargé avec 15 wt% de nanocristaux (TPS30-15) est plus faible que celui de l'amidon plastifié avec 20 % de glycérol non chargé (TPS20) (Figure IV-28b). Enfin, nous constatons que l'ajout de 15 % massique de nanocristaux dans un système plastifié avec 20 % de glycérol conduit à un matériau qui se casse spontanément, d'où la chute des propriétés mécaniques.

Les résultats des essais de traction sont confirmés par la mesure en DMA du module de conservation  $E'$  en fonction de la température (Figure IV-32a et Annexe IV-7). Nous montrons également que les températures de relaxation  $T_2$  et  $T_3$  diminuent lors de l'ajout de nanocristaux (Figure IV-33 et Annexes IV-8 à 10), et que cette tendance est observée quel que soit le taux de glycérol. L'effet du renforcement sur les propriétés thermomécaniques des matériaux sera détaillé dans le paragraphe B.2.4.

### *B.1.2.3. Conclusion*

L'analyse en DMA met en évidence deux relaxations successives,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , vers  $-60^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$  pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec du glycérol. La première relaxation correspond à celle des domaines riches en glycérol et sa température n'est pas influencée par le taux de glycérol. La deuxième relaxation est celle des domaines riches en amylopectine et sa température diminue lorsque le taux de glycérol augmente. L'augmentation du taux de glycérol favoriserait la mobilité moléculaire des chaînes polymère à température ambiante et donc la cristallisation de la matrice [Anglès et Dufresne, 2001]. Dans le cadre de notre étude, l'influence du taux de glycérol sur le vieillissement des matériaux n'a pas été étudiée.

L'effet de renfort relatif des nanocristaux est d'autant plus important que le taux de glycérol est élevé. De plus, la perte de l'élasticité des matériaux lors de l'ajout de nanocristaux est moins importante pour des systèmes fortement plastifiés. Il est cependant important de considérer les valeurs vraies des différentes propriétés mécaniques. Nous montrons d'une part que l'introduction de particules rigides dans des matériaux fortement plastifiés ne permet pas d'atteindre une contrainte à la rupture et un module très élevés. D'autre part, nous montrons que l'introduction d'un taux de charge élevé (supérieur à 10 % massique) dans des systèmes faiblement plastifiés conduit à des matériaux fragiles. Un bon compromis pour la suite de l'étude est donc le choix d'un taux de glycérol de 25 % massique.

## **B.2. INFLUENCE DU TAUX DE CHARGE SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MECANIQUES**

Dans cette partie sera présenté l'effet du renforcement de l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25 % de glycérol par des nanocristaux d'amidon. Nous étudierons 4 taux de charge : 2, 5, 10 et 15 % massique. L'introduction de fractions massiques plus élevées conduisant à des films cassants et donc difficiles à manipuler, leur étude a été abandonnée. Il

sera donc ici difficile de voir un éventuel phénomène de percolation. Après avoir présenté les isothermes de sorption des différents films, nous étudierons l'influence des nanocristaux sur les propriétés structurales et mécaniques des matériaux amylicés.

### B.3.1. Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption ont été déterminés pour connaître la teneur en eau des films lors des analyses en DSC et de la caractérisation des propriétés mécaniques (Figure IV-29). Elles nous permettent également d'étudier l'influence du taux de charge sur la sensibilité des matériaux vis à vis de l'eau.

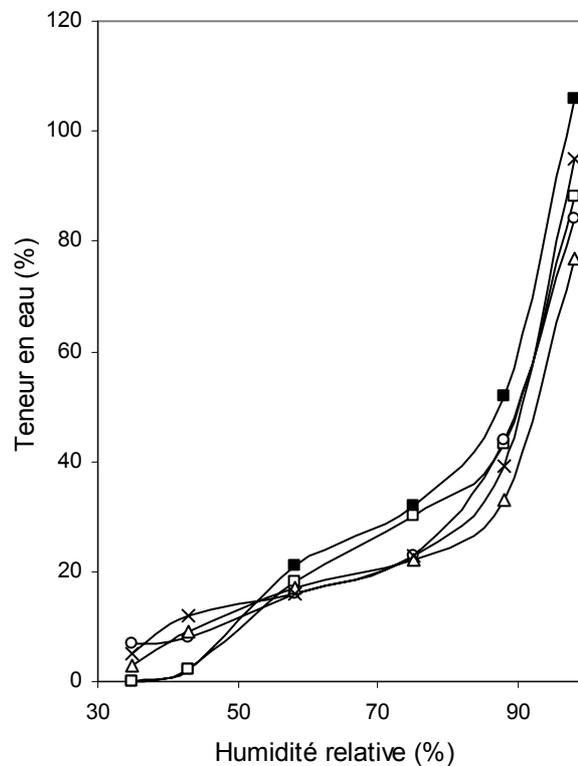


Figure IV- 29 : Isothermes de sorption à 20°C des films d'amidon thermoplastique de maïs cireux (25 % de glycérol) non chargés (■) et chargés avec 2 (□), 5 (○), 10 (Δ) et 15 % massique de nanocristaux (x).

L'allure des isothermes de sorption des films faiblement chargés (0 et 2 % massique) et celle des films chargés diffèrent pour des humidités relatives inférieures à 58 %. La teneur en eau des films faiblement chargés et conditionnés à de faibles humidités relatives est quasiment nulle tandis que celle des films chargés est de l'ordre de 10 %. La présence de nanocristaux semble donc accentuer la sensibilité à l'eau des matériaux amylicés stockés à de faibles humidités relatives. Ce résultat est surprenant et difficile à interpréter. Pour un

conditionnement à des humidités relatives supérieures à 58 %, toutes les isothermes de sorption ont la même allure. Globalement, plus la fraction massique de nanocristaux est élevée, plus la sensibilité à l'eau des matériaux composites diminue.

Ce dernier résultat a déjà été observé pour l'amidon thermoplastique renforcé par des microfibrilles de cellulose [Dufresne et Vignon, 1998], des whiskers de tunicine [Anglès et Dufresne, 2000], et de l'argile [Wilhelm *et al.*, 2003a]. La diminution de la sensibilité à l'eau des matériaux composites serait également liée au caractère cristallin de la charge. Stading *et al.* [2001] ont en effet montré que d'une manière générale, plus les films sont cristallins, moins ils sont sensibles à l'humidité. Il est également possible que la présence des nanocristaux modifie la Tg de la matrice et, ainsi, sa sensibilité à l'eau à température ambiante.

Pour pouvoir conclure que les systèmes chargés sont moins hydrophiles que la matrice, il faudrait déterminer l'isotherme de sorption des nanocristaux et regarder si l'isotherme du composite correspond à une loi de mélange pondérée des deux constituants.

### B.2.2. Propriétés structurales

Les films composites non vieillis (1 semaine à 43 % HR) ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure IV-30). Les grains natifs d'amidon de maïs cireux présentent une structure cristalline de type A (WN) tandis que le matériau thermoplastique est amorphe (TPS25). Il est donc évident que la structure cristalline des grains natifs a disparu lors de la mise en œuvre par casting. Lors de l'ajout de nanocristaux d'amidon (WN), on observe l'apparition de pics caractéristiques du type A que nous rappelons : deux pics de faible intensité à  $2\theta = 10,1^\circ$  et  $11,5^\circ$ , un pic de forte intensité à  $15,3^\circ$ , un double pic à  $17,1^\circ$  et  $18,2^\circ$ , et un dernier pic de forte intensité à  $23,5^\circ$ . L'amplitude de ces pics est d'autant plus grande que le taux de charge est élevé (Figure IV-30). Globalement, la cristallinité des matériaux augmente lors de l'ajout de nanocristaux. Ces résultats montrent que la structure cristalline des nanocristaux n'est pas affectée par le procédé de mise en œuvre par casting décrit dans le Chapitre II.

Les profils de diffraction des films composites ne résultent cependant pas d'une simple loi de mélange des profils des deux constituants, à savoir :  $I = w_S I_{WN} + (1 - w_S) I_{TPS25}$  où  $I$ ,  $I_{WN}$  et  $I_{TPS25}$  sont respectivement les intensités diffractées à chaque angle pour un film composite donné, les nanocristaux d'amidon et l'amidon thermoplastique non chargé, et  $w_S$  la fraction massique de nanocristaux. Expérimentalement, l'intensité des pics caractéristiques du type A est considérablement plus importante que d'après la loi de mélange (Annexe IV-11).

Qualitativement, nous en déduisons que le taux de cristallinité des matériaux composites est supérieur à celui apporté par le taux de charge. Il est donc probable que les nanocristaux favorisent la germination à l'interface charge/matrice.

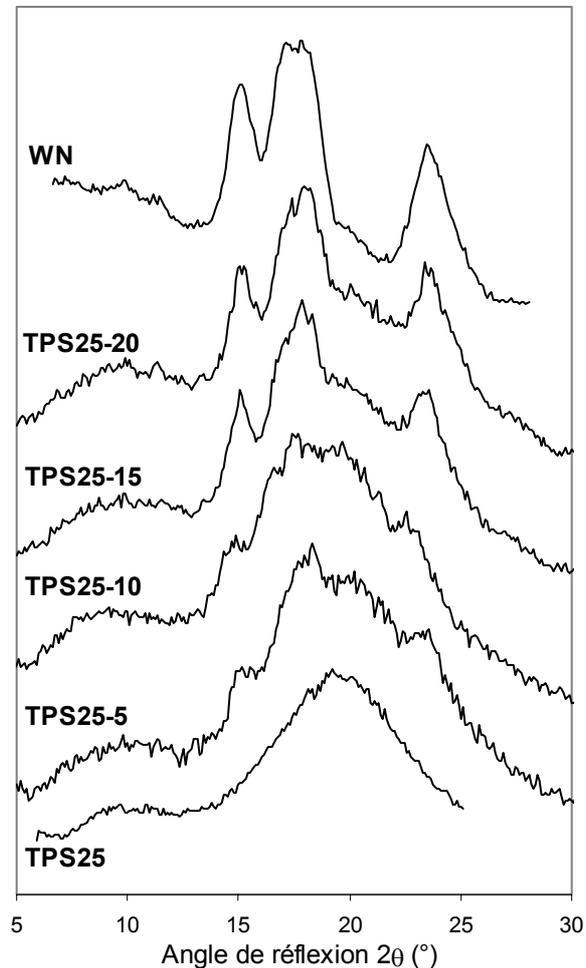


Figure IV- 30 : Profils de diffraction des rayons X : intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion ( $2\theta$ ) pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux chargé avec différentes fractions massiques de nanocristaux.

### B.2.3. Propriétés mécaniques

#### B.2.3.1. Essais de traction

Les courbes typiques de la contrainte en fonction de la déformation (valeurs nominales) mesurées pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25 % de glycérol, conditionné à 43% HR pendant 1 semaine, et chargé avec 5, 10 et 15 % massique de nanocristaux, sont représentées sur la Figure IV-31. Le matériau non chargé est un matériau viscoélastique, présentant un faible module d'Young (11 MPa) et une faible contrainte à la

rupture (1 MPa). Du fait de la masse moléculaire élevée de l'amylopectine, les chaînes de polyisoprène sont très enchevêtrées, ce qui induit une déformation à la rupture élevée ( $\epsilon_R = 297\%$ ). L'introduction de nanocristaux conduit à une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture, et à une diminution de la déformation à la rupture (Tableau IV-13). Pour des taux de charge élevés, les films sont très fragiles et leur rupture a lieu quasi spontanément.

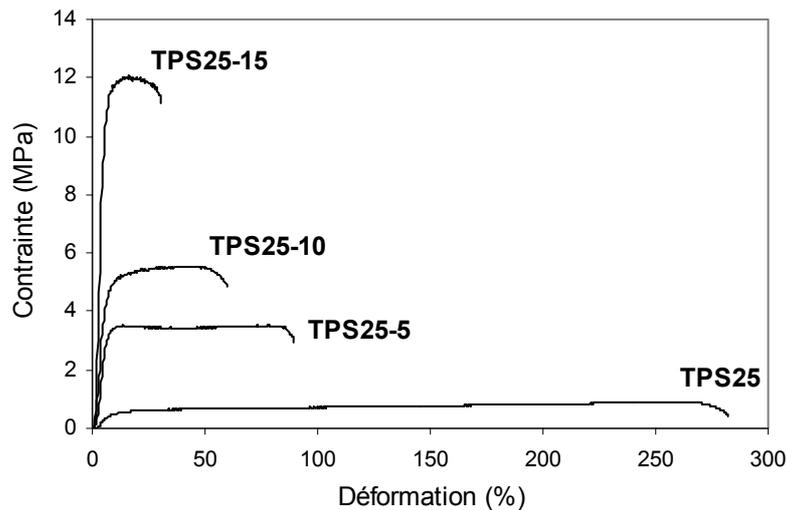


Figure IV- 31 : Courbes typiques de la contrainte (MPa) en fonction de la déformation (%) des films composites amidon thermoplastique de maïs cireux/nanocristaux d'amidon de maïs cireux conditionnés à 43% HR pendant 1 semaine.

Tableau IV- 13 : Propriétés mécaniques des nanocomposites amidon thermoplastique de maïs cireux/nanocristaux d'amidon conditionnés à 43% HR pendant 1 semaine obtenues grâce aux essais de traction: module d'Young nominal (E), contrainte ( $\sigma_R$ ) et déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ) (valeurs nominales).

Echantillon	E (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
TPS25	11	1,0	297
TPS25-2	75	3,3	122
TPS25-5	80	3,6	97
TPS25-10	82	4,2	57
TPS25-15	241	9,8	20

L'effet de renfort des nanocristaux d'amidon dans l'amidon thermoplastique est difficilement comparable à celui d'autres charges car l'origine botanique de l'amidon, le taux de plastifiant, et le procédé de mise en œuvre diffèrent d'un auteur à l'autre. De plus, les propriétés mécaniques des matériaux amylicés dépendent fortement de l'humidité ambiante lors de leur mise en œuvre [Rindlav-Westling *et al.*, 1998]. Nous allons tout de même comparer

l'effet de renfort des nanocristaux dans les deux matrices que nous avons étudiées : le caoutchouc naturel (CN) et l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25 % de glycérol et non vieilli (TPS25). Les valeurs relatives, calculées par rapport à la matrice non chargée, sont données dans le Tableau IV-14.

**Tableau IV- 14 : Comparaison des propriétés mécaniques relatives du caoutchouc naturel (CN) et de l'amidon thermoplastique de maïs cireux non vieilli (TPS25) chargés avec différentes fractions massiques de nanocristaux d'amidon: module d'Young nominal relatif ( $E_R$ ), contrainte relative ( $\sigma_{RR}$ ) et déformation relative à la rupture ( $\epsilon_{RR}$ ).**

Echantillon	$E_R$	$\sigma_{RR}$	$\epsilon_{RR}$
CN-5 wt% de nanocristaux d'amidon	2,5	2,0	0,9
CN-10 wt% de nanocristaux d'amidon	7,5	3,0	0,9
CN-15 wt% de nanocristaux d'amidon	19,2	3,1	0,8
TPS25-5 wt% de nanocristaux d'amidon	7,3	3,6	0,3
TPS25-10 wt% de nanocristaux d'amidon	7,5	4,2	0,2
TPS25-15 wt% de nanocristaux d'amidon	22	9,8	0,07

Nous constatons que l'effet de renfort relatif des nanocristaux d'amidon est plus important dans l'amidon thermoplastique que dans le caoutchouc naturel. Cette observation est d'autant plus significative que l'écart entre la température ambiante et la  $T_g$  des matériaux est plus important pour le caoutchouc naturel. Nous supposons donc que des interactions via des liaisons hydrogène s'établissent non seulement entre les nanocristaux, mais également entre les nanocristaux et les chaînes d'amylopectine. Ces interactions conduisent à une diminution drastique de la déformation à la rupture des matériaux amylicés (Tableau IV-14).

Il est également possible que l'effet de renfort des nanocristaux soit favorisé par une cristallisation qui semble avoir lieu à l'interface charge/matrice, comme le montrent les spectres de DRX.

L'effet de renfort des nanocristaux d'amidon dans l'amidon thermoplastique est beaucoup plus important que celui des whiskers de tunicine [Anglès et Dufresne, 2001]. Anglès et Dufresne [2001] ont montré, par l'intermédiaire de mesures d'angle de contact, que le glycérol et l'eau ont une plus grande affinité avec la cellulose qu'avec l'amidon thermoplastique. Il en résulte une migration des plastifiants vers l'interface cellulose/amidon thermoplastique, donc l'inhibition d'un phénomène de percolation entre les whiskers de cellulose, et ainsi, l'absence d'effet de renfort des whiskers de cellulose. Dans notre cas, la nature chimique des nanocristaux d'amidon et de l'amidon thermoplastique étant la même,

nous supposons que la migration du glycérol vers l'interface charge/matrice est limitée, laissant libre cours à l'établissement de fortes interactions entre les nanocristaux d'amidon.

Ces résultats montrent que les deux particularités de notre système, à savoir la polarité de l'amidon thermoplastique et la nature chimique identique de la charge et la matrice, ont une grande importance sur l'effet de renfort des nanocristaux d'amidon. Elles permettent respectivement l'établissement de fortes interactions charge/matrice et charge/charge.

#### *B.2.3.2. Spectrométrie dynamique*

L'évolution du logarithme du module de conservation relatif en fonction de la température est représentée sur la Figure IV-32a. Pour les films chargés, l'amplitude de la chute de module en deux étapes est réduite, confirmant l'effet de renfort des nanocristaux à une température supérieure à  $T_g$ . Les modules caoutchoutiques à 50°C ( $E'_{C50}$ ) des films chargés sont calculés d'après la Figure IV-32a, en supposant que  $E'_v = 1\text{GPa}$  pour tous les échantillons.  $E'_{C50}$  est donc donné par la relation suivante :  $E'_{C50} = 10^{9 \cdot x}$  où  $x$  est la valeur de  $\log E' / \log E'_v$  à 50°C (Tableau IV-15). Le module caoutchoutique étant quasiment constant sur la plage de températures 50-100°C, l'erreur faite en mesurant  $E'$  à une température constante alors que la  $T_g$  des matériaux varie est minime.

L'augmentation du module lors de l'ajout de nanocristaux est moins significative que celle mesurée par des essais de traction (Tableaux IV-13 et IV-15). Cette différence doit être essentiellement liée à l'effet de la normalisation. Il est en effet fort probable que le module vitreux augmente légèrement lors de l'ajout de nanocristaux (ne garde pas une valeur constante de 1 GPa). Contrairement à ce que nous avons observé pour le caoutchouc naturel chargé, le fait que le module de traction ne soit pas plus faible que le module de conservation mesuré par DMA montre qu'on a une bonne adhésion entre les nanocristaux et la matrice amyliée.

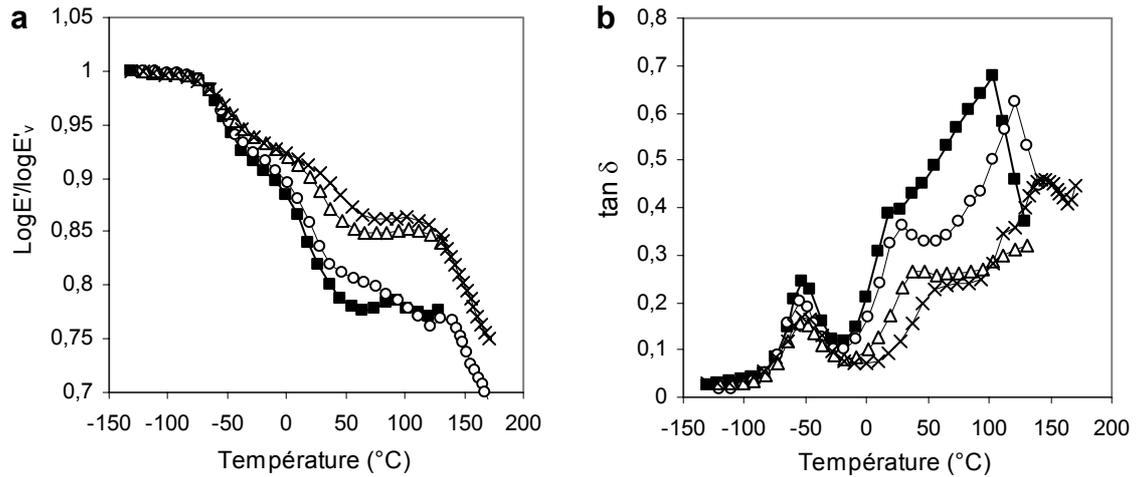


Figure IV- 32 : Evolution de (a)  $\log E' / \log E'_v$  et (b)  $\tan \delta$  en fonction de la température à 1 Hz pour des films d'amidon thermoplastique de maïs cireux (25 % de glycérol) conditionnés pendant 1 semaine à 43% HR, non chargés (■) et chargés avec 5 (○), 10 (Δ) et 15 % massique de nanocristaux (x).

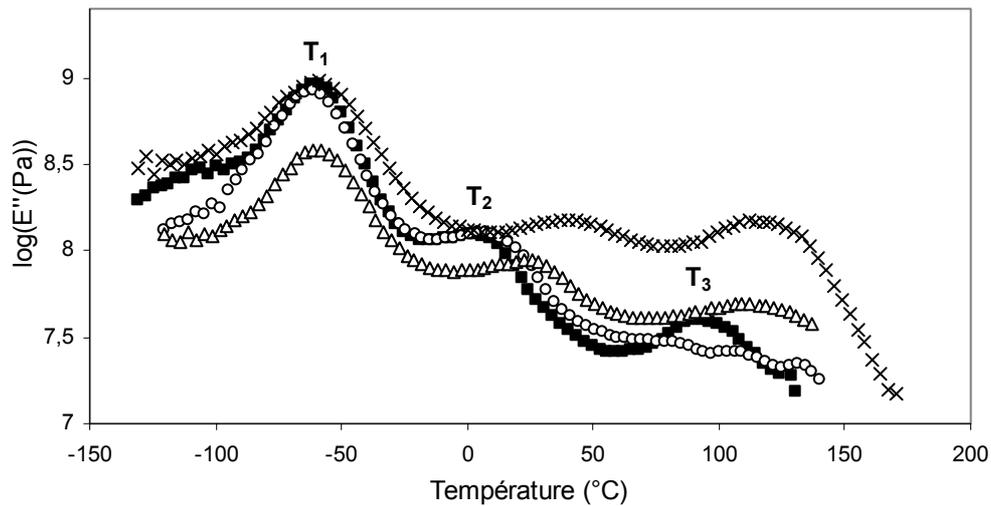


Figure IV- 33 : Evolution du logarithme du module de perte  $E''$  en fonction de la température à 1 Hz pour des films d'amidon thermoplastique de maïs cireux (25 % de glycérol) conditionnés pendant 1 semaine à 43% HR, non chargés (■) et chargés avec 5 (○), 10 (Δ) et 15 % massique de nanocristaux (x).

Les deux relaxations,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , observées pour l'amidon plastifié par du glycérol décrites dans le paragraphe B.1.2.1. sont là aussi observées sur les Figures IV-32b et IV-33 par le passage de  $\tan \delta$  et de  $\log E''$  par deux maximums successifs. Lorsque le taux de charge augmente, la température  $T_1$  reste quasiment constante, tandis que  $T_2$  augmente, et les intensités des pics de  $\tan \delta$ ,  $I_1$  et  $I_2$ , diminuent (Tableau IV-15).

**Tableau IV- 15 : Module de conservation caoutchoutique à 50°C ( $E'_{c50}$ ), températures de relaxation ( $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ ) mesurées d'après la courbe de  $\log E''$ , et intensités ( $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ ) des pics de  $\tan \delta$  des films d'amidon de maïs cireux plastifiés avec 25 % de glycérol et chargés avec différentes fractions massiques de nanocristaux d'amidon.**

Echantillon	$E'_{c50}$ (MPa)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)	$I_1$	$I_2$	$I_3$
TPS25	11,6	-62,2	3	91	0,243	0,392	0,677
TPS25-5	19,5	-61,3	4-7	106	0,197	0,361	0,647
TPS25-10	55	-61,2	25,4	112	0,171	0,267	-
TPS25-15	83	-59,3	39,8	120	0,156	0,232	0,459

La diminution de  $I_1$  et  $I_2$  lors de l'ajout de nanocristaux est tout à fait logique pour deux raisons. (i) La diminution de  $I_1$  et  $I_2$  est directement liée à la diminution de l'amplitude de chacune des deux chutes de module  $E'$  (Figure IV-32a). (ii) Lorsque le taux de charge augmente, les proportions en glycérol et en amylopectine par rapport à l'échantillon total diminuent. Il s'en suit que le nombre de molécules de glycérol et de chaînes d'amylopectine pouvant participer respectivement aux relaxations  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  diminue. Le fait que la température  $T_1$  reste quasiment constante signifie que les nanocristaux ne perturbent pas la relaxation, et donc la mobilité, des zones riches en glycérol. Dans le cas du renforcement de l'amidon thermoplastique de pomme de terre plastifié avec un taux de glycérol supérieur à 30% par des feuillets d'argile, il est rapporté que  $T_1$  diminue continuellement lors de l'augmentation du taux de charge [Park et al., 2003].

L'augmentation de la température de relaxation des domaines riches en amylopectine ( $T_2$ ) lors de l'ajout de nanocristaux est là aussi contraire aux observations faites pour le renforcement avec de l'argile [Park et al., 2003]. Elle signifie que les nanocristaux gênent la mobilité des chaînes d'amylopectine. Les nanocristaux ont donc un effet inverse à celui du plastifiant (Tableau IV-12). L'augmentation de  $T_2$  est certainement liée au contact direct entre les zones riches en amylopectine et les nanocristaux d'amidon. Cela confirmerait la présence de fortes interactions entre les nanocristaux et la matrice (liaisons hydrogène). Le fait que  $T_2$  soit proche, voire supérieure, à la température ambiante pour les échantillons TPS25-10 et TPS25-15 explique la fragilité de ces matériaux.

L'augmentation du taux de charge a le même effet sur la température  $T_3$  que la diminution du taux de glycérol. La présence de nanocristaux freine le départ d'eau, en partie à cause de l'augmentation de  $T_2$ .

#### B.2.4. Conclusion

L'addition de nanocristaux dans l'amidon thermoplastique permet de diminuer la sensibilité à l'eau des matériaux. Les nanocristaux permettent également d'améliorer ses propriétés mécaniques grâce à l'établissement d'interactions non seulement entre les nanocristaux, mais également entre la charge et la matrice.

La relaxation des domaines riches en glycérol n'est pas affectée par l'addition de nanocristaux dans les matériaux. Par contre, l'ajout de nanocristaux conduit à une augmentation significative de la température de relaxation des domaines riches en amylopectine ( $T_2$ ), là aussi due à de fortes interactions entre la charge et la matrice. Pour des taux de charge supérieurs à 10 % massique,  $T_2$  devient proche de la température ambiante.

### B.3. INFLUENCE DU RENFORCEMENT PAR DES NANOCRISTAUX D'AMIDON SUR LE VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX AMYLACES

#### B.3.1. Propriétés structurales

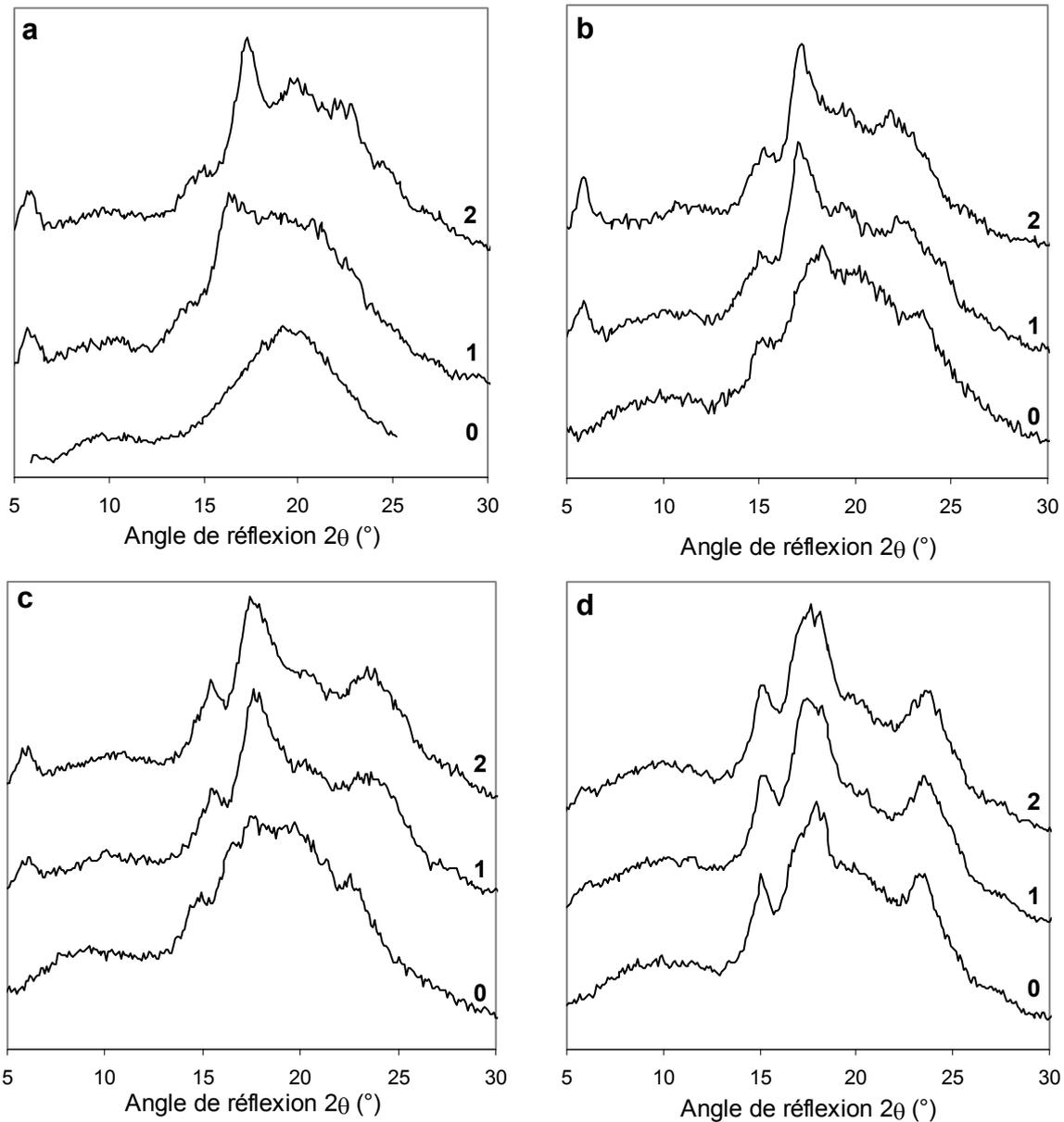
L'évolution de la structure cristalline de l'amidon thermoplastique de maïs cireux non chargé au cours du vieillissement a été analysée par diffraction des rayons X (Figure IV-34a). Le profil de diffraction du film d'amylopectine mis en œuvre à température ambiante et conditionné à 43% HR se caractérise par un large pic centré sur  $19^\circ$ , révélant que le matériau est amorphe. Lors du conditionnement des films à humidité relative élevée (88%), on observe l'apparition d'un diffractogramme de type B. Le type B est notamment caractérisé ici par la présence de pics de forte intensité à  $5,6^\circ$  et à  $17,1^\circ$  [Katz, 1930]. L'apparition du type B après conditionnement humide serait entièrement dû à un phénomène de recristallisation [Van Soest et al., 1996b]. L'addition de glycérol faciliterait la mobilité des macromolécules d'amylopectine sur une certaine durée, permettant le début de la recristallisation. Cette évolution est rapportée pour tous les gels d'amidon [Katz, 1930]. Comme pour les films d'amidon de pomme terre, l'intensité des pics augmente et leur largeur diminue au cours du vieillissement, révélant que la cristallinité des matériaux et la taille des cristaux augmentent. Le taux de cristallinité final dépend de la capacité qu'ont les chaînes à former des cristaux et de la mobilité moléculaire pendant la cristallisation [Rindlav-Westling et al., 1998].

Il existe deux types de réorganisation possible de l'amylopectine. Au-dessus de  $T_g$ , l'amylopectine peut former des doubles hélices inter- et intramoléculaires, cristallisant selon

le type B. Les doubles hélices intermoléculaires sont formées à partir de deux chaînes latérales de deux molécules d'amylopectine différentes, tandis que les doubles hélices intramoléculaires sont formées à partir de deux chaînes latérales de la même molécule d'amylopectine. La cristallisation intermoléculaire serait principalement responsable du changement de type cristallin et de cristallinité au cours du temps [Van Soest et Knooren, 1997].

L'originalité de ce travail est d'étudier l'évolution de la structure cristalline des matériaux chargés avec des nanocristaux d'amidon lors d'un conditionnement humide. Nous montrons que l'introduction de nanocristaux conduit à la disparition des pics caractéristiques du type B, mais à l'apparition de pics caractéristiques du type A (Figure IV-34b et c). Le type A est reconnaissable par la présence d'un pic à  $15,3^\circ$ , d'un épaulement à  $18,2^\circ$  du pic à  $17^\circ$ , et d'un large pic vers  $24^\circ$ , résultant de la superposition des pics à  $22^\circ$  et  $24^\circ$  du type B et du pic à  $24,5^\circ$  du type A. Pour un taux de charge de 15 % massique, nous n'observons de façon évidente aucun pic caractéristique du type B (Figure IV-34d). En étudiant plus attentivement les spectres, on observe cependant : (i) l'apparition d'un pic de faible intensité à  $5,6^\circ$ , (ii) une augmentation de l'amplitude du pic à  $18,2^\circ$ , et (iii) un élargissement du pic à  $23,5^\circ$ . Les évolutions (i) et (iii) montrent que la recristallisation de la matrice selon le type B a lieu, mais que celle-ci s'opère très lentement.

Nous avons montré que la température de relaxation  $T_2$  des domaines riches en amylopectine vaut respectivement  $25,4^\circ\text{C}$  et  $39,8^\circ\text{C}$  pour les matériaux chargés avec 10 et 15 % massique de nanocristaux, alors qu'elle est de  $3^\circ\text{C}$  pour la matrice non chargée. Ces différences de température expliquent pourquoi la recristallisation selon le type B de la matrice est ralentie, voire inhibée, lors de l'introduction de nanocristaux. Lorsque la température de la relaxation  $\alpha_2$ , associée à la transition vitreuse des domaines riches en amylopectine, est proche ou supérieure à la température ambiante, les chaînes de polymère n'ont pas suffisamment de mobilité pour pouvoir se réorganiser et recristalliser [Myllärinen et al., 2002b].



**Figure IV- 34 : Profils de diffraction des rayons X : intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion ( $2\theta$ ) pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux (a) non chargé et chargé (b) avec 5 %, (c) 10 % et (d) 15 % massique de nanocristaux, pour les temps de vieillissement 0 (1 semaine à 43 % HR), 1 (1 semaine à 88 % HR) et 2 (2 semaines à 88 % HR).**

### B.3.2. Propriétés mécaniques

Nous avons vu par diffraction des rayons X que les nanocristaux d'amidon gênent la recristallisation des chaînes d'amylopectine, probablement à cause de la variation de  $T_g$ . La question est donc ici de savoir si les nanocristaux permettent de ralentir l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux amylicés au cours de leur vieillissement. De par la

fragilité des films chargés et vieillis, les analyses en DMA ont encore une fois été abandonnées. Les films ont uniquement été caractérisés par des essais de traction.

Suite au conditionnement des films d'amidon thermoplastique non chargés dans une enceinte humide, le module d'Young et la contrainte à la rupture des matériaux augmentent, tandis que la déformation à la rupture diminue (Figure IV-35). Ces changements de comportement sont liés à la réorganisation intermoléculaire en doubles hélices des chaînes latérales de l'amylopectine. Ces doubles hélices s'agrègent pour former des domaines cristallins au sein des matériaux [Putaux *et al.*, 2000], induisant la réduction de la mobilité des chaînes d'amylopectine et agissant comme des nœuds de réticulation physiques [Van Soest *et al.*, 1996b]. On considère donc que ces cristaux intermoléculaires renforcent le matériau. Nous avons vu que la recristallisation a également lieu au niveau intramoléculaire, c'est à dire au sein d'une molécule d'amylopectine. La formation de ces cristaux intramoléculaires conduit à une réduction des interactions intermoléculaires et de la cohésion de la matrice, provoquant des craquelures [Van Soest *et al.*, 1996b]. Il s'agit d'une cause supplémentaire à la diminution de la déformation à la rupture et qui peut expliquer une rupture précoce des matériaux (donc une faible contrainte à la rupture) pour des temps de vieillissement longs.

Nous constatons que les propriétés mécaniques de la matrice non chargée ne varient pratiquement plus après un conditionnement pendant une semaine à 88 % HR (Figure IV-35), alors que sa structure cristalline continue à évoluer (Figure IV-34a).

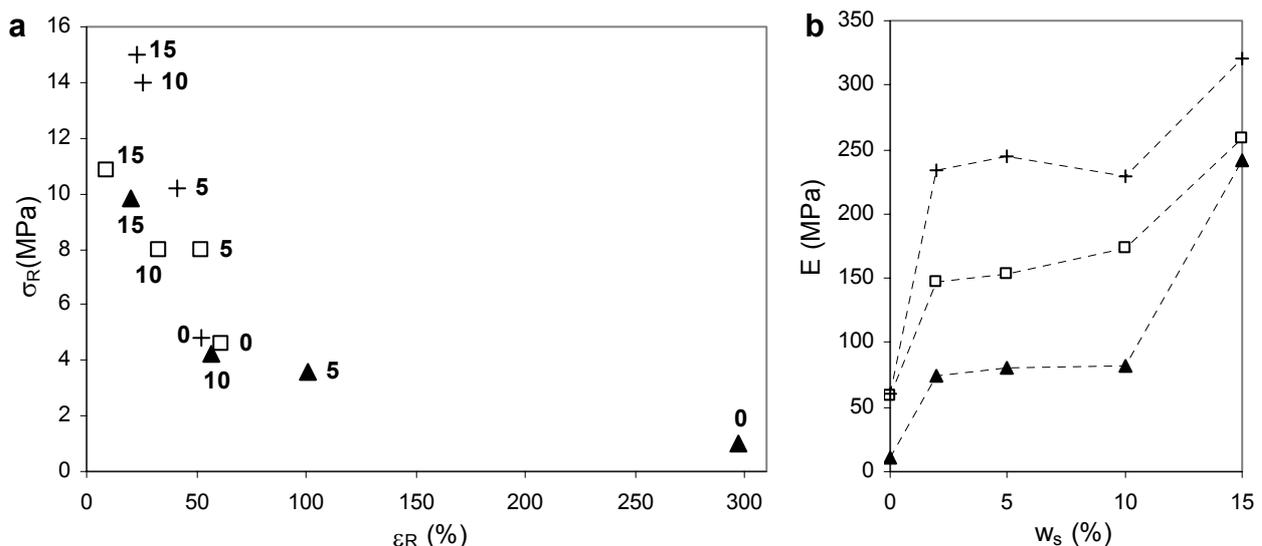


Figure IV- 35 : Evolution (a) de la contrainte à la rupture ( $\sigma_R$ ) en fonction de la déformation à la rupture ( $\epsilon_R$ ), et (b) du module d'Young ( $E$ ) en fonction du taux de charge ( $w_s$ ) pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25 % de glycérol non chargé (0) et chargé avec 5 % (5), 10 % (10) et 15 % massique de nanocristaux (15), et trois temps de vieillissement : temps 0 (▲), temps 1 (□) et temps 2 (+).

L'évolution des propriétés mécaniques des films chargés avec des nanocristaux lors du conditionnement humide est la même que pour la matrice non chargée : le vieillissement s'accompagne d'une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture, et d'une diminution de la déformation à la rupture (Figure IV-35). La diminution de l'élasticité des matériaux est bien évidemment beaucoup moins significative que celle de la matrice non chargée car la déformation à la rupture des matériaux chargés au temps 0 est déjà faible. Toutes les valeurs des propriétés étudiées sont données en Annexe IV-12 avec leurs écarts types.

Contrairement à la matrice non chargée, les propriétés mécaniques des films chargés avec des nanocristaux varient de manière significative pendant les 2 semaines de conditionnement humide. Il est d'ailleurs fort probable que celles-ci n'aient pas atteint leur valeur limite. Ce résultat confirme celui de la diffraction des rayons X selon lequel les nanocristaux ralentissent la recristallisation de la matrice. Nous montrons que les propriétés mécaniques des films renforcés varient significativement tandis que leur structure cristalline évolue très lentement. Cela voudrait peut-être dire que l'augmentation des propriétés mécaniques n'est pas uniquement due à la formation d'un ordre à grande échelle (recristallisation intermoléculaire ou intramoléculaire) mais à la formation d'un ordre localisé. Cela confirmerait l'hypothèse de Van Soest et Knooren [1997] selon laquelle le développement de l'hélicité pourrait être responsable de l'évolution des propriétés mécaniques des films.

Les propriétés mécaniques d'un film chargé avec 10 % massique de nanocristaux sont similaires à celles de la matrice non chargée et vieillie. Le renforcement par des taux de charge inférieurs à 10 % massique a donc son intérêt pour une utilisation des matériaux dans une atmosphère sèche. Les propriétés mécaniques des films chargés sont nettement supérieures à celles de la matrice non chargée, même après vieillissement. Le renforcement avec des taux de charge supérieurs à 10 % permet d'accéder à des modules et des contraintes à la rupture élevés (après vieillissement), avec une déformation à la rupture qui reste de l'ordre de 20 %. De telles propriétés peuvent être atteintes pour des films d'amylose faiblement plastifiés, mais probablement au détriment d'autres propriétés telles que la sensibilité à l'eau ou les propriétés barrière (nous ne les avons pas étudiées ici).

## B.4. CONCLUSION

Nous avons montré que l'effet de renfort relatif des nanocristaux dans des matériaux amylicés non vieillis, qui se traduit par une augmentation du module et de la contrainte à la rupture, est le plus significatif pour une matrice riche en amylopectine et pour un taux de glycérol élevé.

L'addition de nanocristaux dans l'amidon thermoplastique permet de diminuer significativement la sensibilité à l'eau des matériaux en atmosphère humide. Nous avons également montré que les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25 % de glycérol renforcé avec des nanocristaux d'amidon de maïs cireux sont nettement supérieures à celle de la matrice non chargée, même après vieillissement. Ce renforcement est attribué à l'établissement d'interactions non seulement entre les nanocristaux, mais aussi entre la charge et la matrice, et à une éventuelle cristallisation à l'interface charge/matrice.

Les interactions charge/matrice sont mises en évidence par l'analyse en DMA des propriétés thermomécaniques des matériaux. Nous observons deux relaxations successives,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , vers  $-60^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$  pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec du glycérol. La température de la première relaxation, correspondant à celle des domaines riches en glycérol, n'est influencée ni par le taux de glycérol, ni par la fraction massique de nanocristaux. La deuxième relaxation est celle des domaines riches en amylopectine. Nous montrons que sa température augmente jusqu'à des températures proches de la température ambiante lorsque le taux de glycérol diminue et/ou lorsque la fraction massique de nanocristaux augmente. La réduction de la mobilité moléculaire des chaînes d'amylopectine à température ambiante pour des systèmes chargés a été expliquée par l'établissement de liaisons hydrogène entre les nanocristaux et l'amidon thermoplastique.

Cette diminution de la mobilité des chaînes polymères à température ambiante dans les matériaux chargés conduit à un ralentissement considérable de la recristallisation de l'amidon thermoplastique selon le type B lors du conditionnement humide des films. Il en résulte que les propriétés mécaniques des films chargés évoluent sur une période plus longue que celles de la matrice non chargée.

L'intérêt des nanocristaux d'amidon pourrait donc être lié à la possibilité d'ajuster les propriétés de l'amidon thermoplastique et de contrôler leur évolution au cours du temps.

Même si des propriétés mécaniques similaires pouvaient être atteintes pour des films d'amylose, ce serait vraisemblablement au détriment de la diminution de la sensibilité à l'eau et du ralentissement de la recristallisation de la matrice. Nous pensons donc que le renforcement de l'amidon thermoplastique par des nanocristaux d'amidon présente de nombreux intérêts et que des études supplémentaires devraient être conduites. Nous avons notamment été limités dans notre travail par la fragilité de certains films (lorsque leur Tg devient proche de la température ambiante) et donc la difficulté, voire l'impossibilité, de les caractériser en DMA. La caractérisation des propriétés mécaniques de films chargés avec des fractions massiques supérieures à 15 % a donc malheureusement été abandonnée et aucun phénomène de percolation n'a pu être mis en évidence. Il pourrait également être intéressant d'étudier l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques de ces nanocomposites, de tester leurs propriétés barrière et leur biodégradabilité.

## CONCLUSION

---

Des nanocomposites caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon et amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon ont été mis en œuvre par casting. Dans ce chapitre ont été présentés les résultats de la caractérisation de ces nouveaux nanocomposites.

Dans la première partie, nous avons montré que les nanocristaux d'amidon de maïs cireux étaient un bon substitut du noir de carbone dans le caoutchouc naturel. Outre le caractère renouvelable et biodégradable des nanocristaux, un taux de charge de 20 % massique permet par exemple de diminuer la diffusivité du toluène d'un facteur 8, de diminuer la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène de quasiment moitié, d'augmenter le module de conservation caoutchoutique des composites d'un facteur 75, et enfin, de multiplier la contrainte à la rupture par 4 tout en ne diminuant que de 25 % la déformation à la rupture. Les propriétés singulières des nanocristaux sont attribuées à leur morphologie plaquettaire et à la formation d'un réseau percolant grâce à l'établissement de liaisons hydrogène lors de l'évaporation des films. Le seuil de percolation des nanocristaux dans le caoutchouc naturel est estimé à 6,7 vol%. Des aspects limitants à leur utilisation pourraient être la difficulté de bien les disperser dans la matrice (il s'agit d'un problème récurrent à toutes les charges et notamment aux nanoparticules) et leur sensibilité à l'eau. Nous avons en effet montré qu'un taux de charge de 20 % massique conduisait à une augmentation de la diffusivité de l'eau d'un facteur 100 et celle de la prise en eau à l'équilibre d'un facteur 2. Nous avons montré que la modification chimique de surface des nanocristaux permet de remédier à la prise en eau des matériaux. Le problème est qu'on observe alors une chute des propriétés mécaniques due à la diminution des interactions charge/charge.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'influence du taux de charge sur la sensibilité à l'eau et les propriétés mécaniques des matériaux amylicés renforcés par des nanocristaux d'amidon de maïs cireux a été testée. Le tracé des isothermes de sorption montre que les nanocristaux diminuent la sensibilité à l'eau des matériaux en atmosphère humide (un taux de charge de 10 % massique permet de diminuer la prise en eau à l'équilibre de plus de 25 %). Nous avons également montré que les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25 % de glycérol renforcé avec des nanocristaux d'amidon de maïs cireux sont nettement supérieures à celles de la matrice non chargée, même après vieillissement. Nous attribuons ce renforcement aux deux particularités de ce système : (i) la nature polaire de l'amidon thermoplastique permet l'établissement d'interactions entre les

nanocristaux et la matrice, et (ii) la nature chimique similaire de la charge et de la matrice permet l'établissement d'interactions entre les nanocristaux, et une éventuelle cristallisation à l'interface charge/matrice. Les nanocomposites amidon thermoplastique de maïs cireux/nanocristaux d'amidon de maïs cireux présentent en outre d'autres avantages. Il s'agit d'un système tout d'abord original puisque la matrice et la charge sont issues de la même matière première et également entièrement renouvelable et biodégradable. Les aspects limitants au développement de tels matériaux seraient leur sensibilité à l'eau qui demeure élevée malgré la présence des nanocristaux et la difficulté de trouver un bon compromis entre l'origine botanique de l'amidon thermoplastique, le taux de plastifiant et le taux de charge. De ce choix dépend en effet la température de transition vitreuse des domaines riches en amidon et donc les propriétés mécaniques des matériaux à température ambiante.



**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES.**



Les deux objectifs principaux de ce travail étaient d'optimiser la préparation de nanocristaux d'amidon de maïs cireux et de les utiliser comme charge de renfort dans une matrice polymère.

Le premier objectif a été atteint de façon très satisfaisante. La mise en place d'un plan d'expériences a en effet permis de réduire la durée de la préparation de 40 jours à 5 jours et d'augmenter le rendement massique de 0,5 % à 15,7 %. L'utilisation combinée de l'analyse enzymatique et de la chromatographie par échange d'ions a mis en évidence la complexité de la structure moléculaire des nanocristaux obtenus dans les conditions optimales. Nous avons entre autres montré que la moitié des chaînes constituant les nanocristaux étaient des chaînes branchées et que 2/5 d'entre elles étaient résistantes aux enzymes de débranchement.

Le deuxième objectif a lui aussi été atteint. Dans un premier temps, des nanocomposites caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon ont été mis en œuvre par casting. Nous avons montré que les propriétés barrière et renforçantes étaient dues à leur morphologie plaquettaire et à la formation d'un réseau percolant grâce à l'établissement de liaisons hydrogène lors de l'évaporation des films. Le seuil de percolation des nanocristaux dans le caoutchouc naturel est estimé à 6,7 vol%. Dans un deuxième temps, les nanocristaux d'amidon ont été utilisés comme charge de renfort dans l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25% de glycérol. Nous avons vu qu'ils permettaient de diminuer la sensibilité à l'eau des matériaux amylicés et d'améliorer leurs propriétés mécaniques, même après vieillissement. Ce renforcement a été attribué à l'établissement d'interactions non seulement entre les nanocristaux, mais également entre la charge et la matrice, contrairement au caoutchouc naturel, et à une éventuelle cristallisation à l'interface charge/matrice.

Nous concluons ce travail en présentant les limites et les avantages de l'utilisation des nanocristaux d'amidon comme charge de renfort dans une matrice polymère. Les limites sont les suivantes :

- Les nanocristaux d'amidon, en présence d'eau, sont très sensibles à la température. Dès lors que le solvant de mise en œuvre est l'eau, nous sommes contraints de travailler à des températures inférieures ou égales à 40°C. De ce fait, la mise en œuvre de nanocomposites amidon thermoplastique/nanocristaux d'amidon est difficilement réalisable par extrusion.
- La température de dégradation se situe autour de 250°C. La stabilité thermique des matériaux composites est limitée par cet aspect.

- Les nanocristaux sont sensibles à l'humidité, ce qui induit leur gonflement et une réduction de leurs propriétés mécaniques.

- Les nanocristaux d'amidon sont obtenus sous forme de suspensions aqueuses et la lyophilisation de ces suspensions conduit à une agrégation des nanocristaux. La mise en œuvre de matériaux renforcés par des nanocristaux d'amidon est donc limitée à des mélanges avec des latex ou des polymères hydrosolubles. Dans le but de permettre la préparation de composites à partir d'un solvant organique et d'élargir le nombre de matrices compatibles, la modification chimique de surface des nanocristaux a été effectuée de façon concluante avec deux réactifs : le phénylisocyanate et l'alkényl succinique anhydride. Les mesures d'angle de contact ont en effet montré que de telles modifications permettaient de diminuer de plus de moitié la composante polaire de l'énergie de surface des nanocristaux. Nous avons montré que l'effet de renfort des nanocristaux modifiés dans le caoutchouc naturel est beaucoup plus faible que celui des nanocristaux non modifiés. Cette perte de propriétés mécaniques est due à une augmentation des interactions entre la charge et la matrice et, surtout, à la diminution des interactions entre les agrégats modifiées.

- Les nanocristaux d'amidon ont une forte tendance à flocculer. Comme pour de nombreuses nanoparticules, nous sommes confrontés à la difficulté de parvenir à bien les disperser dans une matrice hydrophobe.

- Les interactions nanocristaux d'amidon/matrice hydrophobe (caoutchouc naturel) sont très faibles. Cet aspect peut être vu comme un avantage car il en résulte une augmentation de la contrainte à la rupture sans une chute drastique de l'élasticité des matériaux.

Malgré les inconvénients évoqués précédemment, les nanocristaux présentent bien sûr de nombreux intérêts.

- L'utilisation des nanocristaux d'amidon dans le domaine des matériaux composites est une valorisation non-alimentaire de l'amidon.

- Les nanocristaux sont issus d'une matière première renouvelable, concurrençant ainsi les charges minérales et celles dérivées des ressources fossiles.

- Ils sont biodégradables.

- Ils sont disponibles en grande quantité, donc à relativement faible coût.

- Les nanocristaux présentent à leur surface de nombreux groupements hydroxyles pouvant être le siège de réactions chimiques.

- Leur fabrication nécessite peu d'énergie.

- Les nanocristaux ont un effet de renfort important dans le caoutchouc naturel grâce à l'établissement de fortes interactions charge/charge. Dans le cas d'une matrice hydrophile (amidon thermoplastique par exemple), l'effet de renfort est accru grâce à l'établissement d'interactions charge/matrice.

Même si cette thèse a permis d'explorer différents aspects des nanocristaux d'amidon de maïs cireux et de leur utilisation comme charge de renfort dans une matrice polymère, beaucoup de travail mériterait encore d'y être consacré.

La structure moléculaire des nanocristaux d'amidon de maïs cireux étant dorénavant connue, il serait intéressant d'approfondir ce travail pour tenter de comprendre à quelle partie de l'amylopectine ces nanocristaux correspondent, et ainsi espérer proposer un nouveau modèle à la fois pour l'amylopectine et pour la structure semi-cristalline des grains natifs d'amidon. Nous pensons qu'il serait nécessaire de procéder à une analyse enzymatique sur des résidus obtenus après différentes durées d'hydrolyse.

Ce travail ouvre également de nombreuses perspectives dans le domaine des matériaux nanocomposites. Une étude est en cours de réalisation en collaboration avec le LMPOS (Université de Savoie – Chambéry) sur les propriétés mécaniques sous cisaillement du caoutchouc naturel renforcé par des nanocristaux d'amidon afin de mettre en évidence les effets Payne et Mullins dans ces matériaux.

En ce qui concerne le renforcement de l'amidon thermoplastique par des nanocristaux d'amidon, de nombreux points devraient être approfondis, tels que l'influence du vieillissement sur les propriétés des matériaux et la compréhension des interactions qui s'établissent entre les nanocristaux et l'amidon thermoplastique. Il serait également intéressant de mesurer les propriétés barrière de ces nanocomposites et d'étudier l'influence de l'humidité relative sur les propriétés mécaniques des composites.

Des études devraient également être poursuivies sur le thème de la modification de surface des nanocristaux. Nous pouvons notamment envisager l'utilisation d'autres fonctions comme agents de couplage, comme les silanes ou les organométalliques. Il serait également intéressant d'envisager une polymérisation en solution et d'étudier son effet sur la qualité de dispersion des nanocristaux dans la matrice.

Enfin, nous citons comme avantage des nanocristaux d'amidon leur biodégradabilité. Il semblerait donc utile d'étudier la biodégradabilité des deux systèmes considérés.



**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES.**



**A**

- AGAG T., KOGA T., TAKEICHI T. (2001)** “Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites.”, *Polymer*, 42(8), 3399-3408.
- AHMED S., JONES F.R. (1990)** “A review of particulate reinforcement theories for polymer composites.”, *J. Mater. Sci.*, 25(12), 4933-4942.
- ANGLES M.N., DUFRESNE A. (2000)** “Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis.”, *Macromolecules*, 33(22), 8344-8353.
- ANGLES M.N., DUFRESNE A. (2001)** “Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior.”, *Macromolecules*, 34(9), 2921-2931.
- ARROYO M., LOPEZ-MANCHADO M.A., HERRERO B. (2003)** “Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds.”, *Polymer*, 44(8), 2447-2453.
- ARVANITTOYANNIS I., BILIADERIS C., OGAWA H., KAWASAKI N. (1998a)** “Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch food packaging applications: Part 1.”, *Carbohydr. Polym.*, 36(2/3), 89-104.
- ARVANITTOYANNIS I., NAKAYAMA A., AIBA S.-I. (1998b)** “Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water.”, *Carbohydr. Polym.*, 36(2/3), 105-119.
- ASH B., SCHADLER L.S., SIEGEL R. (2002)** “Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites.”, *Mater. Lett.*, 55(1-2), 83-87.
- ATKIN N.J., ABEYSEKERA R.M., ROBARDS A.W. (1998)** “The events leading to the formation of ghost remnants from the starch granule surface and the contribution of the granule surface to the gelatinization endotherm.”, *Carbohydr. Polym.*, 36(2/3), 193-204.
- AVELLA M., ERRICO M.E., MARTUSCELLI E. (2001)** “Novel PMMA/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process.”, *Nano Lett.*, 1(4), 213-217.
- AVEROUS L., FRINGANT C. (2001)** “Association between plasticized starch and polyesters: processing and performance of injected biodegradable systems.”, *Polym. Eng. Sci.*, 41(5), 727-734.
- AVEROUS L., FRINGANT C., MORO L. (2001)** “Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging.”, *Starch/Stärke*, 53(8), 368-371.
- AZIZI SAMIR M.A.S., ALLOIN F., DUFRESNE A. (2005)** “Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field.”, *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626.

**B**

- BAKER A.A., MILES M.J., HELBERT W. (2001)** “Internal structure of the starch granule revealed by AFM”, *Carbohydr. Res.*, 330(2), 249-256.
- BALA P., SAMANTARAY B.K., SRIVASTAVA S.K., NANDO G.B. (2004)** “Organomodified montmorillonite as filler in natural and synthetic rubber.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92(6), 3583-3592.
- BANKS W., GREENWOOD C.T., MUIR D.D. (1973)** “The characterization of starch and its components. 5. Observations on the quantitative acid hydrolysis of starch and glycogen.”, *Die Stärke*, 25(12), 405-408.
- BANKS W., GREENWOOD C.T. (1975)** “Starch and its components”, Edinburgh University Press.
- BARRON C. (1999)** “Déstructuration d'amidons peu hydratés sous cisaillement.”, Thèse de doctorat, ISITEM: Nantes.
- BATTISTA O.A. (1975)** “Microcrystalline amyloses”, in: *Microcrystal Polymer Science*, M. G. Hill, 138-145.
- BECKER C., KRUG H., SCHMIDT H. (1996)** “Tailoring of thermomechanical properties of thermoplastic nanocomposites by surface modification of nanoscale silica particules.”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 435, 237-242.
- BELGACEM M.N., CZEREMUSZKIN G., SAPIEHA S., GANDINI A. (1995)** “Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography.”, *Cellulose*, 2(3), 145-157.
- BELGACEM M.N., GANDINI A. (2005)** “The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials”, *Composite Interfaces*, 12(1-2), 41-75.
- BEMILLER J.N. (1965)** “Acid hydrolysis and other lytic reactions of starch”, in: *Starch: Chemistry and Technology*, R. L. Whistler, New York, Academic Press, 1, 495-516.
- BEMILLER J.N. (1967)** “Acid-catalyzed hydrolysis of glycosides. 5. Hydrolysis of polysaccharides.”, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 22, 85-108.
- BERTOFT E. (1991)** “Investigation of the fine structure of alpha-dextrins derived from amylopectin and their relation to the structure of waxy-maize starch.”, *Carbohydr. Res.*, 212, 229-244.
- BERTOFT E. (2004a)** “Lintnerisation of two amylose-free starches of A- and B-crystalline types, respectively.”, *Starch/Stärke*, 56(5), 167-180.
- BERTOFT E. (2004b)** “On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model.”, *Carbohydr. Polym.*, 57(2), 211-224.

- BHATNAGAR S., HANNA M.A. (1996)** “Effect of talc on properties of corn starch extrudates.”, *Starch/Stärke*, 48(3), 94-101.
- BILIADERIS C., PAGE C., MAURICE T., JULIANO B. (1986)** “Thermal characterization of rices starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch.”, *J. Agricultural Food Chem.*, 34, 6-14.
- BIOT J.B. (1844)** “Note sur les phénomènes de polarisation produits à travers les globules féculacés.”, *C. R. Hebd. Scéances Ac. Sci.*, 18, 795-797.
- BIZOT H., LE BAIL P., LEROUX B., DAVY J., ROGER P., BULEON A. (1997)** “Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds.”, *Carbohydr. Polym.*, 32(1), 33-50.
- BLANSHARD J.M.V. (1987)** “Starch granule structure and function: a physicochemical approach.”, *Critical Reports on Applied Chemistry*, 13, 16-54.
- BOCZAR E.M., DIONNE B.C., FU Z., KIRK A.B., LESKO P.M. (1993)** “Spectroscopic studies of polymer interdiffusion during film formation.”, *Macromolecules*, 26, 5772-5781.
- BOKOBZA L., RAPOPORT O. (2002)** “Reinforcement of natural rubber.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85(11), 2301-2316.
- BOKOBZA L. (2004)** “The reinforcement of elastomeric networks by fillers.”, *Macromol. Mater. Eng.*, 289(7), 607-621.
- BULEON A., COLONNA P., LELOUP V. (1990)** “Starch and its derivatives in the cereal industry.”, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 107(6), 515-532.
- BULEON A., PONTOIRE B., RIEKEL C., CHANZY H., HELBERT W., VUONG R. (1997)** “Crystalline ultrastructure of starch granules revealed by synchrotron radiation microdiffraction mapping.”, *Macromolecules*, 30(13), 3952-3954.
- BULEON A., COLONNA P., PLANCHOT V., BALL S. (1998a)** “Starch granules: structure and biosynthesis.”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 23(2), 85-112.
- BULEON A., GERARD C., RIEKEL C., VUONG R., CHANZY H. (1998b)** “Details of the crystalline ultrastructure of C-starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping.”, *Macromolecules*, 31(19), 6605-6610.
- BUSFIELD J., THOMAS A.G., YAMAGUCHI K. (2004)** “Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. 2: The effect of swelling and temperature.”, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 42(11), 2161-2167.

**C**

**CAROTHERS W.H. (1940)** "Collected papers on W. H. Carothers on high polymers.", New York, Interscience publisher.

**CARVALHO A.J.F., CURVELO A.A.S., AGNELLI J.A.M. (2001)** "A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin.", *Carbohydr. Polym.*, 45(2), 189-194.

**CARVALHO A.J.F., JOB A., ALVES N., CURVELO A.A.S., GANDINI A. (2003)** "Thermoplastic starch/natural rubber blends.", *Carbohydr. Polym.*, 53(1), 95-99.

**CHARLSON A.J., GORIN P.A.J., PERLIN A.S. (1956)** "The configuration of glycosidic linkages in oligosaccharides. II. By degradation of reducing disaccharides to 2-o-glycodyl-glycerol.", *Can. J. Chem.*, 34, 1811-1818.

**CHAUDRET B. (1998)** "Nanoparticules de métaux et d'oxydes.", *Lettre des Sciences Chimiques*, N°67 (août-sept.-oct.).

**CHISHOLM B.J., MOORE R.B., BARBER G., KHOURI F., HEMPSTEAD A., LARSEN M., OLSON E., KELLEY J., BALCH G., CARAHER J. (2002)** "Nanocomposites derived from sulfonated poly(butylene terephthalate)", *Macromolecules*, 35(14), 5508-5516.

**COFFIN D.R., FISHMAN M.L. (1994)** "Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin/starch films.", *J. Appl. Polym. Sci.*, 54(9), 1311-1320.

**COMYN J. (1985)**, *Polymer Permeability*, ed. J. Comyn.: Elsevier Applied Science.

**COOKE D., GIDLEY M.J. (1992)** "Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition.", *Carbohydr. Res.*, 227, 103-112.

**CORAN A.Y., DONNET J.-B. (1992a)** "The dispersion of carbon black in rubber. Part II. the kinetics of dispersion in natural rubber.", *Rubber Chemistry and Technology*, 65(5), 998-1015.

**CORAN A.Y., DONNET J.-B. (1992b)** "The dispersion of carbon black in rubber. Part III. The effect of dispersion quality on the dynamic mechanical properties of filled natural rubber.", *Rubber Chemistry and Technology*, 65(5), 1016-1041.

**CURVELO A.A.S., CARVALHO A.J.F., AGNELLI J.A.M. (2001)** "Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results.", *Carbohydr. Polym.*, 45(2), 183-188.

**D**

**DE SAUSSURE T. (1814)** "Sur la conversion de l'amidon.", *Bull. Pharm.*, 6, 499-504.

**DONNET J. (2003)** "Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement.", *Compos. Sci. Technol.*, 63(8), 1085-1088.

**DONOVAN J.W. (1979)** "Phase transitions of the starch-water system.", *Biopolymers*, 18(2), 263-275.

**DUBOIS M., GILLES K., HAMILTON J., REBERS P., SMITH F. (1956)** “Colorimetric method for determination of sugars and related substances.”, *Anal. Chem.*, 28, 350-356.

**DUFRESNE A., CAVAILLÉ J.Y., HELBERT W. (1996)** “New nanocomposite materials: Microcrystalline starch reinforced thermoplastic.”, *Macromolecules*, 29(23), 7624-7626.

**DUFRESNE A., CAVAILLÉ J.Y. (1998)** “Clustering and percolation effects in microcrystalline starch-reinforced thermoplastic.”, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 36(12), 2211-2224.

**DUFRESNE A., VIGNON M.R. (1998)** “Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils.”, *Macromolecules*, 31(8), 2693-2696.

**DUFRESNE A., DUPEYRE D., VIGNON M.R. (2000)** “Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76(14), 2080-2092.

**DUPRAT F., GALLANT D., GUILBOT A., MERCIER C., ROBIN J.P. (1980)** “L’amidon”, in : *Les polymères végétaux.*, Ed. Bernard Monties, 176-231.

## E

**EVANS I., HAISMAN D. (1982)** “The effect of solutes on the gelatinized temperature of potato starch.”, *Starch/Stärke*, 34, 224-232.

## F

**FAVIER V., CHANZY H., CAVAILLÉ J.Y. (1995)** “Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers.”, *Macromolecules*, 28(18), 6365-6367.

**FAVIER V., DENDIEVEL R., CANOVA G., CAVAILLÉ J.Y., GILORMINI P. (1997)** “Simulation and modelling of 3D percolating structures: case of latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers.”, *Acta Mater.*, 45(4), 1557-1565.

**FISHMAN M.L., COFFIN D.R., KONSTANCE R., ONWULATA C. (2000)** “Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol.”, *Carbohydr. Polym.*, 41(4), 317-325.

**FLANDIN L., BIDAN G., BRECHET Y., CAVAILLÉ J.Y. (2000)** “New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: processing and properties.”, *Polym. Compos.*, 21(2), 165-174.

**FORSSELL P.M.; HULLEMAN S.H.D., MYLLÄRINEN P.J., MOATES G.K., PARKER R. (1999)** “Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches.”, *Carbohydr. Polym.*, 39(1), 43-51.

**FRANCO C.M.L., CIACCO C.F., TAVARES D.Q. (1998)** “The structure of waxy corn starch: Effect of granule size.”, *Starch/Stärke*, 50(5), 193-198.

**FRENCH A.D. (1972)** “Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules.”, *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, 19, 8-25.

**FRENCH A.D. (1984)** “Organisation of the starch granules”, in *Starch: Chemistry and Technology*, R. L. Whistler, J. N. Bemiller and E. F. Paschall, 183-247.

**FRÖHLICH J., NIEDERMEIER W., LUGINSLAND H.-D. (2005)** “The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement.”, *Composites: Part A*, 36, 449-460.

## G

**GALLANT D., BOUCHET B., BALDWIN P.M. (1997)** “Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization.”, *Carbohydr. Polym.*, 32(4), 177-191.

**GAUDIN S., LOURDIN D., LE BOTLAN D., ILARI J.L., COLONNA P. (1999)** “Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films.”, *J. Cereal Sci.*, 29, 273-284.

**GEISSLER E., HECHT A-M, ROCHAS C., BLEY F., LIVET F., SUTTON M. (2000)** "Aging in a filled polymer: Coherent small angle X-ray and light scattering." *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 62, 8308-8313.

**GERARD C., PLANCHOT V., COLONNA P., BERTOFT E. (2000)** “Relationship between branching density and crystalline structure of A- and B-type maize mutant starches.”, *Carbohydr. Res.*, 326(2), 130-144.

**GERARD C., COLONNA P., BULEON A., PLANCHOT V. (2002)** “Order in maize mutant starches revealed by mild acid hydrolysis.”, *Carbohydr. Polym.*, 48(2), 131-141.

**GHOSH A.K., MAITI S., ADHIKARI B., MUSTAFI S.K. (1997)** “Effect of modified carbon black on the properties of natural rubber vulcanizate.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 683-693.

**GIDLEY M.J., BULPIN P.V. (1987)** “Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: Minimum chain-length requirement for the formation of double helices.”, *Carbohydr. Res.*, 161, 291-300.

**GONTARD N., THIBAUT R., CUQ B., GUILBERT S. (1996)** “Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films.”, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1064-1069.

**GOPALAN NAIR K., DUFRESNE A. (2003a)** “Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior.”, *Biomacromolecules*, 4(3), 657-665.

**GOPALAN NAIR K., DUFRESNE A. (2003b)** “Crab shell whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 2. Mechanical behavior.”, *Biomacromolecules*, 4(3), 666-674.

**GOPALAN NAIR K., DUFRESNE A., BELGACEM N.M., GANDINI A. (2003c)** “Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites - 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers.”, *Biomacromolecules*, 4(6), 1835-1842.

**GOUPY J. (1999)** *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*, éditions Dunod.

**GUILBOT A., MERCIER C. (1985)** “Starch”, in *The polysaccharides*, Volume 3, Edited by Gerald O. Aspinall, New York, Academic Press.

**GUTH E. (1945)** “Theory of filler reinforcement.” *J. Appl. Phys.*, 16(January), 20-25.

## H

**HANASHIRO I., ABE J.I., HIZUKURI S. (1996)** “A periodic distribution of chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography.”, *Carbohydr. Res.*, 283, 151-159.

**HAKOMORI S. (1964)** “A rapid permethylation of glycolipid, and polysaccharide catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide”, *J. Biochem.*, 55, 205-208.

**HAWORTH W.N., PEAT S. (1926)** “The constitution of the disaccharides. Part XI. Maltose.”, *J. Chem. Soc.*, Abstracts, 3094-3101.

**HIZUKURI S. (1986)** “Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance.”, *Carbohydr. Res.*, 147, 342-347.

**HUDSON C.S. (1909)** “The significance of numerical relations in the sugar group.”, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66-86.

**HULLEMAN S.H., JANSSEN F.H.P., FEIL H. (1998)** “The role of water during plasticization of native starches.”, *Polymer*, 39(10), 2043-2048.

## I

**IJIMA S. (1991)** “Helical microtubules of graphitic carbon.”, *Nature*, 354, 56-58.

**IMBERTY A., CHANZY H., PEREZ S., BULEON A., TRAN V. (1987)** “New three-dimensional structure for A-starch.”, *Macromolecules*, 20(10), 2634-2636.

**IMBERTY A., PEREZ S. (1988a)** “A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch.”, *Biopolymers*, 27(8), 1205-1221.

**IMBERTY A., CHANZY H., PEREZ S., BULEON A., TRAN V. (1988b)** “The double-helical nature of A-starch.”, *J. Mol. Biol.*, 201(2), 365-378.

**IMBERTY A., BULEON A., TRAN V., PEREZ S. (1991)** “Recent advances in knowledge of starch structure.”, *Starch/Stärke*, 43(10), 375-384.

**J**

- JANE J., WONG K., McPHERSON A. (1997)** “Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their Nägeli dextrans.”, *Carbohydr. Res.*, 300, 219-227.
- JANE J. (2004)** “Starch: Structure and Properties”, in *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*, P. Tomasik Editor, CRC Press LLC, Boca Raton Fla., 81-101.
- JAYAKODY L., HOOVER R. (2002)** “The effect of lintnerisation on cereal starch granules.”, *Food Res. Int.*, 35(7), 665-680.
- JENKINS P.J., CAMERON R.E., DONALD A.M. (1993)** “A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources.”, *Starch/Stärke*, 45, 12, 417-420.
- JENKINS P.J., DONALD A.M. (1995)** “The influence of amylose on starch granule structure.”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 17(6), 6, 315-321.
- JENKINS P.J., DONALD A.M. (1997)** “The effect of acid hydrolysis on native starch granule structure.”, *Starch/Stärke*, 49, 262-267.
- JENKINS P.J., DONALD A.M. (1998)** “Gelation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study.”, *Carbohydr. Res.*, 308(1-2), 133-147.
- JODELET A., RIGBY N.M., COLQUHOUN I.J. (1998)** “Separation and NMR structural characterization of singly branched alpha-dextrans which differ in the location of the branch point.”, *Carbohydr. Res.*, 312(3), 139-151.
- JOLY C., LE CERF D., CHAPPEY C., LANGEVIN D., MULLER G. (1999)** “Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films”, *Separation and Purification Technology*, 16, 47-54.
- JOLY S., GARNAUD G., OLLITRAULT R., BOKOBZA L. (2002)** “Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber.”, *Chem. Mater.*, 14(10), 4202-4208.
- JOUPPIA K., ROOS Y.H. (1997)** “The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallisation.”, *Carbohydr. Polym.*, 32(2), 95-104.

**K**

- KAELBLE D.H. (1970)**, “Dispersion-polar surface tension properties of organic solids”, *J. Adhesion*, 2(April), 66-81.
- KAINUMA K., FRENCH D. (1972)** “Nägeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. II. Role of water in crystallization of B-starch.”, *Biopolymers*, 11, 2241-2250.
- KASSENBECK, P. (1975)** “Elektronenmikroskopischer Beitrag zur Kenntnis der Feinstruktur der Weizenstärke.”, *Die Stärke*, 7, 217-226.

**KASSENBECK, P. (1978)** "Beitrag zur Kenntnis der Verteilung von Amylose und Amylopectin in Stärkekörnern.", *Starch/Stärke*, 2, 40-46.

**KATZ J. (1930)** "Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes.", *Z. Physik. Chem.*, 150, 37-59.

**KEDDIE J.L. (1997)** "Film formation of latex.", *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, 21(3), 101-170.

**KIM J.T., OH T.S., LEE D.H. (2004)** "Curing and barrier properties of NBR/organo-clay nanocomposite.", *Polym. Int.*, 53, 406-411.

**KOCH K., ANDERSSON R., AMAN P. (1998)** "Quantitative analysis of amylopectin unit chains by means of high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection.", *J. Chromatography, A*, 800(2), 199-206.

**KOIZUMI K., FUKUDA M., HIZUKURI S. (1991)** "Estimation of the distributions of chain length of amylopectins by high-performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection.", *J. Chromatography*, 585, 233-238.

**KRYSZTAFKIEWICZ A., DOMKA L. (1997)** "Surface-modified microporous talcs as fillers of polymers and pigments.", *J. Mater. Chem.*, 7(8), 1655-1659.

**KUUTTI L., PELTONEN J., MYLLÄRINEN P., TELEMAN O., FORSELL P. (1997)** "AFM in studies of thermoplastic starches during ageing.", *Carbohydr. Polym.*, 37(1), 7-12.

## L

**LEBLANC J.L. (2002)** "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds.", *Prog. Polym. Sci.*, 27(4), 627-687.

**LELOUP V., COLONNA P., BULEON A. (1991)** "Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties.", *J. Cereal Sci.*, 13(1), 1-13.

**LEWIS T.B., NIELSEN L.E. (1970)** "Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites.", *J. Appl. Polym. Sci.*, 14(6), 1449-1471.

**LIN W., BIAN M., YANG G., CHEN Q. (2004)** "Strain-induced crystallisation of natural rubber as studied by high-resolution solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.", *Polymer*, 45(14), 4939-4943.

**LINTNER C.J. (1886)** "Studien über die Diastase.", *J. Prakt. Chem.*, 34, 378-386.

**LIU H., LELIEVRE J., AYONG-CHEE W. (1991)** "A study of starch gelatinization using differential scanning calorimetry, X-ray and birefringence measurements.", *Carbohydr. Res.*, 210, 79-87.

**LIU Q., DE WINJ J.R., VAN BLITTERWIJK C.A. (1998)** “Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles and PEG/PBT copolymer matrix.”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 40(3), 490-497.

**LOURDIN D., DELLA VALLE G., COLONNA P. (1995)** “Influence of amylose content on starch films and foams.”, *Carbohydr. Polym.*, 27(4), 261-270.

**LOURDIN D., COIGNARD L., BIZOT H., COLONNA P. (1997a)** “Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials.”, *Polymer*, 38(21), 5401-5406.

**LOURDIN D., BIZOT H., COLONNA P. (1997b)** “Antiplastization in starch-glycerol films?”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63(8), 1047-1053.

## M

**MANNERS D.J. (1989)** “Recent developments in our understanding of amylopectin structure.”, *Carbohydr. Polym.*, 11(2), 87-112.

**MATERNE T., CORVASCE F., LEITZ P. (2000)** EP995775A1: European patent.

**MATHEW A.P., DUFRESNE A. (2002)** “Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers.”, *Biomacromolecules*, 3(3), 609-617.

**MATUANA L.M., BALATINECZ J.J., SODHI R.N.S., PARK C.B. (2001)** “Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FITR spectrometry.”, *Wood Science and Technology*, 35, 191-201.

**MICHALSKI M.-C., HARDY J., SARAMAGO B.J.V. (1998)** “On the surface free energy of PVC/EVA polymer blends. Comparison of different methods”, *J. Colloid Interface Sci.*, 208(1), 319-328.

**MILES M.J., MORRIS C.F., RING S.G. (1984)** “Some recent observations on the retrogradation of amylose.”, *Carbohydr. Polym.*, 4(1), 73-77.

**MILES M.J., MORRIS C.F., RING S.G. (1985)** “Gelation of amylose.”, *Carbohydr. Res.*, 135, 257-269.

**MITCHELL G.R. (1984)** “A wide-angle X-ray study of the development of molecular orientation in crosslinked natural rubber.”, *Polymer*, 25(11), 1562-1572.

**MUHR A.H., BLANSHARD J.M.V., BATES D.R. (1984)** “The effect of linterisation on wheat and potato starch granules.”, *Carbohydr. Polym.*, 4(6), 399-425.

**MYLLÄRINEN P., PARTANEN R., SEPPÄLÄ J., FORSELL P. (2002a)** “Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films.”, *Carbohydr. Polym.*, 50(4), 355-361.

**MYLLÄRINEN P., BULEON A., LAHTINEN R., FORSELL P. (2002b)** “The crystallinity of amylose and amylopectin films.”, *Carbohydr. Polym.*, 48(1), 41-48.

## N

**NAGELI C.W. (1874)** “Beitrag zur näheren Kenntniss des Stärkegruppe.”, *Annalen der Chemie*, 173, 218-227.

**NIELSEN L.E. (1970)** “Generalized equation for the elastic moduli of composite materials.”, *J. Appl. Phys.*, 41(11), 4626-4627.

## O

**OKADA A., USUKI A., KURAUCHI T., KAMIGAITO O. (1995)** “Polymer - Clay hybrids, In *Hybrid organic - inorganic composites*; Mark J., Lee C., Bianconi P., Eds.; ACS Symp. Ser., 55-65.

**OKAMOTO M., MORITA S., TAGUCHI H., KIM Y.H., KOTAKA T., TATEYAMA H. (2000)** “Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization.”, *Polymer*, 41(10), 3887-3890.

**OOSTERGETEL G.T., VAN BRUGGEN E.F.J. (1989)** “On the origin of a low angle spacing in starch.”, *Starch/Stärke*, 41, 9, 331-335.

**O'SULLIVAN C. (1872)** “On the transformation products of starch.”, *J. Chem. Soc.*, 25, 579-588.

**O'SULLIVAN A.C., PEREZ S. (1999)** “The relationship between internal chain length of amylopectin and crystallinity in starch.”, *Biopolym.*, 50(4), 381-390.

## P

**PAK S.H., CAZE C. (1997)** “Acid-base interactions on interfacial adhesion and mechanical responses for glass-fiber-reinforced low-density polyethylene.” *J. Appl. Polym. Sci.*, 65(1), 143-153.

**PANDEY J.K., SINGH R.P. (2005)** “Green nanocomposites from renewable resources: Effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch.”, *Starch/Stärke*, 57(1), 8-15.

**PARK, S.J., SEO D.I., LEE J.R. (2002)** “Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites.”, *J. Colloid Interface Sci.*, 251(1), 160-165.

**PARK H.M., LEE W. K., PARK C.Y., CHO W.J., HA C.S. (2003)** “Environmentally friendly polymer hybrids. Part I: mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites.”, *J. Mater. Sci.*, 38(5), 909-915.

**PLANCHOT V., COLONNA P., GALLANT D.J., BOUCHET B. (1995)** “Extensive degradation of native starch granules by alpha-amylase from *Aspergillus Fumigatus*.”, *J. Cereal Sci.*, 21(2), 163-171.

**POUTANEN K., FORSELL P. (1996)** “Modification of starch properties with plasticizers.”, *TRIP*, 4(4), 128-131.

**PUTAUX J.L., BULEON A., CHANZY H. (2000)** “Network formation in dilute amylose and amylopectin studied by TEM.”, *Macromolecules*, 33(17), 6416-6422.

**PUTAUX J.L., MOLINA-BOISSEAU S., MOMAUR T., DUFRESNE A. (2003)** “Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis.”, *Biomacromolecules*, 4(5), 1198-1202.

## Q

**QIAN D., DICKEY E., ANDREWS R., RANTELL T. (2000)** “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites.”, *Appl. Phys. Lett.*, 76(20), 2868-2870.

**QIAN D., WAGNER G.J., LIU W.K., YU M.-F., RUOFF R. (2002)** “Mechanics of carbon nanotubes.”, *Appl. Mech. Rev.*, 55(6), 495-533.

**QIAN L., HINESTROZA J.P. (2004)** “Application of nanotechnology for high performance textiles.”, *J. Textile and Apparel. Technology and Management*, 4(1), 1-7.

**QIU W., MAI K., ZENG H. (1999)** “Effect of macromolecular coupling agent on the property of PP/GF composites.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71(10), 1537-1542.

## R

**RANI M.R., SHIBANUMA K., HIZUKURI S. (1992)** “The fine structure of oyster glycogen.”, *Carbohydr. Res.*, 227, 193-194.

**RATTO J.A., STENHOUSE P.J., AUERBACH M., MITCHELL J., FARELL R. (1999)** “Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system.”, *Polymer*, 40(24), 6777-6788.

**REVOL, J.-F.; BRADFORD, H.; GIASSON, J.; MARCHESSAULT, R. H.; GRAY, D. G. (1992)** “Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension.” *Int. J. Biol. Macromol.*, 14, 170-172.

**RINAUDO M., REGUANT J. (2000)** “Amidon”, in *Les polymères naturels: structure, modifications, applications*, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, GFP Editor, 137-157.

**RINDLAV A., HULLEMAN S.H.D., GATENHOLM P. (1997)** “Formation of starch films with varying crystallinity.”, *Carbohydr. Polym.*, 34(1/2), 25-30.

**RINDLAV-WESTLING A., STADING M., HERMANSSON A.-M., GATENHOLM P. (1998)** “Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films.”, *Carbohydr. Polym.*, 36(2/3), 217-224.

**RINDLAV-WESTLING A., GATENHOLM P. (2003)** “Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films.”, *Biomacromolecules*, 4(1), 166-172.

**RING S.G., COLONNA P., L'ANSON K.J., KALICHEVSKY M.T., MILES M.J., MORRIS C.F., ORFORD P.D. (1987)** “The gelation and crystallisation of amylopectin.”, *Carbohydr. Res.*, 162, 277-293.

**ROBIN J.P., MERCIER C., DUPRAT F., CHARBONNIERE R., GUIBOT A. (1975)** “Amidons lintnésés. Etudes chromatographique et enzymatique des résidus insolubles provenant de l'hydrolyse chlorhydrique d'amidons de céréales, en particulier de maïs cireux.”, *Die Stärke*, 27, 2, 36-45.

**ROBIN J.P. (1976)** “Comportement du grain d'amidon à l'hydrolyse acide ménagée. Etude physico-chimique et enzymatique de la fraction insoluble. Contribution à la connaissance de la structure de l'amylopectine.”, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris.

## S

**SCHADLER L.S. (2003)** “Polymer-based and polymer-filled nanocomposites”, in *Nanocomposite Science and Technology*, P.M. Ajayan, L.S. Schadler and P.V. Braun Editors, Wiley, 77-154.

**SCOFIELD J.H. (1976)** “Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV”, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129-137.

**SEN A., BHATTACHARYA M. (2000)** “Residual stress and density gradient in injection molded starch/synthetic polymer blends.”, *Polymer*, 41(26), 9177-9190.

**SHARMA N., CHANG L., CHU Y., IMAIL H., ISHIAKU U., ISHAKI Z. (2001)** “A study on the effect of pro-oxidant on the thermo-oxidative degradation behaviour of sago starch filled polyethylene.”, *Polym. Degrad. Stabil.*, 71, 381-393.

**SHIMOMURA Y., WHITE J.L., SPRUIELL J.E. (1982)** “A comparative study of stress-induced crystallization of guayule, hevea, and synthetic polyisoprenes.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27(9), 3553-3567.

**SINGH V., ALI S.Z. (2000)** “Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type.”, *Carbohydr. Polym.*, 41(2), 191-195.

**SPERRY P.R., SNYDER B. S., O'DOWD M. L., LESKO P.M. (1994)** "Role of water in particle deformation and compaction in latex film formation.", *Langmuir*, 10(8), 2619-2628.

**STADING M., RINDLAV-WESTLING A., GATENHOLM P. (2001)** "Humidity-induced transitions in amylose and amylopectin films.", *Carbohydr. Polym.*, 45(3), 209-217.

**STAUDINGER H. (1932)** "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen", Kautschuk und Cellulose. Berlin, Germany.

**STERLING C. (1974)** "Fibrillar structure of starch - Evidence for crossed fibrils from incipient gelatinization.", *Starch/Stärke*, 26(4), 105-110.

**STERN S.A. (1994)** "Polymers for gas separations: the next decade.", *J. Membr. Sci.*, 94(1-3), 1-65.

**SUH D.J., PARK O.O. (2002)** "Nanocomposite structure depending on the degree of surface treatment of layered silicate.", *J. Appl. Polym. Sci.*, 83(10), 2143-2147.

## T

**TANUMA S., POWELL C.J., PENN D.R. (1987)** "Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials", *Surface Sci.*, 192(1), L849-L857.

**THOMPSON D.B. (2000)** "On the non-random nature of amylopectin branching.", *Carbohydr. Polym.*, 43(3), 223-239.

**TOKI S., FUJIMAKI F., OKUYAMA M. (2000)** "Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide angle X-ray diffraction technique.", *Polymer*, 41(14), 5423-5429.

**TOKI S., SICS I., RAN S., LIU L., HSIAO B.S. (2002)** "New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction.", *Macromolecules*, 35(17), 6578-6584.

**TREJO O'REILLY J.A., CAVAILLÉ J.Y., BELGACEM M.N., GANDINI A. (1998)** "Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials.", *J. Adhesion*, 67, 359-374.

**TREOLAR L. (1947)** "The photo-elastic properties of rubber. Part I: Theory of the optical properties of stained rubber." *Trans. Faraday. Soc.*, 43, 277-284.

## U

**UMEKI K. and KAINUMA K. (1981)** "Fine structure of năgeli amyloextrin obtained by acid treatment of defatted waxy-maize starch - structural evidence to support the double-helix hypothesis.", *Carbohydr. Res.*, 96, 143-159.

**V**

- VAN SOEST J.J.G., DE WIT D., TOURNOIS H., Vliegenthart J.F.G. (1994)** “The influence of glycerol on structural changes in waxy maize starch as studied by Fourier Transform Infra-Red spectroscopy.”, *Polymer*, 35(22), 4722-4727.
- VAN SOEST J.J.G., HULLEMAN S.H.D., DE WIT D., Vliegenthart J.F.G. (1996a)** “Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity.”, *Carbohydr. Polym.*, 29(3), 225-232.
- VAN SOEST J.J.G., DE WIT D., Vliegenthart J.F.G. (1996b)** “Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61(11), 1927-1937.
- VAN SOEST J.J.G., KNOOREN N. (1997)** “Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(7), 1411-1422.
- VARMA A.J. (1984)** “Photoelectron spectroscopic studies of cellulose, starch and their oxidation products, in powdered form.”, *Carbohydr. Polym.*, 4(6), 473-480.
- VAZ C.M., REIS R.L., CUNHA A.M. (2002)** “Use of coupling agents to enhance the interfacial interactions in starch-EVOH/hydroxylapatite composites.”, *Biomaterials*, 23, 629-635.
- VELASCO J.I., DE SAJA J.A., MARTINEZ A.B. (1996)** “Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61(1), 125-132.
- VENTURA CABRAL ADAO M., SARAMAGO B.J.V., FERNANDES A. (1999)** “Estimation of the surface properties of styrene-crilonitrile random copolymers from contact angle measurements”, *J. Colloid Interface Sci.*, 217(1), 94-106.
- VERGER L. (2004)** “Les nanocomposites aux Etats-Unis: vers une émergence des premières applications.”, *Etats-Unis Sciences Physiques*, N°11(Mai), 1-11.
- VERGNAUD J.M. (1991)** “Liquid transfert in polymers. Modeling, theoretical problems, and industrial applications.”, *Technique Moderne*, 83(1-2), 9-13.
- VERMEYLEN R., GODERIS B., REYNAERS H., DELCOUR J.A. (2004)** “Amylopectin molecular structure selected in macromolecular organization of granular starch.”, *Biomacromolecules*, 5(5), 1775-1786.
- VIDAL A., HAO S.Z., DONNET J.-B. (1991)** “Modification of carbon black surfaces - Effects on elastomer reinforcement.”, *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*, 44(5), 419-423.
- VU Y.T., MARK J.E., PHAM L.H., ENGELHARDT M. (2001)** “Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber.”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(6), 1391-1403.

**W**

**WACHE R., KLOPFER M.-H., GONZALEZ S., MEDERIC P., MOAN M. (2003)** “Maleated polyethylene nanocomposites: influence of clay content on barrier and rheological properties.” in *Eurofillers 2003*, Alicante (Spain).

**WAIGH T.A., GIDLEY M.J., KOMANSHEK B.U., DONALD A.M. (2000)** “The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach.”, *Carbohydr. Res.*, 328, 165-176.

**WATANABE T., FRENCH D (1980)** “Structural features of naegeli amylopectin as indicated by enzymatic degradation.”, *Carbohydr. Res.*, 84, 115-123.

**WHISTLER R.L., SMART C.L. (1953)** “Starches”, in *Polysaccharide Chemistry*, A.P. Inc., Editor., New York, 267-275.

**WHISTLER R.L., DANIEL J.R. (1984)** “Molecular structure of starch”, *Starch: Chemistry and Technology*, R.L. Whistler, J.N. Bemiller and E.F. Paschall, 153-182.

**WILHELM H.-M., SIERAKOWSKI M.-R., SOUZA G., WYPYCH F. (2003a)** “Starch films reinforced with mineral clay.”, *Carbohydr. Polym.*, 52(2), 101-110.

**WILHELM H.-M., SIERAKOWSKI M.-R., SOUZA G., WYPYCH F. (2003b)** “The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compound composites.”, *Polym. Int.*, 52(6), 1035-1044.

**WINNIK M.A., WANG Y., HALEY F. (1992)** “Latex film formation at the molecular level: The effect of coalescing aids on polymer diffusion.”, *J. Coating. Adhes.*, 64(811), 51-61.

**WOLFROM M.L., THOMPSON A., TIMBERLAKE C. E. (1963)** “Comparative hydrolysis rates of the reducing disaccharides of D-glucopyranose.”, *Cereal Chem.*, 40, 82-86.

**WOLLERDORFER M., BADER H. (1998)** “Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers.”, *Industrial Crops and Products*, 8(2), 105-112.

**WU H.C.H., SARKO A. (1977)** “The crystal structure of A-starch.”, *Carbohydr. Res.*, 54, C3-C6.

**WU H.C.H., SARKO A. (1978a)** “The double-helical molecular structure of B-amylose.”, *Carbohydr. Res.*, 61, 7-25.

**WU H.C.H., SARKO A. (1978b)** “The double-helical molecular structure of A-amylose.”, *Carbohydr. Res.* 61, 27-40.

**X**

**XIAO P., XIAO M., GONG K. (2001)** “Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique.”, *Polymer*, 42(11), 4813-4816.

**Y**

**YAMAGUCHI M., KAINUMA K., FRENCH D. (1979)** “Electron microscopic observations of waxy maize starch.”, *J. Ultrastructure Res.*, 69, 249-261.

**YU M.-F., FILES B., AREPALLI S., RUOFF R. (2000)** “Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties.”, *Phys. Rev. Lett.*, 84(24), 5552-5555.

**Z**

**ZINI E., SCANDOLA M., GATENHOLM P. (2003)** “Heterogeneous acylation of flax fibers. Reaction kinetics and surface properties.”, *Biomacromolecules*, 4(3), 821-827.

**ZOBEL H.F., SENTI F.R. (1960)** Program of the annual meeting of american association of cereal chemists, 40.

**ZOBEL H.F. (1984)** “Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes”, in *Starch: Chemistry and Technology*, R.L. Whistler, E.F. Paschall, and J.N. Bemiller Editors, Academic Press: London, 285-307.

**ZOBEL H.F. (1988a)** “Molecules to granules: A comprehensive starch review.”, *Starch/Stärke*, 40(2), 44-50.

**ZOBEL H.F. (1988b)** “Starch crystal transformations and their industrial importance.”, *Starch/Stärke*, 40(1), 1-7.

**SITES WEB**

**Centre Energétique et Procédés (CENERG, Sophia Antipolis)** (consultation : 24/03/2005)

[http://www-cenerg.cma.fr/Public/themes\\_de\\_recherche/procedes\\_de\\_conversi/title\\_plas\\_proj/copy\\_of\\_plasmacarb\\_project/view](http://www-cenerg.cma.fr/Public/themes_de_recherche/procedes_de_conversi/title_plas_proj/copy_of_plasmacarb_project/view)

**Goodyear** (consultation : 05/04/2005)

[http://fr.goodyear.be/services/tyreguide/feat\\_gt3.html](http://fr.goodyear.be/services/tyreguide/feat_gt3.html)

“Goodyear développe des pneus agricoles appliquant la technologie BioTRED.”, article du 18/04/2003, [http://www.goodyear.fr/company/news/pr/biotred\\_agri.html](http://www.goodyear.fr/company/news/pr/biotred_agri.html)

“La technologie BioTRED de Goodyear rend le pneu plus écologique.”, article du 22/06/2003, <http://www.goodyear.fr/company/news/pr/biotred.html>

**International Rubber Study Group (Statistics)** (consultation : 30/04/2005)

<http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx>

**Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP, Supelec)** (consultation : 02/04/2005)

<http://www.lgep.supelec.fr/scm/nanopartencour.html>

**Michelin** (consultation : 05/04/2005)

“Le pneu vert économise le carburant.”

[http://www.michelin.fr/fr/auto/auto\\_cons\\_bib\\_pne\\_ver.jsp?lang=FR](http://www.michelin.fr/fr/auto/auto_cons_bib_pne_ver.jsp?lang=FR)

**ONERA** (consultation : 15/03/2005)

“Les nanotubes : matériau du futur.”, par Annick Loiseau (2001)

<http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/trans01.htm>

**ANNEXES.**



## ANNEXES du chapitre III

## Annexe III - 1

Surfaces de réponse et contours correspondants pour les deux réponses du plan d'expériences, le rendement et la taille.

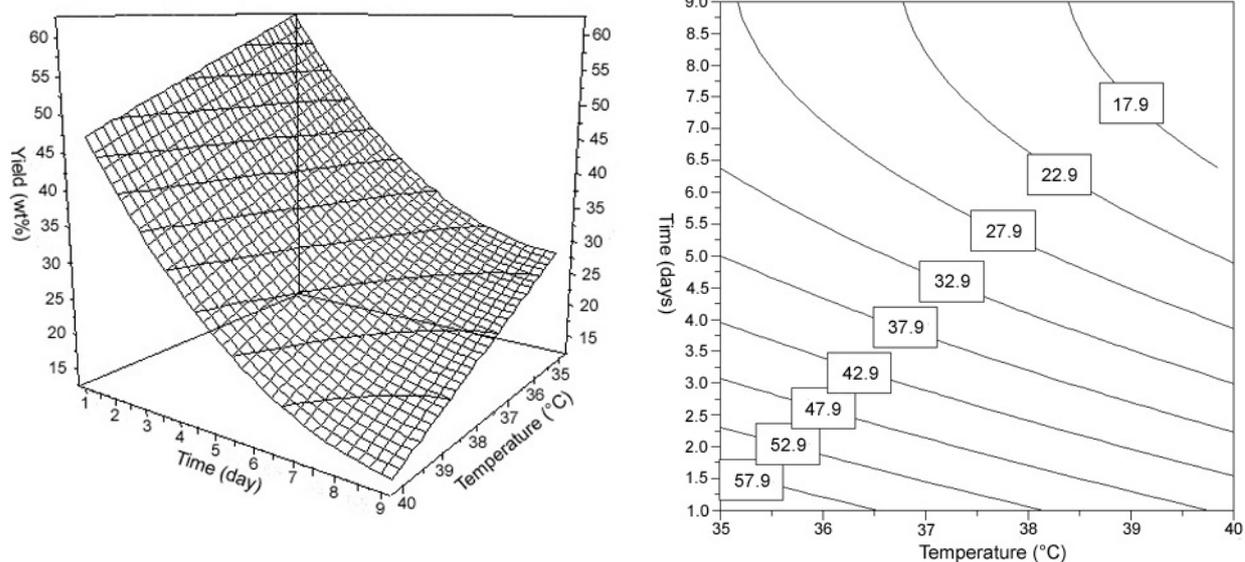


Figure 1 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le rendement ( $\eta_{rdt}$ ): température en fonction de la durée d'hydrolyse avec des valeurs constantes pour la concentration en acide (2,8M), la concentration en amidon (10 % massique) et l'agitation ( $50 \text{ tr.min}^{-1}$ ).

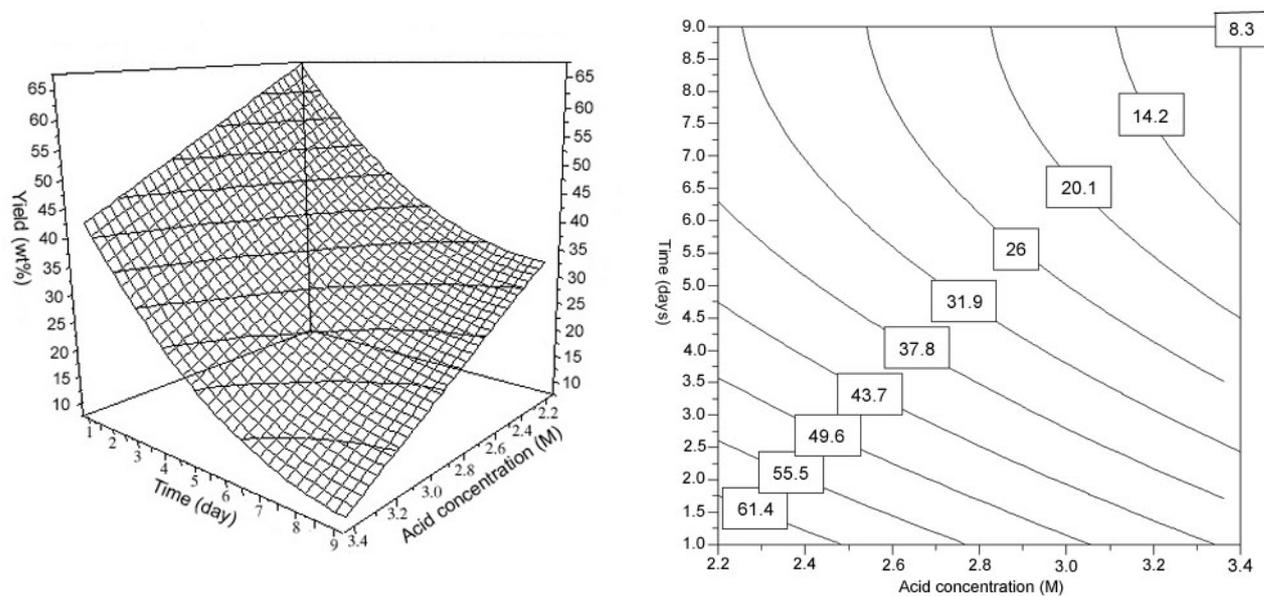


Figure 2 : Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le rendement ( $\eta_{rdt}$ ): concentration en acide en fonction de la durée d'hydrolyse avec des valeurs constantes pour la température ( $37,5^{\circ}\text{C}$ ), la concentration en amidon (10% massique) et l'agitation ( $50 \text{ tr.min}^{-1}$ ).

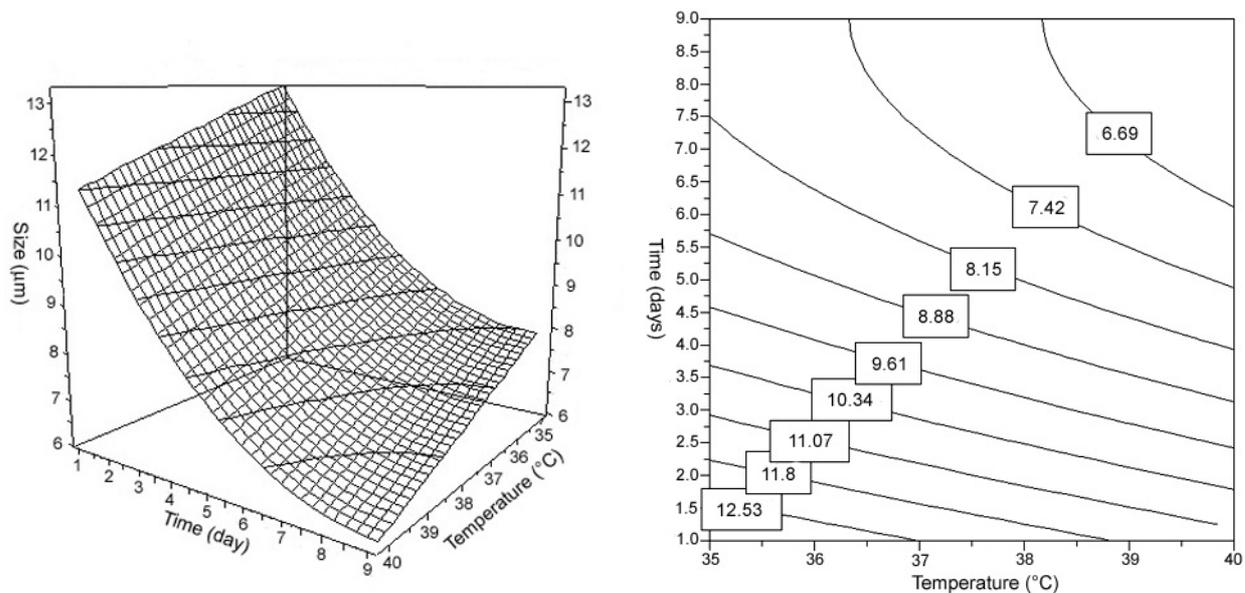


Figure 3: Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour la taille ( $\eta_{taille}$ ): température en fonction de la durée d'hydrolyse avec des valeurs constantes pour la concentration en acide (2,8M), la concentration en amidon (10 % massique) et l'agitation (50 tr.min<sup>-1</sup>).

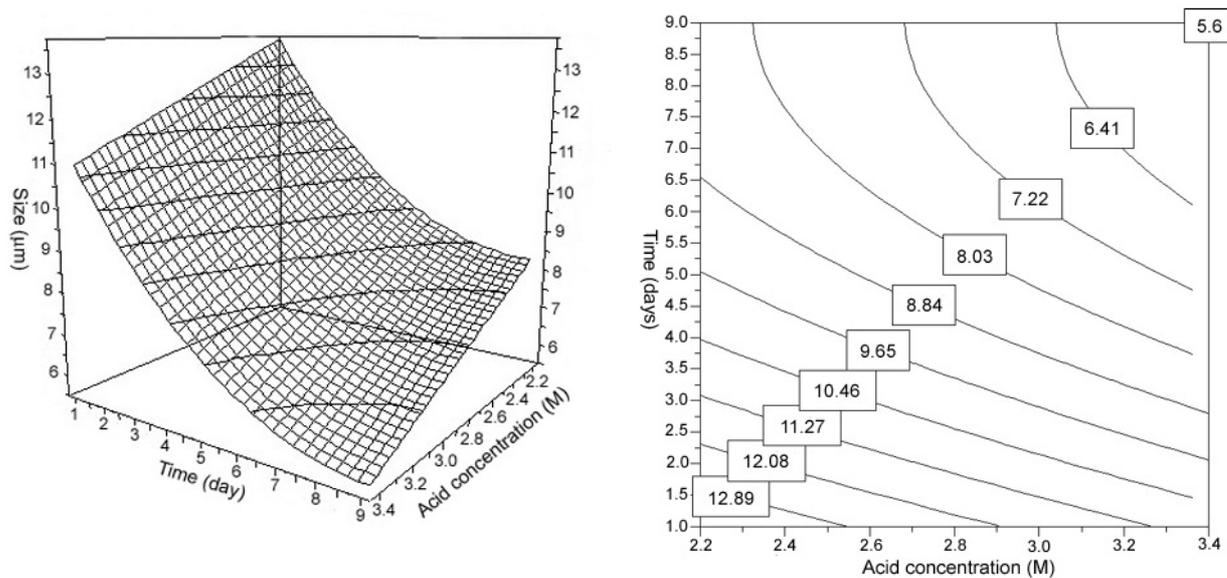
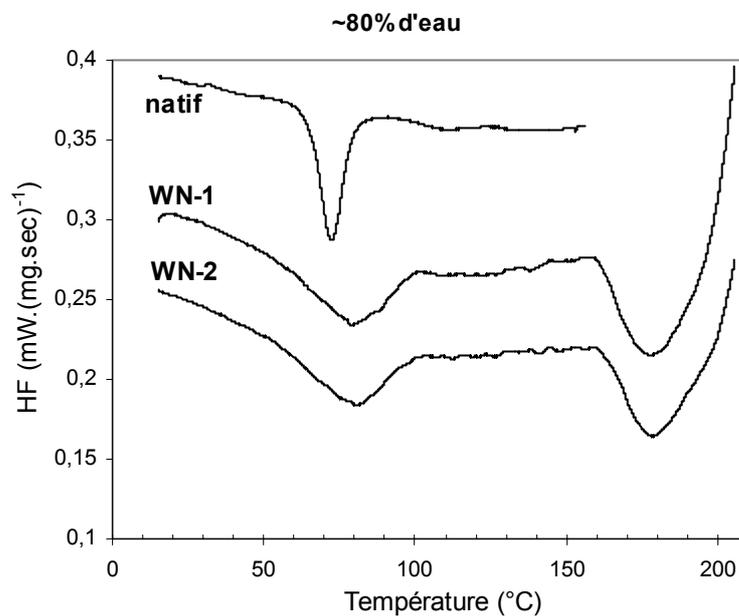


Figure 4: Surface de réponse (à gauche) et son contour (à droite) pour le rendement ( $\eta_{taille}$ ): concentration en acide en fonction de la durée d'hydrolyse avec des valeurs constantes pour la température (37,5 $^{\circ}\text{C}$ ), la concentration en amidon (10 % massique) et l'agitation (50 tr.min<sup>-1</sup>).

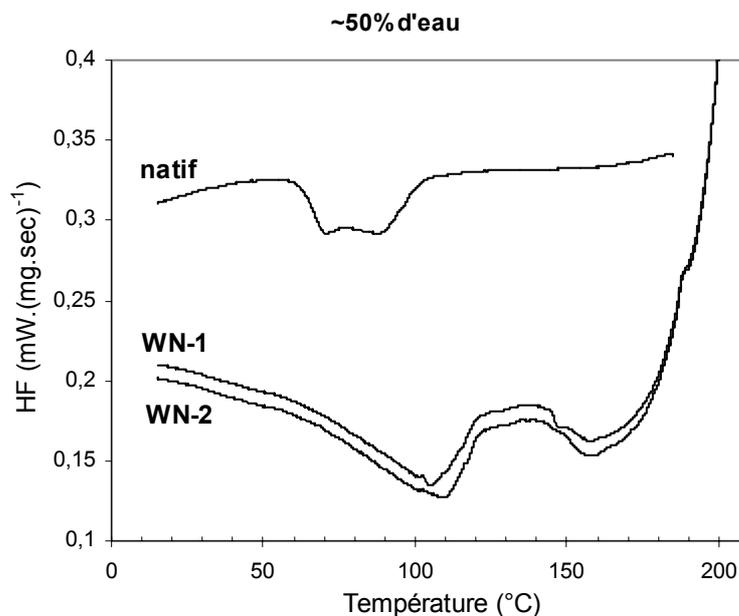
### Annexe III - 2

Thermogrammes de DSC pour l'amidon natif de maïs cireux (natif) [Barron, 1999] avec 86,6% d'eau et les nanocristaux d'amidon (WN) avec des teneurs en eau de (1) 80,31% et (2) 83,78%.



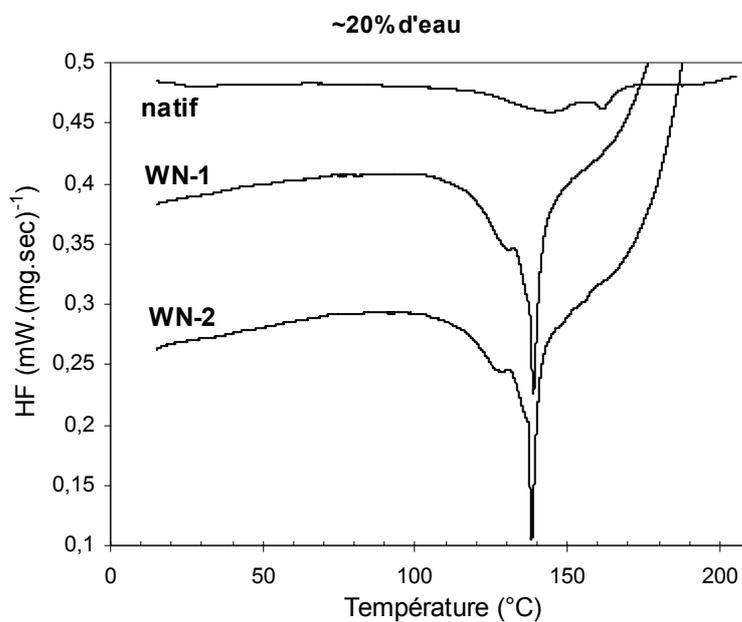
### Annexe III - 3

Thermogrammes de DSC pour l'amidon natif de maïs cireux (natif) [Barron, 1999] avec 50% d'eau et les nanocristaux d'amidon (WN) avec des teneurs en eau de (1) 50,05% et (2) 50,66%.



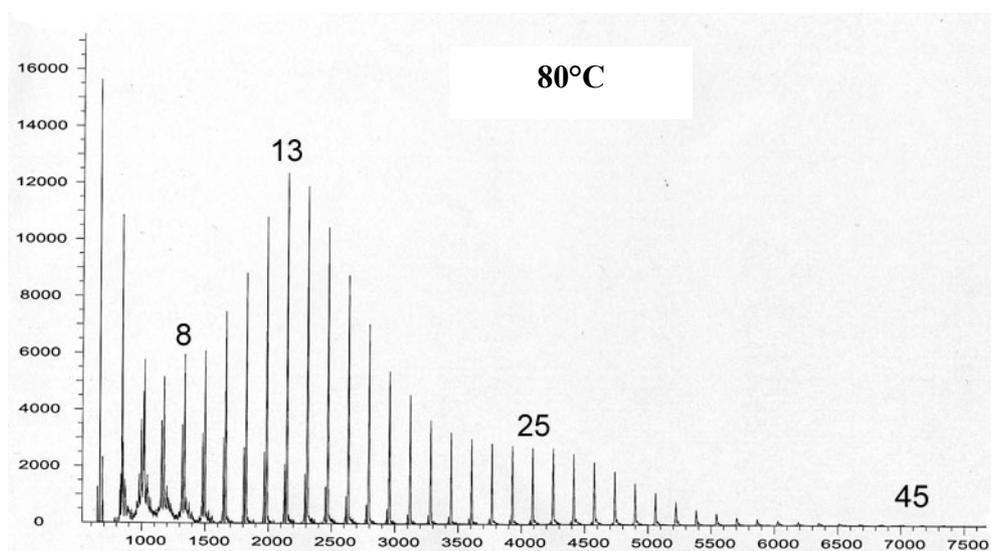
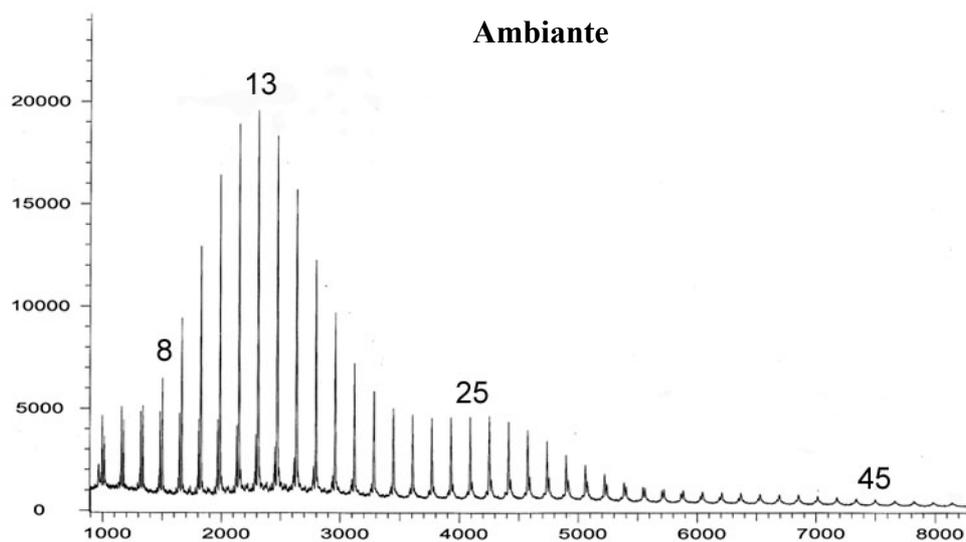
**Annexe III - 4**

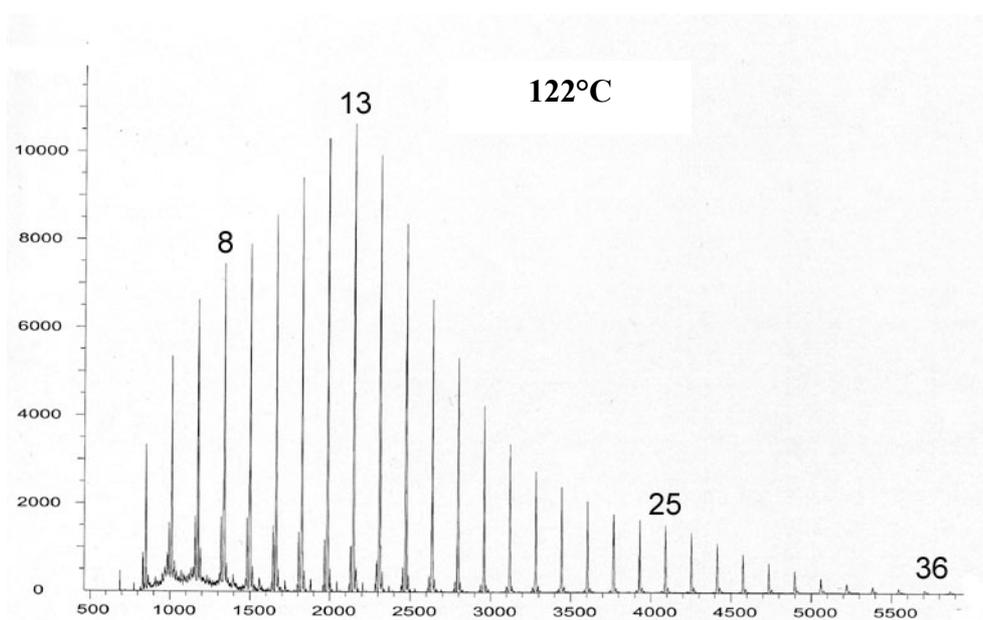
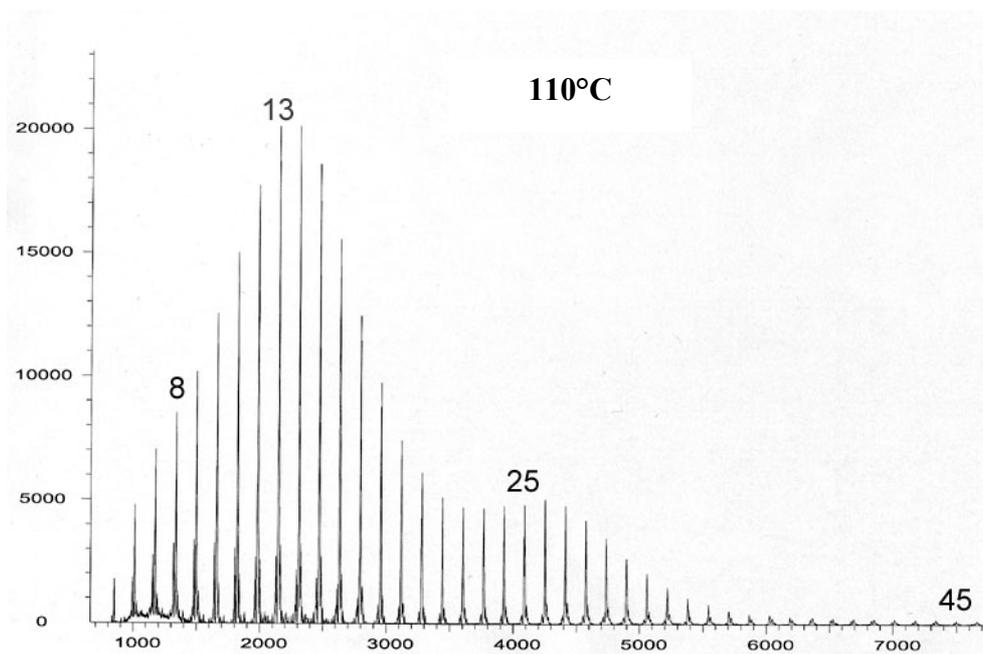
Thermogrammes de DSC pour l'amidon natif de maïs cireux (natif) [Barron, 1999] avec 20% d'eau et les nanocristaux d'amidon (WN) avec des teneurs en eau de (1) 19,50% et (2) 20,90%.

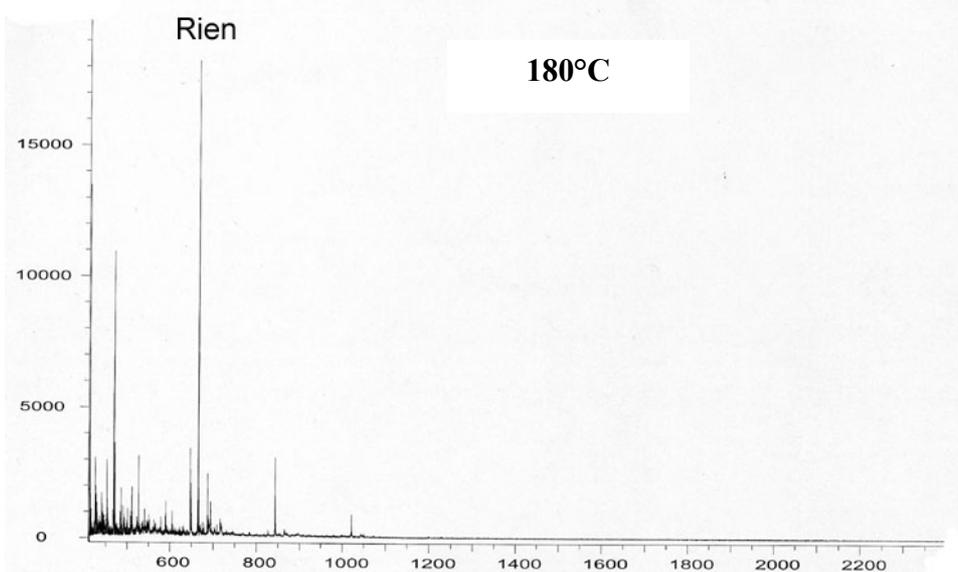
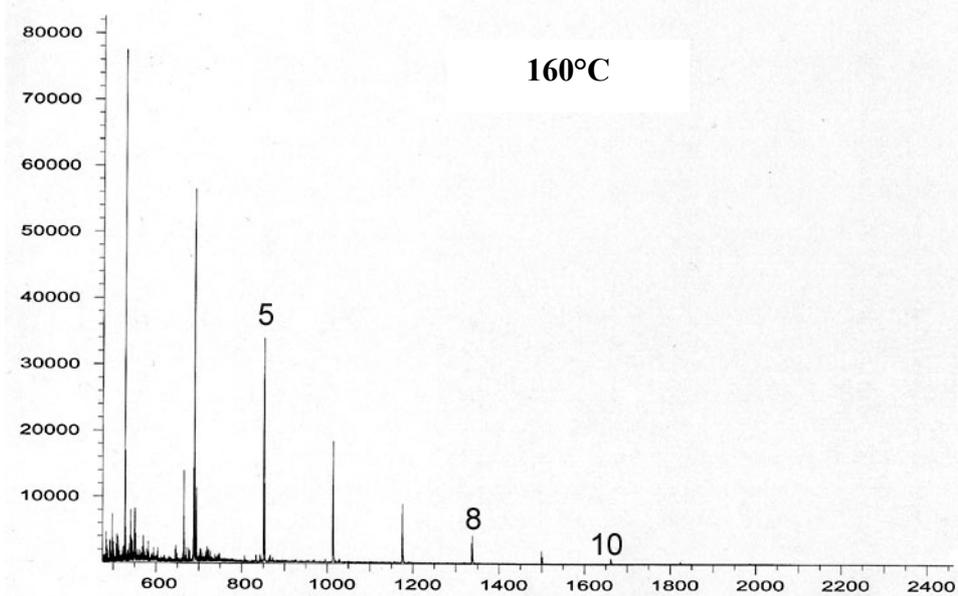
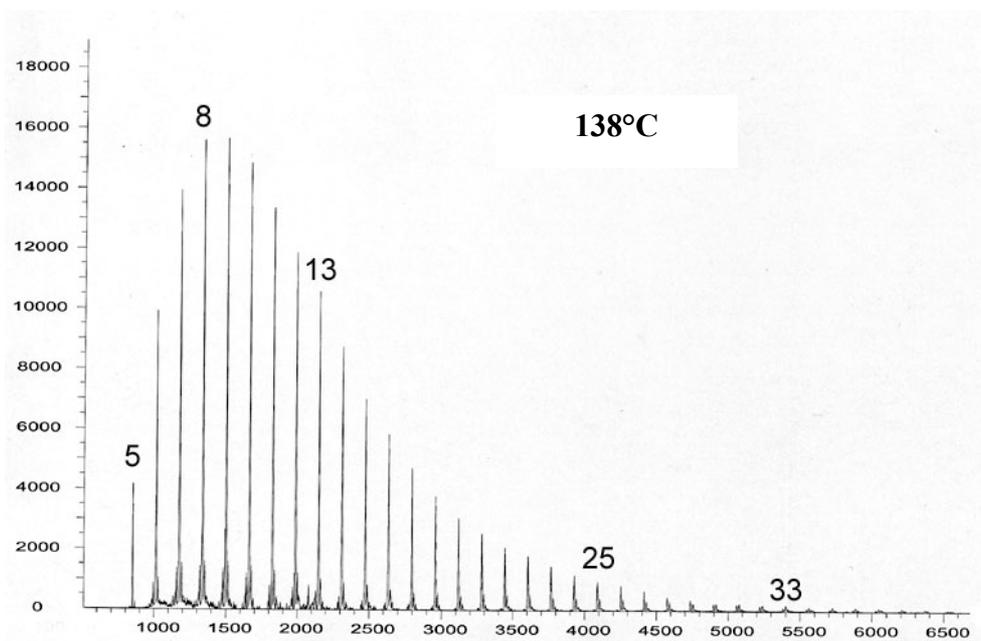


## Annexe III - 5

Spectres de masse des nanocristaux chauffés à différentes températures. Les températures ainsi que quelques DP sont indiqués sur les spectres. Les spectres de masse sont obtenues à l'aide d'un MALDI-TOF (Autoflex Bruker) et la matrice utilisée est du DHB (2,5-dihydroxybenzoïque, SIGMA).







## Annexe III - 6

### Méthode de méthylation et peracétylation.

L'amidon a été méthylé selon la méthode d'Hakomori modifiée [1964]. Les acétates d'alditols obtenus après méthylation et peracétylation sont analysés par chromatographie en phase gazeuse dans le but de déterminer le taux de liaisons  $\alpha(1-6)$  dans les nanocristaux d'amidon.

#### 1. Préparation du carbanion dimésyle

2,5 g d'hydrure de sodium NaH à 60 wt% dans l'huile sont lavés 3 fois dans l'éther de pétrole, puis 3 fois dans l'éther éthylique de façon à éliminer toute trace d'huile. L'éther éthylique résiduel (suite à la décantation et à l'extrait du surnageant) est évaporé sous un flux d'azote. Le solide obtenu est mis dans un flacon bouché et placé dans une étuve à 60°C pendant 2 heures en présence d'un desséchant. L'hydrure de sodium est ensuite dissous dans 25 mL de DMSO. La solution, de couleur grise, est à son tour placée dans une étuve à 60°C pendant 2 heures en présence d'un desséchant et est agitée régulièrement à la main. Le flacon ne doit pas être fermé hermétiquement à cause du dégagement de dihydrogène. L'apparition d'une couleur vert foncé et l'absence de dégagement de dihydrogène indiquent la fin de la formation de l'anion dimésyle (Figure 1). L'anion dimésyle ainsi formé est congelé par échantillons de 1 mL.

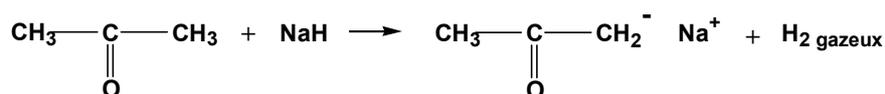


Figure 1 : Réaction entre l'hydrure de sodium et le DMSO pour former l'anion dimésyle.

#### 2. Méthylation

Dans un ballon de 25 mL, 1 mL de DMSO est ajouté aux 6,5 mg de nanocristaux d'amidon préalablement pesés. Le ballon doit être bouché tout au long de la manipulation pour éviter toute trace d'humidité. Pour favoriser la solubilisation de l'amidon dans le DMSO, le ballon est placé dans un bain-marie d'eau chaude pendant environ 1 heure, sous agitation. 0,6 mL d'anion dimésyle sont ensuite ajoutés à l'échantillon. Le mélange est incubé pendant environ 16 heures à température ambiante sous agitation et sous flux d'azote. L'anion fortement basique permet d'ioniser les fonctions alcool (groupements hydroxyles) portés par l'amidon.

L'amidon est ensuite méthylié (Figure 2) par l'ajout de 0,6 mL de iodométhane en trois fois (0,2 mL toutes les 20 min), sous agitation continue, sous flux d'azote et à l'obscurité (aluminium autour du ballon). Après 1 à 2 heures d'incubation, on obtient une solution jaune limpide indiquant que la méthylation a bien eu lieu.

Environ 2 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés au mélange réactionnel et les produits méthyliés sont récupérés par extraction au chloroforme. La phase chloroformique contenant les dérivés méthyliés est lavée trois fois à l'eau distillée pour enlever toute trace de DMSO. Quelques spatules de sulfate de sodium sont ajoutées à la phase chloroformique pour adsorber toute l'eau résiduelle. Le mélange est enfin filtré sur du papier de verre et concentré à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif.

### **3. Hydrolyse totale, réduction et acétylation**

Les dérivés méthyliés sont hydrolysés à l'aide d'environ 0,8 mL d'acide formique à 90% pour 1 mg d'amidon de départ. Le mélange est incubé à 100°C pendant 1 heure sous reflux, puis concentré à sec. Le produit obtenu est dissous dans 1 mL d'acide trifluoroacétique 2 N, puis à nouveau incubé à 100°C pendant 3 heures. Cette étape permet d'hydrolyser toutes les liaisons glycosidiques et s'accompagne d'une déméthylation de la fonction hémiacétal correspondant à l'extrémité réductrice de la chaîne polysaccharide.

Les composés partiellement méthyliés obtenus après hydrolyse acide sont concentrés à sec, neutralisés par de l'eau distillée, puis de nouveau concentrés à sec. Cette opération est répétée 3 fois. Si le pH n'est pas neutre, quelques gouttes d'ammoniaque 4% sont ajoutées. Ils sont ensuite réduits en présence d'un excès de NaBH<sub>4</sub> en solution aqueuse, pendant 16h à température ambiante. Cette étape s'accompagne d'une linéarisation des dérivés. Les alditols ainsi formés sont concentrés à sec, neutralisés par une solution de méthanol/HCl 1% puis de nouveau concentrés. Cette opération est répétée 4 fois.

Une incubation en présence d'un mélange pyridine/anhydride acétique (ratio 1/1) pendant 1 heure à 100°C permet enfin d'acétyler les fonctions alcools libres des alditols partiellement méthyliés. On obtient des acétates d'alditols (Figure 3).

Les acétates d'alditols sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe GC Hewlett Packard 5890A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne macrobore (0,53 mm x 30 m), et couplé à un intégrateur HP 3395. Le gaz vecteur est de l'azote U utilisé à un débit de 4 mL.min<sup>-1</sup>.

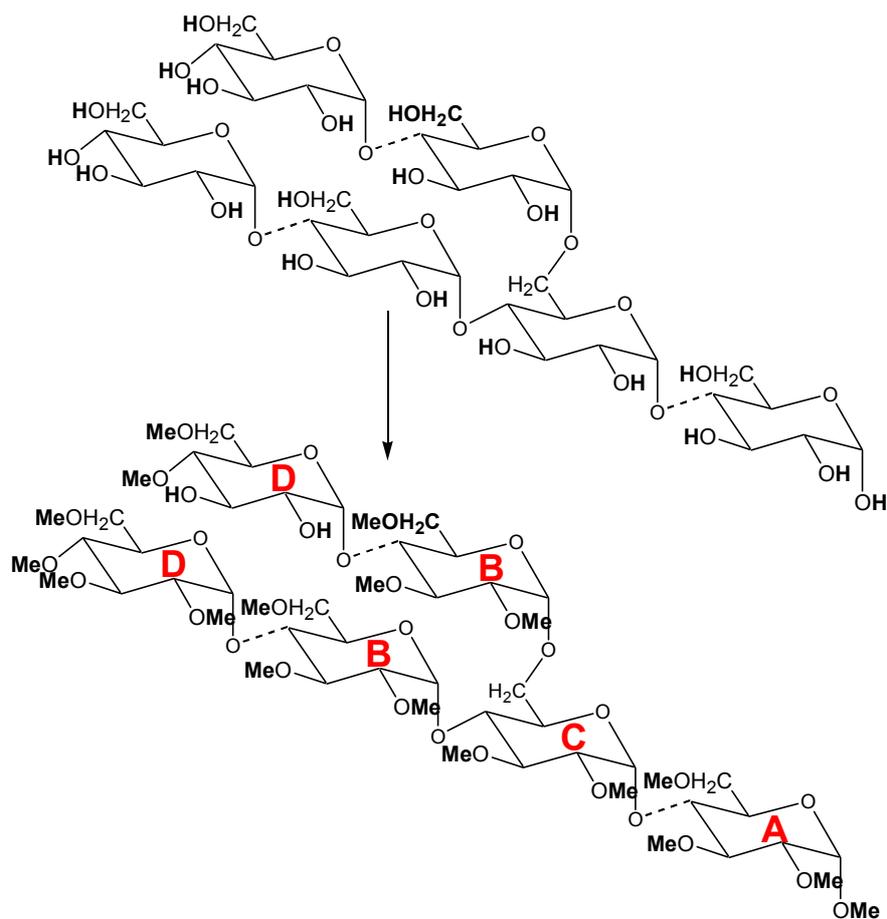


Figure 2 : Méthylation de l'amidon.

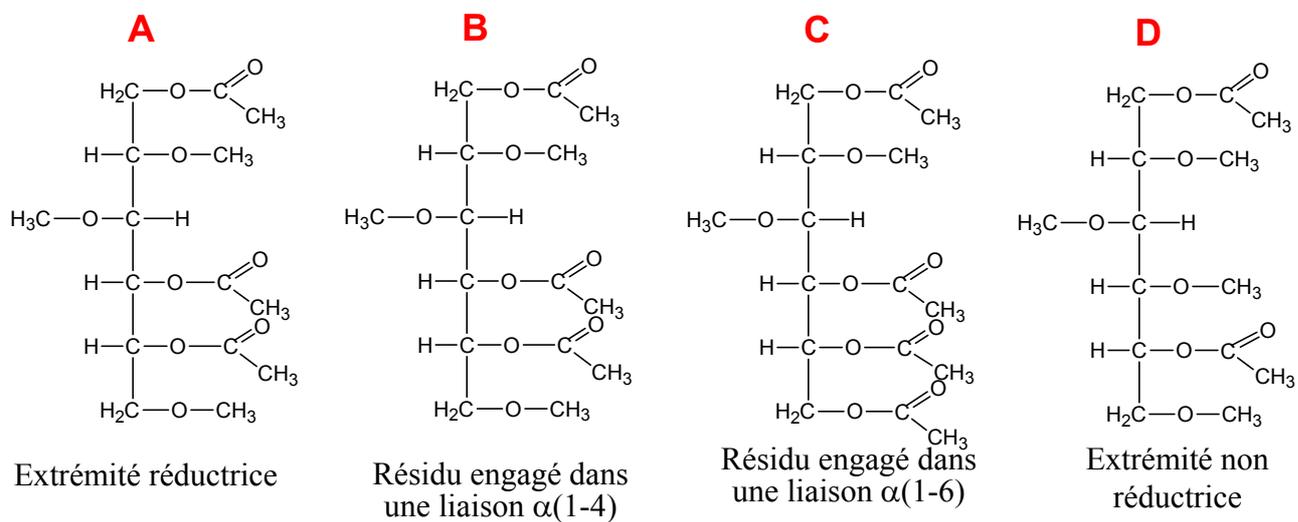
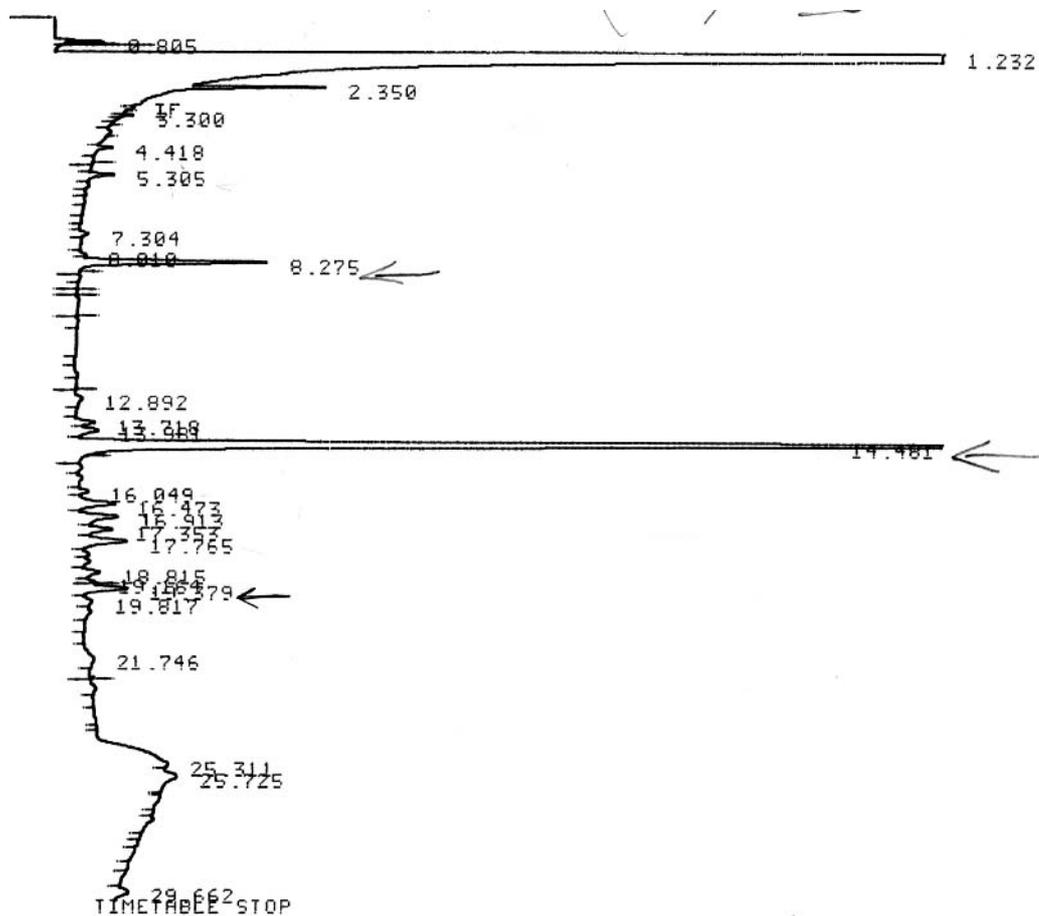


Figure 3 : Acétates d'alditols obtenus après hydrolyse totale, réduction et acétylation de l'amidon méthylié.

## Annexe III - 7

Chromatographe en phase gazeuse des acétates d'alditol obtenus après hydrolyse totale, réduction et acétylation des nanocristaux méthylés. Les pourcentages de chaque structure sont résumés dans le tableau ci-dessous.

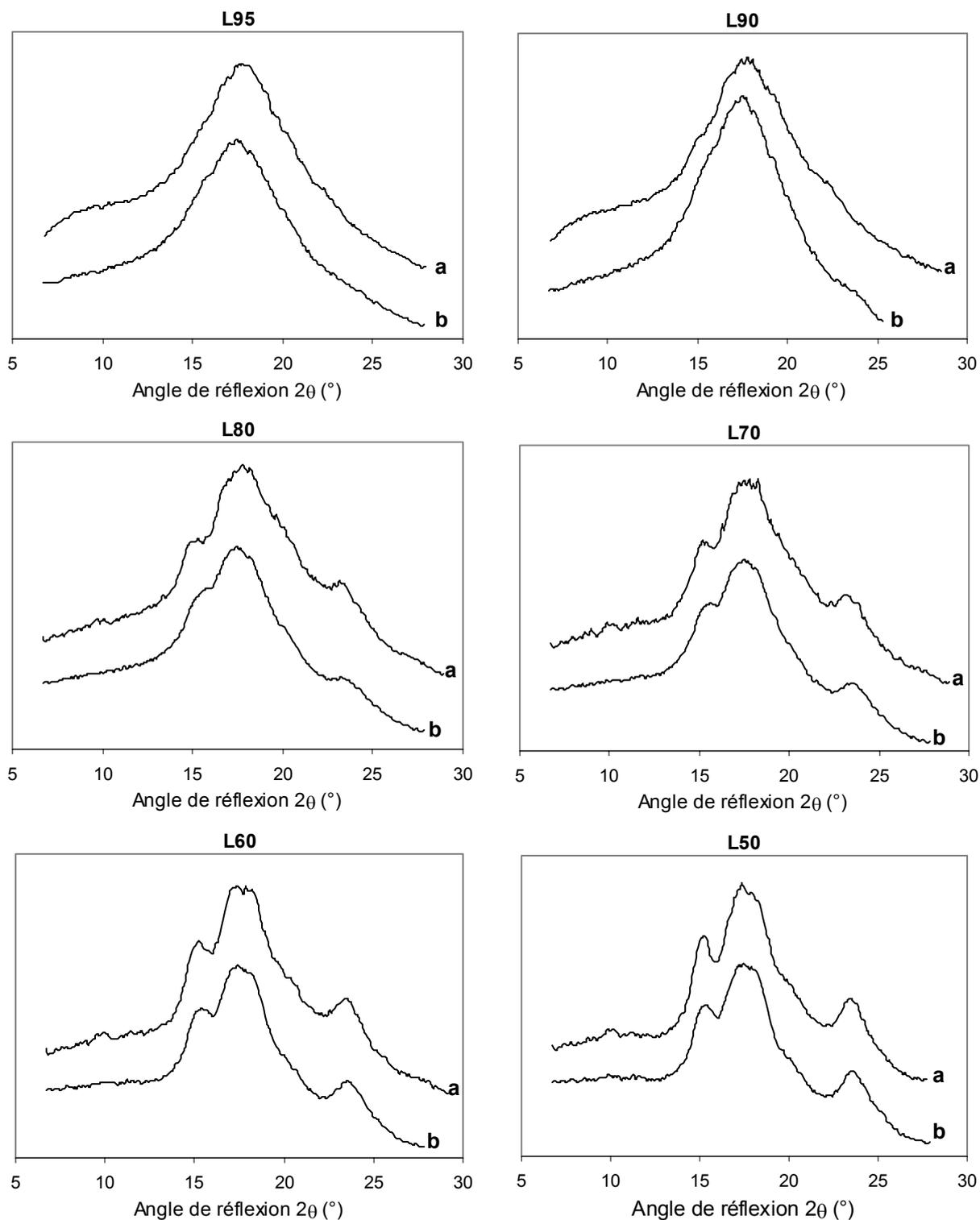


Acétate d'alditol	Aire du pic	Pourcentage (%)
2,3,6 Glc (A + B)	108930	85,9
2,3 Glc (C)	3356	2,6
2,3,4,6 Glc (D)	14569	11,5

## ANNEXES du chapitre IV

## Annexe IV- 1

Profils de diffraction des rayons X (a) expérimentaux et (b) calculés d'après une loi de mélange pour les films nanocomposites caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon. Les références des échantillons sont indiquées sur la Figure.



**Annexe IV- 2**

Températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  de la transition vitreuse des nanocomposites caoutchouc naturel/nanocristaux d'amidon modifiés.

Echantillon	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)
LT100	-66,7	-61,6	-58
ASA20	-66,5	-61,2	-58,2
ASA30	-67	-62,4	-59,2
PI20	-66,4	-61,5	-58,7
PI30	-66,5	-61	-58,7

**Annexe IV- 3**

Propriétés mécaniques du CN chargé avec 5 wt% de nanocristaux d'amidon obtenues grâce aux essais de traction : contrainte nominale ( $\sigma_R$ ) et déformation nominale ( $\epsilon_R$ ) à la rupture, module d'Young nominal (E). Les films ont été évaporés à différentes températures (T).

T (°C)	$\epsilon_R$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	E (MPa)
40	1796	7,2	1,6
60	1737	5,3	1,9
70	1456	2,4	1,6
80	1587	2,6	1,4

**Annexe IV- 4**

Propriétés mécaniques du CN chargé avec 5 wt% de nanocristaux d'amidon obtenues grâce aux essais de traction : contrainte nominale ( $\sigma_R$ ) et déformation nominale ( $\epsilon_R$ ) à la rupture, module d'Young nominal (E). Les films ont été conditionnés à différentes humidités relatives (HR).

HR (%)	$\epsilon_R$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	E (MPa)
0	1823	6,2	1,6
35	1636	4	1,5
43	1615	3,8	1,3
58	1740	3,6	1,3
75	1558	2,5	0,9
98	1724	1,5	0,5

**Annexe IV- 5**

Valeurs de la contrainte  $\sigma_R$  (MPa), de la déformation  $\varepsilon_R$  (%) à la rupture et du module d'Young E (MPa) accompagnées de leurs écarts types pour les amidons thermoplastiques de maïs cireux, de maïs standard et d'amylomaïs, plastifiés avec 25 % de glycérol, pour trois temps de vieillissement définis dans le chapitre II (temps 0, 1 et 2).

Amidon	Vieillissement	E (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)
Maïs cireux	temps 0	11 ± 3,6	1,0 ± 0,1	297 ± 64
	temps 1	59 ± 11	4,6 ± 0,7	61 ± 11
	temps 2	61 ± 2,6	4,8 ± 0,3	52 ± 3,5
Maïs standard	temps 0	36 ± 7,3	2,9 ± 0,4	118 ± 9,2
	temps 1	135 ± 17	5,5 ± 0,4	51 ± 9,5
	temps 2	153 ± 32	7,2 ± 0,5	46 ± 12
Amylomaïs	temps 0	143 ± 19	7,6 ± 0,9	39 ± 8,8
	temps 1	169 ± 54	8,0 ± 0,8	32 ± 2,4
	temps 2	214 ± 101	10,4 ± 1,8	32 ± 7,4

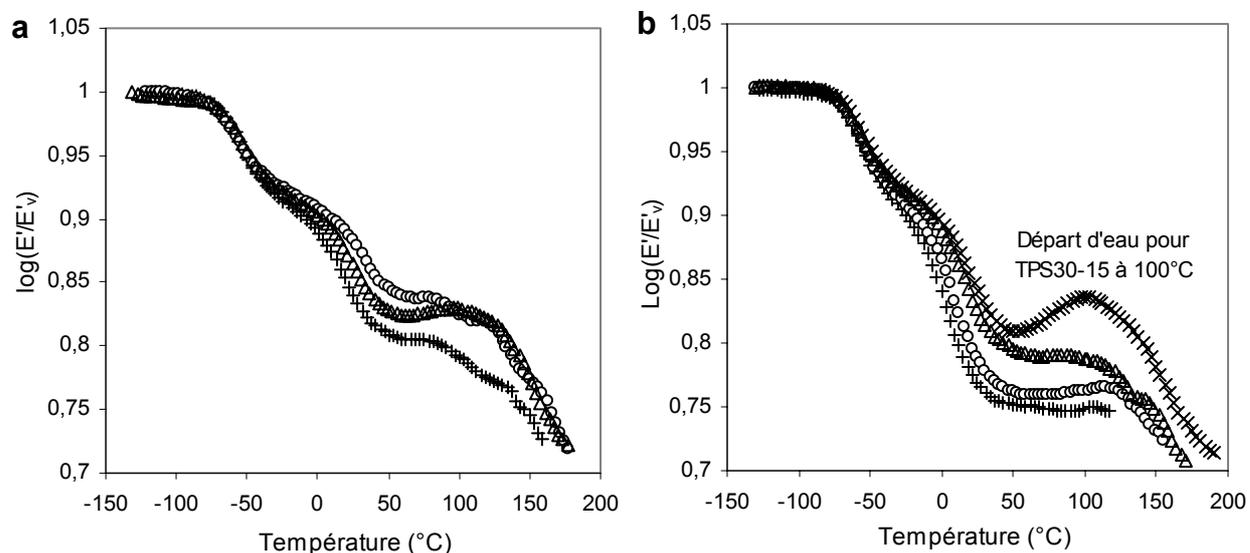
**Annexe IV- 6**

Valeurs de la contrainte  $\sigma_R$  (MPa) et de la déformation  $\varepsilon_R$  (%) à la rupture, et du module d'Young E (MPa) accompagnés de leur écart-type pour les amidons thermoplastiques de maïs cireux plastifiés avec 20, 25 et 30 % de glycérol, au temps 0.

Echantillon	E (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)
TPS20	49 ± 12	2,4 ± 0,5	182 ± 52
TPS20-5	298 ± 54	13,2 ± 3,3	8,2 ± 1,5
TPS20-10	333 ± 54	13,6 ± 1,6	8,6 ± 1,5
TPS20-15	15	7,6 ± 2,9	4,5 ± 1,4
TPS25	11 ± 3,6	1,0 ± 0,1	297 ± 64
TPS25-2	75 ± 17	3,3 ± 0,4	122 ± 31
TPS25-5	80 ± 3,5	3,6 ± 0,4	97 ± 18
TPS25-10	82 ± 30	4,2 ± 1	57 ± 21
TPS25-15	241 ± 46	9,8 ± 1,4	20 ± 8
TPS30	0,46 ± 0,26	0,26 ± 0,03	551 ± 80
TPS30-5	3,4 ± 1,1	1,3 ± 0,5	236 ± 40
TPS30-10	25 ± 14	2,7 ± 0,5	89 ± 21
TPS30-15	44 ± 5	3,6 ± 0,3	82 ± 13

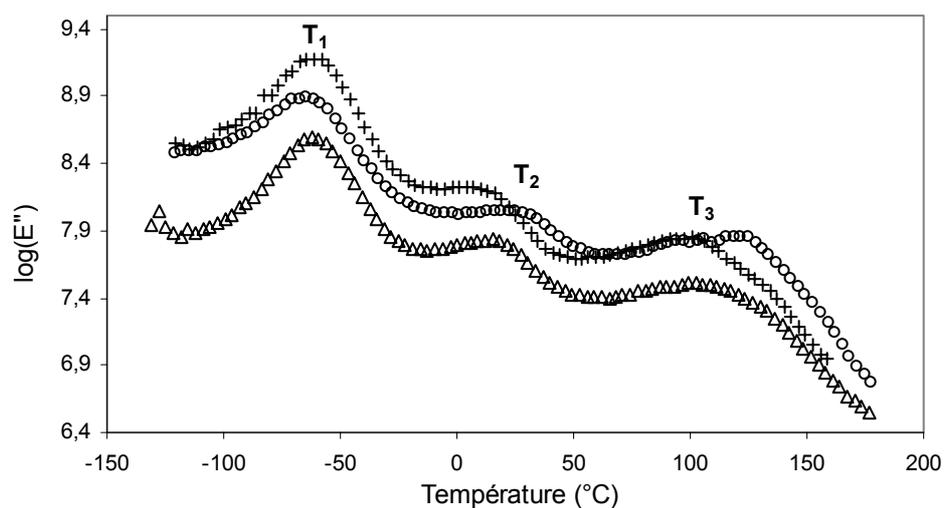
## Annexe IV- 7

Evolution du logarithme du module de conservation  $E'$  (MPa) en fonction de la température à 1 Hz pour l'amidon thermoplastique d'amidon de maïs cireux plastifié avec (a) 20 % et (b) 30 % de glycérol, non chargés (+) et chargés avec 5 (○), 10 (△) et 15 % massique de nanocristaux (x).



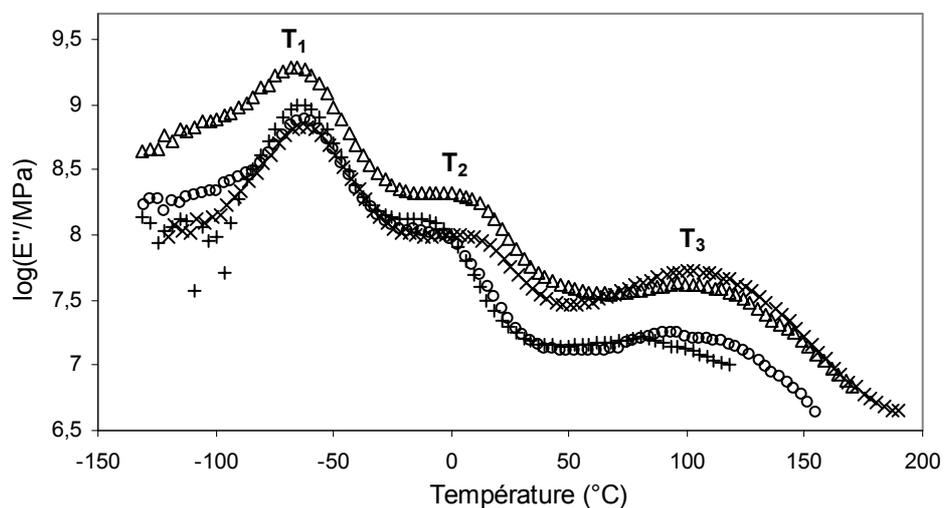
## Annexe IV- 8

Evolution du logarithme du module de perte  $E''$  (MPa) en fonction de la température à 1 Hz pour l'amidon thermoplastique d'amidon de maïs cireux plastifié avec 20 % de glycérol, non chargé (+) et chargé avec 5 (○), et 10 % massique de nanocristaux (△).



## Annexe IV- 9

Evolution du logarithme du module de perte  $E''$  (MPa) en fonction de la température à 1 Hz pour l'amidon thermoplastique d'amidon de maïs cireux plastifié avec 30 % de glycérol, non chargé (+) et chargé avec 5 (○), 10 (Δ) et 15 % massique de nanocristaux (x).



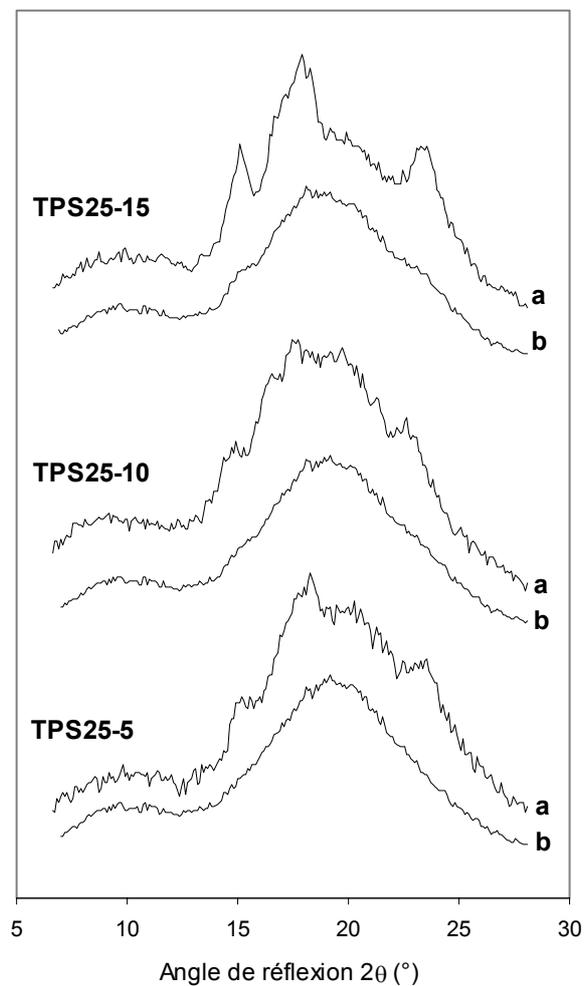
## Annexe IV- 10

Valeurs des températures de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 20 % et 30 % de glycérol, et chargés avec différentes fractions massiques de nanocristaux.

Echantillon	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)
TPS20	-61,2	10	100
TPS20-5	-61,3	19	119
TPS20-10	-62,3	15	-
TPS30	-62,2	-12,4	80,7
TPS30-5	-61,3	-8,4	93
TPS30-10	-62,3	3,5	96
TPS30-15	-61,3	7	103

**Annexe IV- 11**

Comparaison des profils de diffraction expérimentaux (a) et obtenus par une simple loi de mélange (b) pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux plastifié avec 25% de glycérol, chargés avec différentes fractions massiques de nanocristaux et conditionnés à 43% HR pendant 1 semaine.



## Annexe IV- 12

Valeurs de la contrainte  $\sigma_R$  (MPa), de la déformation  $\varepsilon_R$  (%) à la rupture et du module d'Young E (MPa) accompagnées de leurs écarts types pour l'amidon thermoplastique de maïs cireux chargé avec différentes fractions massiques de nanocristaux, pour trois temps de vieillissement définis dans le chapitre II (temps 0, 1 et 2).

Echantillon	Vieillessement	E (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)
TPS25	temps 0	11 ± 3,6	1,0 ± 0,1	297 ± 64
	temps 1	59 ± 11	4,6 ± 0,7	61 ± 11
	temps 2	61 ± 2,6	4,8 ± 0,3	52 ± 3,5
TPS25-2	temps 0	75 ± 17	3,3 ± 0,4	122 ± 31
	temps 1	147 ± 13	7,6 ± 0,7	57 ± 13
	temps 2	234 ± 28	9,7 ± 0,7	44 ± 4
TPS25-5	temps 0	80 ± 3,5	3,6 ± 0,4	97 ± 18
	temps 1	154 ± 20	8,0 ± 0,4	52 ± 8,5
	temps 2	245 ± 29	10,2 ± 0,7	41 ± 8
TPS25-10	temps 0	82 ± 30	4,2 ± 1	57 ± 21
	temps 1	173 ± 22	8 ± 0,4	33 ± 3,5
	temps 2	229 ± 33	14 ± 1,2	26 ± 5
TPS25-15	temps 0	241 ± 46	9,8 ± 1,4	20 ± 8
	temps 1	259 ± -	10,8 ± -	9 ± -
	temps 2	320 ± 33	15 ± 1,7	23 ± 3,1

---

## Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique

ASA : Alkényl Succinique Anhydride

BET : Brunauer, Emmett, Teller

CTVE : Coefficient de transmission de la vapeur d'eau à travers une membrane

$\beta$ -DL : Dextrine limite après  $\beta$ -amylolyse

$\beta$ -DP : Degré de polymérisation des  $\beta$ -DL

CN : Caoutchouc naturel

d, $\beta$ -DL : Dextrine limite après débranchement et  $\beta$ -amylolyse

DBTL : Dibutyltin dilaurate

DL : Dextrine limite

DMSO : Diméthyl sulfoxyde

DP : Degré de polymérisation

$\overline{DP}$  : Degré de polymérisation moyen

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

FIC : Fraction insoluble du composite

FIM : Fraction insoluble de la matrice

FSM : Fraction soluble de la matrice

HCl : Acide chlorhydrique

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique

KBr : Bromure de potassium

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

NaCl : Chlorure de sodium

PI : Phénylisocyanate

PR : Perte en masse relative

PWN : Perte en masse de nanocristaux d'amidon

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Pentoxyde de phosphore

WN : Nanocristaux d'amidon de maïs cireux

XPS : Spectroscopie des photoélectrons X

