



HAL
open science

**Nanostructuration de films nanocomposites amidon /
argent et amidon / argent / montmorillonites par
procédé de “ chimie verte ” : influence des voies de
génération des nanoparticules métalliques sur la
structure et les propriétés de transport**

Perrine Cheviron

► **To cite this version:**

Perrine Cheviron. Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procédé de “ chimie verte ” : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10047 . tel-01150851

HAL Id: tel-01150851

<https://theses.hal.science/tel-01150851>

Submitted on 12 May 2015

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.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le 8 Avril 2015

par

Perrine Cheviron

Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procédé de « chimie verte » : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport

Jury :

Mme Eliane ESPUCHE	Professeur, Directrice de thèse
Mr Fabrice GOUANVE	Maitre de Conférences, Co-directeur de thèse
Mme Lavinia BALAN	Chargée de Recherche, rapportrice
Mr Laurent LEBRUN	Maitre de Conférences, rapporteur
Mr Frédéric LEBEAUFORT	Professeur, examinateur
Mr Emmanuel BEYOU	Professeur, examinateur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Ce travail est le résultat d'une **thèse ministérielle** à l'Université Lyon 1 dans le laboratoire IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères).

Une **activité complémentaire d'enseignement** (ACE, ex monitorat) a également été menée en parallèle à raison de 64h par an. Ont ainsi été encadrés des travaux pratiques de licences en 3^e année ainsi que des cours de recherche bibliographique et de Projets Etudiants Licence de 1^{ère} année.

Plusieurs **communications, orales et écrites**, ont été menées sur ce travail de thèse, en France et à l'étranger.

Communications orales :

NANOSMAT 9th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials
| 8-11 Septembre 2014 | **Dublin, Irlande**

JEPO 41 transalpin, Journée d'études des Polymères | 15-22 Septembre 2013 | **Aussois, France**

Journée du Centre Technologique des Microstructures | 19 Décembre 2013 | **Lyon, France**

Séminaire et Journée des Doctorants, internes au laboratoire IMP | **Lyon, France**

Communication par posters :

4th International Colloids Conference, Surface Design & Engineering | 15-18 Juin 2014 | **Madrid, Espagne**

41e colloque national du Groupe Français des Polymères | 19-22 Novembre 2012 | **Grenoble, France**

Résumés

Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procédé de « chimie verte » : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport

Des films nanocomposites amidon / argent ont été préparés par deux voies de génération vertes de nanoparticules d'argent. La première voie, dite *ex situ*, consiste à préparer tout d'abord une solution colloïdale d'argent qui est ensuite redispersée dans une matrice amidon plastifiée glycérol. Les nanoparticules d'argent colloïdales sont synthétisées en solution aqueuse par réduction du nitrate d'argent par du glucose en présence d'amidon stabilisant. La seconde voie, dite *in situ*, consiste à disperser le nitrate d'argent dans le film amidon plastifié et le réduire directement dans le film par traitement thermique en présence ou non de réducteur. L'influence du taux de glucose réducteur, du temps de synthèse et de la température a été étudiée en termes de taille, distribution de taille et dispersion des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites *ex situ* et *in situ*. Tout en gardant des paramètres de procédé comparables, les deux voies de nanostructuration des films amidon/argent ont également été comparées en termes de structure, de propriétés thermiques et de transport. Enfin, l'incorporation de charges montmorillonites a également été étudiée dans les deux voies de génération des nanoparticules métalliques. L'ensemble des travaux a permis de valider les deux voies de génération vertes menant à des nanoparticules d'argent dispersées de manière homogène et de tailles moyennes inférieures à 30 nm. La voie *in situ* à 85°C se distingue par des nanoparticules d'argent cristallines et de très petites tailles (inférieures à 10 nm) avec une interface amidon/argent cohésive particulière qui permettent d'améliorer les propriétés barrières aux gaz et à l'eau avec une diminution de perméabilité observée jusqu'à 90%.

Mots clés : nanoparticules d'argent, amidon, films nanocomposites, synthèse, *ex situ*, *in situ*, transport, propriétés barrière, sorption d'eau, perméabilités à l'eau et à l'oxygène

Nanostructuration of starch/silver and starch/silver/montmorillonites nanocomposites films with green process : influence of the silver nanoparticles generation routes on structure and transport properties.

The present work reports a strategy involving the preparation of silver nanoparticles in a biodegradable polymer stemming from either an *ex situ* or an *in situ* method, using in both cases a completely green chemistry process. The influence of the reducing agent concentration and the silver nanoparticles generation route is investigated on the structure, the morphology and the properties of the nanocomposite films. In both routes, silver nanoparticles with a diameter below 30 nm were highlighted in the nanocomposite films. For all nanocomposite films, no modification on the crystalline structure of the starch matrix is observed in the presence of silver. The *in situ* generation route allowed to obtain the smallest silver nanoparticles with a diameter below 10 nm. Crystalline silver nanoparticles were obtained only from the *in situ* generation route at the temperature of 85°C. The introduction of montmorillonites in both generation routes was also studied. The decrease of the water sorption and the improvement of water and oxygen barrier properties were found to be not dependent on the reducing agent concentration but mainly on the presence of the crystalline structure of the silver nanoparticles. Thus, significant enhancement of the barrier properties were finally obtained for the *in situ* nanocomposite films thanks to an efficient interaction between the crystalline silver nanoparticles and the starch matrix.

Key words : Silver nanoparticle, starch, nanocomposite, *in situ* and *ex situ* syntheses, transport, barrier properties, water sorption, oxygen and water permeability

Thèse ministérielle effectuée au sein du laboratoire d' **Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)** UMR CNRS 5223.
Adresse : Bâtiment POLYTECH-Lyon / 15, boulevard Latarjet / 69622 Villeurbanne

Remerciements

Ce travail de thèse est l'aboutissement de trois années riches en découvertes mais aussi en échanges et en rencontres. Je tiens à remercier, par ces nombreuses lignes, les personnes qui y ont contribué.

Tout d'abord, je tiens à remercier **Eliane Espuche**, ma directrice de thèse pour sa confiance, sa disponibilité, ses remarques avisées et surtout son soutien. Egalement pour son discret sourire qui notamment en réunions me confortait dans mon travail et participait beaucoup à ma motivation.

Je remercie également **Fabrice Gouanvé**, mon co-directeur, pour sa disponibilité et son intérêt de tous les jours pour le sujet de cette thèse. Egalement pour nos discussions et nos maints allers et retours pour les bouteilles de gaz « parce qu'une ou deux filles ne peuvent pas y aller seules ».

Mes remerciements s'adressent ensuite à **Mme Balan** et **Mr Lebrun** pour avoir accepté de faire partie de mon jury et me faire l'honneur d'évaluer mon travail en tant que rapporteurs tout comme **Mr Debeaufort** et **Mr Beyou**.

Ce travail de thèse ne s'est pas effectué dans un seul laboratoire. J'ai eu la chance et le plaisir de travailler avec le Centre des Microstructures de Lyon et le Centre de Diffractométrie Henri Longchambon. J'ai particulièrement apprécié ces allers retours et ces moments passés dans chacun de ces laboratoires pour mes expériences. A **Béatrice, Xavier, Annie et Christelle**, merci pour le partage de vos connaissances et votre bonne humeur, cela a toujours été un plaisir de vous rejoindre même avec les joies de la coupe cryo. A **Ruben et Françoise**, merci également pour nos discussions et nos échanges toujours aussi agréables.

Ma thèse a également été ponctuée par mon travail de monitorat à l'université Lyon1. J'ai eu la chance de vivre cette expérience avec des personnes qui aiment l'enseignement comme il se doit et je ne pouvais pas demander mieux pour connaître l'envers du décor après ces années d'études. Je tiens donc à vous remercier **Nathalie, Manu, Fabrice et Guillaume**, pour votre gentillesse et pour ces moments passés ensemble, de nos discussions aux joies et aux galères des TP et des comptes rendus.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai pu partager les joies et les galères de la thèse, de la pause « MDP » et thé/café, aux sushis et autres soirées après le travail en passant par le badminton et la pause fitness du lundi. Je pense particulièrement à **Sylvie et Olivier** que j'ai pas mal embêtés ainsi qu'à mes **collègues et amis thésards** qui se sont succédés pendant ces trois années : **Romina et Elodie, Célia et Edwin, Jihane et Julie, Denis, Pierre, Sylvain, Kevin, Loïc, Imed ...**

Une pensée particulière pour **Romina**, ma collègue de transport (du stage à la thèse), ma confidente (au labo et après de « son Irlande »), experte des « montagnes russes », ma maman du labo qui m'a nourrie de nombreux midis avec son « manger indien » et ma comparse de soirées, **merci copine ;)**.

Merci également aux amis qui ont suivi de près ou de loin, par messages internet ou sms toujours encourageants. Une pensée aussi pour mes amies de lycée, **Emilie, Salomé et Elise** qui avancent également chacune dans leurs vies avec le travail, le mariage et maintenant la vie de famille avec la venue de la petite **Aline** qui sera notre petite « chouquette ». Merci d'avoir compris ces trois années de thèse et d'avoir gardé ce contact et cette complicité qu'on a toutes les quatre à chaque fois qu'on se revoit. Dans la même idée, une pensée pour **Elodie et Laure**, « ma mariée » et « ma cotémoine » avec qui on délire toujours autant et pas plus sérieusement avec Charles et Loïc à côté ...

Parce que la vie ne s'arrête pas au labo, je tiens particulièrement à remercier **les copains**, mes « potes », bref mes grands amis. Parce qu'ils ont compris, nous ont donné une bouffée d'air, du soutien et de la joie constante pendant nos trois années de thèse, à moi et Laurent. Pour ces vacances, ces weekends, ces discussions, le badminton et ces apéro ensemble, **merci à Clairette et Guigui, Marine et PA, Louis, Manu et Philo**.

A mes parents qui m'ont toujours soutenue, *ça y est j'ai fini..., je vais m'arrêter là je crois...* Pour le soutien constant, les encouragements, le réconfort, les calins et les bisous malgré ce Bac+8, merci donc à ma petite famille Bisounours avec mon Tonton, **mon Papounet et ma Maman**.

Enfin, mes derniers remerciements vont à **mon chéri, Laurent**, avec qui on a traversé ensemble et en même temps nos 3 années de thèse, ... *ça y est on y est arrivés ..., ça y est on a fini ...* Ces 2 thèses, ces 3 années, marquent d'ailleurs nos 6 ans maintenant que j'y pense...

*« J'ai l'impression que mes yeux vont mieux.
Au lieu d'un grand flou noir, je vois un grand flou lumineux. »*
Han Solo



*“No different, only different in your mind.
You must unlearn what you have learned.
Try not. Do... Or do not. There is no try »*

Maître Yoda

*A mes parents,
A mon Doudou*

Sommaire général

RESUMES.....	5
REMERCIEMENTS.....	7
SOMMAIRE GENERAL.....	11
ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE (FR - EN)	15
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE.....	23
INTRODUCTION	23
<i>I. I. Réduction d'un sel d'argent : réaction de base et méthodes d'analyse des nanoparticules formées</i>	<i>23</i>
I. I. 1. Introduction à la chimie de la réduction de l'ion argent.....	23
I. I. 2. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent	25
I. I. 2.a. La spectroscopie UV-Visible.....	25
• Théorie de l'absorbance des nanoparticules	25
• De l'absorbance à la caractérisation des nanoparticules d'argent	26
I. I. 2.b. La microscopie électronique	28
I. I. 2.c. La diffraction des rayons X.....	29
<i>I. II. Nanostructuration par voie ex situ</i>	<i>30</i>
I. II. 1. Synthèse des nanoparticules d'argent en solution	31
I. II. 1.a. Sel métallique précurseur.....	31
I. II. 1.b. Choix de l'agent réducteur et son influence dans la synthèse	32
• Les agents réducteurs classiques.....	32
• Synthèse verte : vers de nouveaux agents réducteurs verts.....	33
I. II. 1.c. Choix de l'agent stabilisant et son influence dans la synthèse	36
• Utilité d'un agent stabilisant.....	36
• De la molécule au polymère pour la stabilisation de l'argent.....	37
• Influence sur la morphologie des nanoparticules d'argent.....	38
• Cas des polysaccharides.....	41
I. II. 1.d. Agents stabilisants et réducteurs : double rôle	43
I. II. 1.e. Paramètres de synthèse influents sur la réduction d'un sel d'argent	45
I. II. 2. Elaboration des nanocomposites à partir des nanoparticules colloïdales pré-synthétisées.....	49
<i>I. III. Nanostructuration par voie in situ</i>	<i>53</i>
I. III. 1. Traitement chimique	53
I. III. 2. Traitement radiolytique.....	54
I. III. 3. Traitement thermique	56
I. III. 4. Comparaisons des méthodes de réduction	58
<i>I. IV. Propriétés des films nanocomposites à base d'argent</i>	<i>61</i>
I. IV. 1. Propriétés thermiques.....	61
I. IV. 2. Propriétés mécaniques.....	64
I. IV. 3. Propriétés antimicrobiennes.....	65

I. IV. 4. Propriétés de transport de nanocomposites polymère/argent	66
I. IV. 4.a. Perméabilité aux gaz.....	66
I. IV. 4.b. Perméabilité à la vapeur d'eau	68
I. V. Association Argent / Montmorillonites dans les nanocomposites	69
I. V. 1. Influence de l'association Ag/MMT sur la morphologie et la dispersion des nanocharges	69
I. V. 2. Propriétés apportées par le mélange Ag/MMT dans les matrices polymères.....	71
CONCLUSIONS ET PROBLEMATIQUES POSEES.....	74
CHAPITRE II. MATERIAUX ET METHODES	79
INTRODUCTION	79
II. I. Présentation des matériaux	79
II. I. 1. Le nitrate d'argent	79
II. I. 2. Le glucose	79
II. I. 3. L'amidon	80
• Structure de l'amidon	80
• Mise en œuvre de l'amidon	82
II. I. 4. Le glycérol.....	82
II. I. 5. Les montmorillonites (MMT).....	83
• Structure des montmorillonites.....	83
• Morphologies des montmorillonites	84
• Mise en œuvre des montmorillonites	85
II. I. 6. L'eau comme solvant	86
II. II. Préparation des nanoparticules d'argent colloïdales	86
II. III. Elaboration des films références et nanocomposites	86
II. III. 1. Préparation des films références	87
II. III. 2. Préparation des films nanocomposites amidon argent	87
II. III. 2.a. Préparation des nanocomposites amidon argent par voie ex situ	87
II. III. 2.b. Préparation des nanocomposites amidon argent par voie in situ	88
II. III. 2.c. Cas des films nanocomposites in situ avec montmorillonites	89
II. IV. Méthodes expérimentales.....	89
II. IV. 1. Analyses structurale et spectroscopique.....	89
• Spectroscopie UV-Visible	89
• Diffraction des rayons X aux grands angles.....	90
II. IV. 2. Analyse morphologique – Microscopie électronique à transmission (MET)	90
• Equipements.....	90
• Préparation des solutions	91
• Préparation des films	91
II. IV. 3. Analyse thermique – Analyse thermogravimétrique (ATG).....	91
II. IV. 4. Analyse des propriétés de transport.....	92
II. IV. 4.a. Mesures de sorption d'eau	92
• Appareillage.....	92
• Exploitation des données.....	93

II. IV. 4.b. Mesure de la perméabilité de vapeur d'eau	95
II. IV. 4.c. Mesure de la perméabilité à l'oxygène.....	96
II. IV. 5. Analyse des propriétés mécaniques	96
CONCLUSION	97
CHAPITRE III. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'ARGENT EN SOLUTION ET REDISPERSION DANS LA	
MATRICE AMIDON	101
INTRODUCTION	101
III. I. <i>Choix des agents et des paramètres de l'étude</i>	102
III. II. <i>Synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales et films ex situ résultants - Publication</i>	102
III. III. <i>Stabilité des nanoparticules d'argent colloïdales</i>	119
III. IV. <i>Propriétés structurales des nanoparticules ex situ</i>	120
CONCLUSION	123
CHAPITRE IV. COMPARAISON DES VOIES <i>EX SITU</i> ET <i>IN SITU</i>	127
INTRODUCTION	127
IV. I. <i>Publication</i>	128
IV. II. <i>Propriétés mécaniques des films nanocomposites</i>	153
CONCLUSION	155
CHAPITRE V. ETUDE DE LA VOIE <i>IN SITU</i> POUR LA PRÉPARATION DE FILMS NANOCOMPOSITES AMIDON /	
ARGENT	159
INTRODUCTION	159
V. I. <i>Influence de la température sur la génération des nanoparticules d'argent par voie in situ</i>	159
V. I. 1. Rappels des conditions expérimentales	159
V. I. 2. Etude de la réduction <i>in situ</i> en fonction de la température	160
• Evolution des spectres d'absorbance en fonction du temps et de la température	160
• Evolution de A_{max} et λ_{max} en fonction du temps et de la température	162
V. I. 3. Taille et dispersion des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites <i>in situ</i>	165
V. I. 4. Etude structurale des films nanocomposites <i>in situ</i>	167
V. II. <i>Etude de la formation des nanoparticules d'argent par voie in situ dans la matrice amidon non</i>	
<i>plastifiée</i>	170
V. II. 1. Réduction des films <i>in situ</i> avec amidon non plastifié	170
V. II. 2. Taille et dispersion des nanoparticules d'argent.....	172
V. II. 3. Structure des films <i>in situ</i> avec amidon non plastifié	175
V. III. <i>Propriétés des films nanocomposites in situ</i>	176
V. III. 1. Propriétés thermiques.....	177
V. III. 2. Propriétés de transport	178
• Sorption d'eau	178
• Perméabilité à la vapeur d'eau	181
• Perméabilité à l'oxygène.....	182
CONCLUSION	184

CHAPITRE VI. INTRODUCTION DE CHARGES LAMELLAIRES LORS DE L'ELABORATION DE FILMS NANOCOMPOSITES AMIDON/ARGENT : CONSEQUENCES SUR LA GENERATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT ET SUR LES PROPRIETES	189
INTRODUCTION	189
<i>VI. I. Rappel des conditions expérimentales</i>	<i>190</i>
<i>VI. II. Morphologie et structure des films nanocomposites amidon/Ag/MMT.....</i>	<i>190</i>
VI. II. 1. Etude de la réduction <i>in situ</i> du nitrate d'argent en présence des charges lamellaires MMT.....	190
VI. II. 2. Etude de l'association Ag/MMT dans la voie <i>ex situ</i>	193
VI. II. 3. Analyse structurale des films nanocomposites Ag/MMT	194
VI. II. 3.a. Dispersion des MMT dans les films références	194
VI. II. 3.b. Films nanocomposites amidon / Ag / MMT élaborés par voie <i>in situ</i>	195
VI. II. 3.c. Films nanocomposites amidon / Ag / MMT élaborés par voie <i>ex situ</i>	197
VI. II. 4. Etude de la morphologie des films nanocomposites amidon/Ag/MMT par microscopie électronique.....	198
<i>VI. III. Propriétés de transport des films nanocomposites amidon / argent / MMT</i>	<i>204</i>
VI. III. 1. Sorption d'eau.....	204
VI. III. 2. Perméabilité à l'oxygène	206
CONCLUSION	210
CONCLUSION GENERALE	211
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	215
ANNEXES	231

Abréviations et nomenclature (FR - EN)

<p>Appareils et analyses</p> <p>UV ultra violet UV-Vis UV et visible MTS appareil de traction DVS appareil de sorption Dynamic Vapor Sorption DRX (XRD) diffraction des rayons X ATG (TGA) analyse thermogravimétrique MET (TEM) microscopie électronique à transmission</p> <p>Unités</p> <p>μm, nm micromètre, nanomètre \AA angström kV kilovolt MPa méga pascal N newton wt.% pourcentage massique rpm rotation par minute CEC capacité d'échange cationique</p>	<p>Chimie</p> <p>AgNO_3 nitrate d'argent Ag argent Ag^+ ion argent AgNPs nanoparticules d'argent NaBH_4 borohydrure de sodium MMT montmorillonite(s) CO_2 dioxyde de carbone N_2 diazote H_2 dihydrogène PVA polyvinyle acrylique PVP polyvinyle propylène</p> <p>$-\text{NH}_2$ fonction amine primaire $-\text{OH}$ fonction alcool $-\text{C}=\text{O}$ fonction cétone $-\text{CHO}$ fonction aldéhyde O-C-O fonction éther CH, CH_2 alcanes</p>
<p>Films nanocomposites</p> <p>$\text{AgNO}_3/\text{Glucose } x:y$ rapport molaire de y moles de glucose pour x moles de nitrate d'argent S0 temps correspondant à la récupération du film après évaporation du solvant SG matrice amidon plastifiée avec 15% de glycérol (« starch glycerol ») $\text{SG}^{\text{ex}}1:x$ nanocomposite obtenu par voie <i>ex situ</i> avec le ratio $\text{AgNO}_3/\text{glucose } 1:x$ $\text{SG}^{\text{in}}1:x$ nanocomposite obtenu par voie <i>in situ</i> avec le ratio $\text{AgNO}_3/\text{glucose } 1:x$ TT traitement thermique, par défaut 48h à 85°C (Hx-yC) traitement thermique pendant xh à y°C</p>	
<p>Analyses morphologiques</p> <p>SPR peak pic d'absorbance λ_{max} longueur d'onde au maximum du pic d'absorbance A, A_{max}, A_{∞} absorbance, absorbance maximale du pic k constante de cinétique (en s^{-1}) \bar{d} diamètre moyen de nanoparticules σ écart type $K_{\alpha 1}$ raie de diffraction α_1 λ longueur d'onde (en nm ou \AA) 2θ angle de diffraction en DRX (en °)</p>	<p>Propriétés mécaniques</p> <p>E module d'Young F force à la traction σ, σ_R contrainte, à la rupture ξ, ξ_R allongement, à la rupture</p>

Propriétés de transport

P_e, P_{e_i}	coefficients de perméabilité
D, D_i	coefficients de diffusion
S, S_i	coefficients de solubilité
P, P_i	pressions
J, J_{eq}	flux de petites molécules à l'instant t ou à l'équilibre
C	concentration d'espèces dissoutes
e	épaisseur du film polymère / membrane
k_D	constante de solubilité de Henry
C'_H	constante de saturation des sites
P_{sat}, P_0	pression de vapeur saturante
ϕ	fraction volumique des molécules
X	paramètre d'interaction de Flory-Huggins
b	affinité des molécules diffusantes pour les sites de Langmuir
$G(a)$	gain de masse à l'activité a
N	nombre de couches de molécules d'eau
n	nombre de molécules d'eau par cluster
K_{GAB}	constante de Guggenheim
A_L	constante de Langmuir
b_L	constante d'affinité de Langmuir
K_a	constante d'agrégation
τ	facteur de tortuosité
f	facteur de forme
m_0, m_t, m_{eq}	masse d'espèces sorbées au temps initial, à l'instant t et à l'équilibre
$t_{1/2}$	temps à la demi-sorption
$Q(t)$	quantité de gaz accumulée en aval d'une membrane

Introduction générale

Les 30 dernières années ont été marquées par l'émergence puis le développement des nanomatériaux tant au niveau de la recherche fondamentale que pour les applications industrielles. Ces nanomatériaux sont constitués d'une phase polymère continue dans laquelle sont dispersées des charges présentant au moins une dimension à l'échelle nanométrique. A cette échelle, les effets de surface deviennent en effet prépondérants aux effets de volume permettant ainsi l'obtention de propriétés originales, différentes des objets massifs. Les nanocharges, grâce à leurs propriétés particulières et à la multitude de formes qu'elles peuvent prendre, conduisent à des matériaux fonctionnels qui présentent un intérêt dans plusieurs domaines tels que l'électronique, la médecine, les cosmétiques, la physique optique et l'emballage.

L'introduction de nanoparticules métalliques tel que l'argent dans une matrice polymère a fait l'objet de nombreux travaux de recherche en raison de leurs excellentes propriétés optiques, catalytiques ou encore antimicrobiennes. Ces propriétés dépendent à la fois du choix de la matrice polymère, du contrôle de la dispersion, de la taille et de la distribution de taille des nanoparticules dans la matrice. Les meilleures propriétés sont généralement observées pour une distribution homogène des nanoobjets avec une taille minimale. De nombreuses méthodes ont été développées pour incorporer des nanoparticules d'argent dans un polymère. On distingue généralement deux voies de génération de nanoparticules, dites *ex situ* et *in situ*.

La voie de génération *ex situ* consiste en la préparation au préalable des nanoparticules d'argent. La synthèse se fait en général en solution par la réduction d'un sel d'argent en présence d'un agent stabilisant. Les nanoparticules préalablement formées sont ensuite introduites dans une solution de polymère afin d'obtenir, après évaporation du solvant, le nanocomposite. Toutefois, cette méthode est souvent limitée par des problèmes de dispersion des nanoparticules avec la formation d'agrégats.

L'élaboration d'un nanocomposite par génération *in situ* des nanoparticules consiste dans un premier temps à incorporer le sel d'argent dans la solution de polymère. Après évaporation du solvant, les ions métalliques, qui se trouvent dans la matrice du composite, sont réduits par traitement chimique, thermique ou irradiation UV pour former les nanoparticules. Les inconvénients de cette méthode peuvent être la présence de sous-produits organiques piégés dans le polymère ou les dommages de la réduction du métal sur la matrice polymère.

Quelle que soit la voie de génération, l'élaboration de nanocomposites renforcés par des nanoparticules d'argent fait généralement intervenir l'utilisation de solvants organiques ou de composés non respectueux de l'environnement. Afin de limiter voire de s'affranchir de l'utilisation de

ces composés, des procédés de « synthèse verte » ont été développés pour les nanoparticules métalliques. De plus, si les matrices polymères sont souvent synthétiques dans les voies *ex situ* et *in situ*, des études ont été menées ces dernières années pour incorporer des nanoparticules d'argent dans des polymères biodégradables pour des applications potentielles dans la biotechnologie. Or, parmi les polymères biodégradables, l'amidon est considéré comme l'un des plus prometteurs grâce à sa grande disponibilité et son faible coût de production et son faible impact sur l'environnement.

La littérature comporte aujourd'hui de nombreux articles sur la synthèse de nanoparticules d'argent en solution aqueuse. Cependant, très peu d'études traitent de leur redispersion dans une matrice polymère pour l'élaboration *ex situ* de nanocomposites, et encore moins dans une matrice polymère biodégradable telle que l'amidon qui présente de faibles perméabilités à l'état anhydre intéressantes pour les applications emballages. De même, très peu d'études, voire aucune, ne concerne la génération *in situ* des nanoparticules d'argent dans une matrice polymère amidon.

Dans ce travail, l'objectif est de réaliser des films nanocomposites à base d'une matrice biodégradable d'amidon de pomme de terre nanostructurée par des nanoparticules d'argent tout en mettant en œuvre des procédés simples et respectueux de l'environnement. Par « nanostructuration », nous entendons la formation nanocomposite, dispersion d'une nanocharge dans une matrice. Nous nous proposons dans un premier temps d'étudier les paramètres influant sur la nanostructuration des films polymère/argent pour les deux voies de génération de charges *ex situ* et *in situ*. Ces dernières seront comparées et leur influence sur la taille, la distribution de taille et la structure cristalline des nanoparticules d'argent ainsi que leur répartition dans la matrice polymère sera étudiée. Après cette étude morphologique et structurale, les propriétés des films amidon/argent seront caractérisées étant donné que quel que soit le procédé utilisé les performances en termes de propriétés des nanocomposites dépendent généralement du contrôle de la morphologie, la dispersion et la structure des nanoobjets. Outre les propriétés mécaniques et thermiques, la présence des nanoparticules d'argent dans la matrice amidon sera également étudiée sur les propriétés de transport et de diffusion de petites molécules. L'étude des propriétés de sorption de l'eau et de perméation de gaz nous permettra de préciser la qualité des interfaces argent/polymère et éventuellement leurs conséquences sur les propriétés de transport. Dans un dernier temps, l'introduction de charges lamellaires montmorillonites, connues pour améliorer les propriétés barrière aux petites molécules, nous permettra d'étudier leur influence sur la morphologie, la structure des nanoparticules d'argent ainsi que sur les propriétés de transport des films nanocomposites amidon/argent/montmorillonites.

Le premier chapitre de ce mémoire consistera en une étude bibliographique qui s'attardera à présenter les voies de synthèse de nanoparticules d'argent en différenciant les deux approches *ex situ* et *in situ*. Dans toute cette partie, on s'attachera à décrire les stratégies vertes actuellement développées pour la préparation des nanoparticules. Une attention particulière sera également portée à la mise en évidence des facteurs influant de la synthèse et à la présentation des principaux outils de caractérisation des nanoparticules formées. Les propriétés de nanocomposites à base d'argent et/ou de montmorillonites seront enfin répertoriées dans une dernière partie.

Nous nous attacherons ensuite dans le second chapitre « Matériaux et Méthodes » à décrire les différents réactifs et matériaux utilisés ainsi que nos protocoles de synthèse et de formation des films nanocomposites réalisés durant ce projet. Nous décrirons enfin les différentes techniques et méthodologies utilisées pour l'analyse des films nanocomposites en termes de caractérisation structurale et microstructurale ainsi que de comportements mécaniques, thermiques et de transport.

Nous présenterons ensuite dans un troisième chapitre les synthèses en solution des nanoparticules d'argent en examinant l'influence des paramètres de synthèse tel que la quantité d'agent réducteur sur la morphologie et la structure des nanoparticules (forme, taille, distribution de taille, cristallinité) et la cinétique de réduction de l'ion précurseur Ag^+ . Les résultats de la caractérisation des films nanocomposites amidon/argent élaborés par voie *ex situ* à partir de nanoparticules préformées seront ensuite présentés.

Dans le quatrième chapitre, nous comparerons les résultats obtenus pour les deux voies de génération *ex situ* et *in situ* des nanocomposites amidon / argent, tout en gardant des paramètres de procédé identiques. La morphologie et la structure des nanoparticules d'argent seront donc comparées en fonction des voies de génération des nanocharges. Enfin l'influence du mode de génération des nanoparticules sur les propriétés de transport des films nanocomposites sera évaluée.

L'étude de la génération *in situ* des nanoparticules d'argent sera ensuite approfondie dans le cinquième chapitre en observant en particulier le rôle de la température de traitement des films nanocomposites ainsi que le rôle de la présence de plastifiant dans la matrice amidon sur la morphologie et la structure des nanoparticules. Les propriétés de transport seront également abordées dans cette partie.

Quant au sixième chapitre, il concernera l'étude de l'introduction des charges lamellaires montmorillonites dans la formation des films nanocomposites amidon à base d'argent. L'influence de la présence des charges montmorillonites sur la cinétique de réduction du nitrate d'argent ainsi que la morphologie et la structure des nanoparticules d'argent formées par génération *ex situ* et *in situ* sera étudiée. Enfin, les propriétés de transport des films nanocomposites amidon / argent / montmorillonites ainsi obtenus seront présentées.

Chapitre I



Bibliographie

Chapitre I. Bibliographie

Introduction

Le premier objectif de ce travail de thèse est de préparer des nanocomposites à matrice polymère biosourcée contenant des particules d'argent à partir d'un procédé à faible impact environnemental. Le second objectif est d'améliorer les propriétés barrière de ces films nanostructurés.

L'étude bibliographique présentée dans ce premier chapitre s'attardera à présenter les voies de synthèse de nanoparticules d'argent en différenciant les deux approches *ex situ* et *in situ*. Une attention particulière sera portée à la mise en évidence des facteurs influents de la synthèse et à la présentation des principaux outils de caractérisation des nanoparticules formées. Dans toute cette partie, on s'attachera à décrire les stratégies vertes actuellement développées pour la préparation des nanoparticules. Enfin, les propriétés thermiques, mécaniques et barrière des films nanocomposites à base d'argent recensés dans la littérature seront présentées.

L'association des nanoparticules d'argent et de charges montmorillonites dans les nanocomposites sera également abordée dans une dernière partie. L'intérêt et les voies permettant d'améliorer les propriétés barrière dans les polymères par l'incorporation de ces charges lamellaires dans la littérature seront ainsi présentés.

I. I. Réduction d'un sel d'argent : réaction de base et méthodes d'analyse des nanoparticules formées

I. I. 1. Introduction à la chimie de la réduction de l'ion argent

L'argent métallique s'obtient par réaction d'oxydo réduction de l'ion argent selon la réaction (1). C'est une réaction qui consiste en un gain d'électron pour l'espèce réduite et une perte d'électron pour la molécule réductrice oxydée.



Cette réaction de base peut s'effectuer comme nous le verrons dans les parties II et III de ce chapitre à partir de différents sels, dans différents milieux et selon différentes méthodologies.

Différentes méthodes permettent d'étudier son efficacité quant à la formation de nanoparticules d'argent et à la caractérisation de ces dernières. Ces méthodologies dont nous allons décrire le principe ci-après sont utilisées par de nombreux auteurs pour valider la présence des nanoparticules d'argent et caractériser de manière qualitative et quantitative leur morphologie et leur structure cristalline.

La réduction de Ag^+ peut être menée de différentes manières : la voie classique, dite « chimique » par l'intervention d'un réducteur (NaBH_4 , aldéhyde, ...) et la voie électrochimique prédominante (type électrolyse^{1-5,5-7}). Nous ne nous intéressons pas à l'électrolyse dans ce travail de thèse.

Dans la voie classique, la réduction de l'argent en solution aqueuse prédomine. Elle est parfois simplifiée à la réaction la plus connue : la réduction de Tollens ou réaction du miroir d'argent. L'argent sous forme de complexe diamine d'argent $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est réduit par un aldéhyde⁸⁻¹⁰. On distingue également la voie hydrothermale dans laquelle la réduction est menée sous pression et température élevées^{11,12}. Si l'agitation magnétique et le chauffage classique suffisent et sont encore souvent utilisés dans la littérature, il est bon de noter que d'autres techniques sont aujourd'hui rentrées dans la synthèse chimique des nanoparticules d'argent en solution. On distingue ainsi des études employant la sonication ou cavitation acoustique^{13,14} et les microondes¹⁵⁻¹⁸.

Une méthode polyol existe également et se démarque dans la voie chimique car elle s'effectue en milieu organique à reflux où les sels ioniques de métaux sont bien dissous¹⁹. Décrite par un brevet français²⁰, elle se fait donc à des températures assez élevées (de 160 à 210°C). Utilisée à l'origine pour obtenir des poudres et des microparticules métalliques, la méthode a ensuite été développée pour des nanoparticules métalliques, polymétalliques ou oxydées²¹⁻²⁵ et avec différents polyols comme le glycérol^{26,27}. Même si la méthode a été adaptée aux nanoparticules d'argent^{9,10,27,28}, elle est généralement plutôt appliquée aux nanoparticules d'oxydes ou polymétalliques^{19,26}.

Enfin, on trouve actuellement dans la littérature de nouvelles voies employant des méthodes dites physiques (radiations UV et gamma)^{9,29-36} et des voies biologiques³⁷ notamment par l'emploi de bactéries^{38,39} ou de champignons^{40,41}.

I. I. 2. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent

I. I. 2.a. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est la méthode incontournable et la plus simple d'utilisation dans l'identification des nanoparticules d'argent. Les spectres d'absorbance d'échantillons contenant des nanoparticules d'argent sont systématiquement observés dans les études.

- Théorie de l'absorbance des nanoparticules

De par leur grande surface spécifique, les nanoparticules disposent d'un plus grand nombre d'atomes et donc d'électrons libres en surface par rapport à des objets macroscopiques. Ces électrons sont donc plus facilement soumis aux champs magnétiques. L'excitation de la surface métallique par de la lumière provoque la vibration collective des électrons en surface. L'excitation des électrons provoque une vibration, une résonance à une certaine longueur d'onde (on parle aussi de force de restitution⁴²). Les électrons résonnent et la longueur d'onde concernée est ainsi absorbée : c'est ce que l'on observe en spectroscopie UV-Visible (voir Figure I-1 ci-dessous). La longueur d'onde est principalement dépendante de l'élément chimique (Ag, Au, Cu, ...). De plus, une nanoparticule plus petite aura une vibration de plus grande énergie, c'est-à-dire de longueur d'onde plus faible. On parle alors de « blue-shift », décalage vers les petites longueurs d'ondes pour de plus petites nanoparticules et de « red-shift » dans le cas inverse. La distribution de nanoparticules de différentes tailles ne donne pas qu'une seule raie d'absorption mais une distribution de raies qui forment ainsi un pic d'absorbance sur une gamme de longueurs d'ondes. Ainsi les bandes d'absorbance dépendent également de la forme et de la taille des nanoparticules^{43,44}.

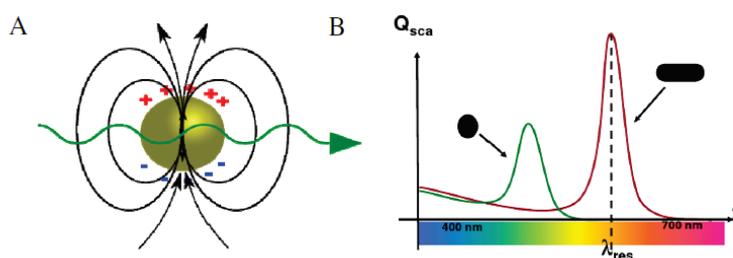


Figure I-1 : Spectre d'absorbance induit par l'oscillation collective des électrons en surface des nanoparticules métalliques, dépendance de la forme, taille et environnement⁴⁵

Une caractéristique unique des nanoparticules métalliques est que le changement de taille, de forme et des propriétés inter particules induit un changement dans l'absorbance et la longueur d'onde de la bande d'absorption^{8,18,46}.

• De l'absorbance à la caractérisation des nanoparticules d'argent

Morphologie des nanoparticules d'argent

De manière générale, les nanoparticules sphériques d'argent sont caractérisées par une bande d'absorbance autour de 400 nm comme dans la Figure I-2 (a). La largeur et la symétrie de la bande est caractéristique de la distribution de taille des nanoparticules. En effet, une large distribution de tailles des nanoparticules induit un élargissement de la bande d'absorbance vers les grandes longueurs d'onde. Si deux populations de tailles bien différentes coexistent, leurs bandes respectives se chevauchent créant alors la formation d'un épaulement comme le montre la Figure I-2 (b).

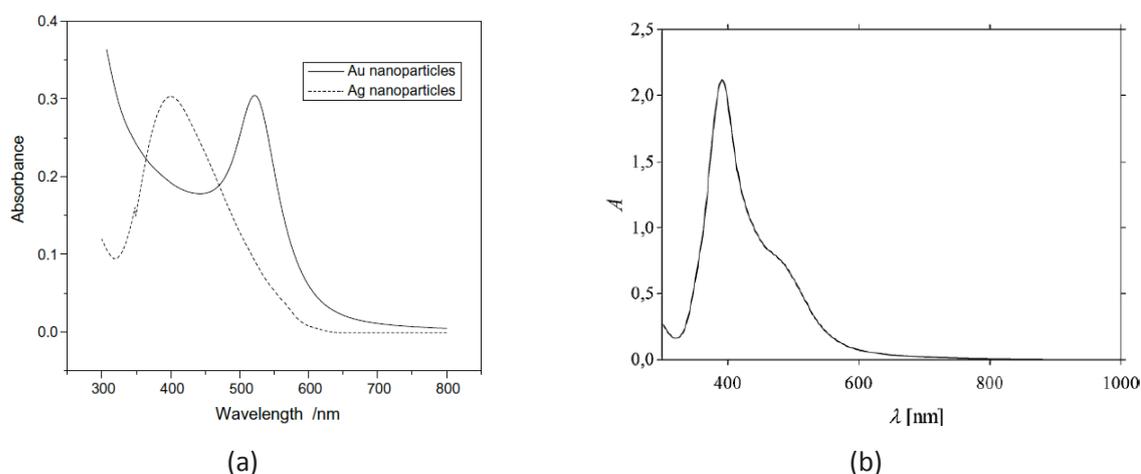


Figure I-2 : Spectre d'absorbance de nanoparticules métalliques : (a) nanoparticules d'argent de 20 nm⁴⁷ et (b) nanoparticules d'argent de 45 nm avec également des agrégats⁴⁸

Par ailleurs, l'agglomération de nanoparticules provoque aussi un « red-shift » ou un élargissement de pic, comme le montrent les spectres de la Figure I-3 ci-dessous.

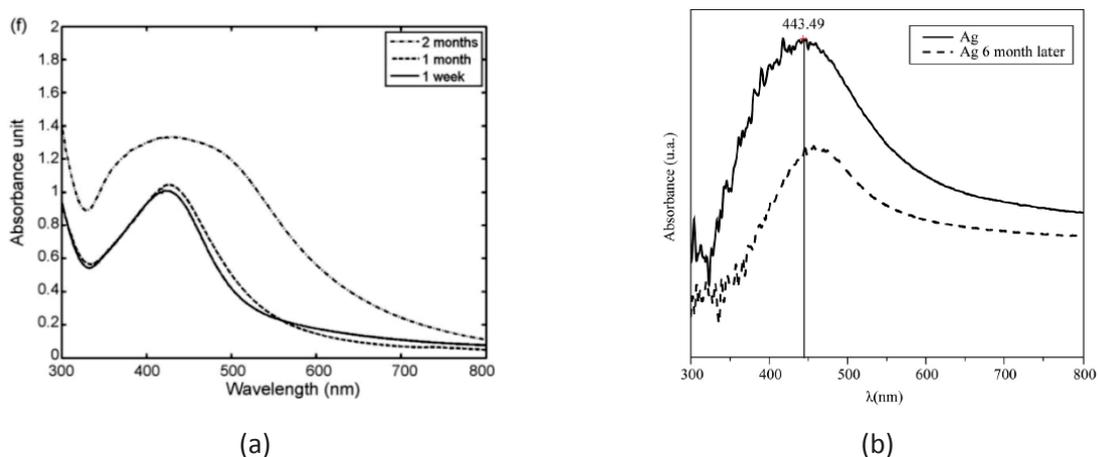


Figure I-3 : Observations spectroscopiques du phénomène d'agrégation des nanoparticules colloïdales d'argent lors de leur stockage^{30,49}

C'est notamment par la spectroscopie UV-Vis que de nombreux auteurs vérifient la stabilité des dispersions de nanoparticules. Dans la publication de Morales-Sanchez et al.⁴⁹ (Figure I-3 b)) les nanoparticules ne sont pas stables, la longueur d'onde au maximum d'absorbance se décalant progressivement de 443 à 458 nm au bout de 6 mois, laissant supposer alors une légère augmentation de taille des nanoparticules ou une agrégation dans le temps. De plus, une population d'objets non homogène est observable aux faibles longueurs d'ondes.

Cinétique de réduction à partir de l'absorbance

La spectroscopie UV-Visible est parfois utilisée pour décrire la cinétique de réduction et suivre son avancement^{13,31,50,51}. De manière générale, la nucléation et la croissance des nanoparticules d'argent est observée en relevant l'absorbance au maximum d'absorption au cours du temps comme l'illustre la Figure I-4. En suivant l'évolution de l'absorbance au maximum du pic en fonction du temps, on observe la nucléation par une augmentation importante de l'absorbance sur des temps courts. L'augmentation ensuite plus lente correspond au phénomène de croissance des nanoparticules d'argent formées. La fin de la réaction est ensuite considérée une fois le pic d'absorbance stabilisé.

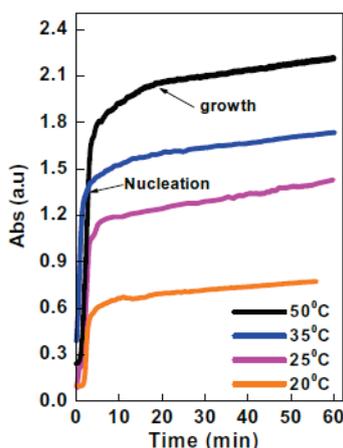


Figure I-4 : Relevés des absorbances au maximum du pic au cours du temps en fonction de la température de réduction⁵⁰

Dans un plan d'expérience, Konwarh et al.¹³ utilisent même la spectroscopie pour optimiser statistiquement leurs conditions de synthèse, en favorisant l'obtention des pics d'absorbance vers les plus faibles longueurs d'onde.

La spectroscopie UV-Visible permet donc de valider la présence des nanoparticules d'argent mais est aussi un atout majeur à la fois pour leur caractérisation et l'étude cinétique de leur synthèse. Elle est ensuite complétée par d'autres méthodes, notamment la microscopie électronique.

I.1.2.b. La microscopie électronique

La microscopie électronique est, comme la microscopie à force atomique (AFM)^{48,52-56}, une méthode permettant d'observer les nanoparticules formées. C'est souvent la microscopie électronique en transmission (TEM) qui est employée.

L'argent étant un élément métallique, il est connu pour être directement observable à l'inverse des éléments organiques nécessitant parfois des agents de contraste comme dans le domaine de la biologie ou des mélanges de polymères.

La microscopie est utile pour déterminer à la fois la taille, la forme et la dispersion et l'agrégation des nanoparticules d'argent. La microscopie permet souvent de confirmer les conclusions faites en spectroscopie UV-Vis. Certains auteurs obtiennent ensuite la distribution des tailles des nanoparticules et la taille moyenne en faisant un traitement d'image sur les clichés avec un minimum d'une cinquantaine ou centaine de nanoparticules dénombrées.

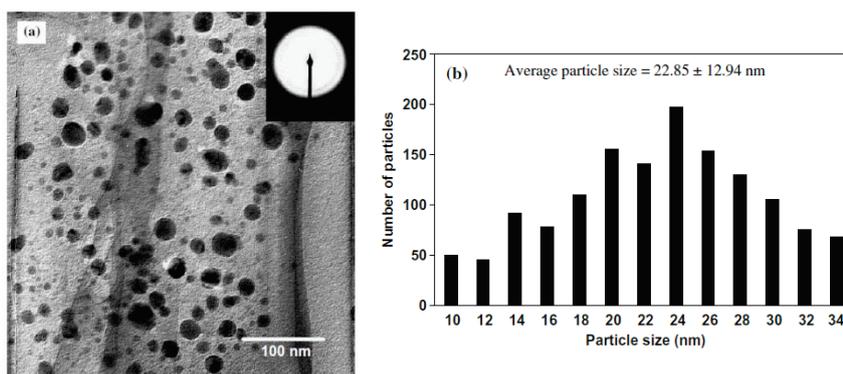


Figure I-5 : Exemple de cliché TEM et de distribution de taille de nanoparticules d'argent

La diffusion de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est couramment utilisée pour déterminer le diamètre de particules en suspension dans un liquide. Elle est également employée pour déterminer les rayons hydrodynamiques de polymères en solution.

Cependant, dans le cadre des nanoparticules d'argent stabilisées par des molécules ou des polymères, la méthode est souvent biaisée. En effet, l'indice de réfraction apparent de la nanoparticule stabilisée diffère de l'argent métallique seul. De plus, il est observé dans plusieurs publications que le diamètre de nanoparticules calculé en DLS est surestimé par rapport au diamètre déterminé en microscopie électronique^{33,49,52,54}. C'est notamment le cas de Yoksan et Chirachanchai³³ qui observent des nanoparticules de 45 nm en DLS et de 25 nm en TEM. Les auteurs attribuent cette différence à la présence de l'agent stabilisant. On peut également ajouter que le stabilisant étant chargé, le diamètre obtenu correspond plutôt au rayon de la particule avec sa charge diffuse

d'après les règles de calculs de la DLS. D'une manière générale, on constate que la DLS surestime d'environ 50% la taille des nanoparticules observée en microscopie électronique (TEM ou AFM) ^{33,49,52,54}.

I.1.2.c. La diffraction des rayons X

La structure des nanoparticules d'argent peut être étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La technique permet en effet de caractériser l'argent métallique et ses plans de diffraction. Les raies de diffraction de l'argent métallique Ag^0 sont généralement observées à $2\theta = 38.0, 44.0, 64.7,$ et 77.9° (avec une cathode de cuivre) comme le montre la Figure I-6 ci-dessous. Ces pics sont attribués aux plans (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) et (3 1 1) d'une structure cubique face centrée ^{11,57-59}. C'est généralement le pic de diffraction le plus intense à $2\theta = 38^\circ$ qui est recherché par les auteurs.

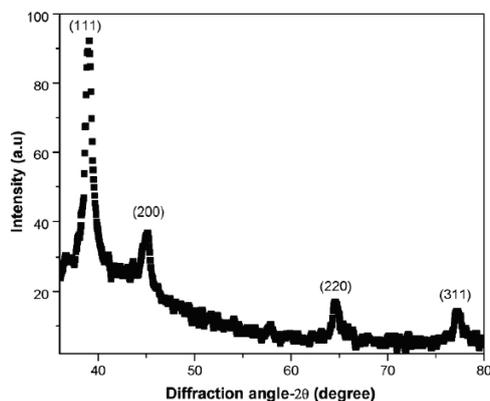


Figure I-6 : Diffractogramme complet de nanoparticules d'argent Ag^0 et attribution de ses plans de diffraction ⁶⁰

Les pics de diffraction peuvent également fournir des indications sur la morphologie des nanoparticules. Un pic plus large et moins intense est signe d'une plus petite taille de nanoparticules et parfois également d'une distribution de taille plus large. Certains auteurs vont même plus loin en utilisant directement la formule de Debye-Scherrer reliant la largeur et l'intensité de pic à un diamètre de nanoparticule ^{14,50,60,61}.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Cependant, les cristallographes préfèrent n'utiliser la formule de Scherrer que pour les cristallites compris entre 1 et $0.01 \mu m$. De plus, cette formule n'est valable que pour les zones cohérentes cristallines, en d'autres termes les cristallites unitaires. Elle n'indique donc qu'une taille minimale de

nanoparticules ce qui explique que certains auteurs obtiennent des diamètres plus faibles que ceux observés en microscopie électronique^{14,35,62}.

Néanmoins, une absence des pics de diffraction de l'argent en DRX alors que l'efficacité de la réduction a été prouvée (notamment par la spectroscopie) peut également être le résultat d'une ou plusieurs causes : une quantité trop faible d'argent, une taille de nanoparticule petite ou bien une cristallinité de l'argent réduite voire nulle. Cette dernière conclusion sera abordée et développée dans le chapitre III notamment.

Les méthodes les plus à même de caractériser les nanoparticules d'argent sont donc la spectroscopie UV-Vis et la microscopie électronique qui sont complémentaires, pour des nanoparticules colloïdales ou bien incluses dans un matériau solide. La diffraction des rayons X peut également compléter efficacement la caractérisation des nanoparticules notamment sa nature cristalline. D'autres techniques comme les analyses calorimétriques^{14,63,64} ou la spectroscopie infrarouge^{18,27,29,41,46,56,65-72} sont aussi parfois utilisées pour les interactions entre l'argent et d'autres produits.

I. II. Nanostructuration par voie *ex situ*

On définit la voie *ex situ* de préparation de nanocomposites par deux étapes : une synthèse préalable des nanoparticules puis leur introduction dans une matrice polymère. Tout au long du procédé *ex situ*, nous mettrons l'accent sur l'intérêt des nouvelles voies vertes actuellement développées dans la littérature.

Nous verrons dans une première partie que la synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales effectuée en solution dépend de trois éléments principaux : le sel d'argent, l'agent réducteur et l'agent stabilisant. Les conditions expérimentales telles que la température et les concentrations des différents éléments seront des facteurs à considérer et nous observerons notamment leurs influences sur la taille, la morphologie et la stabilité des nanoparticules.

Dans une seconde partie, nous verrons comment ces nanoparticules colloïdales issues de ces synthèses sont ensuite incorporées dans une matrice polymère et quels sont les principaux intérêts et les limitations de ces approches en termes de morphologie et de propriétés finales.

I. II. 1. Synthèse des nanoparticules d'argent en solution

La réduction de l'argent présentée dans la réaction (1) peut être obtenue en voie chimique par l'utilisation d'un réducteur chimique ou en voie physique par température, microondes, etc ... Nous ne présenterons dans cette partie bibliographique qu'une synthèse des travaux portant sur la synthèse des nanoparticules d'argent sphériques en solution et avec l'utilisation de réducteurs chimiques. L'accent sera aussi mis sur les voies « green ».

I. II. 1.a. Sel métallique précurseur

Différents sels et complexes sont recensés dans la littérature, dont les principaux sont présentés dans le Tableau I-1 suivant.

Sels d'argent	Nitrate d'argent	Réactif de Tollens	Sulfate d'argent	Perchlorate d'argent
Formule chimique	AgNO ₃	Ag(NH ₃) ₂ NO ₃	Ag ₂ SO ₄	AgClO ₄
Potentiel redox sel/Ag (V) ⁷³⁻⁷⁵	0,8	0,37	0,38	x

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des sels métalliques utilisés dans la réduction de l'argent et potentiels redox (x : non trouvé)

On trouve parmi les sels les plus utilisés le nitrate d'argent et le réactif de Tollens. Le réactif de Tollens est un complexe stable grâce à la forte affinité de l'ion argent avec l'ammoniac. Il nécessite cependant plusieurs étapes de préparation dont une certaine quantité d'ammoniaque. Dans une voie de chimie verte, le réactif de Tollens ne paraît donc pas être le sel métallique le plus approprié. De plus, son potentiel redox est plus faible que celui de l'ion argent (0,37 contre 0,8 V)⁷⁵. Le sulfate d'argent étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le nitrate d'argent (8 g/L contre 2340 g/L)²⁷ et ayant un potentiel redox plus faible, il a été principalement utilisé en milieu organique. Le perchlorate d'argent a également été utilisé mais sa nature explosive limite son utilisation⁷⁶.

On peut également trouver quelques complexes d'argent particuliers, notamment en synthèse de ligands. Ces derniers sels présentent l'inconvénient d'une préparation longue et relativement chère de par la spécificité des ligands et conviennent mieux aux milieux organiques également^{2,77}.

L'intérêt du nitrate d'argent est donc son accessibilité, sa facilité d'utilisation (une réduction facile et directe, sans préparation) et son prix. Malgré une dégradation à la lumière nécessitant des précautions de conservation comme la plupart des sels d'argent, il est majoritairement utilisé dans la littérature. C'est pourquoi nous n'évoquerons dans la suite de ce chapitre que des études faites à partir du nitrate d'argent, sauf indication contraire.

I. II. 1.b. Choix de l'agent réducteur et son influence dans la synthèse

- Les agents réducteurs classiques

Parmi les réducteurs des sels métalliques les plus utilisés, on trouve le borohydrure de sodium NaBH_4 , l'hydrazine, et le N,N-diméthylformamide. Ces composés organiques possèdent un pouvoir réducteur suffisant pour l'ion argent (voir Tableau I-2 ci-dessous). Ils sont utilisés avec tous les types de surfactants, illustrés dans la partie suivante. Le borohydrure de sodium est généralement apprécié pour sa forte réactivité même à température ambiante et son utilisation possible dans différents solvants^{48,52-54,70}. C'est donc l'agent réducteur le plus communément utilisé.

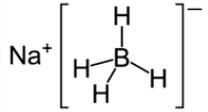
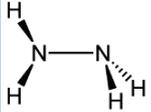
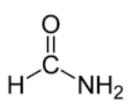
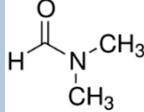
Ag				
Argent	Borohydrure de Sodium	Hydrazine	Formamide	N,N-diméthylformamide
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	$E = -2.25 \text{ V } \text{H}_2/\text{H}^-$	$E = -0,23 \text{ V à pH}=0$	x	x
$E = +0.80 \text{ V}$	$E = -1.24 \text{ V à pH}=14$	$E = -1,16 \text{ V à pH}=14$		

Tableau I-2 : Tableau récapitulatif des réducteurs utilisés dans la réduction de l'argent et potentiels redox (x : non trouvé)

La gamme de taille des nanoparticules d'argent obtenues avec ces agents réducteurs est assez large et avec des diamètres moyens compris entre 1 et 100 nm.

Influence de la nature du réducteur

La nature du réducteur peut cependant avoir une légère influence sur la taille des nanoparticules. Si la gamme de taille reste globalement la même (2 à 90 nm^{78,79}), les nanoparticules obtenues avec l'hydrazine et ses dérivés ont un diamètre moyen souvent compris entre 10 et 20 nm^{62,80,81} pour des températures entre 0 et 60°C et des temps de réduction de 20 min à quelques jours. Les mêmes tailles sont obtenues avec le N-N-diméthylformamide et ce sur une gamme de température entre 20 et 156°C pour des temps de réduction compris entre quelques minutes et quelques semaines⁷⁶. Enfin, certains auteurs comme Shervani et Yamamoto⁵³ préfèrent NaBH_4 pour obtenir de plus petites particules (de 1,4 à 0,7 nm). L'utilisation du borohydrure de sodium à température ambiante et avec des temps de réduction de quelques minutes à quelques heures est fréquemment observée dans la littérature. La gamme de taille des nanoparticules d'argent obtenues avec NaBH_4 est cependant assez large (1 à 100 nm) et dépendante d'autres paramètres de synthèse comme la nature de l'agent stabilisant. Par exemple, Michna et al.^{48,54} obtiennent des nanoparticules d'argent de $45 \pm 8 \text{ nm}$ avec toutefois un maximum de 80nm ($\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ 1:2, 2h à 25°C, 5% PVA) alors que Elechiguerra et al.²⁷ obtiennent $3 \pm 2 \text{ nm}$ de diamètre moyen ($\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ 1:1, 1h à 25°C, 1:28 BSA).

Influence de la quantité de réducteur

La quantité introduite de réducteur est variable suivant les études mais on remarque qu'il est systématiquement utilisé en excès. Les proportions stœchiométriques entre le sel métallique et le réducteur sont rares^{27,53} et les ratios molaires Ag^+ / agent réducteur les plus fréquents sont 1:2 et 1:3.

La quantité de réducteur a cependant une influence sur la taille des nanoparticules d'argent. Une étude de Shervani et Yamamoto⁵³ pour la synthèse de nanoparticules d'argent et d'or montre que l'utilisation de 4 équivalents de NaBH_4 donne la plus petite taille de nanoparticules (5,3 nm) alors que la stœchiométrie donne le double (10 nm). La distribution de tailles des nanoparticules est aussi plus étroite en excès de réducteur.

Par ailleurs, une étude de Zhang et al.⁸⁰ montre que la quantité de réducteur peut avoir une influence significative sur la stabilité de la solution colloïdale. En effet, pour une quantité molaire d'hydrazine 10 fois supérieure à celle du nitrate d'argent, ce dernier permet d'obtenir une suspension de nanoparticules colloïdales stable. Cependant, pour des quantités inférieures à 10 ou supérieures à 15 fois celle du sel métallique, l'argent est sous forme de précipité. Selon les auteurs, cette limite de la synthèse des nanoparticules est inhérente à la variation du pH de la solution imposée par l'hydrazine basique qui peut donner lieu à la précipitation des agents stabilisants. Les groupements fonctionnels de ce derniers, impliqués dans la stabilisation des nanoparticules, peuvent en effet présenter plusieurs constantes dissociatives pKa obligeant à un compromis de pH et donc à un compromis de quantité de réducteur.

Ainsi, l'emploi de réducteurs forts est efficace et permet de cibler une gamme de taille de nanoparticules assez large. Cependant, le borohydrure de sodium, l'hydrazine et le formamide sont des composés à forte empreinte environnementale, toxiques, voire même corrosifs. Dans une démarche de chimie verte, ces composés doivent être remplacés par des molécules issues de la biomasse ou tout simplement plus respectueuses de l'environnement⁸². Ces paramètres sont très importants pour des applications à visée médicale ou commerciale des nanoparticules pour lesquelles des traces ou des excédents de réactifs pourraient se révéler un obstacle. C'est ainsi qu'apparait la « green synthesis » dans les années 2000⁸³. Cette voie ne cesse actuellement de se développer.

- Synthèse verte : vers de nouveaux agents réducteurs verts

Premiers réducteurs verts : les sucres

Une des premières études menée dans le cadre de la chimie verte pour la synthèse des nanoparticules d'argent est celle de Raveendran⁸³ qui utilise le glucose comme agent réducteur. La

réaction est menée à 40°C pendant 20h. Les nanoparticules obtenues sont sphériques et de diamètre moyen de $5,3 \pm 2,6$ nm. Elles se caractérisent en spectroscopie UV-Vis par une bande d'absorption autour de 419 nm.

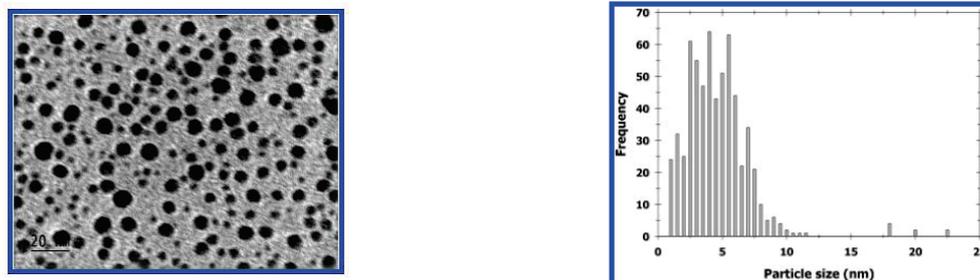


Figure I-7 : Premières nanoparticules d'argent obtenues par « green synthesis » : cliché TEM et distribution de taille ⁸³

Après cette première publication dans Green Chemistry, le glucose a de plus en plus été utilisé, et également via la méthode de Tollens ^{9,10}. Les nanoparticules sphériques ont généralement des tailles moyennes comprises entre 5 et 80 nm.

Les études ont ensuite été élargies à divers sucres. Mehta et al. ⁵⁰ ont comparé en 2010 les synthèses effectuées à partir de glucose, de sucrose ou de fructose. Ces synthèses ont lieu à 25°C avec du sodium dodécylsulfate (SDS) comme agent stabilisant. L'avantage principal du glucose par rapport au fructose et au sucrose est de conduire à des nanoparticules plus petites comme le montre la Figure I-8 suivante. De plus, la distribution des tailles est plus petite et les nanoparticules sont plus sphériques avec le glucose. Les auteurs expliquent ce résultat par une réduction plus rapide avec un plus grand nombre de nucléi formés. En effet, une nucléation plus lente mène à un nombre plus réduit de nucléi qui grossissent et mènent à des nanoparticules de plus grandes tailles avec une polydispersité plus grande.

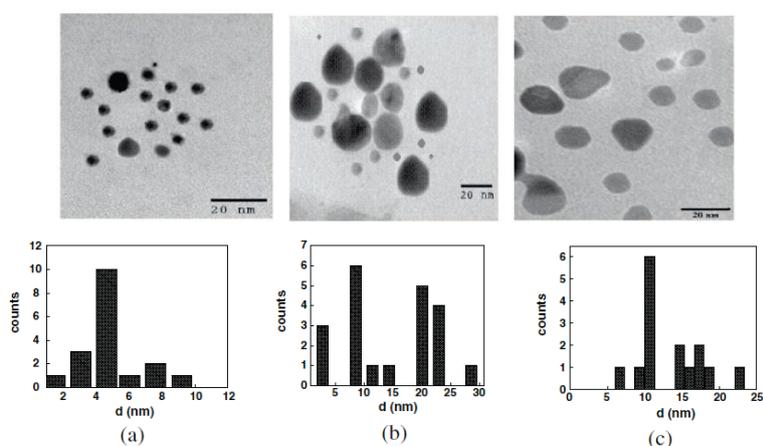


Figure I-8 : Clichés TEM avec les distributions de taille des nanoparticules d'argent selon l'agent réducteur : (a) glucose, (b) fructose et (c) sucrose

Manno et al.⁸⁴ ont également utilisé le glucose (sous ébullition et avec 0,01% d'amidon stabilisant) et obtiennent des nanoparticules sphériques entre 1 et 25 nm et non agrégées. Dans un autre travail, l'auteur obtient des tailles bien plus petites et une distribution plus étroite pour le sucrose comparé au maltose (6 ± 1 nm contre 62 ± 10 nm)⁸⁵ alors que Panacek et al. ont de plus petites nanoparticules avec le maltose que le glucose à partir du réactif de Tollens⁷³. Lors de l'emploi de sucres réducteurs, les temps et températures de réduction des études sont variables, allant de quelques minutes à quelques heures et de 20 à 70°C⁵³. La gamme de temps de réduction testés dans les études est souvent plus réduite que celle avec le NaBH₄.

Les extraits de plantes

Devant l'intérêt des éléments biosourcés, les extraits de plantes ou de fruits ont également montré leur efficacité pour la réduction des ions argent en nanoparticules. Il y a actuellement une tendance à tester le plus grand nombre d'extraits de plantes possible dans la synthèse des nanoparticules, allant des plus communes, comme le ficus, le citron ou le thé, à des plantes plus exotiques comme des fougères tropicales^{80,86-107}. Il est toutefois à noter que les méthodes d'extraction des plantes varient suivant les laboratoires. Ces extraits, obtenus par voie mécanique, hydrothermale ou les deux combinées, contiennent en fait un mélange de sucres mais aussi de vitamines, d'huiles essentielles et de protéines.

Les extraits de plantes conduisent à des diamètres des nanoparticules de 10 à 30 nm en moyenne. Konwarh et al.¹³ soulèvent cependant un problème : le stockage de certains extraits réducteurs diminue grandement leur efficacité et devient un paramètre majeur à contrôler pour la synthèse des nanoparticules d'argent. L'efficacité est atténuée avec le temps et les températures de stockage croissants. Ce résultat est directement visible sur le spectre d'absorbance des solutions (Figure I-9).

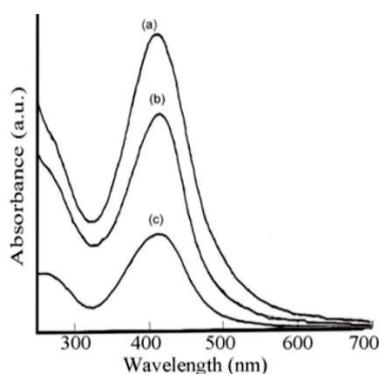


Figure I-9 : Absorbances des nanoparticules colloïdales après synthèse avec un extrait de plante (a) « frais » et (b) stocké une semaine à 4°C ou (c) à 25°C

La réduction de l'argent par des extraits de plantes mène parfois à des formes particulières et les temps de synthèses se comptent en heures ou en jours^{13,80,86-105}. Konwarh et al.¹³ obtiennent ainsi

de l'argent nanobranche d'environ 440 nm d'amplitude et 12 nm de diamètre au bout de 3 et 24 jours à température ambiante.

Autres molécules réductrices biosourcées : acide ascorbique, protéines, acides aminés

L'acide ascorbique ou vitamine C, dont la formule semi-développée est illustrée dans la Figure I-10, est parfois utilisé comme agent réducteur^{42,58,93}. Les nanoparticules obtenues ont des diamètres compris entre 10 et 30 nm. Zaheer Khan et al.⁹³ montrent cependant une agrégation des nanoparticules à température modérée (30°C). Les auteurs ont également montré qu'il y a complexation ou adsorption des ions argent non réduits et de l'acide ascorbique à la surface des nanoparticules Ag⁰. Ce phénomène a également été observé par Henglein⁴².

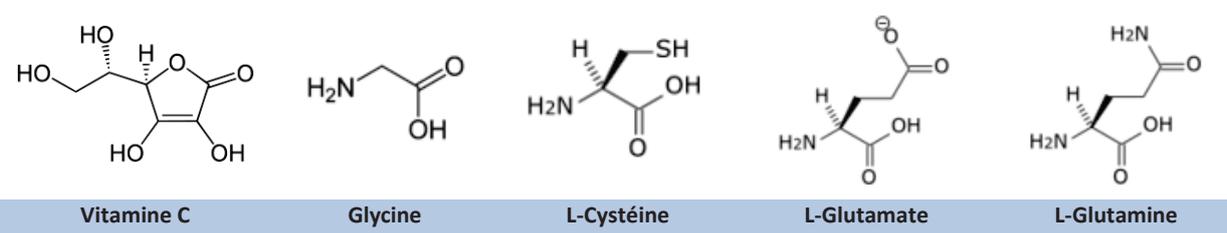


Figure I-10 : Vitamine C et formules de quelques acides aminés : des fonctions intéressantes pour la réduction de Ag⁺

D'autres auteurs utilisent des acides aminés ou même des protéines comme l'albumine pour la synthèse des nanoparticules métalliques, surtout avec l'or^{27,49,108}. En effet, l'or a un potentiel standard d'oxydo réduction plus important que l'argent (1,8 contre 0,8 V) et convient donc mieux avec ces réducteurs faibles (0,08 V pour l'acide ascorbique et -0,23 pour la cystéine). Morales-Sanchez et al.⁴⁹ utilisent cependant l'albumine pour l'argent. La réaction conduite à température ambiante pendant 24h donne des nanoparticules de 26 nm même sans agent stabilisant. La protéine est donc à la fois agent réducteur et stabilisant, cas particulier que nous aborderons plus précisément après avoir discuté du rôle des agents stabilisants qui sont nécessaires pour la synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales.

I. II. 1.c. Choix de l'agent stabilisant et son influence dans la synthèse

• Utilité d'un agent stabilisant

Nous avons déjà laissé entrevoir que la synthèse en solution de particules d'argent de taille nanométrique n'a pu se développer que grâce à la découverte des agents stabilisants nécessaires à leur formation et stabilisation.

En effet, lors de la réduction chimique d'un sel d'argent en solution, les nanoparticules fraîchement synthétisées sont particulièrement instables et ont tendance à s'agréger jusqu'à donner un volume

macroscopique d'argent (fine poudre ou objet). L'ajout d'un agent stabilisant permet de garder la taille nanométrique des particules métalliques¹⁰⁹. La découverte des agents stabilisants a permis de redévelopper la synthèse redox chimique en solution aqueuse. A différentes échelles on trouve des molécules, des oligomères et les polymères. Le rôle principal d'un agent stabilisant est donc de permettre la dispersion colloïdale des nanoparticules et de prévenir l'agrégation de ces dernières. Certains auteurs ont également démontré que l'agent stabilisant peut également interagir avec les ions argent⁹³.

- De la molécule au polymère pour la stabilisation de l'argent

La chimie de coordination est riche et les espèces telles que Ag^+ et Ag^0 sont capables de former des complexes de coordination avec de petites molécules azotées et/ou oxygénées. Certains auteurs parlent de ligands plutôt que d'agents stabilisants des nanoparticules^{2,77,110} notamment pour l'élaboration de monocouches de nanoparticules, de catalyse spécifique^{43,111-114} ou bien de détection de molécules¹¹⁵. Cependant, ces travaux de recherche d'architectures spécifiques nécessitent souvent de longues étapes de synthèse généralement en milieu organique et de purifications.

D'autres travaux de stabilisation de nanoparticules lors de leur synthèse en solution s'inspirent des techniques comme la mini émulsion^{81,116,117} et utilisent des tensioactifs⁵¹ ou des dendrimères en tant qu'agents stabilisants des nanoparticules en solution¹¹⁸⁻¹²⁰. Une publication de Soukupova et al.¹⁰ emploie plusieurs tensioactifs empruntés à la chimie de l'émulsion dont le SDS, Sodium Dodécyle Sulfate, une molécule souvent utilisée pour stabiliser les nanoparticules d'argent^{10,32,50,81}. Les nanoparticules restent grossières avec des diamètres de l'ordre de 50 nm.

Du côté des oligomères, Hartlieb^{74,121} utilise des calix(n)arènes phosphonaté pour leur structure complexante et encapsulante et obtient des diamètres assez petits, entre 2 et 15 nm.

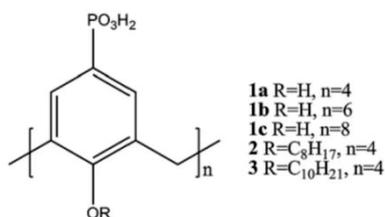


Figure I-11 : Structure de calix(n)arènes phosphonaté

Afin de multiplier le nombre d'hétéroatomes et donc de fonctions interagissant avec l'argent, l'idée d'utiliser les polymères dans la stabilisation des nanoparticules d'argent s'est développée. Une étude de Huang et al.¹²² a démontré que l'héparine a à la fois un rôle de stabilisant et un rôle de contrôle dans la nucléation. Les nanoparticules de 20 nm environ ne montrent pas de signe d'agrégation après deux mois. De nombreuses publications utilisent aussi le PolyVinylPyrrolidone (PVP) pour sa facilité

d'utilisation avec les différentes techniques de réduction de l'argent en nanoparticules^{3,27,29,46,123-125}. Les nanoparticules d'argent stabilisées par les polymères permettent généralement d'accéder à des diamètres inférieurs ou égaux à 20 nm.

Les études dans la littérature montrent une grande variété de techniques et d'agents stabilisants possibles avec des concentrations variables selon le type et les conditions opératoires de réduction. Malgré cette grande diversité de grandes lignes peuvent être tirées, notamment sur la morphologie des nanoparticules d'argent.

- Influence sur la morphologie des nanoparticules d'argent

La grande variété d'agents stabilisants et des conditions opératoires font que la gamme de concentration de l'agent stabilisant dans la littérature est généralement dans les 0,1 à 10% massique des solutions réactionnelles.

Effet de la longueur de chaîne et de la concentration du polymère stabilisant

La taille des nanoparticules peut ensuite dépendre de la longueur de chaîne ainsi que des fonctions chimiques présentes. En effet, Hartlieb^{74,126} module la taille des nanoparticules de 2 à 15 nm par une modification de la longueur de chaîne (4 à 8 unités de répétition) et de la concentration d'oligomères calix(n)arènes stabilisants. Comme le montre le Tableau I-3 suivant, il y a un nombre optimal d'unités de répétition pour obtenir les plus petites nanoparticules. Une augmentation de la concentration conduit à des nanoparticules d'argent plus petites.

Table I Average particle size and standard deviation of the size of silver nanoparticles using different phosphonated calix[n]arenes at pH = 9

Phosphonated calix[n]arene	Concentration/mM	Average size/nm	Standard deviation, σ /nm
$n = 4$	0.05	3.5	1.8
$n = 4$	0.25	2.1	0.8
$n = 5$	0.05	2.9	1.3
$n = 6$	0.05	5	3.6
$n = 8$	0.05	15	7.3
$n = 8$	0.25	5.3	2.4

Tableau I-3 : Effet de la longueur de chaîne et de la concentration de la macromolécule stabilisante (formule avec R=H de la Figure I-11). L'agent réducteur est le dihydrogène bullé dans le milieu.

Travan et al.¹²⁷ montrent cependant que la concentration de l'agent stabilisant a un effet beaucoup moins prononcé sur le pic d'absorbance des nanoparticules que celle du nitrate d'argent comme le montrent les spectres d'absorbances de la Figure I-12. En effet, pour une concentration quadruplée d'agent stabilisant « chitlac » (un dérivé commercial du chitosane), le pic d'absorbance de l'argent n'est que légèrement modifié. Au contraire, pour une concentration de sel métallique doublée, le pic est deux fois plus intense et plus large.

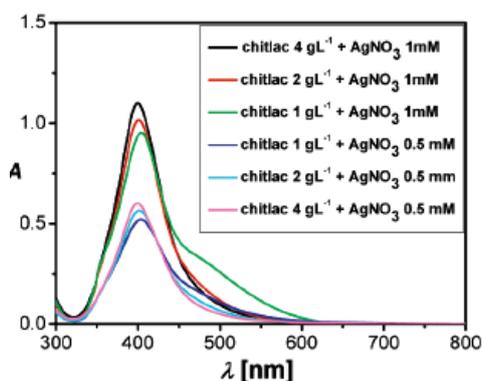


Figure I-12 : Spectres d'absorbance de nanoparticules d'argent stabilisées par un chitosane commercial en fonction de sa concentration et de la quantité de nitrate d'argent initiale.

La forme de l'agent stabilisant peut également avoir une importance. Après comparaison de ses tensioactifs biologiques, Ravi Kumar et al.⁵¹ montrent que la double liaison de l'acide oléique sophorolipide induit une courbure à la molécule provoquant la formation d'un complexe ion argent / oléfine qui ralentit la réduction de l'argent en nanoparticules et induit une certaine agrégation. Au contraire, l'acide stéarique sophorolipide ne formant aucun complexe en compétition avec la réduction, les nanoparticules sont plus monodisperses et plus petites (entre 5 et 9 nm).

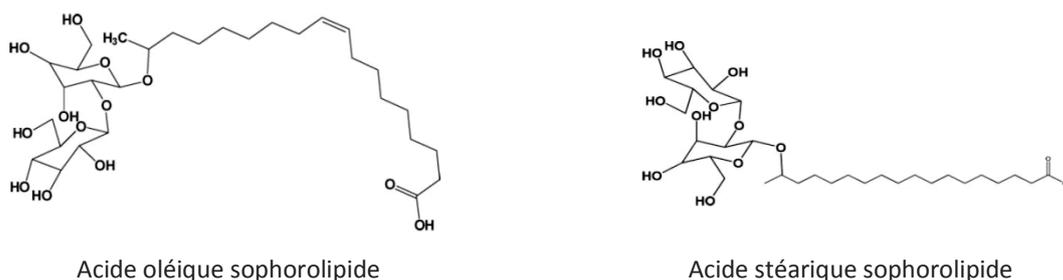


Figure I-13 : Agents stabilisants biologiques menant à des nanoparticules d'argent de tailles différentes de par leur conformation⁵¹

Soukupova et al.¹⁰ montrent que la taille des nanoparticules est dépendante de l'agent stabilisant utilisé. En effet, comme le montre la Figure I-14 suivante, pour obtenir une taille de nanoparticules quasiment identique quel que soit l'agent stabilisant choisi, les concentrations de ces derniers doivent être différentes, avec des valeurs de 0,0002 à 0,005 mol/L.

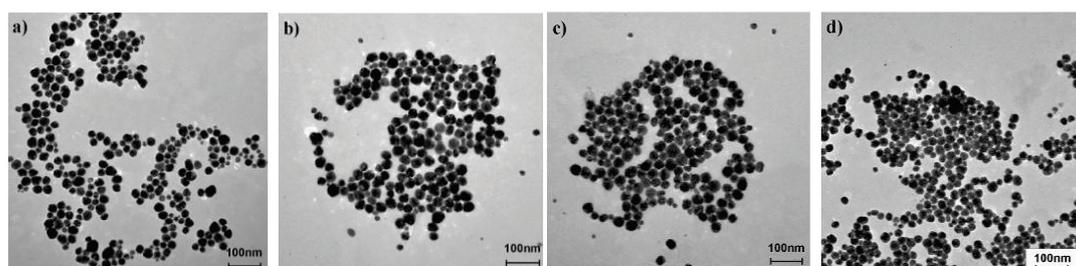


Figure I-14 : Clichés TEM de nanoparticules d'argent à partir du réactif de Tollens avec des agents stabilisants différents : a) sans agent stabilisant, b) avec CTAC à 0,0002 mol/L, c) avec SDS à 0,005 mol/L et d) avec Tween 80 à 0,0005 mol/L.

Dans une étude de Jovanovic⁴⁶ également, un PVP de masse molaire et de concentration plus grandes favorise une taille de nanoparticules plus petite et une forme sphérique. En effet, les auteurs s'accordent sur le fait que des chaînes plus longues s'adsorbent plus fortement grâce à un nombre de sites plus important. Par ailleurs, les nanoparticules stabilisées par de courtes chaînes sont plus libres de s'auto-assembler en de plus grosses nanoparticules⁴⁶.

La publication de Murugadoss et Chattopadhyay¹²⁸ montre que la proportion de nitrate d'argent pour un même taux d'agent stabilisant se révèle être un paramètre non négligeable dans la synthèse des nanoparticules. Les mécanismes de nucléation diffèrent. Une plus faible concentration du sel précurseur (donc plus faible concentration de stabilisant) mène à des nucléi plus dispersés et des nanoparticules plus petites comme le montre Figure I-15. Au contraire, une plus faible concentration en agent stabilisant favorise la croissance voire l'agrégation des nanoparticules qui se traduit par un élargissement du pic d'absorbance. Le rapport argent/agent stabilisant doit donc être optimisé.

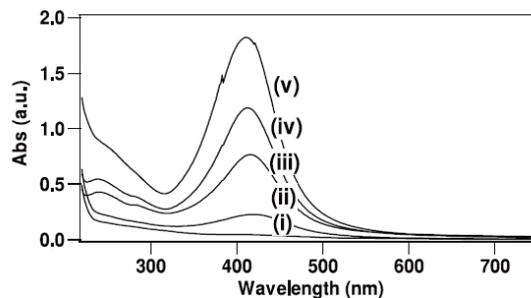


Figure I-15 : Nanoparticules d'argent stabilisées par 0,2% massique de chitosane à partir de différentes concentrations de nitrate d'argent : i) 0,08 mM, ii) 0,16 mM, iii) 0,24 mM, iv) 0,32 mM et v) 0,4 mM

Enfin, Soukupova et al.¹⁰ observent une dépendance de la taille des nanoparticules vis-à-vis du caractère ionique des agents stabilisants (sodium dodécylsulfate SDS et cetyltriméthylammonium chloride CTAC). Plus le caractère ionique augmente plus la taille diminue^{10,93,129,130}.

Influence sur la forme des nanoparticules d'argent

Certains auteurs ont également montré l'influence de l'agent stabilisant sur la forme finale des nanoparticules d'argent. Shervani^{52,53} montre que la réduction de l'ion argent par du glucose mènent à des nanoparticules d'argent sphériques avec de l'amidon alors que les agents stabilisant PVP et PVE (poly(méthyle vinyl éther)) mènent à des formes hexagonales et cubiques comme le montre la Figure I-16.

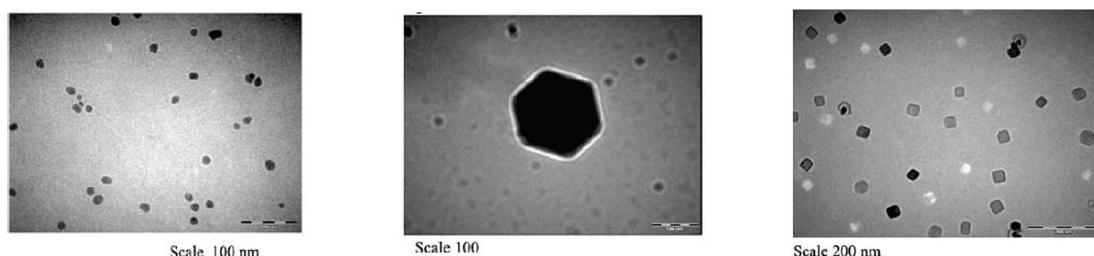


Figure I-16 : Nanoparticules d'argent sphériques, étoilées et cubiques obtenues dans les travaux de Shervani et al.⁵²

Jovanovic⁴⁶ passe également de nanoparticules sphériques à des nanotiges d'argent simplement en diminuant la masse molaire du PVP stabilisant (de 40 000 à 24 500 g/mol) et sa concentration (10 à 0,5% massique).

- Cas des polysaccharides

Ainsi, parmi les polymères les plus utilisés dans la stabilisation des nanoparticules, on trouve actuellement les polysaccharides. En effet, ces derniers sont des agents stabilisants de choix car ils présentent, en plus des hétéroatomes stabilisants¹³¹, l'avantage de posséder un vaste réseau de liaisons hydrogène qui permet une passivation de surface et empêche l'agrégation des nanoparticules^{8,17,52,72,83,109}. Parmi les polysaccharides les plus utilisés se trouvent le chitosane ainsi que l'amidon qui se décline sous autant de variétés que les plantes dont il est issu.

Les spectres d'absorbance des solutions colloïdales (Figure I-17 A) de l'étude de Travan et al.¹²⁷ montrent que les nanoparticules d'argent sont bien différentes suivant l'agent stabilisant employé : un chitosane « classique » et un dérivé commercial du chitosane qui comporte des ramifications lactose. Les auteurs concluent que les fonctions amines secondaires du chitosane modifié interagissent avec les nanoparticules d'argent et conduisent à un effet stabilisant plus efficace. Dans la même idée, le dextrane est également un agent stabilisant de choix^{43,55,132}. Bankura et al.⁵⁵ ont montré que les liaisons hydrogène sont également impliquées dans la stabilisation de l'argent par le dextrane (Figure I-17 B et C).

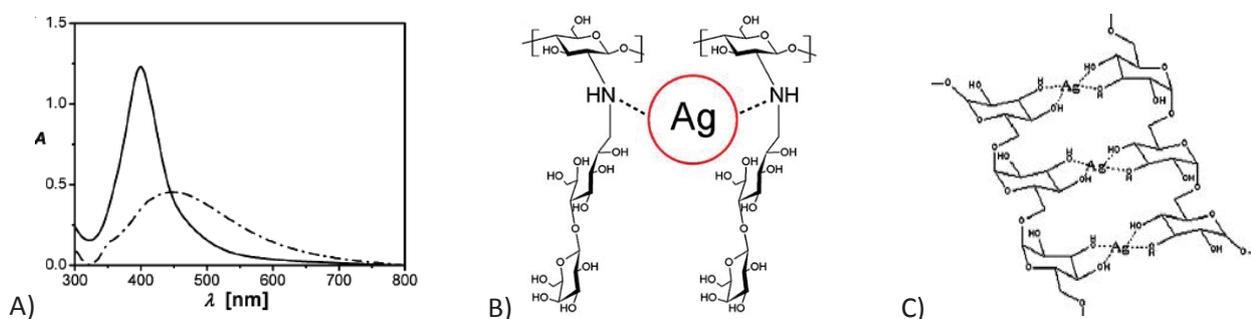


Figure I-17 : A) Spectres d'absorbance de nanoparticules d'argent stabilisées avec 0,2% de chitosane (trait en pointillés) ou de chitosane modifié (trait plein). Réduction par l'acide ascorbique¹²⁷ B) Stabilisation de l'argent avec les amines secondaires du chitosane modifié (branché lactose)¹²⁷ ou C) avec le dextrane⁵⁵

L'amidon sert aussi de gabarit à la réduction. Les groupes hydroxyles favorisent l'absorption des ions argent par interaction électrostatique au niveau de la structure hélicoïdale du polysaccharide⁵⁷. D'après Konwarh et al.¹³ et Singh et al.¹³³ la présence de l'amidon ralentit la nucléation et la croissance des nanoparticules. Les auteurs décrivent l'amidon stabilisant comme étant en partie un domaine hydrophobe amylopectine favorable à une formation nanoscopique des particules d'argent et un domaine amylose hydrophile plutôt en surface qui confère solubilité et stabilisation stérique prévenant l'agrégation. Dans la littérature, la quantité d'amidon stabilisant est généralement à hauteur de 0,1 à 2% massique du milieu réactionnel. En effet, trop d'agent stabilisant peut inhiber le processus de nucléation et donc la formation des nanoparticules selon Spadaro³¹. Kakkar et al.¹³⁴ montrent par exemple qu'une quantité d'amidon agar stabilisant trop grande mène à des nanoparticules d'argent plus grandes comme le montre la Figure I-18. Les auteurs s'accordent donc sur le fait qu'une quantité trop grande d'amidon favorise les interactions intra et inter chaîne créant des domaines propices à la croissance des nanoparticules^{31,34,134}.

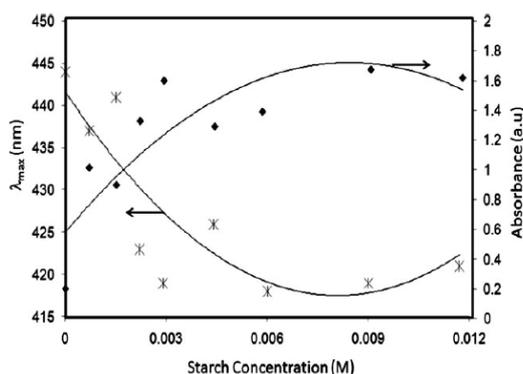


Figure I-18 : Détermination par analyse spectroscopique de la quantité optimale d'amidon agar stabilisant¹³⁴

Zaheer Khan et al.¹³⁵ montrent que par leur association et leur charge positive en surface, les nanoparticules d'argent ont une interaction particulière avec l'amidon stabilisant. En effet, les auteurs pensent que l'amylose de l'amidon est comme adsorbé à la surface des nanoparticules d'argent chargées positivement par simples interactions électrostatiques et stabilisation par les doublets non liants des oxygènes (Figure I-19 page suivante).

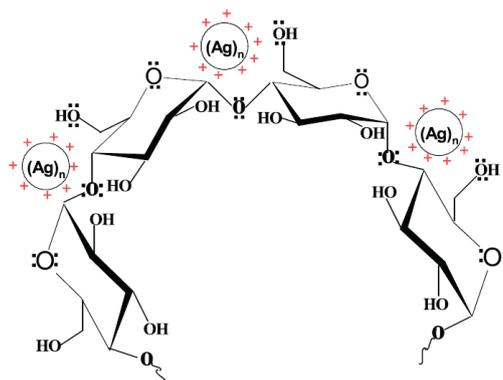


Figure I-19 : Stabilisation de l'argent par l'amidon ¹³⁵

Cependant, Valodkar ¹² compare un amidon soluble riche en amylose et un amidon de maïs riche en amylopectine pour la réduction du nitrate d'argent avec du sucrose. Selon l'auteur, la stabilité des nanoparticules est meilleure avec l'amidon de maïs en comparaison à celui avec un fort taux d'amylose. Il faut noter que les polysaccharides servent dans ce cas à la fois d'agent stabilisant et réducteur. Même si certains résultats semblent ainsi contradictoires, il apparaît que l'amidon, par ses parties amylose et amylopectine, se révèle un agent stabilisant intéressant pour confiner la réduction de l'ion argent, limiter la taille des nanoparticules d'argent formées et les stabiliser efficacement.

I. II. 1.d. Agents stabilisants et réducteurs : double rôle

Parmi les études menées avec des polymères stabilisants, il a été observé qu'un agent stabilisant peut parfois se révéler également réducteur. C'est notamment le cas du PVA et du PVP en procédé chimique polyol à haute température et en procédés physiques microondes ou radiolytique ^{27,124,136,137}. Concernant la synthèse chimique de l'argent en solution, Ravi Kumar et al. ⁵¹ observent que leurs tensioactifs biologiques ont à la fois le rôle de réducteur et de stabilisant à 90°C, température optimale pour ces réactifs. Hartlieb l'observe également avec les macromolécules calixarènes ^{126,138}. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas des polysaccharides qui présentent un intérêt particulier pour notre étude.

Cas des polysaccharides, agents stabilisants et réducteurs à la fois

De par leur structure chimique, les polysaccharides ont été identifiés comme des agents stabilisants efficaces mais ont également montré des potentialités en tant qu'agents réducteurs. Vigneshwaran ¹¹ a utilisé un amidon soluble pour ce double rôle. Les nanoparticules synthétisées en autoclave (15 psi, 121°C, 5min seulement) sont stables sur 3 mois. Par ces conditions, il y a hydrolyse de l'amidon conduisant à la production de sucres et de dextrans qui amènent plus de groupements fonctionnels terminaux réducteurs. Les nanoparticules d'argent ont un diamètre compris entre 10 et 40 nm. Les

plus petites sont sphériques alors que les autres sont plutôt décaédriques, signe de coalescence (Figure I-20 ci-dessous).

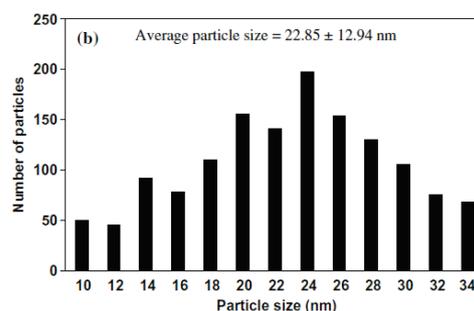
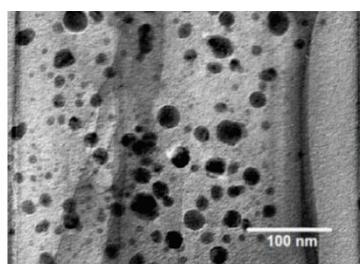


Figure I-20 : Cliché TEM de nanoparticules d'argent stabilisées et réduite par de l'amidon en autoclave et distribution des tailles correspondante ¹¹

Huang et Yang ⁴⁷ utilisent les polysaccharides chitosane et héparine pour réduire l'ion argent (et l'ion or). La synthèse en solution avec 0,2% de polysaccharide se déroule à 55°C pendant 2h avec le chitosane et à 70°C pendant 8h avec l'héparine. Des nanoparticules de forme sphérique de diamètre de l'ordre de 20 nm sont obtenues. Le chitosane (100% déacétylé) et l'héparine sont utilisés en solution pour favoriser les forces d'attraction électrostatiques entre les sels métalliques et les deux polysaccharides comportant chacun un certain nombre de fonctions ioniques (groupements amino et acide sulfonique respectivement). Cependant, selon Vigneshwaran, la synthèse de nanoparticules d'argent en présence d'amidon soluble est plus rapide qu'avec de l'héparine. Les travaux de Venkatpurwar et Pokharkar ¹³⁹ utilisent un polysaccharide d'origine marine (algue rouge *Porphyra vietnamensis*) également sulfaté. La synthèse est effectuée à 70°C pendant 15 min avec 0,01% de cet agent réducteur et stabilisant. Les nanoparticules, observées uniquement après une dialyse de 24h, ont une taille moyenne de 13 ± 3 nm. El-Rafie et al ¹⁴⁰ ont également étudié d'autres polysaccharides marins à un taux de 0,03% et à 70°C également : les nanoparticules d'argent sont entre 5 et 35 nm suivant l'algue d'origine.

Selon Valodkar ^{12,58}, plus le polysaccharide est hydrolysé, meilleure est son action réductrice. Les aldéhydes terminaux de l'amidon participent en effet à la réduction de l'ion argent en Ag^0 . On observe cependant dans la littérature que l'utilisation des polysaccharides en tant que stabilisant et réducteur nécessite une température minimale de synthèse de 60°C. Selon Vigneshwaran, l'utilisation de l'autoclave sur la solution (15 psi - 161°C) se justifie par le fait que l'amidon se dilate à haute température et pression et serait ainsi plus accessible pour l'intégration et la stabilisation des nanoparticules d'argent. Par effet cinétique, une température élevée est également utile pour accélérer la réduction de l'argent par les fonctions aldéhydes terminales. Ainsi, la quantité importante de groupements hydroxyles, dans l'amidon soluble riche en amylose par exemple, facilite la complexation des ions argent au sein de la matrice tandis que les fonctions aldéhydes terminales

sont impliquées dans la réduction des ions argent. L'agrégation des nanoparticules est observée (pour 1% d'amidon soluble en solution) pour une quantité de nitrate d'argent supérieure à 10 mmol/L ¹¹.

Si les polysaccharides semblent intéressants pour leur double rôle stabilisant et réducteur et l'obtention de fines nanoparticules d'argent en solution, on note qu'un apport thermique reste cependant nécessaire. On peut alors se questionner sur le rôle de ce paramètre de synthèse et d'autres sur la formation des nanoparticules d'argent et leur morphologie et taille.

I. II. 1.e. Paramètres de synthèse influents sur la réduction d'un sel d'argent

Outre les nombreuses études démontrant l'efficacité de différents types d'agents stabilisants et réducteurs, il est important d'observer que de nombreux autres paramètres de synthèse se révèlent importants parmi les différentes méthodes répertoriées. Cette partie se limitera à identifier les paramètres pertinents pour la synthèse de nanoparticules d'argent stabilisées par des polysaccharides. Ces types de systèmes présentent en effet un intérêt particulier pour notre étude expérimentale.

Effet de la température

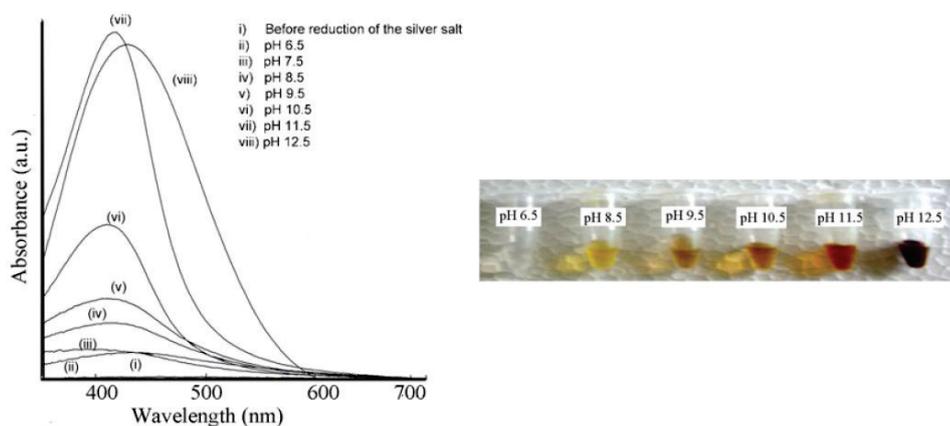
Si la température ambiante est intéressante dans une voie verte, elle ne semble pas suffisante pour la formation des nanoparticules d'argent en présence de polysaccharides. Ravi Kumar et al. étudient la réduction du nitrate d'argent avec des tensioactifs biosourcés ⁵¹. Les auteurs trouvent qu'une température trop faible comme la température ambiante ne conduit pas à une réaction complète et les nanoparticules sont plus grosses (20nm). Les nanoparticules obtenues à 90°C après 45 min sont monodisperses et ont une taille plus réduite (5,5nm). Une température suffisamment élevée ($T > 60^{\circ}\text{C}$) permet une nucléation plus rapide, plus homogène et la plupart des réactifs limitants sont consommés. La croissance des nanoparticules est donc limitée par le nombre de nucléi ce qui mène à de plus petites nanoparticules. Dans l'étude de Kakkar et al. ¹³⁴, la température de réduction est optimisée à 95°C pour des nanoparticules d'argent stabilisées amidon et citrate de sodium réducteur alors qu'à température ambiante aucune coloration jaune caractéristique des nanoparticules d'argent n'est observée ¹³⁴.

Importance du pH

Le pH est un autre paramètre de synthèse non négligeable. Après optimisation de la méthode polyol par exemple, le pH 11 est souvent choisi²³. En solution, les valeurs de pH dépendent des agents réducteur et stabilisant utilisés. En effet, certains auteurs fixent le pH de la solution avant la synthèse alors que d'autres ne le considèrent pas.

En milieu basique (présence d'ions OH⁻) l'ion argent se trouve sous la forme [Ag(OH)₂]⁻ peu stable et qui précipite sous la forme Ag₂O, également moins oxydante que l'ion Ag⁺ (E=0,34 V au lieu de 0,8 V). En milieu acide, les réducteurs sont généralement moins efficaces. Un compromis est donc à trouver. En effet, Hartlieb montre que ce n'est pas la réduction du nitrate d'argent en elle-même qui nécessiterait des conditions opératoires spécifiques en termes de pH mais la molécule réductrice et ses formes stables en équilibre dans le milieu^{74,126}. Il utilise en effet un diacide réducteur dont la forme la plus basique a la meilleure action réductrice.

Ces observations s'appliquent aussi à certains réducteurs et stabilisants biosourcés. Une étude de Konwarh¹³ montre l'effet du pH par l'analyse des spectres d'absorbance des nanoparticules d'argent synthétisées à l'aide de carbohydrates (voir Figure I-21). L'auteur explique qu'en milieu acide les liaisons hydrogène inter moléculaires du réducteur biosourcé (un extrait de plante) sont plus prononcées ce qui les rend moins disponibles pour effectuer la réduction du nitrate d'argent.



Aucune réduction n'est observée par Kakkar et al. en milieu fortement acide (pH = 2)¹³⁴. Il est montré qu'un milieu fortement basique peut mener à la formation de plus grosses nanoparticules. En effet, la capacité de formation de liaisons hydrogènes par l'amidon stabilisant est affaiblie diminuant alors sa capacité à s'absorber et à limiter la taille des nanoparticules. Le confinement dans l'amidon et son effet de « gabarit » sur les nanoparticules est alors amoindri et les nanoparticules formées sont de diamètre plus élevé. Dans cette étude, le pH optimal est alors de 11. Raveendran¹⁷

explique également qu'un milieu basique contrôlé facilite l'ouverture du glucose vers sa forme linéaire pour une réaction d'oxydo réduction plus facile entre la fonction aldéhyde terminale du glucose et l'ion argent (Figure I-22).

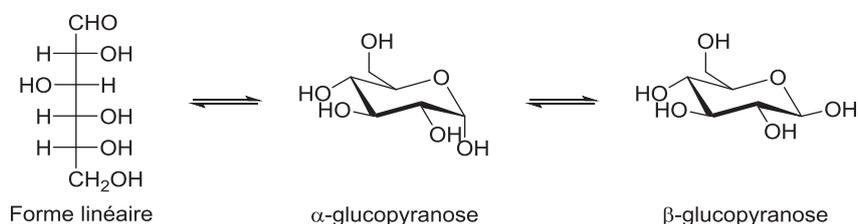


Figure I-22 : Formes stables du glucose en équilibre dans l'eau

Il existe cependant des études où le pH n'a pas d'influence dans la synthèse des nanoparticules d'argent car il dépend de la nature des agents stabilisants⁴⁸. Venkatpurwar et Pokharkar par exemple observent un diamètre de nanoparticules d'argent constant de 13 nm pour des pH compris entre 2 et 10 avec un polysaccharide stabilisant et réducteur issu d'une algue marine¹³⁹. Une synthèse avec un réducteur fongique et de l'amidon a aussi un pH optimum à 6,8 sur la gamme de pH testée entre 5 et 8⁴¹. Le pH neutre est optimal pour Kakkar et al. pour la réduction avec du citrate et un amidon stabilisant¹³⁴. Dans la réduction et la stabilisation avec des extraits d'hibiscus, Philip obtient des nanoparticules de formes sphériques à pH neutre alors qu'une anisotropie est obtenue pour le pH 8,5¹⁰⁷. De manière générale, il faut donc éviter les conditions extrêmes de pH pour la synthèse de nanoparticules d'argent en solution. Le pH neutre peut donc être un bon compromis.

Effet combiné de la température et du pH

Ortega-Arroyo et al. ont mené un plan d'expérience pour combiner les effets potentiels du pH, de la température et de la quantité de glucose réducteur en tant que paramètres de la réduction du nitrate d'argent avec un amidon de maïs en agent stabilisant¹⁴¹ (voir Figure I-23). L'influence du glucose s'avère la plus déterminante dans la taille des nanoparticules qui va de 2 à 24 nm pour les formes sphériques sauf dans le cas des faibles quantités de glucose où des polyhédres sont observés. Les plus petites nanoparticules d'argent sont obtenues pour des températures supérieures à 70°C (sur une gamme de 26 à 94°C). Les auteurs expliquent ce résultat par l'hydrolyse de l'amidon à cette température fournissant ainsi plus de fonctions réductrices. L'optimum de pH pour de petites nanoparticules se situe à 11.

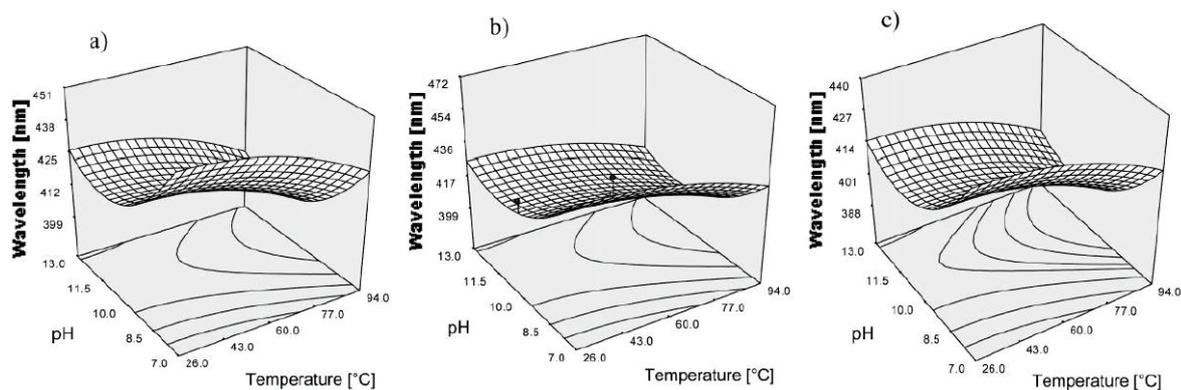


Figure I-23 : Résultats du plan d'expérience (longueur d'onde au pic d'absorbance) de la réduction du nitrate d'argent par du glucose et stabilisé amidon de maïs en fonction des concentrations de réducteur : a) 0,13M b) 0,55M et c) 0,97M.

On a pu montrer, dans cette première partie dédiée à la synthèse de nanoparticules d'argent en solution, l'utilité d'un agent stabilisant pour obtenir des nanoparticules d'argent colloïdales de faible taille. Le développement des techniques vers des procédés de « chimie verte » notamment en utilisant des produits biosourcés comme les sucres et les polysaccharides présente un intérêt particulier. Le sel métallique précurseur le plus utilisé est le nitrate d'argent. Le rôle du réducteur, de l'agent stabilisant ainsi que des paramètres de synthèse tels que les concentrations, la température et le pH ont été observés dans la morphologie des nanoparticules. L'agent stabilisant est plutôt déterminant dans la forme des nanoparticules d'argent tandis que l'agent réducteur dont dépend la cinétique de nucléation/réduction est déterminant dans la taille finale des nanoparticules par le nombre de nucléi formés dans la solution. Un agent stabilisant de type polymère peut cependant aussi favoriser la petite taille des nanoparticules notamment en limitant son agrégation. Des nanoparticules d'argent de 2 à 100 nm en moyenne sont ainsi obtenues pour des réductions de « chimie verte » en solution aqueuse, les diamètres compris entre 10 et 20 nm étant les plus couramment observés pour les plus faibles temps de réduction.

I. II. 2. Elaboration des nanocomposites à partir des nanoparticules colloïdales pré-synthétisées

Introduction

Les nanoparticules colloïdales d'argent sont le plus souvent synthétisées pour leurs propriétés anti microbiennes, catalytiques ou bien pour leur intérêt en tant que sondes en imagerie médicale et ce, majoritairement en solution. Les études s'arrêtent donc souvent à la caractérisation des nanoparticules colloïdales et de leurs propriétés morphologiques et optiques, voire à leur modification de surface. Elles ne sont donc que très rarement réutilisées sous une autre forme. Ainsi, le nombre de publications est très limité en ce qui concerne l'utilisation ultérieure de ces nanoparticules en tant que charges de matrice polymère, sous forme de nanocomposite.

Bon nombre de « nanocomposites » sont obtenus par simple séchage des nanoparticules d'argent colloïdales stabilisées par un polymère. Aucun ajout de matière supplémentaire n'étant effectué, la fraction massique de « matrice » polymère est alors très faible et le taux de charges très élevé^{12,46,54}. L'incorporation de nanoparticules d'argent dans des hydrogels^{5,46,125} ou bien la préparation de nanocomposite par voie fondue sont parfois utilisées avec des nanoparticules commerciales ou extraites des solutions colloïdales¹⁴². Nous nous limiterons aux films nanocomposites denses préparés par voie solvant.

Redispersion des nanoparticules dans une matrice polymère par voie solvant

Le principal challenge de la redispersion des nanoparticules d'argent dans un film nanocomposite obtenu par voie solvant est d'optimiser la dispersion des nanoparticules colloïdales dans la matrice. Pour cela, le phénomène d'agglomération des nanoparticules dans la matrice polymère doit être évité tout au long du procédé *ex situ* notamment lors de l'utilisation de la dispersion colloïdale.

Mbhele et al.⁶⁷ préparent un film PVA nanocomposite à partir d'une solution de PVA et d'une solution de nanoparticules d'argent de 5 nm de diamètre, préparées sans agent stabilisant. Les auteurs montrent que les nanoparticules se sont agrégées en objets de 20 nm de diamètre dans la matrice polymère et ce, même pour un faible taux d'argent (<1% en masse). Comme le montre la Figure I-24 ci-dessous, la longueur d'onde au maximum d'absorbance est alors décalée de 380 à 420 nm et la bande d'absorbance est élargie pour le nanocomposite. On peut ici supposer un autre intérêt de l'agent stabilisant des nanoparticules d'argent pour leur redispersion dans une matrice polymère.

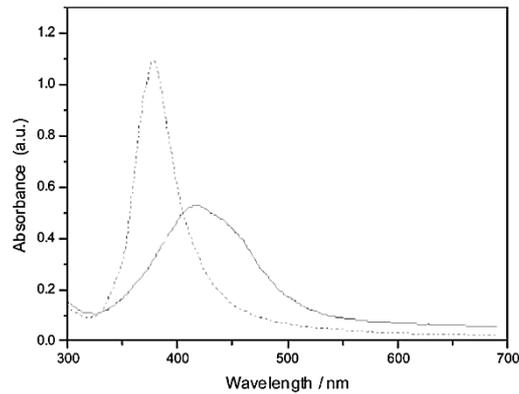


Figure I-24 : Spectres d'absorbance des nanoparticules d'argent colloïdales (trait en pointillés) et après leur intégration dans une matrice PVA (trait plein)

Ce cas d'agrégation dans la matrice est retrouvé dans d'autres publications réalisées avec des matrices polymères synthétiques comme le polyéthylène, le nylon, polystyrène, polyacrylonitrile, poly-vinyle-méthyle-cétone et copolymères^{3,81,143,144}. Les ultrasons sont utilisés dans certaines études pour mélanger la solution de nanoparticules avec la solution de polymère avant la formation du film nanocomposite. Cependant, l'effet de cette méthode physique comparativement à une agitation classique sur la taille et la dispersion des nanoparticules n'est pas évoqué^{3,81}.

En effet, rares sont les études qui vérifient la taille et la dispersion des nanoparticules d'argent avant et après leur incorporation dans la matrice polymère et seules les propriétés thermiques ou antimicrobiennes attendues des films nanocomposites sont vérifiées. C'est par exemple le cas de Zeng et al.⁸¹ qui incorporent des nanoparticules d'argent d'environ 14 nm de diamètre dans du polystyrène (PS) et un copolymère acrylonitrile/styrène (AS). Pour une même quantité et même provenance des nanoparticules d'argent, les auteurs obtiennent deux spectres d'absorbance différents selon la matrice polymère employée (Figure I-25).

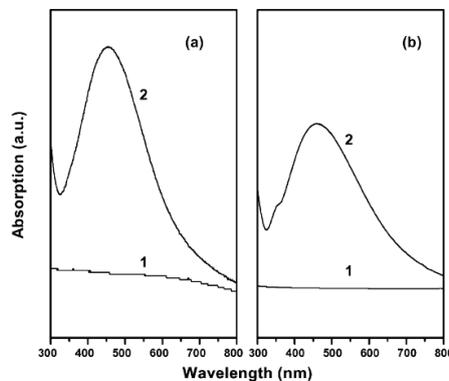


Figure I-25 : Spectres d'absorbance (1) du film polymère vierge et (2) du film nanocomposite argent / polymère correspondant obtenu après évaporation de solvant à température ambiante et avec un taux massique d'argent de 0,5%. (a) cas avec le polystyrène et (b) un copolymère statistique acrylonitrile/styrène avec le rapport molaire 38/62

Le pic d'absorbance est centré à 451 et 459 nm pour les matrices PS et AS respectivement et l'intensité et la largeur du pic diffèrent également entre les films nanocomposites. Les auteurs expliquent ces différences par un transfert de charge possible entre les charges argent et les unités acrylonitrile tandis qu'aucune interaction significative n'est observée entre l'argent et les unités styrène des matrices polymères.

Cependant, si les nanoparticules d'argent de départ sont décrites précisément, les auteurs étudient les films nanocomposites seulement en UV et la morphologie des nanocharges dans les matrices polymères n'est pas observée. De la même manière, Yoksan³³ a préparé des nanoparticules d'argent stabilisées chitosane de 25 nm de diamètre et les incorpore ensuite dans des matrices chitosane et amidons. La taille et la dispersion des nanocharges une fois incorporées dans les matrices ne sont également pas étudiées mais les propriétés anti microbiennes de ces films *ex situ* sont par contre bien démontrées.

Une autre étude Vimala et al.¹⁴⁵ incorporent des nanoparticules d'argent stabilisées par du polyéthylène glycol (PEG) dans une matrice chitosane. Les nanoparticules de 22 nm sont relativement bien dispersées mais sous forme d'agrégats visibles en microscopie optique (Figure I-26). Cette agglomération dans la matrice chitosane est suspectée en spectroscopie UV par un pic d'absorbance de l'argent plus large sous la forme nanocomposite qu'en solution aqueuse. Cependant aucun cliché microscopique ne décrit les nanoparticules avant leur introduction dans la matrice. Les auteurs supposent enfin que le chitosane participe à la bonne dispersion des nanocharges dans la matrice chitosane avec l'aide des chaînes du PEG stabilisant.

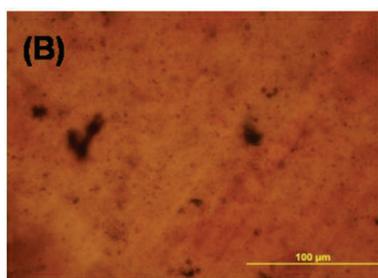


Figure I-26 : Cliché d'un film *ex situ* argent / chitosane au microscope optique¹⁴⁵

Jovanovic⁴⁶ montre qu'un nanocomposite réalisé par voie *ex situ*, obtenu par séchage d'une solution de nanoparticules d'argent stabilisées par 10% massique de PVP, présente un pic d'absorbance plus large et moins intense que la solution colloïdale d'origine (Figure I-27). Les auteurs montrent cependant que la taille des nanoparticules d'argent est inchangée après redissolution du film. En effet, le spectre est quasiment indentique entre la solution colloïdale de départ (courbe orange) et le

film redissous (courbe noire). Il y a donc une agglomération des nanoparticules d'argent lors du séchage et de la formation du film.

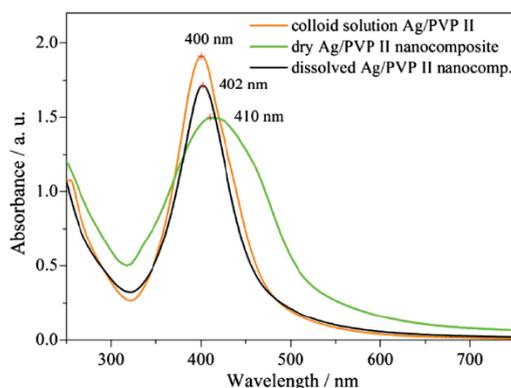


Figure I-27 : Spectres d'absorbances de nanoparticules d'argent stabilisées PVP en solution, sous forme nanocomposite et après dissolution de ce dernier.

Conclusion

Cette seconde partie bibliographique nous a permis de voir l'engouement pour la synthèse des nanoparticules d'argent en solution. Les réducteurs sont divers et l'intérêt pour la « green chemistry » a permis de découvrir de nombreux types d'agent réducteur dont les sucres. L'intérêt d'un agent stabilisant est clairement démontré dans chacune des méthodes de réduction et les études tendent de plus en plus à utiliser des polymères, dont les polysaccharides qui peuvent également tenir le double rôle réducteur et stabilisant. Les plus petites nanoparticules obtenues dans cette voie sont de 5 à 20 nm.

On a enfin constaté que la formation de films nanocomposites à partir des nanoparticules d'argent colloïdales ne fait l'objet que de peu d'études. Au travers de celles-ci, on a aussi pu constater qu'il est important de faire attention à la méthode de dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère. On a également supposé qu'un agent stabilisant compatible avec la matrice peut s'avérer nécessaire afin de disperser au mieux les nanoparticules^{67,145}. Néanmoins, on constate souvent la formation d'agrégats dans la littérature. L'interaction avec la matrice est à considérer ainsi que l'éventuelle influence de la voie solvant (notamment la température) sur la dispersion des nanoparticules ex situ dans le nanocomposite. Les nanoparticules d'argent devront ainsi être observées avant et après leur dispersion dans la matrice afin de décrire précisément la méthode ex situ.

Dans le but de se libérer de l'étape de dispersion des nanoparticules dans la matrice qui est souvent néfaste pour la qualité de dispersion des nanocharges, l'idée de réaliser la réduction du sel métallique in situ au sein de la matrice est venue.

I. III. Nanostructuration par voie *in situ*

L'intérêt principal des auteurs pour la voie *in situ* est de confiner la réduction dans une matrice polymère à l'état solide et ainsi pouvoir espérer une taille de nanoparticules inférieure à celle obtenue en solution. En effet, on a vu précédemment que certains auteurs ont notamment montré que les nanoparticules pouvaient varier de forme mais aussi de taille selon la nature chimique, la masse molaire ou l'encombrement du polymère stabilisant^{52,146,147}.

La voie *in situ* reste cependant une voie beaucoup moins utilisée dans la littérature que la synthèse des nanoparticules d'argent en solution. Les travaux de génération « *in situ* » des nanoparticules d'argent avec la synthèse simultanée de la matrice polymère ne seront pas étudiés¹⁴⁸⁻¹⁵¹. De plus, la majorité des études faisant intervenir des matrices polymères biosourcées (ce qui correspond à notre cas d'étude) concernent des réductions dites « *in situ* » dans un milieu visqueux^{52,53,152} ou *in situ* dans un hydrogel^{131,146,147,153,154}. C'est pourquoi dans cette troisième partie l'éventail de matrices utilisées pour la synthèse de nanoparticules d'argent *in situ* a été élargi aux polymères denses plutôt qu'aux polysaccharides seuls. Nous distinguerons les méthodes de réduction chimique, par traitement radiolytique et enfin par traitement thermique.

I. III. 1. Traitement chimique

Le traitement chimique consiste généralement au gonflement de films contenant le précurseur métallique par une solution contenant le réducteur. Etant donné que le processus nécessite une bonne diffusion de l'agent réducteur au sein de la matrice, tous les auteurs utilisent un réducteur fort, le borohydrure de sodium NaBH_4 , pour maximiser la réduction. Les temps de réduction varient de quelques minutes à 24h d'immersion selon les études.

De par leur capacité de gonflement intéressante, les gels et hydrogels ont été majoritairement utilisés dans les publications traitant de la réduction chimique *in situ*^{146,147,154} et ont permis d'obtenir des nanoparticules d'argent jusqu'à 2 nm de diamètre.

Dans le cas des films avec une matrice polymère dense, il est nécessaire de gonfler le polymère pour permettre la réduction. Dans une étude de Clémenson et al.¹⁵⁵, un film PVA contenant du nitrate d'argent (5% en masse d'argent) est gonflé par une solution de méthanol avec un excès de 4 équivalents de NaBH_4 . La réduction semble complète après seulement 15 min d'immersion et conduit à des nanoparticules d'argent inférieures à 30 nm. Un phénomène de migration des nanoparticules d'argent, cristallines, est observé au travers du film. Elles sont en effet organisées en

couches symétriques et parallèles à la surface du film nanocomposite et se déplacent vers la surface du film avec un temps de réduction croissant du à la forte capacité de la phase polymère à gonfler (phénomène de lixiviation).

Tröger et al.⁷¹ ont également employé le méthanol pour gonfler une matrice polyamide imide tandis que le NaBH₄ en excès réduit les sels métalliques introduits à 15% dans les films nanocomposites. Des distributions de taille de nanoparticules assez larges sont obtenues (1 à 30 nm) avec une agrégation des nanoparticules. Les auteurs montrent que les conditions de préparation du film précurseur sont importantes : une agitation suffisante et un bon solvant du polymère sont en effet nécessaires pour former le film précurseur et réduire ensuite la distribution des tailles et l'agrégation des nanoparticules obtenues par traitement chimique *in situ*.

La méthode in situ s'avère donc intéressante pour obtenir des nanoparticules d'argent entre 1 et 30 nm. Cependant, la méthode a ses limites de par le gonflement de la matrice qui peut provoquer une migration et/ou agglomération des nanoparticules conduisant à des nanostructurations particulières des films nanocomposites in situ. De plus, le gonflement de la matrice polymère peut conduire à la solubilisation et fuite d'autres espèces présentes dans la matrice comme d'éventuels plastifiants. Cette migration vers la solution et la perte de plastifiant peut par exemple compromettre la tenue du nanocomposite. Est donc venue l'idée de transposer les synthèses physiques utilisées en solution, comme l'irradiation^{29,125}, aux films précurseurs à matrice polymère dense.

I. III. 2. Traitement radiolytique

On a pu voir en synthèse *ex situ* que le PVP, souvent utilisé en tant qu'agent stabilisant des nanoparticules peut également agir comme agent réducteur, notamment grâce à la formation des radicaux par irradiation^{29,125}. L'idée d'étudier la réduction directement en milieu polymère et non plus en solution a donc été développée.

Zidan¹⁵⁶ prépare par exemple des films PVA chargés de nanoparticules générées par voie *in situ* au cours d'une exposition UV (de 2 à 6h à température ambiante, à 5 cm de la source avec $\lambda=254$ nm). Le taux de nitrate d'argent est modulé entre 0.1 et 5% massique. Les nanoparticules d'argent ne sont malheureusement pas observées en microscopie mais selon les auteurs la spectroscopie UV-Visible permet de deviner une augmentation de la taille même après 8h d'exposition. Cependant, après 4h d'exposition de films PVA à 4% en masse d'argent, Bernabo et al. obtiennent des nanoparticules d'environ 15 nm de diamètre⁵⁶.

Par ailleurs, il est bon de noter que les films PVA dans les travaux de Zidan ¹⁵⁶ présentent le pic d'absorbance caractéristique de la présence des nanoparticules d'argent avant même d'être traités. Les nanoparticules sont donc déjà présentes. La formation des films, obtenus par voie solvant à 60°C pendant 48h, initie donc la formation des nanoparticules d'argent avant même le traitement UV. La réduction des nanoparticules peut donc se faire par simple traitement thermique du film précurseur.

Zheng et al. ¹²⁴ forment des films PVP par spin coating et les exposent ensuite aux UV (30 min sous une lampe à mercure). De plus, certains nanocomposites sont ensuite traités thermiquement à 180°C pendant 30 min. La réduction *in situ* se fait grâce à l'exposition aux UV mais continue encore d'évoluer après un traitement thermique supplémentaire. Les nanoparticules continuent en effet de croître en taille (Figure I-28). De même, le pic de diffraction des rayons X correspondant à l'argent métallique Ag⁰ est plus intense pour les films ayant également subis un post traitement thermique. Les auteurs estiment le diamètre des nanoparticules entre 23 et 50 nm pour la combinaison des deux méthodes. On peut déduire de ce travail que le traitement thermique peut ainsi être une alternative au traitement radiolytique, notamment pour obtenir une réduction efficace et des nanoparticules cristallines.

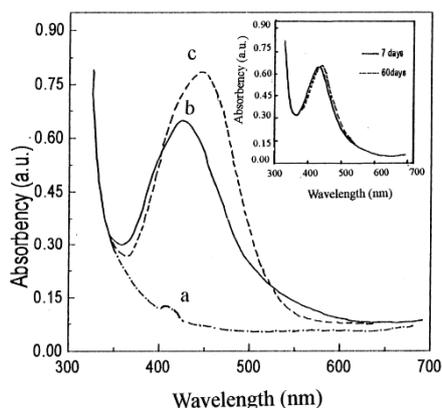


Figure I-28 : Spectres d'absorbance de films PVP argent avant (a) et après exposition UV (b) et après exposition UV suivie d'une cuisson de 30min à 180°C (c) [et suivi des spectres d'absorbance après 7 et 60 jours de conservation]

Par ces quelques études, on constate que l'irradiation peut s'avérer efficace en milieu polymère. Néanmoins, elle peut modifier l'architecture de la matrice polymère notamment par une dégradation ou une réticulation des chaînes comme dans les travaux de Jovanovic avec le PVP ¹²⁵. Cette technique légèrement destructive est donc à utiliser avec précaution d'autant plus que des études ont notamment observé des modifications structurales d'amidons sous irradiations ¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Le traitement thermique peut enfin s'avérer intéressant pour la réduction *in situ* de l'argent.

I. III. 3. Traitement thermique

Une étude de Clémenson et al.¹⁵⁵ montre l'influence de la température sur la réduction des ions Ag^+ ainsi que sur la taille des nanoparticules formées *in situ* dans une matrice PVA. Les films sont traités thermiquement entre 50 et 110°C sur des temps courts (inférieurs à 1h). Dans ces conditions, les nanoparticules cristallines ne sont formées que pour des températures supérieures ou égales à 90°C. Les nanoparticules d'argent sont globalement de petites tailles. Leur diamètre augmente avec le temps de traitement thermique de 2 à 4 nm pour 30 et 60 min à 110°C respectivement et augmente également légèrement avec la quantité de nitrate d'argent de 2 à 2,5 nm pour 2,5 à 7% massique respectivement. La Figure I-29 ci-dessous montre les clichés obtenus en microscopie électronique à transmission.

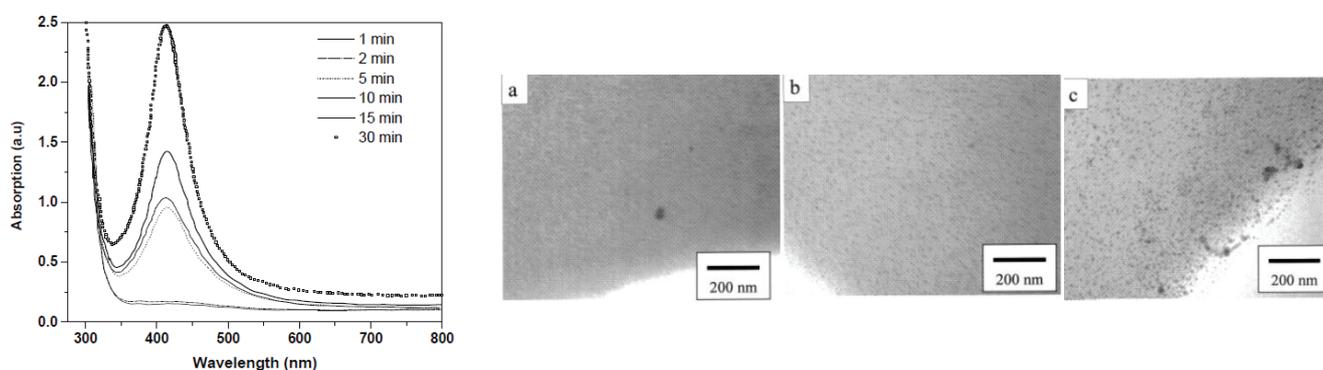


Figure I-29 : Spectres d'absorbance de films PVA-5%Argent selon leur temps de cuisson à 120°C et clichés TEM de ces films non traité (a) puis traité 1h à 90°C (b) ou 110°C (c)

La même évolution de la taille des nanoparticules en fonction du temps de traitement thermique est notamment observée par Karthikeyan¹⁶⁰. Cependant, l'auteur trouve des nanoparticules d'argent bien plus grosses, autour de 22 nm, pour une même matrice PVA traitée à 120°C. La différence notable est que la quantité d'argent introduit sous forme AgNO_3 est très faible (rapport massique $\text{Ag}/\text{PVA} = 0,016$).

Par ailleurs, Nimrodh Ananth et al.¹⁰⁹ obtiennent par traitement thermique de 24h à 50°C des nanoparticules d'argent de 200 nm dans une matrice PVA ainsi obtenue par voie solvant à 50°C. La différence de taille observée par rapport aux études précédentes peut s'expliquer par la structure du PVA qui est partiellement hydrolysé à un rapport 1:5. En effet, on a vu précédemment que les polymères vinyliques à fort taux de fonctions polaires réductrices facilitent la réduction du nitrate d'argent^{109,155,161} ce qui conduit dans ce cas à une augmentation significative de la taille moyenne des nanoparticules d'argent.

Clémenson et al. montrent également que la structure du PVA à la température de traitement thermique est un élément déterminant dans la morphologie des nanoparticules d'argent. En effet, pour une température plus élevée (160°C) la taille des nanoparticules est doublée du fait de la fusion des parties cristallines. Il est important de noter également qu'une température trop élevée peut aussi amener une réticulation non voulue de la matrice. Cette méthode *in situ* a également été validée avec des précurseurs de palladium ¹⁶².

Gianfranco Carotenuto et al.¹⁶³ forment des films précurseurs polystyrène contenant 1% massique d'un composé organique d'argent (1,5-cyclooctadiène hexafluoroacétylacétate d'argent). En déposant le film précurseur sur une plaque à 180°C, la coloration jaune apparaît en seulement 10s et des nanoparticules de 7 nm de diamètre sont observables (voir Figure I-30 ci-dessous). Les auteurs ne parlent cependant pas de réduction mais de décomposition thermique de l'argent stabilisé par des ligands organiques. Le pic de diffraction de l'argent n'est que légèrement observable en DRX malgré la température élevée contrairement aux travaux de Clémenson et al ⁷⁰.

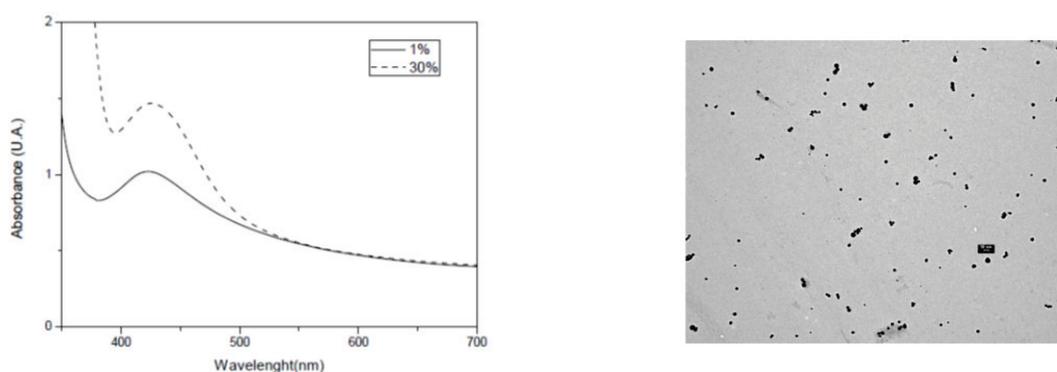


Figure I-30 : Spectres d'absorbance de films polystyrène (PS) avec 1 et 30% du complexe d'argent [Ag(hfac)(COD)] et observation par TEM des nanoparticules d'argent du film nanocomposite PS chargé 1% ¹⁶³

Dans les travaux de Rhadakrishnan et al. ^{164,165}, l'augmentation de la quantité de nitrate d'argent initiale dans le film PVA (rapports massiques Ag/PVA de 0,028 à 0,058) induit une augmentation de l'intensité, de la largeur et de la valeur de longueur d'onde au maximum du pic d'absorbance caractéristique ^{70,163}. Cependant, contrairement aux études précédentes, l'augmentation du temps de réaction ou de la température induit une diminution de la taille des nanoparticules (5 à 3 nm pour 5 à 60 min à 90°C respectivement et 10 à 3 nm pour 60 min de cuisson à 50 et 110°C respectivement).

Ainsi, la méthode *in situ* par traitement thermique permet d'obtenir des nanoparticules très fines et dispersées de manière homogène dans le nanocomposite. Il est cependant important de choisir une température adaptée à la matrice. Une température trop élevée peut dégrader la matrice polymère ou simplement modifier le milieu de réaction (viscosité, structure cristalline) suivant la température de transition vitreuse et de fusion du polymère choisi. Une température plus basse au contraire mène à une cinétique plus lente.

I. III. 4. Comparaisons des méthodes de réduction

Comparaison des différentes voies *in situ*

Peu d'articles traitent de la comparaison des méthodes *in situ* dans la voie d'élaboration des films nanocomposites polymère argent. On note toutefois deux travaux majeurs.

Bernabo et al.⁵⁶ ont comparé les traitements *in situ* radiolytique et thermique dans des films de PVA. Dans ces deux cas, la matrice sert également de réducteur en plus de confiner la synthèse des nanoparticules (Figure I-31 suivante).

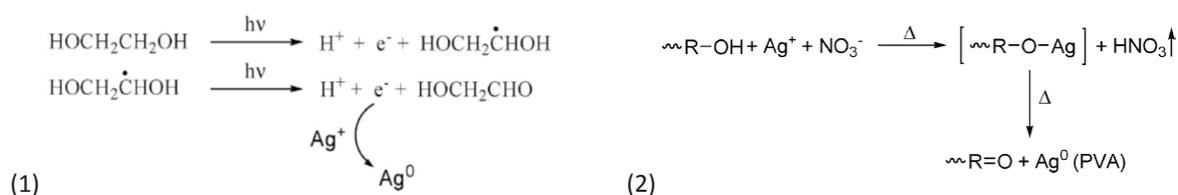


Figure I-31 : Mécanismes de réduction de l'argent, (1) apport de l'énergie par traitement radiolytique et (2) thermique⁵⁶

Les deux méthodes mènent à des nanoparticules d'argent d'environ 20 nm de diamètre. Cependant, la méthode thermique se différencie tout de même avec des nanoparticules sphériques de tailles plus uniformes comme on peut le soupçonner d'après les spectres d'absorbances présentés dans la Figure I-32 suivante.

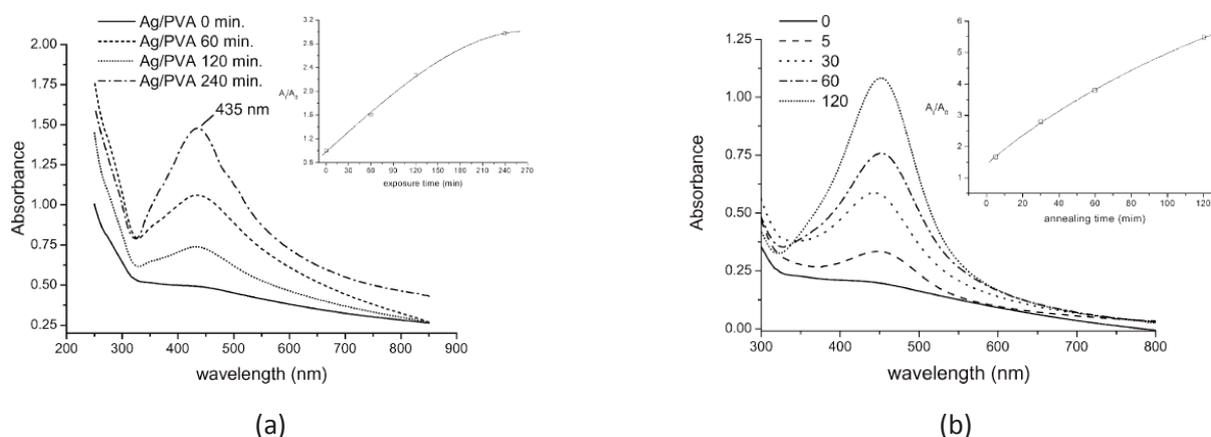


Figure I-32 : Spectres d'absorbances des films nanocomposites PVA *in situ* (a) par traitement radiolytique et (b) traitement thermique avec les représentations respectives des A_{\max} en fonction des temps de réduction

Les traitements thermiques, radiolytiques (UV et laser) et chimiques ont également été comparés sur une matrice PVA avec du nitrate d'argent par Clémenson Simon et al^{70,155,162,166}. Les films nanocomposites ont un pourcentage d'argent inférieur à 10%. Comme le montre la Figure I-33, il ressort des travaux que la morphologie des nanoparticules d'argent par les traitements thermiques et UV est identique avec un diamètre de 6-12 nm et une conversion sensible à la température et au temps d'exposition UV. Le traitement au laser s'avère peu efficace de par la présence des nanoparticules uniquement sur la surface irradiée. Les auteurs expliquent cette différence par une génération de radicaux libres différente (génération continue en UV et très courte avec le laser). La voie chimique se distingue par une morphologie spécifique, expliquée précédemment, avec une succession de couches parallèles de nanoparticules agglomérées à la surface. De cette étude, les voies d'élaboration thermique et UV semblent les plus intéressantes en termes de tailles des nanoparticules d'argent et d'homogénéité de la dispersion des nanocharges dans les films.

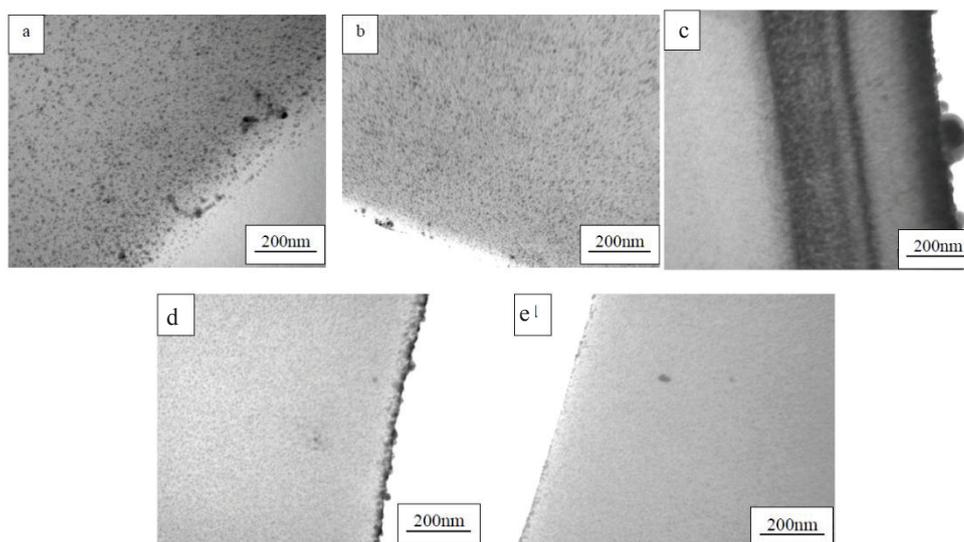


Figure I-33 : Clichés TEM des films PVA/AgNO₃ (a) après traitement thermique (1h-110°C), (b) après irradiation UV de 6h (66% 254nm et 22% 185nm, 0,9 J/cm-2, pulsée 248nm 20ns), (c) après 15min d'immersion dans la solution MeOH+NaBH₄ et (d et e) après irradiation laser (côté incident et opposé respectivement).

On note cependant que contrairement à la voie chimique, la réduction menant à des nanoparticules cristallines ne semble pas être totale d'après les auteurs qui n'observent qu'un faible pic en DRX pour les méthodes thermiques et UV (2 à 6h sous UV et 1h à 110°C).

Comparaison de la voie *in situ* avec la voie *ex situ*

A notre connaissance, une seule publication compare les voies d'élaboration *ex situ* et *in situ* de nanoparticules d'argent en considérant une matrice polymère (PVA) et le nitrate d'argent comme précurseur de charges. Des nanoparticules d'argent préalablement synthétisées avec NaBH₄ sont mélangées à une solution de PVA pour former les films nanocomposites *ex situ* par voie solvant à

température ambiante pendant 24h (Figure I-34). Les films nanocomposites *in situ* sont obtenus par voie solvant menée 24h à 50°C à partir d'une solution de PVA et de nitrate d'argent.

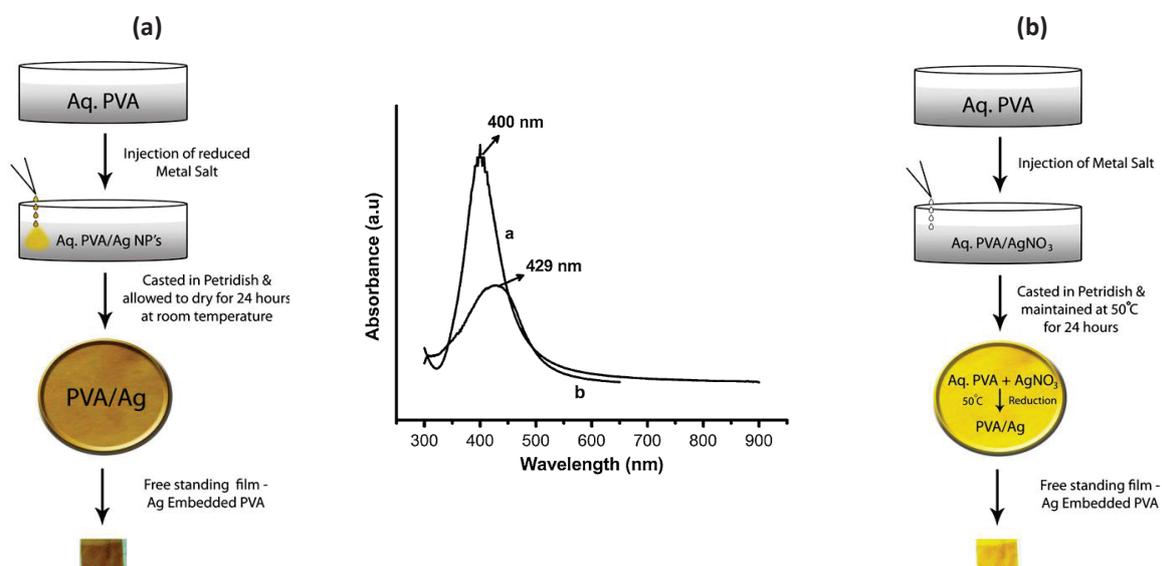


Figure I-34 : Méthodes *ex situ* (a) et *in situ* (b) de Nimrodh et al.¹⁰⁹ et spectres d'absorbances des films résultants

Dans une même matrice PVA, Nimrodh et al.¹⁰⁹ observent dans la voie *in situ* thermique (50°C pendant 24h) une bande d'absorption plus large, d'intensité moindre et positionnée à une longueur d'onde de maximum d'absorbance plus grande que dans la voie *ex situ* (voir Figure I-34). En effet, la taille moyenne des nanoparticules est plus grande pour la méthode *in situ* : 100 nm contre 64 nm. Cependant, cette différence est expliquée par les procédés de génération des nanoparticules des deux films qui ne sont pas complètement comparables. En effet, les temps de réduction et les températures de la synthèse en solution (30 min à Tamb) et du traitement thermique *in situ* (24h à 50°C) sont différents.

Cette dernière étude nous montre ainsi l'importance de garder des paramètres de procédé comparables pour les deux voies d'élaboration *ex situ* et *in situ* de films nanostructurés argent.

Conclusion

La synthèse in situ dans des polymères denses présente plusieurs avantages : elle permet souvent d'obtenir des nanoparticules d'argent très petites, de 1 à 20 nm, avec une dispersité de taille assez fine, et ce, quelle que soit la voie de réduction utilisée. L'agrégation des nanoparticules est également très limitée dans les matrices polymères. Si la voie in situ peut s'appliquer à différents types de matrices, la voie chimique, par immersion successive, nécessite cependant des polymères avec une capacité de gonflement suffisante. La réduction par voie radiolytique est possible mais peut s'avérer

destructrice pour la matrice polymère. Elle nous rappelle cependant l'importance de protéger les films nanocomposites de la lumière lors de leur stockage mais aussi lors de la réduction même du sel métallique, tout comme on l'a vu précédemment pour la synthèse des nanoparticules en solution. La voie thermique est une voie simple et présente l'avantage d'obtenir des nanoparticules cristallines de petites tailles en plus d'une réduction efficace dans le nanocomposite. Le confinement dans la matrice joue un rôle certain dans la petite taille des nanoparticules. De plus, la matrice elle-même peut jouer un rôle dans la réduction, permettant de s'affranchir de la présence d'un réducteur et ainsi de limiter le nombre d'additifs. C'est pourquoi les matrices des études de la voie thermique présentées dans cette partie sont toutes réductrices. Plus une matrice sera fonctionnalisée par des hétéroatomes plus les nanoparticules seront stabilisées et réduites en de petites tailles.

I. IV. Propriétés des films nanocomposites à base d'argent

Les charges inorganiques dans les nanocomposites sont souvent introduites pour améliorer les propriétés thermiques ou mécaniques de la matrice^{109,167-170}. Les propriétés sont spécifiques selon le type de nanocomposite. Pour les charges métalliques, ce sont souvent les propriétés optiques qui sont recherchées avec une matrice synthétique^{109,124,165,171-173}. Dans le cas plus spécifique de l'argent, ce sont généralement les propriétés antimicrobiennes qui sont visées notamment avec des matrices polymères intéressantes pour le domaine de l'emballage^{33,149,154,174-176}. Enfin, un autre intérêt des charges inorganiques est leur imperméabilité^{70,177-179}. Dans cette partie, nous donnerons ainsi les principales tendances observées sur les propriétés thermiques, mécaniques et également antimicrobiennes de films nanocomposites à base d'argent. L'influence des charges argent sur les propriétés de transport des nanocomposites sera également traitée.

I. IV. 1. Propriétés thermiques

Si les nanoparticules colloïdales sont parfois séchées et étudiées thermiquement sans toutefois faire l'objet d'aucun matériau nanocomposite par la suite^{100,104,170,180}, nous ne nous intéressons dans cette partie qu'aux propriétés thermiques des films nanocomposites sous deux angles : l'impact des charges sur les transitions de la matrice polymère et la stabilité thermique du nanocomposite. Enfin, la dégradation sous oxygène de la matrice polymère peut parfois être catalysée par les nanoparticules d'argent^{179,181}. La discussion suivante regroupe des études toutes réalisées sous atmosphères inertes.

Parmi les travaux trouvés dans la littérature, l'impact des nanocharges argent ne semblent tout d'abord pas dépendre des voies d'élaboration *ex situ* et *in situ* des nanocomposites. En effet, dans le cas de la matrice PVA couramment utilisée, on ne note pas de différence dans la dégradation thermique du PVA entre les élaborations des nanoparticules *ex situ*⁶⁷ et *in situ* même sur une large gamme de température (50-110°C)^{155,162,166}. Toutefois, Nimrodh Ananth et al.¹⁰⁹ distinguent une augmentation et une diminution des transitions vitreuses de la matrice PVA pour les films *ex* et *in situ* respectivement. Dans ce cas, seuls la voie d'élaboration et le diamètre des nanoparticules d'argent diffèrent (200 et 100nm pour les films *ex situ* et *in situ* respectivement).

Les nanoparticules peuvent alors réduire la mobilité des chaînes polymère, de manière plus ou moins prononcée suivant les matrices. Un certain nombre de publications relate en effet une diminution de la température de transition vitreuse par l'incorporation de nanoparticules d'argent à des taux allant de 0,1%^{156,181,182} à 17%¹⁷⁶ même si ce n'est toutefois pas systématique^{67,142,155,166,179}. Si la cristallinité des matrices polymères n'est globalement pas changée significativement^{67,155,162,166}, elle est parfois diminuée de 1 à 10%^{142,182}. Ainsi, l'effet des nanoparticules d'argent sur la stabilité thermique des nanocomposites dépend fortement de la matrice polymère utilisée et du taux de charge employé.

D'une manière générale, les matrices synthétiques telles que le PVA ou le PMMA, sous atmosphères inertes, présentent une plus grande stabilité thermique lorsque des charges d'argent sont introduites. Ainsi, dans l'étude d'Uddin et al.⁹⁸ la température de dégradation de la matrice PVA est même améliorée de 40°C pour des nanocomposites *ex situ* avec 0,2% d'argent. Mbhele et al.⁶⁷ ont également observé que le taux de charges et la température de dégradation augmentent avec le taux de charge, tout de même inférieur à 1% (Figure I-35 ci-dessous). Les auteurs interprètent ce résultat en terme de mobilité de chaîne : l'augmentation du taux d'argent contribue à réduire la mobilité des chaînes polymères de la matrice et ainsi à réduire les dégradations issues des réactions de transfert.

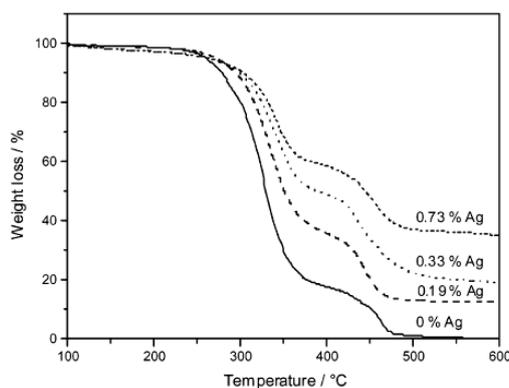


Figure I-35 : Augmentation du taux de résidus avec le taux d'argent dans une matrice PVA

De manière similaire à ce qui précède, les travaux de N. Singh et P.K. Khanna¹⁸³ ont montré que l'augmentation du taux d'argent de 2% à 5 ou 10% dans les films *ex situ* Ag/PMMA permet d'obtenir une température de dégradation jusqu'à 100°C supérieure. Le même effet (26°C supérieur) est également observé avec des taux d'argent inférieurs (0,5 à 2%) par Vodnik et al.¹⁸¹.

Contrairement, aux matrices précédentes, les polysaccharides^{72,184} et le PLA¹⁸⁵ se dégradent plus facilement lorsque des nanocharges d'argent sont introduites dans les films. Les films *ex situ* de PLA de Rinaldi et al.¹⁸⁵ se décomposent en effet à 357°C et 350°C pour des taux de charges de 3% et 1% respectivement au lieu de 370°C pour la matrice PLA seule. Plusieurs études traitent des nanocomposites à matrice polysaccharide. Dating Tian et al.⁷² attribuent l'amélioration de la décomposition thermique du nanocomposite en deux étapes au lieu d'une à l'interaction des fonctions OH de la matrice glucomannane avec les nanoparticules d'argent. Dans l'étude de Bozanic et al.¹⁸⁴ les films nanocomposites à base d'amidon sagou avec environ 9% d'argent ont une température de dégradation sous azote réduite d'environ 50°C (alors que les mêmes auteurs avaient observés l'inverse dans une matrice PVA). De plus, on remarque par la Figure I-36 a) que la dégradation thermique ne semble pas encore terminée pour les films nanocomposites à 900K ($\approx 630^\circ\text{C}$) contrairement au film amidon référence. En effet, le nanocomposite « Ag-starch » présente une perte de masse qui semble continuer au-delà des 630°C (pente non nulle). Ainsi, même si la dégradation commence plus tôt, elle est tout de même plus lente en présence des nanoparticules d'argent.

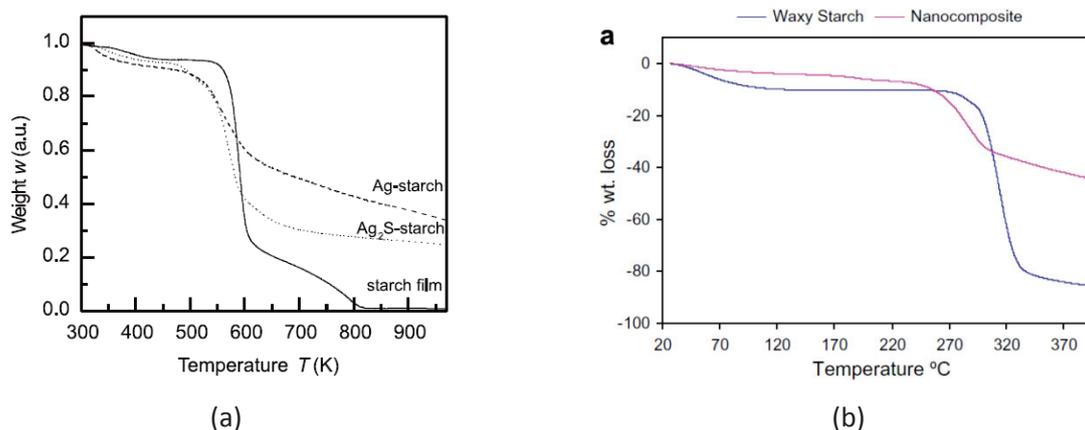


Figure I-36 : Décomposition thermique en présence et en absence de nanoparticules d'argent (a) de l'amidon de sagou¹⁸⁴ et (b) d'un amidon à fort taux d'amylopectine¹²

Cet effet a également été retrouvé par Valodkar et al.^{12,58} qui l'attribuent à la bonne compatibilité et interaction de l'argent sous forme de nanotiges avec la matrice amidon à fort taux d'amylopectine (Figure I-36 b)). Finalement, contrairement aux polysaccharides précédents, Rhim et al.¹⁸⁶ observent

une augmentation de la température de dégradation d'un nanocomposite agar agar/argent (324°C et 306°C pour le nanocomposite chargé à 2% et la matrice référence, respectivement).

L'interaction matrice/argent est donc garante des propriétés thermiques. De manière générale, l'augmentation des taux de résidus ne correspond qu'à la quantité d'argent insérée dans la plupart des nanocomposites^{153,176}. Cependant, dans les cas où la décomposition de la matrice est ralentie^{12,58,184}, une augmentation significative jusqu'à 40% du taux de résidus peut être observée.

I. IV. 2. Propriétés mécaniques

Les matériaux avec charges inorganiques telles que l'argent présentent généralement une meilleure résistance mécanique mais une baisse de l'élongation à la rupture^{168,169}.

Dans les travaux de Mbhele et al.⁶⁷ par exemple, l'introduction des nanoparticules d'argent dans le PVA améliore significativement les propriétés mécaniques. Comme l'illustre la Figure I-37, le module d'Young ainsi que la contrainte à la rupture augmentent avec le taux de charges (0,2 à 0,7% d'argent) mais l'élongation à la rupture diminue.

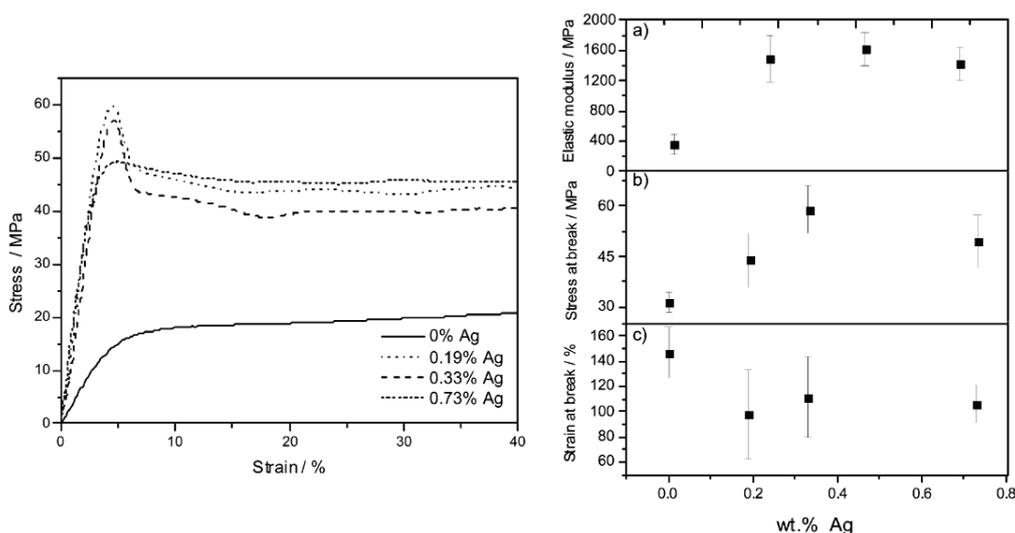


Figure I-37 : Courbe de traction et évolutions des paramètres mécaniques d'une matrice PVA en fonction du taux d'argent introduit

Cependant, un cas moins classique est obtenu dans les travaux de Varaprasad et al.¹⁷⁶ pour des films *ex situ* à matrice cellulose. Une augmentation de la contrainte maximale (de 15 à 18 MPa) et du module d'Young (de 1500 à 1800 MPa) est également observée. L'élongation à la rupture est également légèrement augmentée de 2 à 3% pour les films contenant les nanoparticules d'argent

(2% massiques). Il en est de même dans l'étude de Yoksan et Chirachanchai³³ où le module et la contrainte à la rupture de la matrice chitosane/amidon augmentent légèrement de 10 à 14% avec la quantité de nanoparticules (de 5 à 20% d'argent) tandis que l'élongation à la rupture augmente jusqu'à 65% en présence de 20% de nanoparticules d'argent.

Les films *ex situ* d'agar de Rhim et al.¹⁸⁶ montrent également que les propriétés dépendent du taux de nanoparticules. En effet, pour de faibles taux d'argent (0,2 et 0,5%), la contrainte à la rupture est diminuée (35 MPa au lieu de 46 MPa) alors que pour des taux plus élevés (1 et 2%), elle est supérieure à celle de la matrice référence (51 et 54 MPa). L'élongation à la rupture quant à elle n'est pas significativement modifiée par les nanoparticules d'argent et reste de l'ordre de 35%. Les mêmes tendances sont observées dans des films *ex situ* de gélatine⁶⁹.

I. IV. 3. Propriétés antimicrobiennes

Les propriétés antimicrobiennes de l'argent colloïdal, connues depuis l'ancienne Egypte et même utilisées dans les programmes aérospatiaux^{187,188}, ont fait l'objet de nombreuses publications. Même s'il existe encore aujourd'hui plusieurs mécanismes d'action supposés¹⁸⁹⁻¹⁹¹, il ressort que l'efficacité antimicrobienne est notamment reliée à la taille des nanoparticules d'argent^{1,8,9,32,55,95,120,127,189,190}. Plus le diamètre des nanoparticules est petit, plus l'action antimicrobienne est durable. Même si les nanoparticules d'argent atteignent un spectre assez large de microorganismes, leur efficacité dépend tout de même des familles bactériennes mais aussi de l'agent stabilisant utilisé^{32,190} ou de sa forme encapsulée¹⁹².

Les propriétés anti microbiennes de certains emballages peuvent également être apportées indirectement par les propriétés de transport, notamment des propriétés barrière envers le dioxygène, élément essentiel au développement des microorganismes aérobiques. En effet, bien que l'emballage sous vide existe, il ne facilite pas forcément l'élimination complète du dioxygène. Il est donc intéressant d'avoir des propriétés barrière, notamment envers le dioxygène. Les charges inorganiques, imperméables, peuvent remplir cette fonction. D'autres méthodes peuvent également être employées comme les scavengers, le relargage de molécules actives et inoffensives (comme l'acide lactique déjà présent dans les aliments) ou bien carrément la production de CO₂ directement dans l'emballage^{193,194}. Une étude de Yoksan³³ montre que l'amidon n'a intrinsèquement aucune propriété anti microbienne. On note alors l'utilité d'ajouter des charges inorganiques anti microbiennes telles que les nanoparticules d'argent afin d'obtenir des propriétés intéressantes.

I. IV. 4. Propriétés de transport de nanocomposites polymère/argent

Les propriétés de transport observées dans les films nanocomposites à base d'argent ne sont que rarement étudiées, notamment dans des matrices biodégradables. Peu d'études vont jusqu'à l'observation de l'impact des nanoparticules d'argent vis-à-vis des propriétés de transport des films à matrice polymère dense. Nous proposons ici de présenter les études de perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau. Les polysaccharides ayant une affinité particulière avec l'eau, les études sous différentes humidités sont également à considérer.

Une introduction à la théorie et aux mécanismes de transport des petites molécules dans les films polymères denses est proposée en Annexe (page 231) avec notamment les définitions de la perméabilité et des notions d'activité, de tortuosité et des phénomènes d'interfaces.

I. IV. 4.a. Perméabilité aux gaz

Dans les travaux de thèse de Sandra Clémenson Simon⁷⁰ des nanoparticules d'argent sont obtenues *in situ* dans une matrice PVA par différentes méthodes (thermique, radiolytique et chimique). L'étude du transport de deux gaz, l'hélium (He) et l'hydrogène (H₂), montre que les différentes méthodes *in situ* sur la matrice PVA ont globalement peu d'impact sur le transport des petites molécules. Pour les nanocomposites PVA avec 5% massique d'argent, les valeurs sont similaires pour les films irradiés UV et traités thermiquement 1h à 110°C et même sensiblement identiques à celles des matrices références respectives comme le montre le Tableau I-4. Pour ces matériaux, les molécules d'hélium et d'hydrogène, molécules non polaires et de faible taille, semblent donc moins sensibles que l'eau aux effets d'interfaces et de complexe résiduel PVA-nitrate d'argent. Le seul film présentant un comportement singulier est celui obtenu par réduction chimique qui présente une dispersion particulière des nanoparticules d'argent sous forme de couches en surface du film. Nous n'évoquons dans cette partie que les systèmes ayant une dispersion de charges « homogène ».

	<i>Pe</i> (He) (barrer)	<i>Pe</i> (H ₂) (barrer)
PVA		
1h à 110°C	0.22 ± 0.05	0.30 ± 0.05
irradiation UV	0.20 ± 0.05	0.29 ± 0.05
traitement chimique	0.20 ± 0.05	0.20 ± 0.05
PVA/Ag		
1h à 110°C	0.20 ± 0.05	0.27 ± 0.05
irradiation UV	0.19 ± 0.05	0.25 ± 0.05
traitement chimique	7.1 ± 0.1	7.5 ± 0.1

Tableau I-4 : Coefficients de perméabilité à l'hélium et à l'hydrogène des systèmes PVA et PVA-AgNO₃ nanostructurés (5% en masse d'argent)

Une étude de Compton et al. présentent également des nanocomposites polyimide à base d'argent sans modification des propriétés barrière malgré 13% en masse d'argent (Tableau I-5)¹⁷⁹. Ce résultat surprenant n'est pas en accord avec les lois théoriques concernant les charges inorganiques imperméables et les études de Tröger et al.⁷¹ avec 15% d'argent dans une matrice équivalente.

Systems	(BTDA/4,4'-ODA)	(BTDA/4,4'-ODA)/Pd-Cl ₂	(BTDA/4,4'-ODA)/Pd-Br ₂	(BTDA/4,4'-ODA)/Ag-300 °C 5 h	(BTDA/4,4'-ODA)/Ag-300 °C 1 h
<i>P</i> He	4.48	2.77	2.93	–	–
<i>P</i> CO ₂	0.56	0.26	0.365	0.689	0.62
<i>D</i> CO ₂ (×10 ¹⁰)	4.72	2.5	3.15	4.61	4.46
<i>S</i> CO ₂ (×10 ¹)	1.21	1.04	1.12	1.49	1.39
<i>P</i> O ₂	0.15	0.071	0.107	0.166	0.16
<i>D</i> O ₂ (×10 ⁹)	2.27	1.25	1.80	1.97	2.5
<i>S</i> O ₂ (×10 ³)	6.6	5.7	5.94	8.46	7.2
<i>P</i> H ₂	3.51	1.77	2.08	3.59	3.53
<i>D</i> H ₂ (×10 ⁷)	15.4	0.0408	2.38	16	15.9
<i>S</i> H ₂ (×10 ⁴) ^b	2.28	434	8.74	2.24	2.22

P is expressed in Barrer units, *D* in cm² s⁻¹, *S* in cm³ cm⁻³ cmHg⁻¹.

Tableau I-5 : Coefficients de perméabilité (P), diffusion (D) et solubilité (S) des films nanocomposite polyimide argent (et polyimide palladium) pour différents gaz

Tröger et al.⁷¹ observent en effet une diminution de la perméabilité au dihydrogène et diazote par rapport à la matrice référence (Tableau I-6). Compton et al. en déduisent un phénomène d'interface entre les particules et la matrice polyimide : les faibles interactions conduisent à une interface faible où la diffusion et la perméabilité sont favorisées par rapport à la matrice polymère vierge. Le phénomène inverse est par exemple observé dans les mêmes matrices avec des nanoparticules de palladium permettant ainsi une diminution de perméabilité aux gaz supérieure à la diminution théorique calculée par les lois de Maxwell. Ainsi, l'efficacité barrière des nanocharges métalliques dépend également de la matrice polymère du film nanocomposite, pouvant mener à des interfaces contributives ou non contributives^{71,178,179,195}.

TABLE 2: N₂ Diffusivities *D*_a(N₂), Solubilities *S*_a(N₂), and Permeabilities *P*(N₂) of Selected Membranes^a

film	<i>D</i> _a (N ₂)	<i>S</i> _a (N ₂)	<i>P</i> (N ₂)
pure PAI	1.59	16.2	2.50
8 Ag	0.96	17.2	1.64
10 Pd/Ag(1:9)	0.96	17.0	1.63
14 Pd/Pb(9:1)	1.37	16.9	2.32
18 Pd/Cu(9:1)	0.94	17.1	1.61

^a *D*_a in 10⁻⁸ cm²/s, *S*_a in 10⁻³ cm³(STP)/(cm³ cmHg), *P* in Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/(cm² s cmHg). Error bars of these quantities are about 10%.

TABLE 3: H₂ Diffusivities *D*_a(H₂) and Solubilities *S*_a(H₂) of Selected Membranes^a

film	Pd content/wt %	<i>D</i> _a (H ₂)	<i>S</i> _a (H ₂)
3 Pd	15.0	0.48	1100.0
20 Pd/Co(9:1)	13.5	0.89	520.0
18 Pd/Cu(9:1)	13.5	1.70	320.0
14 Pd/Pb(9:1)	13.5	2.9	240.0
12 Pd/Ag(3:1)	11.3	2.1	230.0
10 Pd/Ag(1:9)	1.5	65.0	12.0
8 Ag	0.0	200.0	3.5
pure PAI	0.0	300.0	3.4

Tableau I-6 : Coefficients de diffusion (Da), solubilité (Sa) et perméabilité (P) de films nanocomposite polyamide imide argent (et palladium) pour différents gaz

Yoksan et Chirachanchai³³ étudient des films élaborés par voie *ex situ* chitosane/amidon avec des nanoparticules d'argent. Dans cette étude, la perméabilité à l'oxygène à l'état anhydre, contrairement à la perméabilité à la vapeur d'eau, est légèrement diminuée par la présence des nanoparticules d'argent qui augmentent le chemin de diffusion des molécules de gaz. L'effet barrière à l'oxygène augmente également avec le taux d'argent.

Film type	Water vapor transmission rate		Oxygen transmission rate	
	Thickness (mm)	WVTR ($\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)	Thickness (mm)	OTR ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)
A	0.035 ± 0.000	47.60 ± 0.36 ^c	0.039 ± 0.002	2.39 ± 0.02 ^a
B	0.039 ± 0.002	47.75 ± 1.18 ^c	0.041 ± 0.003	1.97 ± 0.01 ^b
C	0.042 ± 0.003	55.76 ± 2.75 ^b	0.044 ± 0.002	1.60 ± 0.01 ^c
D	0.031 ± 0.003	59.21 ± 2.10 ^a	0.038 ± 0.002	1.48 ± 0.03 ^d

Tableau I-7 : Perméabilité à la vapeur d'eau (WVTR) et à l'oxygène (OTR) de films *ex situ* chitosane/amidon de compositions A-B-C et D avec 0 – 5 – 10 et 20% d'argent respectivement ³³

Cet effet barrière des nanoparticules d'argent est également observé dans l'étude de Fortunati et al.¹⁹⁶ qui réalisent des nanocomposites de polyacide lactique avec des nanocristaux de cellulose (1 et 5% en masse) et des nanoparticules d'argent (1%) de 20 à 80 nm de diamètre. Ces dernières, seules dans la matrice, permettent une diminution de 22% de la perméabilité à l'oxygène à l'état anhydre (voir Tableau I-8 ci-dessous) et de 4% seulement la perméabilité à la vapeur d'eau à une activité de 0,5.

Samples	OTR * e ($\text{cm}^3 * \text{mm} * \text{m}^{-2} * \text{day}^{-1}$)	Reduction in OTR (%)	Water vapour permeability * 10^{14} ($\text{kg m/s m}^2 \text{ Pa}$)	Reduction in WVP (%)
PLA	30.5 ± 1.0		1.04 ± 0.18	
PLA/1Ag	23.9 ± 1.0	22	1.00 ± 0.03	4
PLA/1CNC/1Ag	16.5 ± 1.6	46	0.66 ± 0.10	46
PLA/1s-CNC/1Ag	14.2 ± 1.2	54	0.43 ± 0.10	59
PLA/5CNC/1Ag	17.8 ± 1.5	42	0.55 ± 0.04	47
PLA/5s-CNC/1Ag	12.6 ± 0.1	60	0.43 ± 0.01	59

Tableau I-8 : Perméabilité à l'oxygène (OTR) et à la vapeur d'eau (WVP) de films *ex situ* PLA avec 1% de nanoparticules d'argent sans ou avec 1 ou 5% de nanocristaux de cellulose ¹⁹⁶

I. IV. 4.b. Perméabilité à la vapeur d'eau

Rhim et al.¹⁸⁶ observent que la perméabilité à la vapeur d'eau est diminuée de 5 à 26% par la présence de 0,2 à 2% en masse de nanoparticules d'argent dans des films d'agar obtenus par voie *ex situ*. La perméabilité est d'autant plus diminuée que le taux d'argent est augmenté dans le nanocomposite comme le montre le Tableau I-9 ci-dessous. Les auteurs attribuent cette diminution de la perméabilité à la tortuosité induite par les nanocharges inorganiques et hydrophobiques dans le matériau même si elles sont de forme sphérique et nanométrique. La perméabilité relative la plus faible est ainsi de 0,74 pour un taux d'argent de 2%. Dans l'étude de Fortunati et al.¹⁹⁶ présentée précédemment pour les perméabilités à l'oxygène de nanocomposites de polyacide lactique avec nanoparticules d'argent, la perméabilité à la vapeur d'eau (à une activité de 0,5) est diminuée de seulement 4% pour 1% massique d'argent (Tableau I-8 page 68).

Film (Ag content)	WVP ($\times 10^{-9}$ g m/m ² Pa s)	CA (deg.)
Control	1.97 \pm 0.31 ^b	46.94 \pm 3.40 ^a
0.2%	1.88 \pm 0.27 ^{ab}	57.04 \pm 5.12 ^a
0.5%	1.72 \pm 0.20 ^{ab}	68.60 \pm 7.61 ^b
1%	1.67 \pm 0.17 ^{ab}	71.76 \pm 2.10 ^b
2%	1.47 \pm 0.01 ^a	84.68 \pm 2.11 ^c

Tableau I-9 : Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) de films *ex situ* d'agar en fonction du taux d'argent et angle de contact à l'eau (CA)

Au contraire, dans les travaux de Yoksan et Chirachanchai ³³, plus on augmente la quantité de nanoparticules dans les films amidon/chitosane (2 à 20% d'argent), plus le flux de la vapeur d'eau augmente (voir Tableau I-7 page 68). Ce résultat montre donc également une diminution légère des propriétés barrière à la vapeur d'eau dans les films chitosane/amidon par la présence des nanoparticules d'argent. En effet, selon les auteurs, les nanoparticules inorganiques limitent les interactions hydrogène intermoléculaires chitosane/chitosane, chitosane/amidon et amidon/chitosane favorisant ainsi l'absorption de vapeur d'eau sur les sites hydrophiles des polysaccharides et l'éventuelle hydratation du film. L'interface nanoparticule matrice est donc un facteur important dans les propriétés de transport et les propriétés spécifiques au couple nanoparticule métallique / matrice polymère.

I. V. Association Argent / Montmorillonites dans les nanocomposites

Dans cette dernière partie, nous proposons d'étudier les quelques travaux traitant de l'association de l'argent avec les montmorillonites et aussi le rôle des MMT dans les propriétés de transport.

I. V. 1. Influence de l'association Ag/MMT sur la morphologie et la dispersion des nanocharges

Quelques auteurs ont observé une interaction des montmorillonites avec les nanoparticules d'argent, notamment observable en spectroscopie UV-Vis. Kanmani et Rhim ^{69,197} ont formé des films de gélatine avec 1% et 5% en masse de nanoparticules d'argent et de montmorillonites respectivement. Les nanoparticules d'argent sont faites *in situ* dans la solution de gélatine avant la voie solvant. Comme le montre la Figure I-38, le pic d'absorbance de l'argent en présence des MMT montre un élargissement et une asymétrie vers les grandes longueurs d'onde et une intensité plus faible par rapport au spectre d'un film gélatine sans MMT. Or, les nanoparticules d'argent observées

en SEM sont identiques dans les deux films. Les auteurs justifient ces changements d'absorbance par une interaction moindre de la matrice avec les nanoparticules par la présence de la seconde charge.

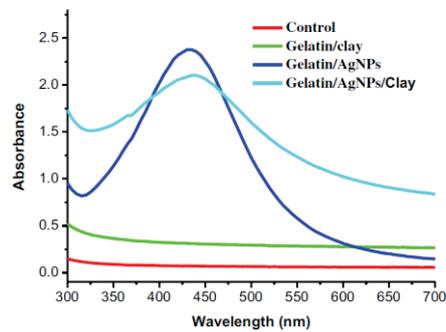


Figure I-38 : Spectres d'absorbance d'un film de gélatine et des films nanocomposites de gélatine avec 1% de nanoparticules d'argent et/ou 5% de montmorillonites (% donnés par rapport à la gélatine)

Podsiadlo et al. ¹⁹⁸ avaient déjà remarqué en 2005 cet élargissement du pic d'absorbance dans leurs assemblages couche par couche de MMT et de nanoparticules d'argent à l'aide d'un polyélectrolyte et polyacide lactique. Ce décalage vers les plus grandes longueurs d'onde avec la succession des couches a été attribué par les auteurs à une résonance entre les couches d'argent et la contribution de la constante diélectrique des charges lamellaires.

Cette interaction peut modifier la dispersion et la morphologie des nanoparticules. Hwang et Ma ¹⁹⁹ ont ajouté successivement des montmorillonites (modifiées par du dilauryl dimethyl ammonium bromide) et du nitrate d'argent à une solution de polymère acrylonitrile afin d'obtenir un film nanocomposite par voie solvant à 70°C. Les nanoparticules d'argent sont de 50 à 100 nm après traitement chimique *in situ* (film plongé dans du DMF avec 3% de NaBH_4). Les auteurs observent que les pics de diffraction de l'argent augmentent en intensité avec le taux de charges lamellaires croissant (0-3-5-7%) car les ions Ag^+ sont donc principalement apportés par les MMT modifiées négativement pour les absorber. Cependant, l'argent réduit en nanoparticules et visible en DRX se situe préférentiellement dans les charges lamellaires, comme le montrent les clichés TEM de la Figure I-39.

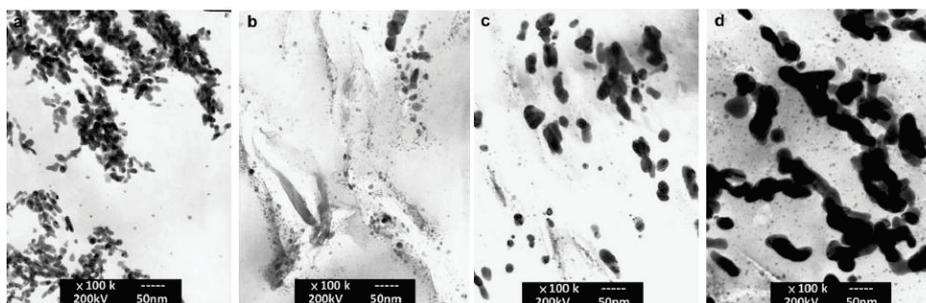


Figure I-39 : Films nanocomposite PAN-argent sans MMT avec un ratio $\text{AgNO}_3/\text{unitéPAN} = 0,10$ (a) et films PAN-argent et 3%MMT avec les ratios 0,10 (b) 0,15 (c) et 0,20 (d)

Cette étude montre également que la morphologie des nanoparticules est dépendante des MMT. En effet, pour une même quantité d'argent, les nanoparticules d'argent sont plus petites en présence des charges lamellaires (clichés a et b Figure I-39). Par ailleurs, pour une même quantité de MMT, la taille et la largeur de distribution des tailles des nanoparticules augmentent ensuite avec la quantité de nitrate d'argent.

I. V. 2. Propriétés apportées par le mélange Ag/MMT dans les matrices polymères

Propriétés thermiques et mécaniques

Un mélange commercial de montmorillonites avec de l'argent a été introduit dans une matrice PLA par voie solvant par Busolo et al.²⁰⁰. Si aucune intercalation ni exfoliation des MMT n'ont été détectées en présence de l'argent, la propriété antimicrobienne a tout de même été validée grâce aux nanoparticules d'argent de 20 nm et les propriétés thermiques sont inchangées. En termes de propriétés mécaniques, Kanmani et Rhim^{69,197} montrent cependant que l'interaction Ag/MMT peut être bénéfique dans les films de gélatine avec 1% d'argent et 5% de MMT. Par rapport à un film de gélatine référence, si la contrainte et la déformation à la rupture ne sont pas changées de manière significative par compensation des effets inverses des nanocharges, le module est tout de même augmenté de 18% alors que les deux nanocharges séparément diminuaient le module de la gélatine. Ces résultats sont du même ordre que ceux de Fortunati et al.¹⁴² qui présentent un nanocomposite PLA/argent/cellulose. Les contraintes à la rupture sont équivalentes à celle de la matrice PLA alors que la cellulose seule avait tendance à les diminuer. En revanche, il n'y a pas de compensation bénéfique pour l'élongation, contrairement au nanocomposite PVA/argent étudié par Mbhele et al.⁶⁷. En effet, la déformation ainsi que le module d'Young sont diminués de 25 et 8% respectivement par l'ajout des nanoparticules d'argent dans le nanocomposite PLA/cellulose. Cette dernière étude peut donc amener à se questionner à propos de l'effet d'un mélange Ag/MMT dans une matrice polymère sur les propriétés. Plusieurs études montrent également que la dégradation thermique de l'amidon n'est pas modifiée significativement par la présence des charges lamellaires pour des taux inférieurs à 10%^{201,202}.

Propriétés de transport

Les montmorillonites sont des charges souvent utilisées dans le but de diminuer les perméabilités aux gaz et à l'eau de matrices polymères^{195,202,203}. De par leur facteur de forme, la tortuosité induite par les nanocharges permet de diminuer de manière significative les perméabilités avec un taux de charges généralement assez faible (voir également Annexe). Les propriétés barrière peuvent parfois

aussi être apportées par une cristallinité de la matrice induite par les charges lamellaires comme dans le cas d'une matrice PLA²⁰³.

Les MMT sont généralement introduites entre 2 et 10% massiques et se dispersent bien dans différents types d'amidon²⁰²⁻²⁰⁹. Dans le cas de l'amidon, une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène jusqu'à 50% est obtenue pour un taux de MMT de 6% dans une matrice amidon plastifiée par 20% de glycérol^{202,206}. Ces propriétés barrière sont le résultat d'une bonne dispersion des charges lamellaires (intercalées et exfoliées) dans la matrice. La structure et le taux de plastifiant peut également changer de manière significative la dispersion des MMT^{202,206,209,210}. Les montmorillonites et leur dispersion n'ont cependant pas d'influence significative sur les propriétés de sorption d'eau pour des taux inférieurs à 6%^{201,202,206,211}. En effet, à faible quantité de MMT, les charges lamellaires ne semblent pas apporter de tortuosité mais au contraire peut favoriser légèrement la mobilité de l'eau (augmentation du coefficient de diffusion D_0) comme dans les travaux de Masclaux et al.²¹¹ qui utilisent 2,5% de MMT dans une matrice amidon plastifiée avec 20% de glycérol. Cet effet est attribué à la rupture de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires par la présence des nanocharges qui diminuent ainsi la cohésion de la matrice amidon plastifiée. Dans ces mêmes travaux, ce n'est qu'à partir de 5% de MMT que l'effet de la tortuosité est prédominant.

Deux études ont ensuite abordé les propriétés de transport de nanocomposites combinant des nanoparticules d'argent et des montmorillonites. Avec une matrice PLA comprenant une préparation commerciale argent/montmorillonites, Busolo et al. observent une diminution de la perméabilité à l'eau de 40 à 20% pour des taux de nanocharges de 1% et 5-10% respectivement²⁰⁰. Kanmani et Rhim^{69,197} n'observent cependant pas de synergie entre les deux nanocharges dans les propriétés barrières (Tableau I-10). En effet, les nanoparticules d'argent incorporées dans la gélatine diminuent la perméabilité à la vapeur d'eau de 16% par rapport au film référence tandis que les montmorillonites la diminuent de 15%. Le nanocomposite réunissant les deux nanocharges ne présente ensuite qu'une perméabilité diminuée de seulement 14% montrant ainsi qu'il n'y a pas de synergie entre les deux nanocharges.

Films	MC (%)	WVP ($\times 10^{-9}$ g m/m ² Pa s)	WCA (degree)
Gelatin	16.9 \pm 1.7 ^a	3.43 \pm 0.42 ^b	47.3 \pm 5.2 ^a
Gel/Clay	17.3 \pm 2.7 ^b	2.93 \pm 0.10 ^a	50.5 \pm 3.7 ^{ab}
Gel/AgNPs	17.3 \pm 3.6 ^b	2.89 \pm 0.13 ^a	56.1 \pm 3.8 ^b
Gel/AgNPs/Clay	16.7 \pm 3.5 ^a	2.95 \pm 0.19 ^a	48.1 \pm 1.6 ^{ab}

Values with the same superscript letter in the same column indicate that they are not statistically different ($p < 0.05$).

Tableau I-10 : Gain de masse en eau (MC), perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) et angle de contact (WCA) du film de gélatine référence et nanocomposites

L'effet barrière des nanoparticules d'argent est également observé dans l'étude de Fortunati et al.¹⁹⁶ qui proposent des nanocomposites de polyacide lactique avec des nanocristaux de cellulose (1 et 5%) et des nanoparticules d'argent (1%) de 20 à 80 nm de diamètre. Ces dernières, seules dans la matrice, permettent une diminution de 22% de la perméabilité à l'oxygène à l'état anhydre et de 4% seulement la perméabilité à la vapeur d'eau à une activité de 0,5. Par ailleurs, la combinaison avec les nanocharges de cellulose présente les meilleures propriétés barrière. Les auteurs associent cela à la bonne dispersion des deux nanocharges dans la matrice polymère. En effet, pour un taux de cellulose plus grand, la légère agglomération des charges diminue l'efficacité barrière du nanocomposite.

On a pu voir au travers de cette dernière partie bibliographique que l'ajout de montmorillonites à de faibles taux dans une matrice amidon glycérol est efficace pour obtenir des propriétés barrière à l'eau et aux gaz améliorées. Une dispersion aboutie des MMT dans une matrice amidon est généralement observée avec des feuillets intercalés et exfoliés. Les quelques études traitant de la combinaison Ag/MMT semblent indiquer une interaction entre les deux nanocharges pouvant modifier leur morphologie et leur dispersion dans la matrice polymère mais aussi les propriétés barrière des nanocomposites. La combinaison des MMT avec des nanoparticules d'argent peut donc s'avérer intéressante à étudier dans nos deux voies de génération in situ et ex situ.

Conclusions et problématiques posées

Ce chapitre bibliographique a permis de présenter les différentes techniques de réduction de l'argent, qu'il soit en solution ou bien incorporé dans une matrice polymère ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent. Les méthodes d'élaboration de nanocomposites polymère/argent ainsi que les propriétés des films nanocomposites ont également été étudiées. Cette étude bibliographique nous conduit donc à distinguer plusieurs points importants dans notre démarche.

Synthèse des nanoparticules d'argent en solution

La multiplicité des méthodes de réduction des sels d'argent montre la complexité des paramètres que peut avoir cette simple réaction d'oxydo réduction. Parmi eux, les agents réducteur et stabilisant ont un rôle important dans le mécanisme et la cinétique de réduction, déterminants dans la taille finale des nanoparticules. En solution, l'utilité d'un agent stabilisant a été démontrée en termes de stabilité colloïdale et de contrôle de la taille des nanoparticules mais aussi de leur forme. Enfin, l'emploi actuel d'agents réducteurs « verts » répond à une démarche environnementale et peut également conduire à des nanoparticules plus petites. Si la taille des nanoparticules d'argent synthétisées en solution est dans une gamme assez large (de 2 à 150 nm), les plus petites nanoparticules d'argent colloïdales obtenues par les nouvelles méthodes « vertes » ont un diamètre moyen de l'ordre de 10 à 20 nm dans la littérature.

Cependant, plusieurs questions demeurent. La multiplication des articles sur la synthèse de nanoparticules d'argent tend actuellement à démontrer une multitude d'agents réducteur existants dans la nature (notamment les extraits de plantes diverses) mais les optimisations du procédé de réduction de l'argent sont plus rares. Les températures et les temps de réduction sont variables et parfois choisis arbitrairement pour s'arrêter à un diamètre donné. En effet, les études ne s'arrêtent pas toutes sur les cinétiques de croissance des nanoparticules. L'ensemble des articles mène alors à une multitude de paramètres de synthèse tout aussi différents et disparates que les agents réducteurs testés. Aucun auteur ne se risque également à donner un rendement. Cette étude bibliographique nous conduit donc à étudier précisément la cinétique du système choisi et l'influence des paramètres tels que la quantité d'agent réducteur.

Voie d'élaboration des nanocomposites *ex situ*

La voie d'élaboration *ex situ* consiste à redisperser des nanoparticules d'argent présynthétisées dans une matrice polymère. Si déjà peu d'études à ce jour réutilisent les nanoparticules colloïdales à des

fins nanocomposites, les nanoparticules ne sont jamais étudiées à la fois avant et après leur introduction dans la matrice. La croissance ou l'agrégation éventuelle des objets ne peuvent donc qu'être suspectées par la spectroscopie UV-Visible. Une agrégation des nanoparticules est toutefois généralement observée dans les nanocomposites *ex situ*. Notre démarche sera donc d'observer la morphologie et la structure des nanoparticules d'argent pendant leur synthèse en solution mais aussi après leur redispersion dans la matrice polymère. Le principal challenge de la méthode *ex situ* dans l'élaboration des films nanocomposites est la dispersion homogène des nanoparticules au sein de la matrice en évitant l'agrégation des nanoobjets.

Voie d'élaboration des nanocomposites *in situ*

Le confinement de la réduction de l'argent au sein d'une matrice a pour principal but de limiter la taille et l'agrégation des nanoparticules d'argent. En effet, l'ion argent étant également stabilisé par les groupements fonctionnels des chaînes polymères, des amas d'atomes argent se forment et les nanoparticules se créent par réduction des autres ions et coalescence des ensembles de manière limitée par le réseau polymère. Des méthodes de réduction présentées dans ce chapitre bibliographique, la voie thermique semble la moins destructive et permet une réduction homogène dans le matériau réducteur sous couvert que les sels d'argent soient bien dispersés. Le diamètre des nanoparticules d'argent obtenues en voie *in situ* n'excède jamais 50 nm et est même souvent compris entre 2 et 10 nm. Nous nous attacherons donc à étudier la morphologie et la structure des nanoparticules d'argent au cours de leur synthèse *in situ* et l'influence des paramètres tels que la quantité de réducteur, la température et le temps de traitement. La réduction *in situ* dans une matrice biodégradable amidon plastifiée contribue également à l'originalité de notre étude.

Comparaison des méthodes *ex situ* et *in situ*

Au vue des nombreux facteurs influents dans la synthèse des nanoparticules d'argent, il conviendra de prendre des paramètres de process similaires pour comparer correctement les deux méthodes *ex situ* et *in situ*. Ainsi, tout en conservant une matrice et un agent réducteur identique, la température et le temps de réduction devront être les mêmes. La réduction par traitement thermique pour la voie *in situ* semble donc la plus appropriée pour être comparée à une synthèse en solution avec apport thermique pour l'élaboration de films amidon nanostructurés argent. De cette manière, le confinement de la réduction dans la matrice sera observable et deviendra un paramètre d'influence et de comparaison sur la cinétique de la réduction, la taille, la distribution de taille et la dispersion dans la matrice des nanoparticules d'argent entre les deux méthodes.

Propriétés des nanocomposites amidon / argent

Les études répertoriées dans ce chapitre bibliographique nous ont permis de constater que les nanoparticules d'argent peuvent conduire à une amélioration des propriétés thermiques, mécaniques mais aussi barrière aux petites molécules. Malgré leur petite taille, leur forme sphérique et le faible taux de charges dans le nanocomposite, une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène a été observée. Ces quelques résultats trouvés dans la littérature s'avèrent intéressants et permettent d'envisager une légère amélioration des propriétés barrières dans ce travail de thèse. Par ailleurs, on a vu que les propriétés seront sûrement dépendantes des voies de nanostructuration *ex situ* et *in situ* des films amidon et de l'interface matrice/charge.

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

Chapitre II. Matériaux et méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des principaux matériaux utilisés lors de ce travail de thèse. Seront ainsi présentés le précurseur métallique et les différents agents utilisés pour la synthèse des nanoparticules d'argent en solution et la matrice polymère utilisée pour les films nanocomposites et au sein de laquelle s'effectuera également la synthèse *in situ* des nanoparticules métalliques. Enfin, une présentation des charges lamellaires de type montmorillonites, ajoutées pour optimiser les propriétés barrière des films sera effectuée.

Nous détaillerons ensuite les protocoles utilisés pour obtenir les films références et nanocomposites en précisant les spécificités retenues pour notre étude.

Enfin, les techniques d'analyses et l'exploitation des données permettant de remonter à la caractérisation des structures et des morphologies ainsi qu'aux propriétés mécaniques et de transport seront présentées dans une dernière partie.

II. I. Présentation des matériaux

II. I. 1. Le nitrate d'argent

Le nitrate d'argent, de formule AgNO_3 , a une masse molaire de 169,87 g/mol. L'argent représente 63.5% de la masse molaire. Il se présente sous la forme de cristaux blancs transparents et inodores. Il est soluble dans l'eau à 20°C à une hauteur de 2160 g/L. Le nitrate d'argent a été acheté chez Sigma Aldrich© et a été conservé à l'abri de la lumière.

II. I. 2. Le glucose

Le glucose utilisé dans cette étude est fourni par Merk©. La formule du sucre issu de la biomasse est représentée dans la Figure II-1 ci-dessous. Grâce à sa fonction aldéhyde, le glucose est un sucre réducteur, utilisé dans la réduction du nitrate d'argent dans cette étude. La masse molaire est de 180,16 g/mol et sa solubilité dans l'eau est de 900 g/L.

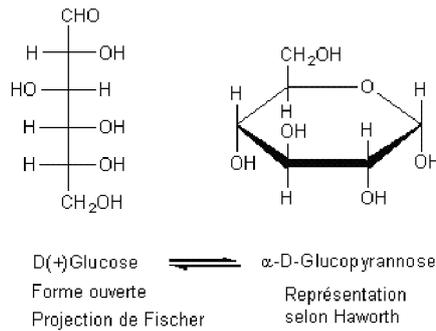


Figure II-1 : Molécule de glucose dans ses deux représentations

II. I. 3. L'amidon

Parmi les polymères biodégradables issus de la biomasse, l'amidon appartient à la famille des polysaccharides. Il est l'un des matériaux les plus prometteurs du fait de ses propriétés, de sa grande disponibilité et de son faible coût. L'amidon est formé par photosynthèse par les plantes puis stocké dans les racines, les semences et les fruits. L'amidon peut représenter 30 à 70% du poids des céréales. En France, le terme de féculé doit normalement être employé pour l'amidon de tubercules comme la pomme de terre ou de racines comme le manioc. Nous emploierons toutefois le terme d'amidon dans sa généralité.

- Structure de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide composé de molécules de D-glucose formant des macromolécules par des liaisons α -glycosidiques. Comme le montre la Figure II-2, l'amidon natif est constitué de deux polymères de structures différentes : l'amylose linéaire (uniquement des liaisons α -1,4-glycosidiques) et l'amylopectine ramifiée (liaisons α -1,4- et α -1,6-glycosidiques).

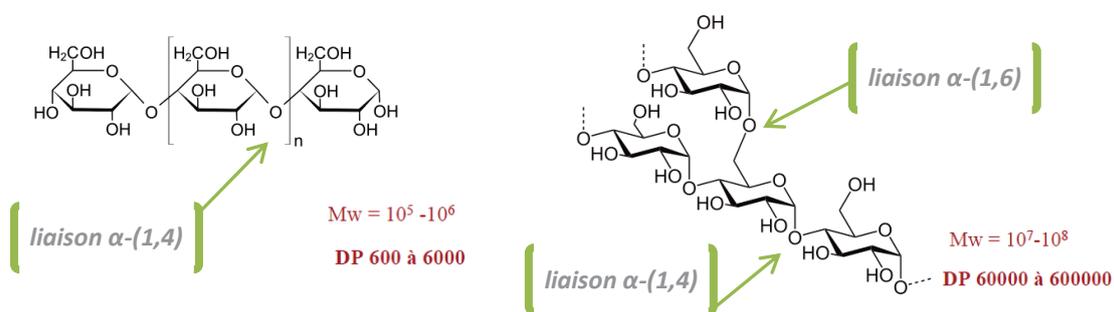


Figure II-2 : Structures de l'amylose et de l'amylopectine ²¹²

La conformation et le mode de liaison α -1,4 permettent aux chaînes d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène entre les unités glucosyl. C'est notamment ainsi que l'amylose complexe l'iode et donne une

coloration bleue caractéristique en solution iodée²¹³. Grâce à l'amylose, l'amidon a des propriétés filmogènes et peut former des films solides, transparents, isotropes et inodores.

L'amylopectine a une masse molaire jusqu'à dix fois plus grande que l'amylose et est le principal constituant de l'amidon. Deux types de chaînes existent : courtes et longues. L'ensemble des chaînes courtes sous forme de double hélice relié à une même chaîne longue forme une grappe (voir Figure II-3). Contrairement à l'amylose, l'amylopectine est insoluble dans l'eau.

La cristallinité des grains d'amidon est essentiellement due aux molécules d'amylopectine, organisées en lamelles cristallines comme le montre la Figure II-3. La phase amorphe est donc constituée de l'amylose et des chaînes et branchements de l'amylopectine qui sont non orientés. A l'échelle supérieure, l'amidon se présente ensuite sous forme de granules de 1 à 100 μm avec une cristallinité à l'état natif variant de 15 à 45%.

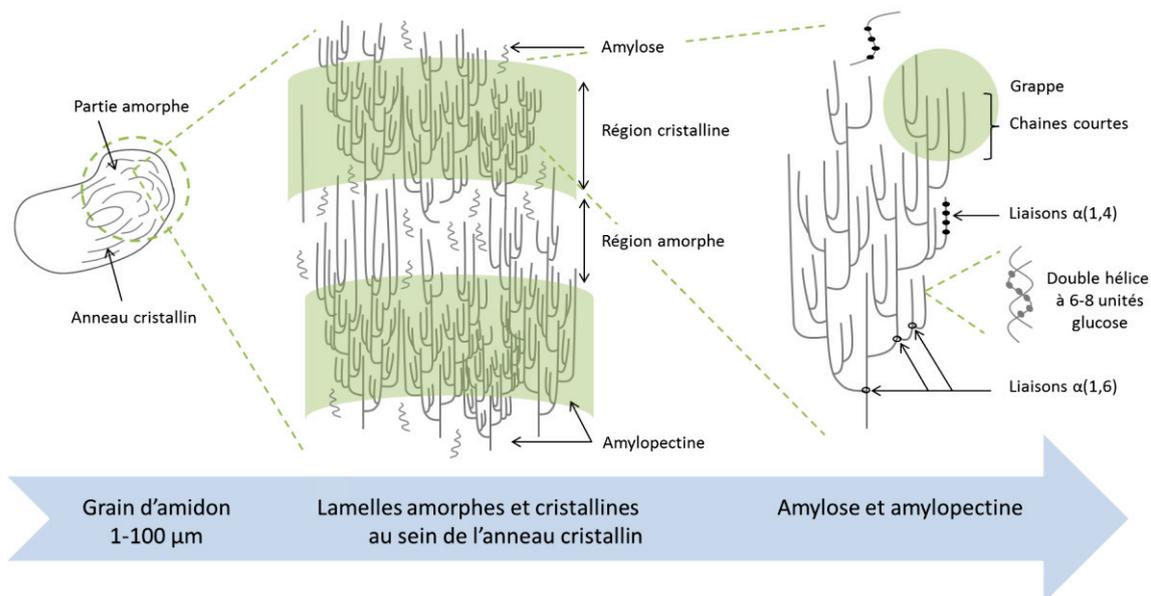


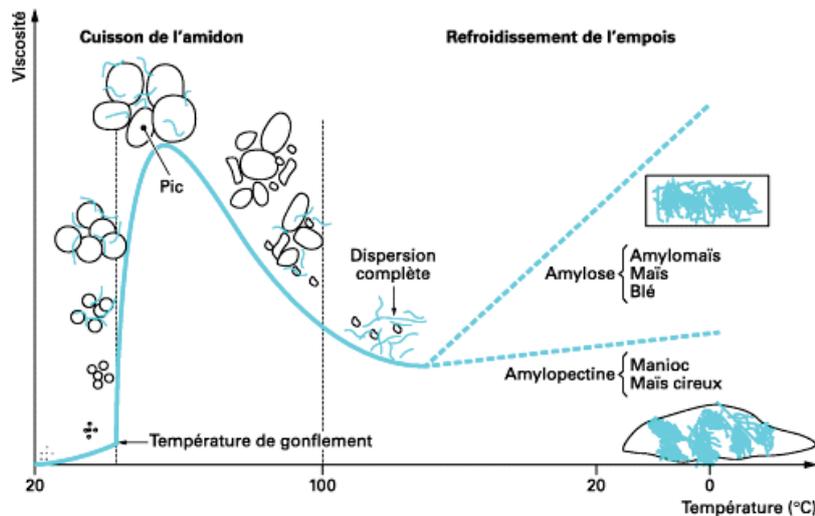
Figure II-3 : Structure et morphologie d'un grain d'amidon

Les variétés d'amidons découlent des plantes dont ils sont issus. Outre les longueurs des chaînes, ce sont les taux et le rapport d'amylose et d'amylopectine qui les différencient. La plupart des amidons contiennent entre 70 à 85% d'amylopectine et 13 à 30% d'amylose.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons deux types d'amidons. Le premier est un amidon soluble qui sert d'agent stabilisant lors de la synthèse des nanoparticules d'argent en solution. Il se présente sous une poudre blanche très fine. Le second amidon, utilisé comme matrice de nos films nanocomposite, est un amidon de pomme de terre avec un ratio amylopectine / amylose de 77/23. Ces deux amidons ont été achetés auprès de Sigma Aldrich ©.

- Mise en œuvre de l'amidon

Les granules d'amidon sont insolubles à température ambiante dans l'eau à cause des liaisons hydrogène qui maintiennent les chaînes ensemble. Cependant, les amidons ont une température de gélatinisation vers 60°C où le granule perd sa structure cristalline, permettant une solubilisation partielle. Le comportement de l'amidon sous des étapes de chauffe et de refroidissement est schématisé dans la Figure II-4 suivante.



Pour éviter une séparation de phase entre amylose et amylopectine, il faut donc éviter de trop chauffer tout en gardant une température assez élevée pour gonfler les grains d'amidons pour leur solubilisation. L'amidon de pomme de terre a une température de gélatinisation de 65°C.

La voie solvant consiste à évaporer une solution de polymère sur un moule ou un plan horizontal afin d'obtenir, après évaporation complète du solvant, un résidu solide sous forme de film. L'amidon, gonflé à une certaine température dans de l'eau, se prête bien à cette technique de mise en forme. Cependant, l'amidon de pomme de terre seul est cassant et nécessite l'emploi d'un plastifiant afin d'être facilement manipulable.

II. I. 4. Le glycérol

Un plastifiant efficace diminue les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères pour gagner en flexibilité dans le matériau et diminuer la fragilité. Il faut donc privilégier les liaisons hydrogènes entre l'amidon et le plastifiant. De par sa structure polysaccharide, l'amidon compte les polyols parmi ses plastifiants dont le glycérol et le sorbitol ²¹⁴⁻²¹⁷. La compatibilité plastifiant/matrice

est donc importante et la stabilité des deux composants doit être équivalente notamment dans le procédé voie solvant où matrice et plastifiant doivent sécher en même temps. L'urée est également employée dans la littérature²¹⁸⁻²²⁰ mais le glycérol reste le plastifiant favori de l'amidon.

Le glycérol a donc été utilisé comme plastifiant des films amidon et nanocomposite dans ce travail de thèse. La formule chimique est représentée dans la Figure II-5 ci-dessous. Le glycérol est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau. Les plastifiants des amidons sont généralement utilisés à un taux massique compris entre 5 et 25% dans la littérature. Les propriétés mécaniques sont améliorées avec le glycérol mais au-delà de 30% les films amidon glycérol sont collants. Le glycérol est fourni par Sigma Aldrich®, avec une pureté de 99%.

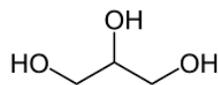


Figure II-5 : Formule semi développée du glycérol

II. I. 5. Les montmorillonites (MMT)

Les argiles, naturelles ou synthétiques, constitue une grande famille de charges minérales plaquettaires. Elles se présentent sous la forme de mille-feuilles, par empilement de feuillets. L'espace entre les feuillets qui caractérise ces plaquettes est appelé espace interfoliaire. Il peut être électriquement neutre ou chargé positivement comme les smectites dont font partie les MMT.

- **Structure des montmorillonites**

Parmi les charges lamellaires utilisées dans les nanocomposites figurent les montmorillonites. La montmorillonite est une argile de la famille des phyllosilicates. Un phyllosilicate est constitué d'empilement de couches tétraédriques T de SiO₄ et octaédriques O de cations (Al, Mg, Fe²⁺,...) formant des feuillets. L'empilement de ces couches définit alors le classement des phyllosilicates en plusieurs groupes. Les montmorillonites sont des phyllosilicates 2:1, c'est-à-dire 2 couches T de silicium qui encadrent 1 couche O d'aluminium. Les couches sont pontées par des atomes d'oxygène comme le montre la Figure II-6 page suivante.

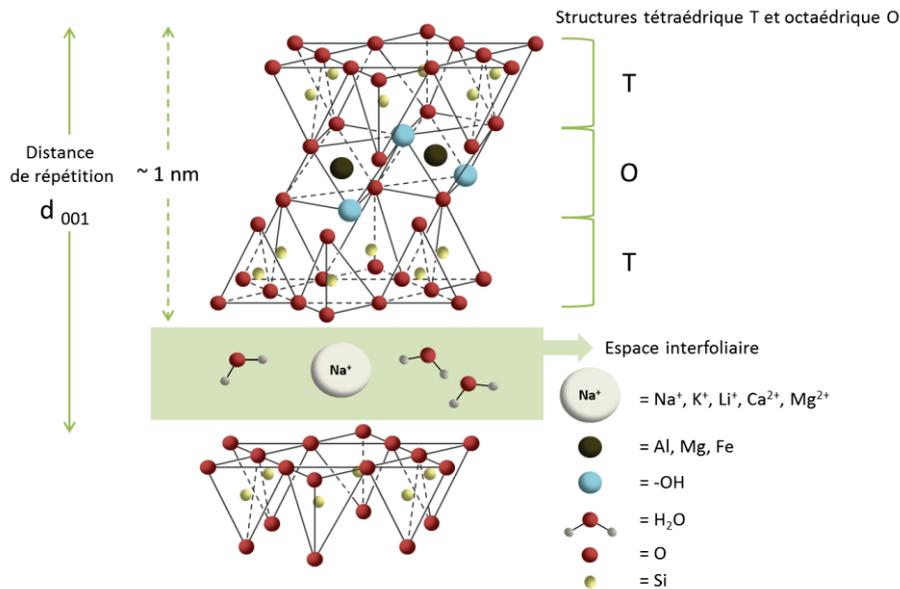


Figure II-6 : Structure d'une montmorillonite

La cohésion des feuillets est assurée par les forces électrostatiques. L'électroneutralité est assurée par des cations (ici Na^+) dans l'espace entre les feuillets chargés négativement. L'espace interfoliaire est donc très hydrophile ce qui explique la capacité de gonflement de la montmorillonite. La capacité d'échange cationique, notée CEC, représente la quantité de cations substituables dans la galerie exprimée en milliéquivalents pour 100g de matériau.

Les charges lamellaires utilisées dans le cadre de ce travail de thèse sont des montmorillonites naturelles, purifiées, avec une capacité d'échange cationique (ion sodium Na^+) de 100 mequiv/100g. Le nom commercial est Nanofil 757 et a été fourni par Süd Chemie©.

• Morphologies des montmorillonites

On définit le facteur de forme d'un objet lamellaire par le rapport longueur sur épaisseur. Les feuillets des MMT ont un facteur de forme particulièrement élevé du fait de leurs dimensions regroupant plusieurs échelles (voir Figure II-7). En effet, l'épaisseur est de l'ordre de 1 nanomètre, la largeur de plusieurs dizaines de nanomètre et la longueur de 300 nm à quelques microns. Le facteur de forme est alors supérieur à 100 et la surface spécifique est également élevée (de 100 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^{221,222}. Cependant, les MMT sous forme d'agrégats ont un facteur de forme largement diminué, l'épaisseur n'étant plus celle d'un feuillet.

En effet, on distingue plusieurs morphologies des charges lamellaires après leur introduction dans une matrice polymère : suivant le nombre de chaînes polymères insérées dans l'espace interfoliaire les charges peuvent être exfoliées, intercalées ou sous formes d'agrégats, comme l'illustre la Figure

II-7 ci-dessous. Si une morphologie peut être privilégiée, les trois coexistent généralement dans le milieu polymère. Le risque de former des agrégats augmente aussi avec le taux de charges. Par ailleurs, la montmorillonite n'est pas soluble dans l'eau. La dispersion de feuillets n'est donc pas aisée et est plus complexe que ces trois morphologies simplifiées. Pour disperser au mieux les montmorillonites et obtenir des feuillets élémentaires il faut privilégier l'interaction feuillet/matrice à l'interaction première feuillet/feuillet. Il est par exemple possible d'augmenter la distance inter lamellaire par échange cationique (cations plus volumineux).

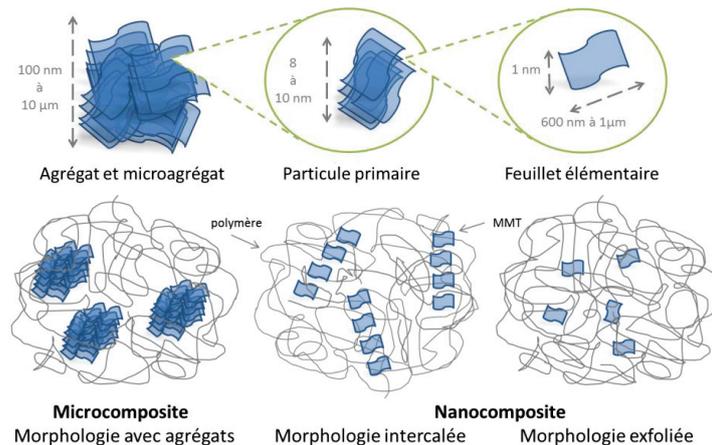


Figure II-7 : Structure multi échelle des charges plaquettaires et morphologies associées

L'intérêt de ces nanocharges est que les feuillets sont imperméables aux gaz et donc la tortuosité qu'elles peuvent apporter à un matériau laisse entrevoir des propriétés améliorées, notamment en termes de propriétés barrière aux petites molécules (notions abordées dans l'Annexe). La bonne dispersion dans une matrice polymère sous forme de feuillets élémentaires et de manière homogène est donc un challenge et un point indispensable pour utiliser au mieux ses propriétés.

- Mise en œuvre des montmorillonites

On distingue 3 techniques de mise en œuvre des MMT dans un polymère : la voie solvant, la voie fondue et la voie de polymérisation in-situ^{221,222}.

La voie solvant qui nous intéresse consiste à gonfler au préalable les nanocharges par le solvant du polymère avant son ajout dans le milieu. Le polymère, solubilisé, peut alors diffuser dans l'espace inter lamellaire des nanocharges. L'agitation est un paramètre non négligeable dans cette mise en œuvre. A l'évaporation du solvant, deux phénomènes sont possibles : l'exfoliation souhaitée pour laquelle le polymère reste dans les charges mais aussi le départ des petites molécules de solvant entre les plaquettes lors du séchage qui provoque une réaggrégation des MMT.

II. I. 6. L'eau comme solvant

L'eau permutée est l'unique solvant employé dans toutes les méthodes décrites dans ce travail de thèse. L'eau n'est recueillie qu'à partir d'une conductivité de 18 MΩ.

II. II. Préparation des nanoparticules d'argent colloïdales

Dans une solution de 25 mL, 87 mg d'amidon soluble est dissous 30 min à 85°C sous une agitation de 700 tours par minute (rpm). Sous ces conditions, une solution de 10 mL de nitrate d'argent de concentration $6 \cdot 10^{-2}$ M est ensuite ajoutée à la solution d'amidon, suivie d'une solution de glucose de 15 mL. La concentration de glucose est de $6 \cdot 10^{-2}$ M ou $1,2 \cdot 10^{-1}$ M ou bien nulle. Ainsi, on obtient un milieu réactionnel de 50 mL avec 0,17% en masse d'amidon stabilisant et un rapport molaire AgNO₃/glucose de 1:1,5 ou 1:3 ou bien 1:0 dans le cas d'une synthèse sans glucose.

Le ballon réactionnel est entièrement protégé de la lumière par de l'aluminium et la réaction est effectuée à 85°C. Le temps de réaction à 85°C est compris entre 30 min et 72h. Les dispersions colloïdales ainsi obtenues sont également conservées à l'abri de la lumière à température ambiante et notées **AgC 1:Y Hx** avec 1:Y le rapport molaire AgNO₃/glucose et x le temps de réduction en heures.

II. III. Elaboration des films références et nanocomposites

Tous les films, références et nanocomposites à base d'amidon, ont été préparés par voie solvant pour une épaisseur moyenne de 60 ± 5 μm. L'évaporation de l'eau est menée dans des boîtes de Pétri en polystyrène, sous hotte, à 25°C et à l'abri de la lumière. Les films sont récupérés et démoulés au bout de 4 jours et sont systématiquement stockés à l'abri de la lumière sous aluminium. La pièce de stockage est une salle climatisée à 23°C avec une humidité relative fixée à 40%.

Le glycérol est introduit dans tous les films de sorte à atteindre un taux de 15% en masse de plastifiant dans le matériau final. La quantité de nitrate d'argent incorporée dans les films nanocomposite est également calculée afin d'obtenir un pourcentage massique d'argent de 2%. La quantité de glucose varie selon le rapport molaire AgNO₃/Glucose choisi (1:0, 1:1,5 ou 1:3).

II. III. 1. Préparation des films références

L'amidon de pomme de terre est mis en solution à 3% en masse, en présence du glycérol, et chauffé à 85°C pendant 3h. L'agitation est fixée à 700 rpm. Selon le film référence souhaité, les autres composants éventuels (glucose ou charges MMT) sont ensuite incorporés en solution sous 900 rpm. Enfin, les films sont obtenus par voie solvant.

On obtient ainsi plusieurs films références notés **SG 0:0** pour un film amidon avec 15% de glycérol et **SG 0:3** pour un film amidon glycérol référence avec 10% de glucose.

Cas des films avec montmorillonites : Les MMT sont préalablement dispersées à une hauteur de 0,3% en masse dans de l'eau permutée et mises sous agitation (450 rpm) pendant une nuit avant d'être utilisées dans la préparation des films. Les films obtenus sont notés **SG 0:0 MMT x%** comme un film amidon glycérol référence avec x le pourcentage massique de montmorillonites introduites.

II. III. 2. Préparation des films nanocomposites amidon argent

II. III. 2.a. Préparation des nanocomposites amidon argent par voie ex situ

La voie *ex situ* consiste en différentes étapes schématisées dans la Figure II-8 : 1) synthétiser les nanoparticules d'argent en solution (suivant des conditions fixées et optimisées grâce à l'étude détaillée de la synthèse des charges qui fera l'objet du Chapitre III), 2) introduire les nanoparticules colloïdales dans la préparation de la matrice amidon glycérol et 3) couler et évaporer la préparation pour enfin obtenir le film nanocomposite.

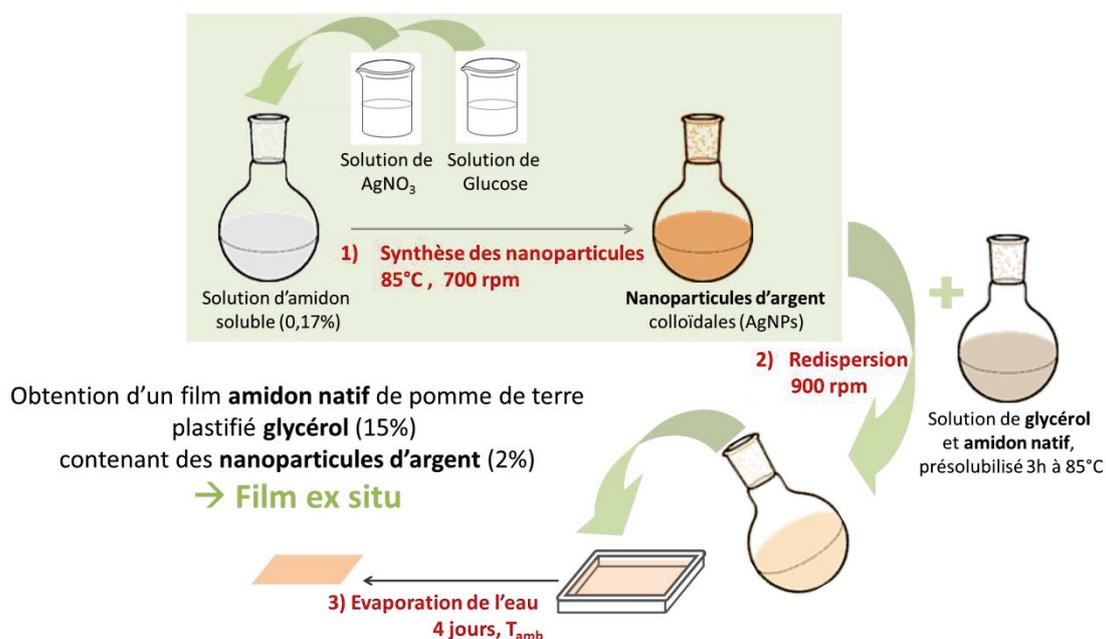


Figure II-8 : Schématisation de la méthode d'élaboration *ex situ* de films nanocomposites amidon/argent

La solution d'amidon et de glycérol de la matrice est préparée 3h à 85°C comme décrit précédemment pour les films référence. L'agitation est poussée à 900 rpm pour l'ajout de la dispersion des nanoparticules d'argent colloïdales. La désignation du film nanocomposite *ex situ* est **SG^{ex}1:Y (HX)** avec 1:Y le rapport molaire AgNO₃/glucose utilisé lors de la synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales et HX le temps de réduction en heures de ces dernières.

II. III. 2.b. Préparation des nanocomposites amidon argent par voie *in situ*

La méthode *in situ* consiste en différentes étapes schématisées dans la Figure II-9 suivante : la préparation d'un film précurseur (étapes 1 et 2) et la réduction *in situ* de l'argent dans la matrice amidon plastifié par traitement thermique pour ainsi obtenir le film nanocomposite *in situ*.

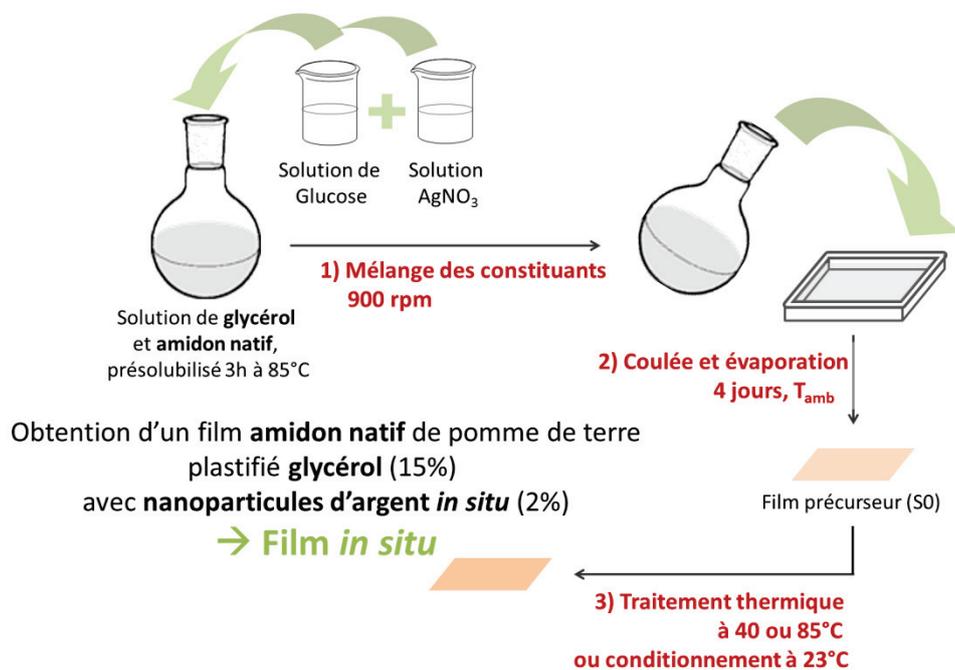


Figure II-9 : Schématisation de la méthode d'élaboration *in situ* de films nanocomposites amidon/argent. L'ensemble des étapes s'effectue à l'abri de la lumière

Préparation du film précurseur

L'amidon et le glycérol sont solubilisés 3h à 85°C sous 700 rpm. Les quantités nécessaires de nitrate d'argent puis de glucose sont ensuite incorporées en solution dans le milieu amidon glycérol à 85°C sous 900 rpm. Après homogénéisation, l'ensemble est directement coulé dans la boîte de Pétri et le film est récupéré après évaporation de l'eau pendant 4 jours sous hotte à 25°C et à l'abri de la lumière. A ce moment, les films précurseurs sont notés **SGⁱⁿ1:Y(S0)** avec 1:Y le rapport molaire AgNO₃/glucose.

Obtention des films *in situ* par traitement thermique

Les films précurseurs sont soit traités thermiquement soit conservés à température ambiante à l'abri de la lumière. Les films sont alors notés **SGⁱⁿ1:Y(Sx)** avec 1:Y le rapport molaire AgNO₃/glucose et x le nombre de semaines conservés à 23°C ou **SGⁱⁿ1:Y(Hx - yC)** avec x et y l'heure et la température du traitement thermique. Les températures choisies sont 40 et 85°C et les temps de traitements vont de 15 à 72h. Dans le cas où les films précurseurs sont gardés à température ambiante (23°C), toutes les analyses sont effectuées dès leur récupération après l'évaporation du solvant puis à intervalles réguliers (1, 4, 20 et 50 semaines par exemple).

II. III. 2.c. Cas des films nanocomposites in situ avec montmorillonites

Les MMT sont préalablement dispersées à une hauteur de 0,3% en masse dans de l'eau permutée et mises sous agitation (450 rpm) pendant une nuit avant d'être utilisées dans la préparation des films. Les MMT sont ensuite introduites dans la solution aqueuse d'amidon et glycérol sous 900 rpm avant l'ajout du nitrate d'argent. Les conditions d'élaboration, des traitements thermiques et de conservation des films sont les mêmes que pour les films nanocomposites *in situ* sans charges lamellaires MMT. Les films nanocomposites *in situ* avec MMT sont désignés par **SGⁱⁿ1:Y MMT i% (Sx)** ou **SGⁱⁿ1:Y MMT i% (Hx - yC)** avec i le pourcentage massique de montmorillonites incorporées.

II. IV. Méthodes expérimentales

Nous allons à présent décrire les différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisées lors de ce travail de thèse.

II. IV. 1. Analyses structurale et spectroscopique

- Spectroscopie UV-Visible

Notre étude bibliographique a démontré l'importance de la spectroscopie UV-Visible pour le suivi de la formation des nanoparticules d'argent. Cette technique nous permettra de valider la présence des nanoparticules d'argent par l'observation du pic aux alentours de 420 nm, d'évaluer la cinétique de réduction de l'ion précurseur et d'estimer de façon qualitative la distribution de taille ainsi que de discuter de l'éventuelle agrégation des nanoparticules. Cette méthode sera mise en œuvre sur les solutions non diluées dans des cuves de largeur identique (e=1 cm) et des films de même épaisseur pour pouvoir donner des résultats comparatifs.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Lambda 750. Les spectres d'absorbance seront obtenus sur la gamme 200-700 nm avec une vitesse d'acquisition fixée à 240 nm/min. Le blanc sera de l'eau distillée dans le cas des solutions et l'air ambiant dans le cas des films.

- **Diffraction des rayons X aux grands angles**

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les films en mode réflexion. Les films ont été déposés sur un support neutre en corindon, à plat à l'aide de ruban adhésif sur les côtés pour maintenir la position. Les expériences ont été réalisées par Mr Ruben Vera, au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon 1. L'appareil est un diffractomètre Bruker D8 Advance dont la source de rayonnement est une anode en cuivre (Cu, $K_{\alpha 1}$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été analysés sous une gamme d'angle 2θ variant de 1 à 50° avec un timescale de 2 (pas de 0,02°). Aucune rotation du support n'est effectuée étant donné que nos échantillons ne sont pas « structurés ».

Dans le cadre de ce travail de thèse, les analyses en DRX nous permettront de mettre en évidence la formation des nanoparticules d'argent cristallines et de vérifier le type de cristallinité de la matrice amidon²¹³. Dans le cas des films avec montmorillonites, la diffraction des rayons X permettra également de mettre en évidence l'état de dispersion des charges lamellaires²²³.

II. IV. 2. Analyse morphologique – Microscopie électronique à transmission (MET)

- **Equipements**

Nous avons pu réaliser la préparation des échantillons ainsi que les observations MET au sein du Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard Lyon1. Le microscope mis à disposition par le centre est un microscope électronique Philips CM120, avec une tension d'accélération modulable de 60 à 120 kV. La résolution maximale est de 0,20 nm. Une caméra GATAN Orius200 2kx2K permet l'obtention des clichés. Le logiciel de traitement d'image ImageJ a été utilisé pour analyser les clichés de manière quantitative. Nous utilisons différents filtres pour obtenir des images binaires permettant ainsi le dénombrement et la mesure de la taille des nanoparticules (à partir de 1 nm).

Pour tous les échantillons, le microscope est utilisé avec une tension de 120kV en faisant attention à ne pas trop concentrer le faisceau et ne pas trop tarder sur une même zone d'observation pour ne

pas modifier la structure des nanoparticules d'argent. Afin d'obtenir des clichés de bonne qualité autorisant une exploitation quantitative, différents modes de préparation ont été utilisés selon le type d'échantillon.

- **Préparation des solutions**

Les solutions sont observées après dépôt et séchage sur une grille d'observation. Une grille de cuivre classique (200 Mesh, orthogonale) avec un revêtement Formvar (polymère) est utilisée.

Nous réalisons un dépôt de solution de 0,5 μL sur la grille. Nous appliquons ensuite un séchage par un contact rapide du papier Joseph absorbant. Le but est de minimiser le temps de séchage mais surtout de minimiser l'épaisseur du dépôt. En effet, nous avons pu constater qu'un dépôt trop épais peut empêcher l'observation de très petites nanoparticules. De plus, une partie du contraste est perdue par la couche de Formvar. Les nanoparticules de petite taille ont ainsi un contraste plus faible que les nanoparticules de grande taille. L'obtention d'un contraste suffisant est nécessaire au traitement d'image pour le dénombrement et la mesure de la taille des nanoparticules. Un contraste insuffisant induit une perte d'information et donc une population de nanoparticules peut se retrouver invisible dans le décompte final.

- **Préparation des films**

Comme tout échantillon solide que l'on veut observer en transmission, une découpe à l'échelle nanométrique est nécessaire à l'aide d'un ultramicrotome. La méthode d'inclusion en résine époxy ayant été écartée, les échantillons sont tenus en sandwich entre deux morceaux de polystyrène pour les coupes ultrafines. Les films étant principalement constitués d'amidon, il est nécessaire de couper à froid à -90°C (cryo-ultramicrotomie) et à sec (sans solvant ni bac de récupération). Les coupes ont une épaisseur autour de 40 nm et sont ensuite posées sur grille avec Formvar. L'observation est ensuite directe au microscope.

II. IV. 3. Analyse thermique – Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les films références, nanocomposites ainsi que les différents produits utilisés ont été analysés par ATG à l'aide d'un appareil TA Q500 de Thermal Analysis Instrument. Les échantillons sont disposés dans des coupelles aluminium sur une nacelle de platine. Les mesures ont été faites sous atmosphère inerte (hélium), de la température ambiante à 600°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cette technique permet d'observer de manière générale l'évolution de la perte de masse d'un échantillon engendrée par un chauffage progressif et sous une atmosphère contrôlée. Une perte de

masse peut être liée à une déshydratation, une pyrolyse, une décomposition, une désorption ou une évaporation alors qu'un gain de masse peut être lié à une adsorption ou hydratation. De cette méthode d'analyse peuvent ainsi être déterminés le pourcentage d'eau contenue dans les échantillons, les taux des différentes charges présentes ainsi que le taux de résidus final. Les températures de dégradation sont déterminées à partir des courbes dérivées, la température de dégradation étant lue au maximum des dérivées.

Ainsi, l'analyse thermogravimétrique permettra principalement d'évaluer la stabilité thermique des films en répertoriant les différentes températures de dégradation observées. Les taux de charges inorganiques seront aussi vérifiés.

II. IV. 4. Analyse des propriétés de transport

II. IV. 4.a. Mesures de sorption d'eau

- Appareillage

Les études de sorption de vapeur d'eau ont été réalisées à l'aide d'une microbalance DVS (Dynamic Vapour Sorption) de Surface Measurement System. Elle permet de mesurer la variation de masse de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un équilibre, sous température et activité de vapeur d'eau contrôlée.

La microbalance comporte deux nacelles en aluminium : la première contenant l'échantillon à étudier et la seconde, vide, utilisée comme référence. Le système est placé dans une enceinte dont la température est contrôlée à 25°C. Les humidités relatives sont établies précisément grâce au contrôle des pressions partielles du solvant (de l'eau dans notre cas) par balayage de gaz azote sec et saturé en vapeur d'eau. On définit l'activité de vapeur d'eau comme le rapport entre la pression partielle sur la pression de vapeur saturante : $a = p/p_{sat}$

L'échantillon est tout d'abord soumis à une étape de désorption sous balayage d'azote à 200 sccm, le but étant d'éliminer l'eau initialement contenue dans le polymère. On note m_0 la masse de l'échantillon sec. Une activité de vapeur d'eau est ensuite imposée et on suit l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps jusqu'à stabilisation où on obtient m_{eq} . Nous avons choisi d'étudier les activités de 0,1 à 0,9 par incrément de 0,1. On fixe le passage d'une activité à une autre après une stabilisation de la masse pour une variation de dm/dt inférieure à 0,0002mg/min pendant les cinq dernières minutes.

• Exploitation des données

Aspect thermodynamique

Pour une activité donnée, le gain massique d'eau sorbée à l'équilibre $G(a)$ est défini par $\frac{m_{eq}-m_0}{m_0}$, avec m_0 la masse initiale de l'échantillon sec et m_{eq} la masse de l'échantillon à l'équilibre de sorption. La concentration d'eau sorbée à l'équilibre peut alors être exprimée en cm_{STP}/g d'échantillon par la relation suivante :

$$C = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \cdot \frac{22414}{18}$$

Équation 1

Où 22414 cm^3 est le volume occupé par 1 mole de gaz dans les conditions STP et 18 g la masse molaire de l'eau.

L'isotherme de sorption $C=f(a)$ est alors obtenue en reportant les concentrations obtenues à chacune des activités étudiées. A partir de la forme de l'isotherme obtenue et aux différentes modélisations décrites en Annexes, on pourra identifier les mécanismes de sorption mis en jeu (voir Annexe). Le modèle de Park sera principalement utilisé.

Aspect cinétique

Il est également possible d'étudier la cinétique. En représentant le rapport des masses d'eau sorbée au temps t et à l'équilibre, $m_{eau t} / m_{eau eq}$, en fonction du temps, on peut avoir une première analyse qualitative de la cinétique de sorption à chaque activité.

Plus précisément, l'intégration de la seconde loi de Fick dans les conditions de sorption permet d'obtenir les équations 2 et 3.

$$\frac{m_{eau t}}{m_{eau eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{e^2}\right)$$

$$\frac{m_{eau t}}{m_{eau eq}} = 4 \left(\sqrt{\frac{D \cdot t}{e^2}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{n \cdot e}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$

Équations 2 et 3

Dans les équations 2 et 3, e correspond à l'épaisseur du film et D est le coefficient de diffusion. L'Équation 2 est une forme intégrée de la deuxième loi de Fick permettant de mettre en évidence le comportement aux temps courts par un changement de variable entre t et \sqrt{t} . C'est à partir de cette

expression, que l'on peut calculer le coefficient de diffusion par l'utilisation d'expressions simplifiées aux temps courts.

Aux temps courts (avancement de la diffusion < 50% environ), l'équation 3 peut se réduire à l'expression 4 suivante.

$$\frac{m_{eau\ t}}{m_{eau\ eq}} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D_1 \cdot t}{\pi}} = \beta_1 \sqrt{t}$$

Équation 4

D'après cette expression, il est observé que si la diffusion est fickienne, les courbes expérimentales $\frac{m_{eau\ t}}{m_{eau\ eq}} = f(\sqrt{t})$ sont linéaires sur un intervalle de temps assez grand (au moins jusqu'à $\frac{m_{eau\ t}}{m_{eau\ eq}} = 0,5$) en passant par l'origine. Il s'agit donc de la première vérification à effectuer pour s'assurer d'un processus de diffusion fickienne. La pente β_1 de la droite donne accès au coefficient de diffusion D_1 :

$$D_1 = \frac{\pi \cdot \beta_1^2 \cdot e^2}{16}$$

Équation 5

Une façon très rapide d'appréhender le coefficient de diffusion est d'utiliser l'expression Équation 4 au temps de demi sorption $t_{1/2}$, c'est-à-dire lorsque $\frac{m_{eau\ t}}{m_{eau\ eq}} = 0,5$:

$$D_2 = 0.04909 \frac{e^2}{t_{1/2}}$$

Équation 6

Pour les temps longs ($t > t_{1/2}$ et un avancement supérieur à 50%) D_3 est calculé en prenant le premier terme de la somme ($n = 0$) dans l'équation Équations 2. Le logarithme permet d'obtenir une droite affine.

$$1 - \frac{m_{eau\ t}}{m_{eau\ eq}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot D_3 \cdot t}{e^2}\right)$$

$$\ln\left(1 - \frac{m_{eau\ t}}{m_{eau\ eq}}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 \cdot D_3 \cdot t}{e^2} = cste - \beta_3 \cdot t$$

Équations 7 et 8

La pente β_3 de la droite expérimentale $\ln(1-m_t/m_{eq})=f(t)$ conduit ainsi à l'expression :

$$D_3 = \frac{e^2}{\pi^2} \beta_3$$

Équation 9

On obtient ainsi trois coefficients de diffusion, D_1 , D_2 et D_3 (équations Équation 5, Équation 6 et Équation 9), chacun correspondant à un moment précis de la sorption. Dans notre travail, nous avons étudié l'évolution du coefficient de diffusion aux temps courts.

II. IV. 4.b. Mesure de la perméabilité de vapeur d'eau

La perméabilité de vapeur d'eau est mesurée à l'aide d'un perméamètre Mocon Permatran modèle W 3/33 équipé d'un capteur infrarouge.

L'appareil dispose de deux cellules de test. Chacune est composée de deux compartiments séparés par le film échantillon. La surface d'analyse est de 5 cm^2 . La partie amont est balayée par de la vapeur d'eau à activité contrôlée et la partie aval est balayée par de l'azote vecteur sec menant les molécules d'eau ayant diffusé à travers le film jusqu'au capteur.

Le flux d'eau J mesuré à travers le film d'épaisseur e augmente progressivement au cours du temps jusqu'à une constante J_{st} , caractéristique de l'état stationnaire. Avec Δp la différence de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval, le coefficient de perméabilité P_{H_2O} est alors obtenu par :

$$P_{H_2O} = \frac{J_{st} \cdot e}{\Delta p}$$

Équation 10

Les mesures de flux ont été effectuées pour des activités comprises entre 0,45 et 0,8 à 25°C .

La perméabilité peut être exprimée en barrer.

$$\begin{aligned} 1 \text{ barrer} &= 10^{-10} \text{ cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{Hg}^{-1} \\ &= 3,36 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \text{ en unités SI} \end{aligned}$$

II. IV. 4.c. Mesure de la perméabilité à l'oxygène

Les mesures de perméabilité à l'oxygène ont été réalisées à l'aide d'un perméamètre de type Mocon Ox-Tran modèle 2/21 équipé d'un capteur coulométrique. Les mesures ont également été réalisées pour des activités relatives comprises entre 0,45 et 0,8 à 25°C.

L'appareil possède deux cellules de test. Chaque cellule est divisée en deux parties amont et aval de part et d'autre de la membrane. Les échantillons sont au préalable conditionnés au moins 12h afin d'éliminer l'oxygène résiduel dans l'appareil et d'équilibrer l'échantillon et la cellule dans les conditions d'activité de vapeur d'eau de la mesure. Lors de cette étape, les compartiments amont et aval sont balayés par un gaz vecteur, de l'azote hydraté (N_2/H_2 à 98/2%). A $t = 0s$, l'oxygène hydraté est introduit dans le compartiment amont. Les molécules d'oxygène diffusent à travers le film pour se retrouver dans le compartiment aval et sont convoyés via le gaz vecteur jusqu'au détecteur. Le flux d'oxygène J augmente alors progressivement jusqu'à une valeur J_{st} , caractéristique de l'état stationnaire, à partir de laquelle on définit une valeur de perméabilité en régime stationnaire.

A l'aide du flux à l'état stationnaire J_{st} , mesuré en $cm^3/(m^2.jour.atm)$ par l'appareil, l'équation Équation 10 permet de calculer le coefficient de perméabilité à l'oxygène, également exprimé en barrer.

Les films amidon références et nanocomposites n'ont malheureusement pas une cinétique suffisamment lente pour pouvoir faire l'étude cinétique. Nous étudierons essentiellement la perméabilité à la vapeur d'eau à partir du flux à l'équilibre.

II. IV. 5. Analyse des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films références et nanocomposites ont été étudiées à l'aide d'une machine de traction MTS Critérion de la marque MTS. L'allongement est uni axial et le capteur de force utilisé est un capteur pouvant mesurer jusqu'à 500 N.

Les films ont été découpés sous la forme d'éprouvettes de type H3 selon la norme ISO dont les dimensions caractéristiques sont précisées dans la Figure II-10 ci-après. L'épaisseur a été relevée pour chaque échantillon. La vitesse de la traverse a été fixée à 5 mm.min^{-1} .

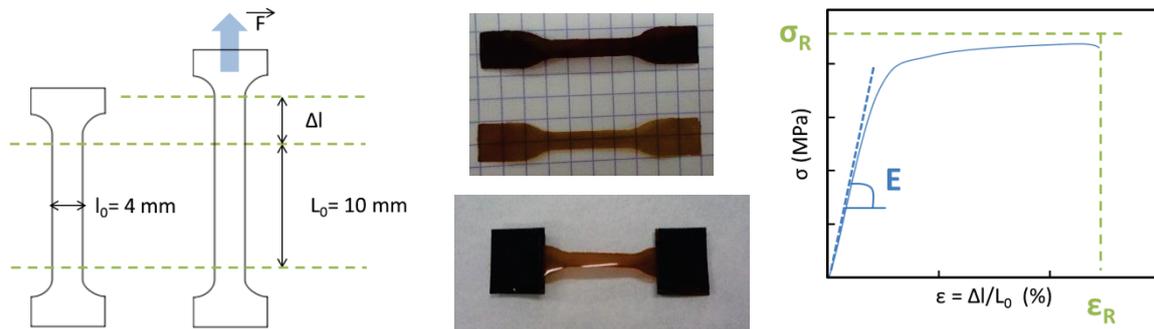


Figure II-10 : Eprouvettes de traction et principe de la méthode de traction

Les films étant assez fins, $60 \pm 5 \mu\text{m}$ de moyenne, les bords ont été renforcés à l'aide de papier de ponçage à forte granulosité et double face afin que l'échantillon ne glisse pas entre les mords lors des essais (voir Figure II-10 ci-dessus).

Au cours de chaque essai, une courbe contrainte déformation est obtenue comme le montre la Figure II-10. Les valeurs du module d'Young E , de la contrainte σ_R et de l'allongement ϵ_R à la rupture sont répertoriées. Le module d'Young correspond à la pente de la courbe de traction dans le domaine de déformation élastique. Les résultats sont la moyenne de 5 essais.

Conclusion

Ce second chapitre nous a permis de présenter les matériaux utilisés dont l'amidon, le précurseur métallique AgNO_3 et les charges lamellaires montmorillonites. Nous avons décrit les protocoles de synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales et d'élaboration des films nanocomposites amidon argent par les voies *ex situ* et *in situ*. Ont également été présentées les méthodes de caractérisation et de traitement des données que nous allons utiliser tout au long de ce manuscrit afin d'établir les relations structure/morphologie/propriétés des films nanocomposites selon les procédés utilisés.

Chapitre III

Synthèse de nanoparticules d'argent en solution et redispersion dans la matrice amidon

Chapitre III. Synthèse des nanoparticules d'argent en solution et redispersion dans la matrice amidon

Introduction

Ce premier chapitre expérimental est consacré à l'élaboration des films nanocomposites par la voie *ex situ* et à leur caractérisation. Nous nous intéressons donc en premier lieu à la synthèse des nanoparticules d'argent en milieu solvant ainsi qu'à l'étude de leur morphologie et structure. Puis nous étudierons leur redispersion dans la matrice amidon plastifiée dans un second temps. La dispersion aqueuse colloïdale est conservée pour la redispersion et évite ainsi de manipuler les nanocharges sous forme de poudre.

Dans ce travail nous voulons privilégier une « voie verte », ce qui impliquera le choix du solvant et des composants entrant en jeu dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Ainsi nous utiliserons l'amidon soluble et le glucose comme agent stabilisant des nanoparticules d'argent et comme agent réducteur du nitrate d'argent en solution aqueuse. Nous proposons dans cette étude de varier le rapport précurseur / agent réducteur $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ pour voir si les tendances observées dans la littérature s'appliquent à nos systèmes. Contrairement à ce que l'on a pu observer dans la bibliographie, différents temps de réduction seront également étudiés afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. En plus de l'étude cinétique de la réduction de l'argent en solution, une analyse morphologique quantitative des nanoparticules colloïdales et redispersées dans une matrice amidon ainsi qu'une analyse des structures des films nanocomposites *ex situ* résultants seront proposées.

Dans une première partie nous justifierons le choix de certains paramètres de synthèse comme la température ou l'agitation. L'étude de la réduction en solution et la redispersion des nanoparticules pour la formation des films *ex situ* sont ensuite présentés. Ces résultats ont fait l'objet d'une première publication dans le journal Carbohydrate Polymers, retranscrite dans ce chapitre. Nous compléterons ensuite par une discussion autour de la stabilité des nanoparticules d'argent et de l'analyse structurale des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites, afin de poser nos premières conclusions sur la voie d'élaboration *ex situ*. Les propriétés des films nanocomposites *ex situ* seront abordées dans le chapitre suivant lors de la comparaison des voies d'élaboration *ex situ* et *in situ* des films nanocomposites amidon argent.

III. I. Choix des agents et des paramètres de l'étude

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi l'amidon soluble en tant qu'agent stabilisant des nanoparticules d'argent de par ses fonctions stabilisantes efficaces mais également en vue d'une redispersion dans une matrice amidon plastifiée biodégradable et de la comparaison avec la réduction *in situ* dans cette même matrice. Le glucose, agent réducteur prometteur dans la littérature, a été choisi dans une optique de chimie verte et l'eau est notre unique solvant.

Dans la littérature, la quantité d'agent stabilisant est comprise dans un intervalle assez réduit, allant de 0,1 à 1% massique du milieu réactionnel. Afin de garder une masse raisonnable facile à peser, et d'après les études de Raveendran, une solution aqueuse à 0,17% massique d'amidon soluble a été choisie pour la synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales. La réduction est étudiée avec les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:1.5 et 1:3 et sans réducteur (1:0).

Dans l'optique de pouvoir comparer les voies *ex situ* et *in situ*, il est également important de considérer les conditions de mise en œuvre de la matrice polymère choisie pour notre étude. Considérant la gélatinisation de l'amidon²⁰² et les températures de réduction de l'argent en solution aqueuse et en matrice polymère dense^{155,162,166}, la température 85°C a été choisie. Pour ne pas risquer de modifier la température de procédé ainsi que la morphologie des nanoparticules, nous avons décidé de privilégier une agitation magnétique aux ultrasons au cours de la synthèse et de la redispersion des nanoparticules d'argent dans la matrice polymère^{224,225}. La vitesse d'agitation sera cependant élevée pour conduire à une dispersion efficace.

III. II. Synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales et films *ex situ* résultants - Publication

Green synthesis of colloid silver nanoparticles and resulting biodegradable starch/silver nanocomposites.

Perrine Cheviron, Fabrice Gouanvé, Eliane Espuche

Carbohydrate Polymers, 2014, 108, 291–298

Abstract

Environmentally friendly silver nanocomposite films were prepared by an *ex-situ* method consisting firstly in the preparation of colloidal silver dispersions and secondly in the dispersion of the as-prepared nanoparticles in a potato starch/glycerol matrix, keeping a green chemistry process all along the synthesis steps. In the first step concerned with the preparation of the colloidal silver dispersions, water, glucose and soluble starch were used as solvent, reducing agent and stabilizing agent, respectively. The influences of the glucose amount and reaction time were investigated on the size and size distribution of the silver nanoparticles. Two distinct silver nanoparticle populations in size (diameter around 5 nm size for the first one and from 20 to 50 nm for the second, respectively) were distinguished and still highlighted in the potato starch/glycerol based nanocomposite films. It was remarkable that lower nanoparticle mean sizes were evidenced by both TEM and UV-Vis analyses in the nanocomposites in comparison to the respective colloidal silver dispersions. A dispersion mechanism based on the potential interactions developed between the nanoparticles and the polymer matrix and on the polymer chain lengths was proposed to explain this morphology. These nanocomposite film series can be viewed as a promising candidate for many applications in antimicrobial packaging, biomedicines and sensors.

Keywords:

Silver, nanoparticle, biopolymer, green chemistry, starch, morphology

1. Introduction

Biodegradable polymers from renewable resources have attracted much attention in recent years^{226–228}. Renewable sources of polymeric materials offer an alternative for maintaining the sustainable development of economically and ecologically attractive technologies. Indeed, the complete biological degradability of these polymers can contribute to a reduction in the volume of garbage and the protection of the climate through the reduction of the carbon dioxide release. Thus, there is considerable interest in replacing some or even a large amount of synthetic polymers by biodegradable materials and in combining them with inorganic nanofillers to achieve designed functional properties. Metal nanoparticles incorporated polymers attracted great attention because of widened application scope^{109,166,170,174,229}. Particularly, polymer-silver nanocomposites are promising functional materials in fields such as optical, magnetic, electronic and antimicrobial properties^{47,122,230–234}. Different routes to introduce silver nanoparticles into synthetic polymer

matrices have been developed over the past few years^{143,144,235,236}. In the last decade, many efforts have been made in the incorporation of silver nanoparticles into biodegradable polymers for their potential application in biotechnology¹²⁸. Polysaccharide polymers, such as chitosan, alginate and starch are the most extensively used as host matrices^{11,24,135,145,175,237,238}. The general method consists in the dispersion of already prepared colloidal nanoparticles (AgNPs) in the polymer matrix solution²³⁹. This method is often referred to as the evaporation method since the polymer solvent is evaporated from the reaction mixture after AgNPs dispersion. In all cases, the performance level of the nanocomposites depends on the controlled distribution of the uniformly shaped and sized nanoparticles. Improved properties are generally obtained when small dispersed nanodomains are obtained⁶⁸. Therefore, the controllable synthesis of AgNPs is the first key challenge to achieve their better applied characteristics. Colloidal silver nanoparticles can be prepared by physical, biological and chemical methods. The chemical approach is mostly used and consists in the treatment of silver salts with a chemical reducing agent, such as hydrazine, ethylenediaminetetraacetic acid and above all sodium borohydride^{44,240–242}. However, most of these reducing agents are considered as non-environmentally friendly component. Increasing awareness about the total elimination or at least the minimization of the generated waste has led researchers to focus on alternative synthesis routes. Recently, efforts have been made for developing green methods to prepare silver nanoparticles^{47,82,83}. The preparation of AgNPs via a green chemistry process should be evaluated from three specific aspects: the choice of the solvent medium, the choice of a non-toxic reducing agent and finally the choice of environmental friendly materials for the stabilization of the silver nanoparticles. Water is generally used as the environmental friendly solvent. Saccharide molecules such as aldehyde are generally used for the reduction of silver ions. Monosaccharide like glucose, galactose and fructose and disaccharide like maltose, lactose have been reported to lead to AgNPs of controllable sizes^{50,73}. Glucose is one of the most widely-used green reducing agent due to its chemical reaction rate which allows a compromise between the number of nuclei created and the rate of growth of the silver nanoparticles^{50,243}. Polyethylene glycol and polysaccharides such as starch, chitosan and heparin are reported to stabilize silver nanoparticles^{8,59,244}. In some cases, polysaccharides serve as both reducing and capping agent⁴⁷. In a nanocomposite approach, the choice of the capping agent is crucial to allow a good incorporation and final dispersion of AgNPs in the polymer matrix.

Among all the studies related with silver nanoparticles, very few works have been concerned with the whole steps of the preparation of biodegradable silver/polymer nanocomposites from green process including the synthesis of colloidal silver nanoparticles, their incorporation in a biodegradable polymer matrix and finally the characterization of the obtained nanocomposites. In

the present paper, the synthesis of colloidal silver nanoparticles via a green chemistry process is reported. Water, glucose and soluble starch have been used as solvent, reducing agent and stabilizing agent, respectively. A kinetic study of the AgNPs formation was performed as a function of the concentration of reducing agent. The synthesis process was studied by using complementary techniques and the size and size distribution of the AgNPs were characterized. Starch based nanocomposite films were then prepared from the synthesized silver nanoparticles and their morphology was characterized. It was shown that by the green chemistry approach used in this study, it was possible at first to prepare very small silver nanoparticles and then to keep a fine dispersion of these nanoparticles within the biodegradable polymer matrix. This is a promising item for further functional fields such as medical applications and packaging.

2. Experimental

2.1. Materials

For colloidal silver nanoparticles preparation, AgNO₃ (ACS reagent > 99.0%) was purchased from Aldrich and used as silver precursor. D(+)-Glucose from Merck was used as reducing agent and soluble starch, supplied from Aldrich, was introduced as nanoparticles stabilizer. For the nanocomposite films elaboration, native potato starch with a weight ratio of amylopectin to amylase equal to 77/23 was purchased from Sigma and glycerol (99% purity-supplied from Aldrich) was used as plasticizer. In all cases, distilled water was used as solvent.

2.2. Preparation of the colloidal silver nanoparticles

In a typical experiment, 85 mg of soluble starch was dissolved in 25 mL of distilled water at 85 °C for 30 min. 10 mL of a 6.10⁻² M silver nitrate was added into 25 mL of hot aqueous solution of soluble starch under vigorous stirring away from light. Then 15 mL of a glucose solution (0.06 M or 0.12 M) was added into the reactive system, which was held at 85 ± 0.1 °C with 700 rpm stirring. A thermostated oil bath and a magnetic stirrer were used to maintain a constant temperature and constant stirring throughout the reaction process. The molar fractions of AgNO₃/glucose used were 1:0, 1:1.5 and 1:3. The obtained colloidal suspension was cooled down at room temperature after different reaction times (between 1 and 72h) and characterized. To avoid any photochemical reactions, all colloidal dispersions were kept in a dark place.

2.3. Preparation of the nanocomposite films

The film preparation consisted of the dissolution of potato starch in the presence of glycerol (weight ratio 85:15) in distilled water at a concentration of 3 wt%. The solutions were heated to the gelatinization temperature (85 °C) and continuously stirred at this temperature for 3 h. Then, an appropriate amount of colloidal silver nanoparticles was added and further stirred for 2 min at room temperature. The obtained mixture was poured into polystyrene petri dishes and water evaporation was carried out at ambient temperature away from light during at least four days. The theoretical silver nanoparticles content in the films was 2 wt% and was expressed with respect to the total matter content including glycerol. Neat matrices were prepared by using the same experimental conditions. In all cases, the films were conditioned in dark place at 25°C between two aluminum sheets before characterization. The thickness of the films was approximately 60 $\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$.

2.4. Characterization methods

Different techniques were used to obtain complementary information about the size and the morphology of the silver nanoparticles in the colloidal suspensions and in the nanocomposite films.

2.4.1. Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-VIS)

To follow the formation of silver nanoparticles and to investigate the influence of the embedded silver nanoparticles in the matrix, Ultraviolet-visible (UV-VIS) absorption studies were performed on the colloidal silver nanoparticle dispersions and on the different nanocomposite films with a Perkin Elmer Lambda 750 spectrophotometer in the wavelength range of 200-700 nm.

2.4.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Size analysis of silver nanoparticles was carried out with a Philips CM120 electron microscope with an accelerating voltage of 120 kV. Two different methods were used to perform the colloidal silver nanoparticle dispersion analysis. In a first step a droplet of the aqueous dispersion was placed on Formvar coated grids. Then, in a second step, the colloidal droplets were dried either directly at room temperature for 10 min or after using a paper towel to obtain a thinner deposit. For the nanocomposite films analysis, samples were cut with a cryo-ultramicrotome at -90 °C with a Reicher Ultracut S instrument equipped with a diamond knife to obtain ultrathin sections of about 60 nm thicknesses. The samples were also placed on Formvar coated grids. For each analysis, low electron beam intensity was used and short time of exposure was performed to avoid any evolution of the samples during their exposure to the electron beam. The average diameter and size distribution of

the nanoparticles were determined by the ImageJ Software based on the data of an average of 50-500 nanoparticles.

3. Results and discussion

3.1 Silver nanoparticles synthesis

Most of the studies based on green synthesis of silver nanoparticles using glucose and soluble starch as reducing agent and stabilizer, respectively considered a unique reaction time to prepare the nanoparticles. However, the chosen reaction time varied arbitrarily from 1 to 20 h depending on the authors^{53,57,83,245,246}. In the present work, the reaction processes were studied for increasing reaction times in the range from 1 to 72 h at 85°C. A series of reaction mixtures were prepared by keeping constant in each system the concentration of silver precursor ($6 \cdot 10^{-4}$ M) as well as the concentration of soluble starch used as stabilizer (0.17 wt%) and by varying the amount of reducing agent. The molar ratios of AgNO₃/glucose were 1:3 and 1:1.5 respectively. To investigate the role of the reducing agent in the reaction process, reaction mixtures were also prepared in the same conditions without glucose (AgNO₃/glucose molar ratio: 1:0).

Different spectroscopic and microscopic techniques are routinely used to investigate the formation of silver nanoparticles^{50,82,83,244}. UV-visible spectroscopy is one of the most important techniques to ascertain the formation and stability of silver nanoparticles in aqueous solution. The most characteristic evidence of silver nanoparticles formation is the surface plasmon resonance (SPR) bands observable in the 350-600 nm region^{42,108,247}. The shape of the spectra gives preliminary information about the size and the size distribution of the silver nanoparticles^{248,249}.

The UV-visible absorption spectra of silver nanoparticle dispersion at different reaction times for AgNO₃/glucose molar ratio of 1:3 and 1:1.5 are represented in figure 1a and 1b, respectively.

In the presence of the reducing agent, whatever the amount of glucose in the mixture, the intensity of the SPR peak increases with the increasing reaction time indicating a continued reduction of the Ag⁺ ions. It can be also noticed that the absorption peak obtained for the reaction mixture prepared from AgNO₃/glucose molar ratio equal to 1:3 is characterized by a symmetrical shape whatever the reaction time. For the AgNO₃/glucose molar ratio of 1:1.5, the absorption peak has an asymmetric shape manifested by a widening toward long wavelengths. This widening at longer wavelengths indicates the presence of nanoparticle clusters^{29,250}.

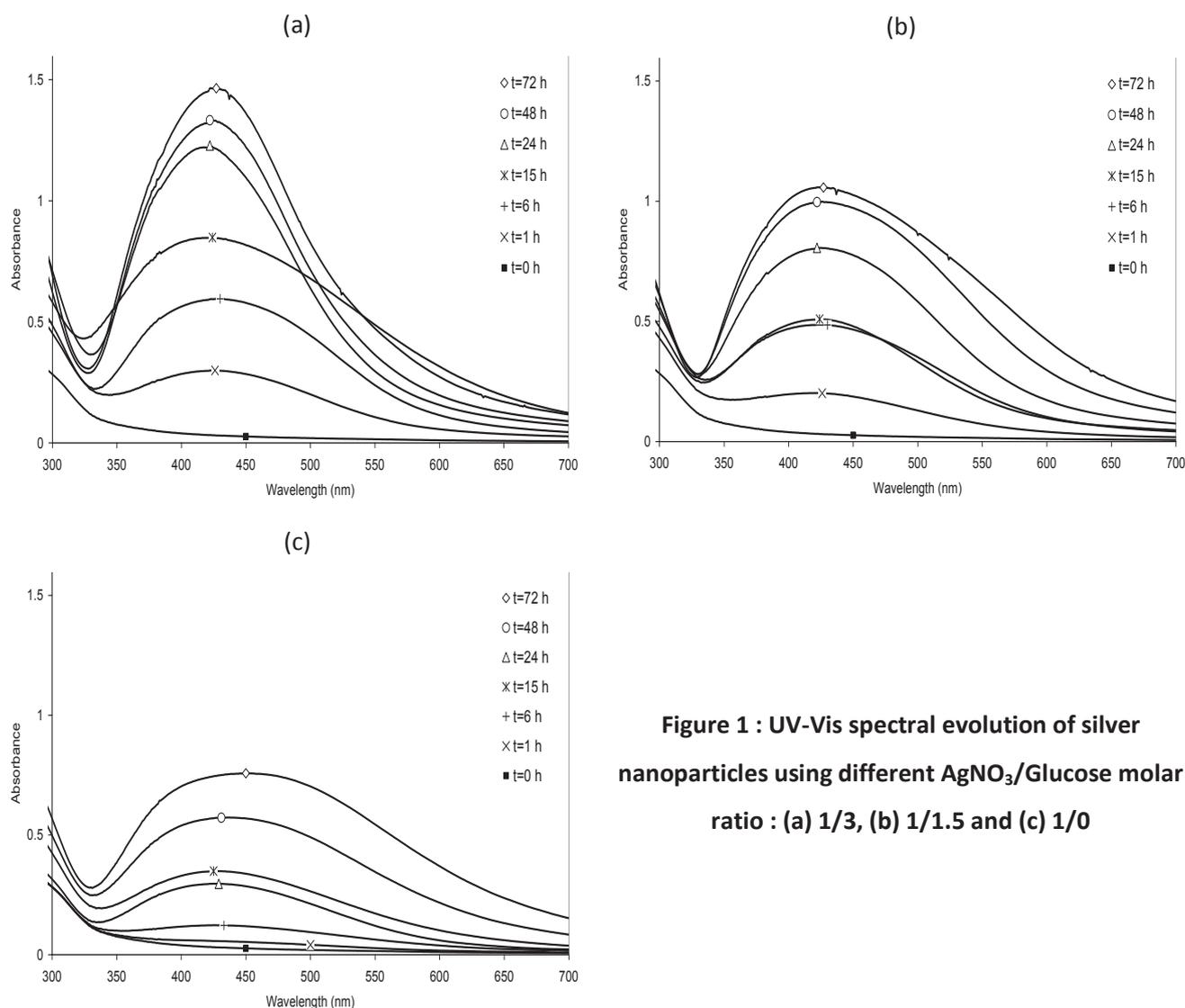


Figure 1 : UV-Vis spectral evolution of silver nanoparticles using different AgNO_3 /Glucose molar ratio : (a) 1/3, (b) 1/1.5 and (c) 1/0

In order to evidence the role of glucose in the silver reduction process, the same experiments were also carried out without any glucose. The corresponding UV-VIS absorption spectra at different reaction times are presented in figure 1.c. The appearance of the SPR peak shows that the reduction of silver ions also takes place even if no glucose was added to the mixture. Thus, soluble starch has a double role: the one of a stabilizer and the one of a reducing agent. However, although the intensity of the SPR peak increases with the increase of the reaction time, the peak intensity remains lower compared to that one obtained for the mixture containing glucose, at the same reaction time. Moreover, the width of the peak also increases toward higher wavelengths as a function of the reaction time.

The wavelength at the maximum of the absorbance (λ_{max}) as a function of the reaction time is represented in figure 2 for the different AgNO_3 /glucose molar ratios. When glucose is added in the reaction mixture, λ_{max} is constant (422 ± 3 nm) and does not change as a function of the reaction

time, independently of the glucose amount. In absence of glucose, the values of λ_{\max} are also constant but slightly higher (427 ± 2 nm) than those obtained for the mixtures containing glucose for reaction times lower than 24 h. Up to this time, λ_{\max} gradually increases as the reaction time increases. After 72 h of reaction, λ_{\max} is around 450 nm.

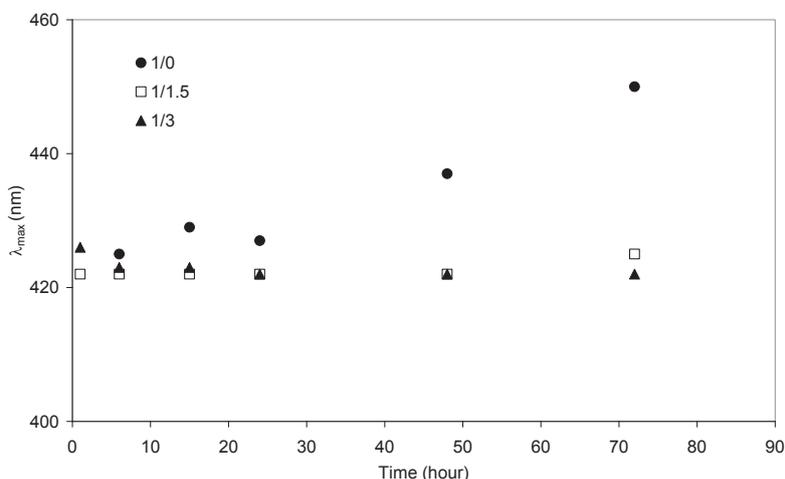


Figure 2 : Evolution of the wavelength at the maximal absorbance as a function of reaction time

Fornasiero et al. have demonstrated that an increase in average size of the silver nanoparticles results in a shift of the absorption peak towards higher wavelengths²⁵¹. According to this work and to our results, an increase of the nanoparticle size should be expected. The rate of Ag^+ ion reduction was also determined for each $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ ratio by examining the time dependence of maximal absorbance (A_{\max}). The corresponding curves are represented in figure 3.

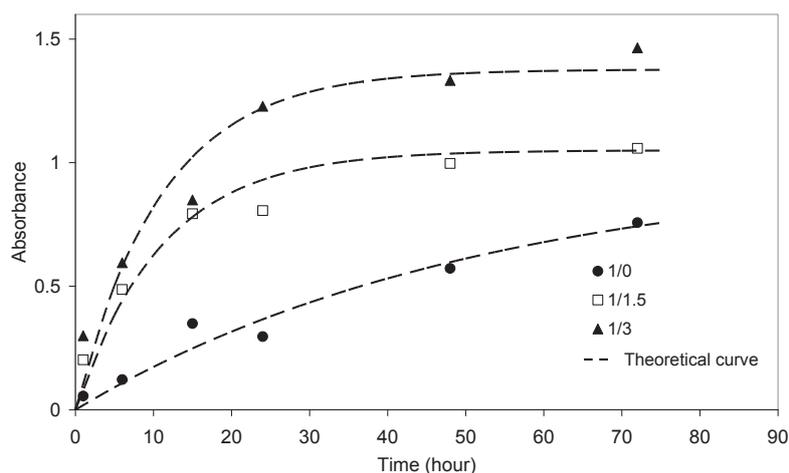


Figure 3 : Evolution of the maximal absorbance as a function of reaction time

In the presence of glucose, the curves clearly reveal that the A_{\max} value rapidly increases during the initial period of the reaction and then reaches a constant value. The time to reach the plateau does not depend on the amount of reducing agent in the mixture. However, without glucose, the

absorbance continuously increases as a function of the reaction time. The curves of absorbance time dependence represented in figure 3 were fitted by a first order rate equation according the following relationship:

$$A_t = A_\infty(1 - \exp(-k \cdot t))$$

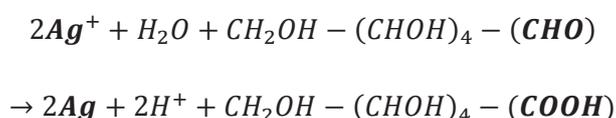
where A_t is the absorbance at time t , A_∞ the absorbance at very long time and k the first order-rate constant. For each system, the values of A_∞ and k are listed in Table 1 and the obtained theoretical curve is plotted in dotted line in figure 3.

AgNO ₃ /Glucose ratio	Kinetic		Nanoparticles size (nm)							
	A_∞	$k \times 10^3 (s^{-1})$	1h		6h		24h		48h	
			\bar{d}	σ	\bar{d}	σ	\bar{d}	σ	\bar{d}	σ
1/3	1.38	1.51	23	9	21	9	20	12	20	7
1/1.5	1.05	1.52	21	9	21	13	29	19	33	19
1/0	0.97	0.03	21	12	36	19	39	22	47	32

\bar{d} : mean nanoparticles size
 σ : standard deviation

Table 1 : Values of the parameters characterizing the first-order rate kinetic and corresponding mean silver nanoparticles size (\bar{d}) and associated standard deviation (σ) obtained from the colloidal dispersion

We can observe that the first order rate equation is convenient and well describes the experimental kinetics. For the different reaction media containing glucose, whatever the amount of glucose, the same value of k ($k = 1.5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) is obtained indicating a similar kinetic behavior of the reactions. The overall reaction mechanism is shown below:



However, in the absence of glucose in the mixture, the kinetic rate constant is 50 times lower. As explained by Gao et al., the aldehyde terminal of soluble starch can reduce silver nitrate while the presence of $-OH$ and $-O-$ groups of starch stabilize the silver nanoparticles⁵⁷. Furthermore, the value of A_∞ increases as the amount of glucose in the reaction mixture increases. According to the classical crystallization theory, in the presence of glucose, a large number of nuclei are formed and the obtained particle sizes are smaller and monodisperse. On the contrary, in the absence of glucose, a slow nucleation process is obtained leading to a small number of nuclei which grow and reach large

polydisperse sizes^{250,252}. So, for the molar ratios of $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ under consideration in this study, we can conclude that glucose molecules tend to speed up the silver ions reduction and allow to limit the presence of silver nanoparticle clusters.

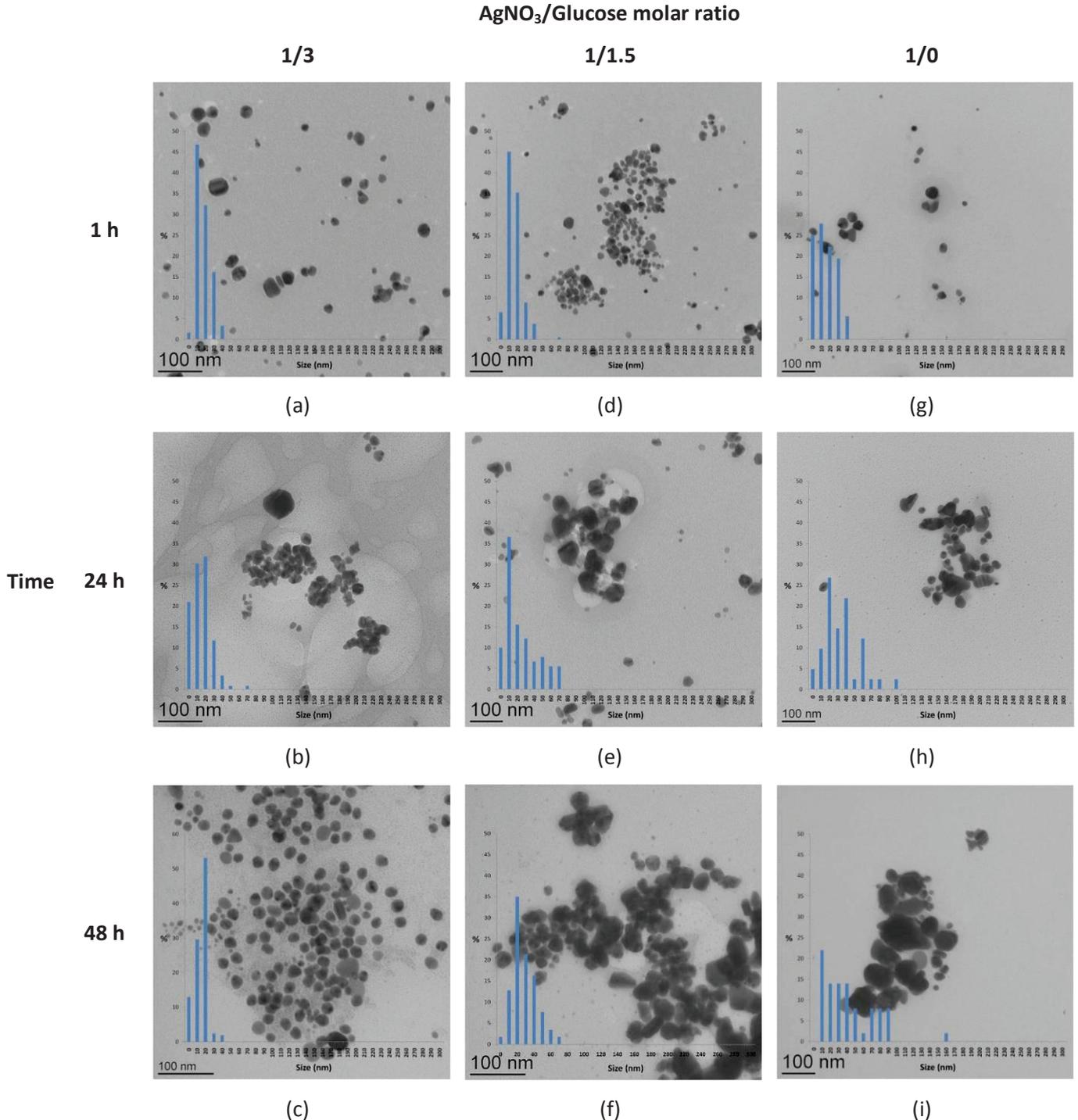


Figure 4 : Transmission electron micrographs for the colloidal dispersions for different reaction time and different $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ molar ratio

The sizes and morphology of synthesized silver nanoparticles were also imaged using Transmission Electron Microscope (TEM). Analyses were performed first by placing droplets of the undiluted

dispersion on Formwar coated grids. Then, the grids were dried at room temperature for 10 min. Colloidal nanoparticle dispersion analyses were done for different reaction times (1 h, 6 h, 24 h, and 48 h) and for the three AgNO_3 /glucose molar ratios (1:3, 1:1.5 and 1:0). Characteristic examples of the obtained images are shown in figure 4 for 1 h, 24 h and 48 h of reaction. In a general point of view, the nanoparticles are isotropic and appear to be spherical. Two populations of nanoparticles can be distinguished. The first one is composed of larger nanoparticles that can be clearly distinguished due to their high enough phase contrast and the second one of very small nanoparticles (diameter less than 5 nm) which are characterized by a very low phase-contrast.

In a first step, a quantitative analysis of the nanoparticles sizes was performed on the first highest size nanoparticles population. For all images, nanoparticle sizes were determined using the ImageJ Software based on the data of at least 50 measured nanoparticles for each picture. The histograms describing the dispersity in size distribution are also shown in figure 4. The obtained mean average nanoparticle size (\bar{d}) and associated standard deviation (σ) values are given in Table 1. The nanoparticle size as a function of the reaction time for the different mixtures is also represented in figure 5.

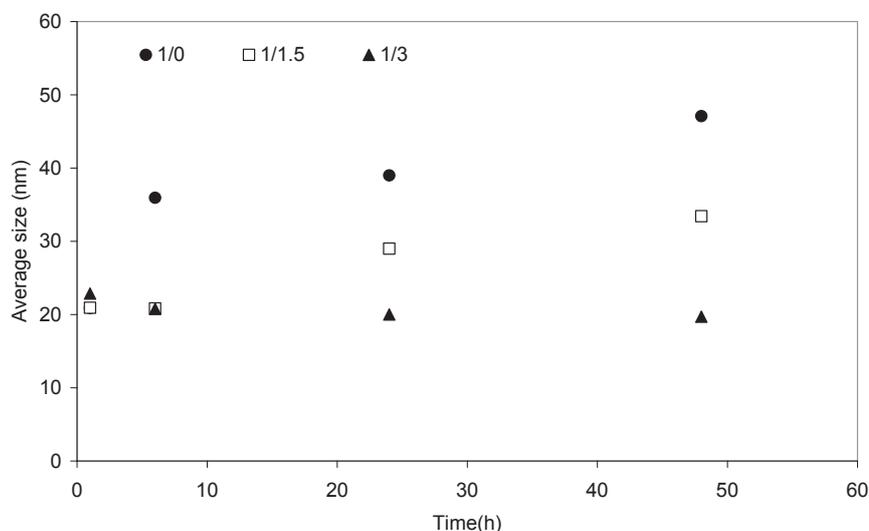


Figure 5 : Evolution of the average size of the silver nanoparticles as a function of reaction time

For the AgNO_3 /glucose molar ratio equal to 1:3, the average particle size is around 20 nm and does not change as a function of time. More than 80 % of the nanoparticles are in the size range from 10 to 30 nm. For long reaction time (48h), only few particles over 30 nm are observed. Concerning AgNO_3 /glucose molar ratio of 1:1.5, for reaction times lower than 6h, the average size and the size distribution are equivalent to those obtained with the higher AgNO_3 /glucose ratio (1:3). For time up

to 6h, the average size increases and is around 30 nm. More than 40 % of the particles are bigger than 30 nm. Without glucose, the mean size and the size distribution are equivalent to those obtained in the presence of glucose but only for very short reaction times (less than 1 h of reaction). Then, the mean particle size increases as the reaction time increases. For 48h of reaction, the mean particle size is around 47 nm and more than 60 % of the nanoparticles are bigger than 30 nm.

The quantitative data obtained from the TEM images are in good agreement with the previous qualitative conclusions drawn from the analysis of the UV-Visible absorption spectra. However and as already discussed, very small-sized nanoparticles (less than 5 nm) could also co-exist with high-sized nanoparticles. It was difficult to perform quantitative analyses of these AgNPs due to their low phase contrast. In order to better observe this population of very small nanoparticles, the conditions used to prepare the samples for TEM observation were modified. Instead of drying directly the colloidal droplets at room temperature for 10 minutes, a paper towel was used to obtain thinner deposit and allow a better observation of the very small objects under the electron beam. A characteristic image of the colloidal solution obtained for 24 h of reaction time with a $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ molar ratio of 1:3 is shown in figure 6.

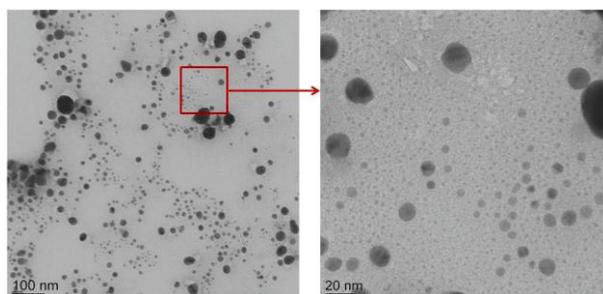


Figure 6 : Transmission electron micrographs for the colloidal dispersion for 24 h of reaction and $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ molar ratio 1/3 using the towel paper method for the droplet drying

Numerous very small nanoparticles which are in a size range from 2 to 5 nm can be observed in addition to larger nanoparticles. However, the contrast remains too low to perform a quantitative analysis of this nanoparticle population.

3.2 Silver nanocomposite films

Nanocomposite films containing 2 wt% of silver were prepared by mixing an aqueous solution of potato starch and glycerol with the colloidal dispersions prepared from the three distinct $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ molar ratios for 48 h of reaction respectively. According to UV analysis, for this reaction time, the reduction of silver ions is considered to be achieved when glucose is present in the mixture. The aqueous solutions containing potato starch, glycerol and AgNPs were cast and the

water solvent was evaporated at room temperature away from light. The obtained films were handleable and not brittle. Furthermore, the colorless neat matrix film changed to light-brown color when silver nanoparticles were introduced. The UV-visible absorption spectra of the different nanocomposites and the neat matrix are presented in figure 7. The absorption values were normalized taking into account the real thickness of the films.

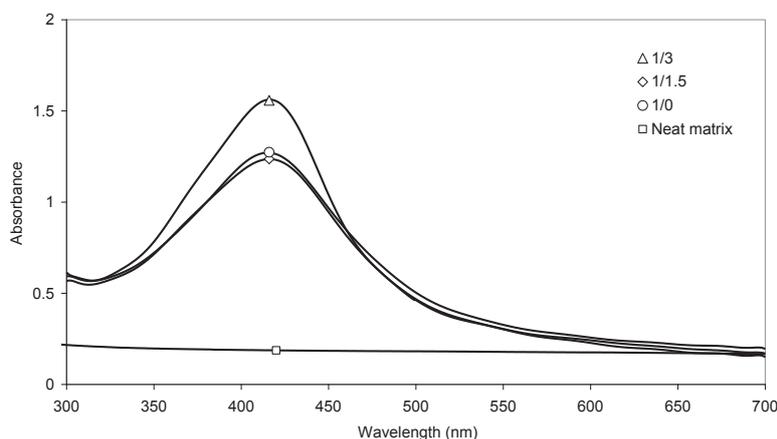


Figure 7 : UV-Visible absorption spectra of nanocomposite films containing silver nanoparticles synthesized after 48 h of reaction using different $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ molar ratio and reference matrix

Whatever the molar ratio of $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$, the absorbance SPR peak confirms the presence of silver nanoparticles. The absorption peaks have a quite symmetrical shape and the wavelength of maximal absorbance is at 418 nm. It could also be noted that the widths of the absorption peaks of the different nanocomposites films are lower than those obtained for the associated colloidal dispersions. This difference of absorption peaks width and the shift of the absorption peak towards lower wavelength value can be explained by a change of organization of the silver nanoparticles when they are dispersed in water solvent and when they are embedded in the polymer matrix. Soluble starch chains which are used as capping agent can prevent more efficiently cluster formation of the silver nanoparticles when they are dispersed in the potato starch polymer matrix.

The dispersion of silver nanoparticles within the plasticized potato starch matrix was further analyzed using Transmission Electron Microscopy. The neat matrix was also imaged to be sure that neither the potato starch matrix nor the glycerol plasticizer creates any texturing which could alter the observation of the silver nanoparticles. Figure 8a confirms that the plasticized neat matrix is homogenous. Figure 8b to d shows TEM images of the nanocomposite films prepared from the silver colloidal dispersion synthesized from $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ molar ratios of 1:3, 1:1.5 and 1:0, respectively.

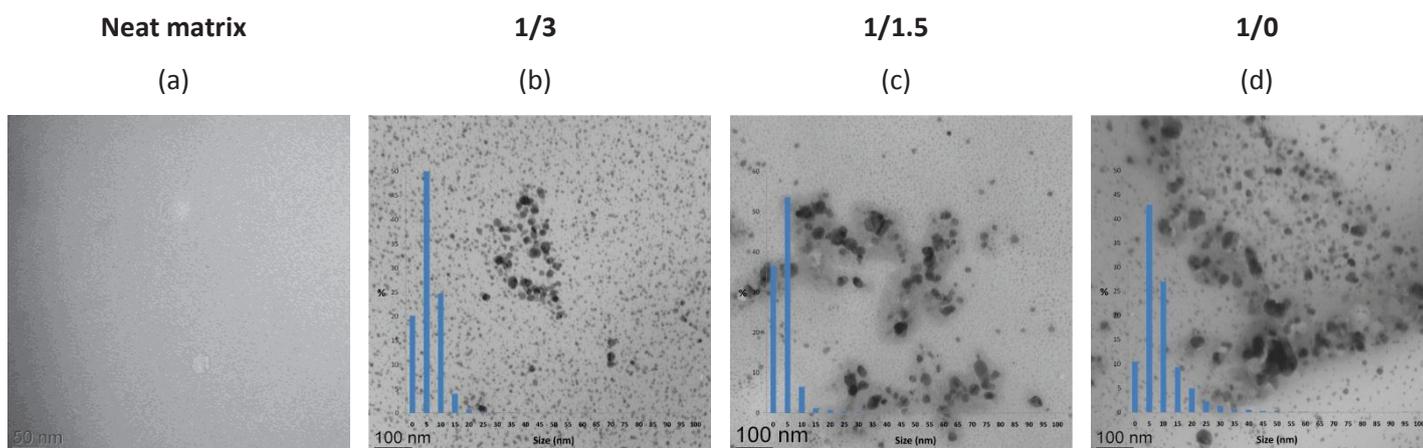


Figure 8 : Transmission electron micrographs for the nanocomposite films containing silver nanoparticles synthesized after 48 h of reaction using different $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ molar ratio: (a) neat matrix, (b) 1:3, (c) 1:1.5 and (d) 1:0

The nanoparticles are well distributed in the polymer matrix. Moreover, due to a sufficiently high phase contrast between the polymer matrix and the metal nanoparticles, it is possible this time to distinguish two different size populations in all nanocomposites and to perform a quantitative analysis of the nanoparticle sizes by Image J software, considering now all the nanoparticles. The first identified nanoparticle population corresponds to the silver nanoparticles of bigger size which were already identified in the colloidal aqueous silver dispersion. The sizes of these nanoparticles are in the same range order as that obtained for the respective colloidal dispersions. The second population which corresponds to the smallest nanoparticles represents 60% of the numbered nanoparticles in the nanocomposite films obtained from the silver colloidal dispersion synthesized in absence of glucose. It represents 90% of the numbered nanoparticles for the nanocomposites prepared from the silver colloidal dispersion synthesized in the presence of glucose. The average size of these particles is around 5 nm and it is similar whatever the amount of glucose used during the silver synthesis step. The observation of an important fraction of very small nanoparticles dispersed within the plasticized starch polymer matrix confirms firstly that very small sized nanoparticles could be synthesized via the green synthesis process that was proposed in this study and secondly that using plasticized potato starch as nanocomposite polymer matrix should prevent from aggregation phenomena. It was especially remarkable to evidence by both TEM observation and UV-Visible analysis that the nanoparticle dispersion was improved in the polymer matrix in comparison to the colloidal dispersion. As discussed previously, the presence of soluble starch in the colloidal dispersion allows a better dispersion of the silver nanoparticles in the plasticized starch matrix due to their similar chemical structure and the high molar mass polymer chains of potato starch.

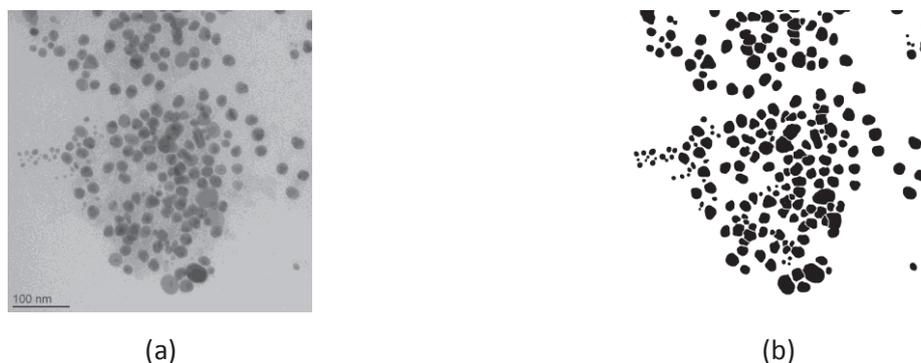
4. Conclusions

Colloidal silver nanoparticles were prepared at 85 °C via a green chemistry process by using water, glucose and soluble starch as solvent, reducing agent and stabilizing agent respectively. Reactions were carried out for AgNO₃/glucose molar ratios equal to 1:0, 1:1.5 and 1:3. Kinetics analyses of the silver nanoparticle formation were performed using ultraviolet-visible absorption spectroscopy and a first order kinetic was determined. When glucose was added in the reaction mixture, the reduction of silver ions was considered to be achieved after 48 h of reaction. At the AgNO₃/glucose levels of 1:3 and 1:1.5, the kinetic rate constant was similar ($k = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) whereas it was 50 times lower in absence of the reducing agent. Spherical silver nanoparticles were evidenced from TEM analysis. After 48 h of reaction, for a AgNO₃/glucose molar ratio equal to 1:3, a mean nanoparticles size of 20 nm was obtained whereas a larger mean size ($= 47 \text{ nm}$) was determined in the absence of glucose in the reaction mixture. Then, nanocomposites were prepared via a solution/casting method by mixing the colloidal silver nanoparticle dispersions prepared for 48h reaction time and a potato starch/glycerol solution. The silver content in the obtained films was fixed to 2 wt %. From TEM analysis, two distinct nanoparticle populations in size already suspected from colloidal dispersion analysis, were clearly highlighted. The first population corresponded to the silver nanoparticles which were analysed in the colloidal dispersion, and it was characterized by a mean average particle size that was dependent on the glucose amount in the reaction mixture. The second population corresponded to very small nanoparticles whose size (around 5 nm) was independent on the amount of the reducing agent in the reaction mixture. The lower mean size of the nanoparticles evidenced by both TEM and UV-Vis analyses, for the nanocomposites in comparison with the respective colloidal silver dispersions was mainly assigned to the interactions between the soluble starch and the plasticized starch matrix which favored the insertion of the starch polymer chain between the nanoparticles allowing then these long polymer chains to split-off the silver nanoparticles clusters during the film process formation.

From all our results, it could be concluded that by the green chemistry *ex situ* approach used in this study, it was possible at first to prepare very small silver nanoparticles and then to obtain a fine dispersion of these nanoparticles within the biodegradable starch/glycerol polymer matrix. These nanocomposite films series can be viewed as promising candidates for many applications in antimicrobial, biomedicines and sensors. Further work will be dealt with the preparation of biodegradable silver nanocomposite films directly from an *in-situ* growing process of the silver nanoparticles via a green chemistry approach.

Supplementary data

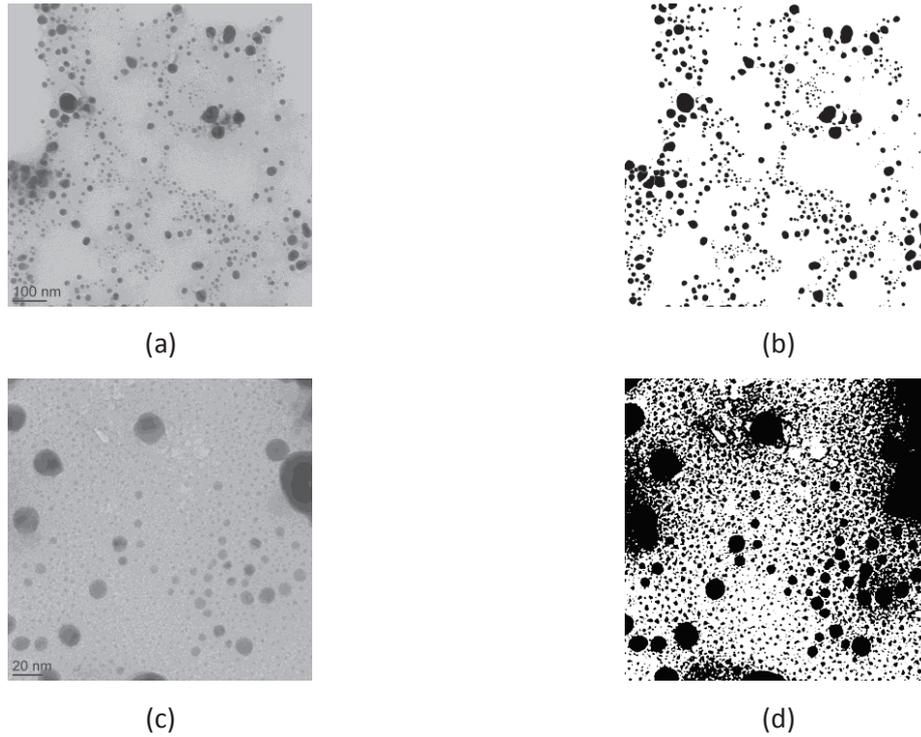
The untreated and treated TEM images of the colloidal silver nanoparticles for 48h of reaction time and for a $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ ratio equal to 1/3 using the droplet drying method at room temperature are shown in SD Figure 1. On the untreated image (SD Figure 1a), two populations of nanoparticles can be distinguished. The first one composed of larger nanoparticles and the second one composed of smaller nanoparticles. However, after the image treatment by the ImageJ software (SD Figure 1b) only the larger nanoparticles were visible. So the quantitative analysis was performed by taking into account only this population.



SD Figure 1 : Transmission electron micrographs of the colloidal dispersion for 48 h of reaction time and for $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ ratio equal to 1/3 using the droplet drying method at room temperature: (a) Untreated image (b) Treated image using ImageJ software

The untreated and treated TEM images of the colloidal silver nanoparticles for 24 h of reaction time and for a $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ ratio equal to 1/3 using the towel paper method for the droplet drying are shown in SD Figure 2. By using this method, numerous very small nanoparticles can be observed (SD Figure 2 a and b) in addition to the larger nanoparticles. However, after image treatment by ImageJ software, the phase contrast still remains too low to perform a quantitative analysis of the nanoparticle of smaller size.

The untreated and treated TEM images of the dispersion of silver nanoparticles with the plasticized matrix are shown in SD Figure 3. The colloidal silver nanoparticles were obtained from a dispersion realized for a $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ ratio equal to 1/3 and for a reaction time of 48 h. For the nanocomposite films, the distinction of the two different size populations is easier, due to the sufficiently high phase contrast between the polymer matrix and the silver nanoparticles. The quantitative analysis using ImageJ software was possible taking into account the both nanoparticle populations.



SD Figure 2 : Transmission electron micrographs of the colloidal dispersion for 24 h of reaction time and for $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ ratio equal to 1/3 using the towel paper method for the droplet drying: (a) and (b) Untreated images, (c) and (d) Treated images using ImageJ software

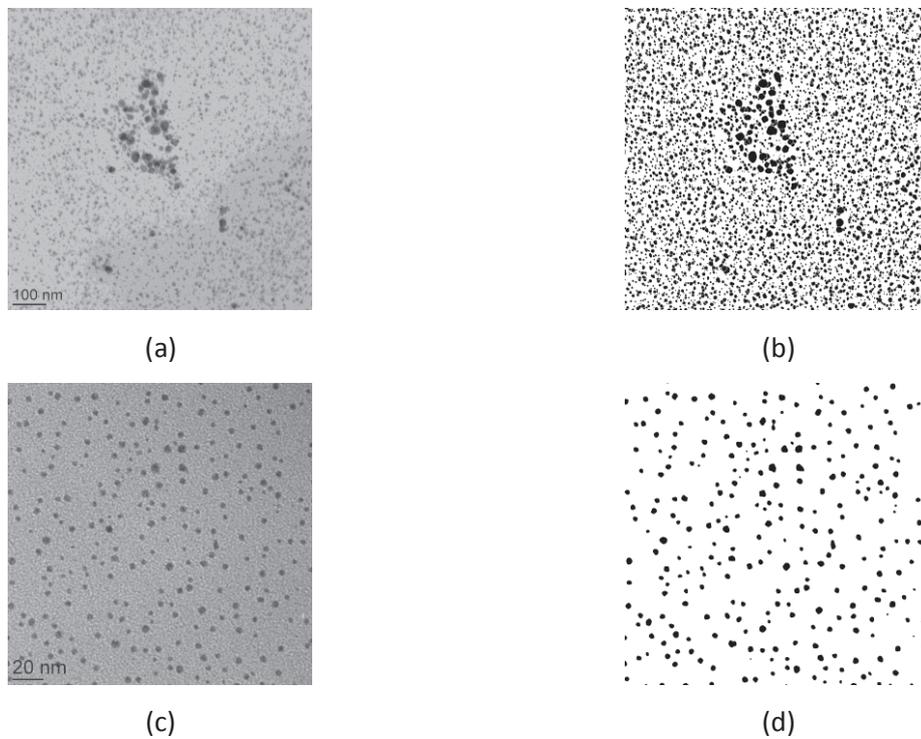


Figure SI -3– Transmission electron micrographs of nanocomposite films containing silver nanoparticles synthesized after 48 h of reaction time and for a $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ molar ratio equal to 1/3: (a) and (b) Untreated images, (c) and (d) Treated images using ImageJ software

III. III. Stabilité des nanoparticules d'argent colloïdales

Stabilité lors de la synthèse en solution

On a pu voir que les spectres d'absorbance se stabilisent à partir de 48h de réduction en solution (sur les 72h de synthèse présentées). Des temps plus longs, jusqu'à 96h de synthèse à 85°C ont également été menés. Il s'avère que les dispersions colloïdales ne sont alors plus stables. En effet, un dépôt apparaît sur les parois du ballon réactionnel au-delà de 72h de réaction diminuant alors progressivement l'absorbance observée jusqu'à obtenir une précipitation soudaine et complète. Après cette dernière, le milieu se présente alors sous la forme d'une eau claire (absorbance nulle) avec une fine poudre noire précipitée. La Figure III-1 suivante représente les spectres d'absorbance des solutions de nanoparticules obtenues après 48 et 94h de synthèse à 85°C. On voit bien que l'agglomération et précipitation des nanoparticules se traduit par la diminution de l'intensité du pic d'absorbance caractéristique de l'argent ainsi que l'augmentation de sa largeur. Certaines dispersions vont même jusqu'à une précipitation totale comme le montre le spectre de la dispersion AgC 1 :3 H96 de la Figure III-1.

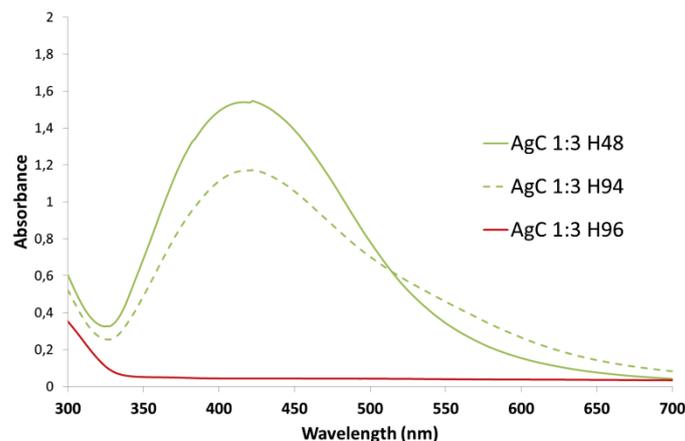


Figure III-1 : Spectres d'absorbances de solutions colloïdales d'argent AgC avec le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ 1:3 selon le temps de synthèse

Ainsi, après stabilisation de la réduction après 48h de synthèse, le chauffage ne doit pas être continué inutilement sous peine d'altérer la stabilité de la dispersion. De cette manière, la redispersion des charges métalliques ainsi que le taux de charges estimé dans le film nanocomposite sont bien contrôlés.

Stabilité des dispersions conservées à température ambiante

Les solutions colloïdales de nanoparticules ne perdent toutefois pas leur couleur au cours du temps lors de leur stockage à température ambiante et à l'abri de la lumière. Au bout de quelques mois cependant, un précipité noir en fond de flacon peut parfois apparaître. Cette aggrégation des

nanoparticules d'argent est illustrée par la Figure III-2 suivante. La diminution de l'intensité du pic d'absorbance et son décalage vers les grandes longueurs d'onde s'expliquent également par le dépôt se formant en fond de flacon.

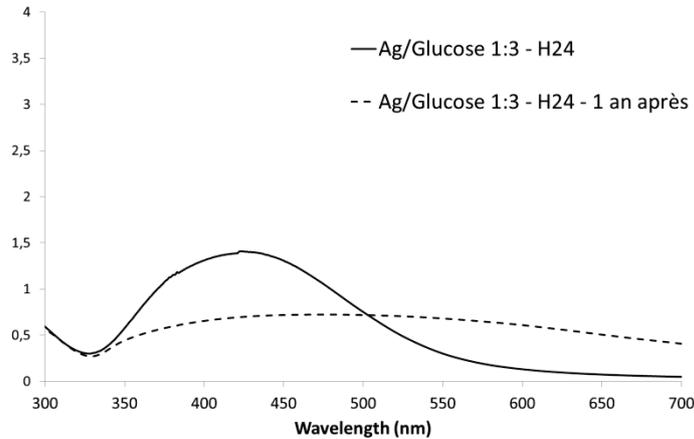


Figure III-2 : Changement de l'absorbance après 15 mois de stockage à température ambiante et à l'abri de la lumière d'une solution colloïdale

III. IV. Propriétés structurales des nanoparticules *ex situ*

Après plusieurs tentatives d'analyses DRX des dispersions de nanoparticules d'argent, l'idée d'observer les nanoparticules colloïdales après leur redispersion dans la matrice amidon a été expérimentée. Des analyses DRX ont donc été effectuées sur les films nanocomposites *ex situ* (voir Figure III-3). La structure cristalline de l'amidon, de type B, est observée conformément à l'amidon de pomme de terre ²¹³. Cependant, aucun pic de diffraction caractéristique de l'argent n'est observé.

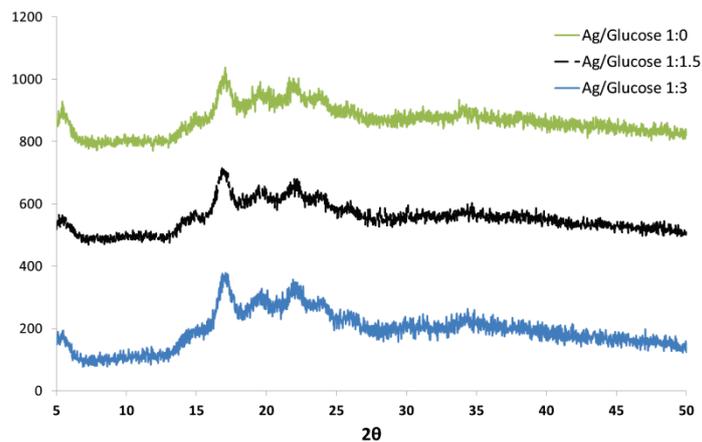
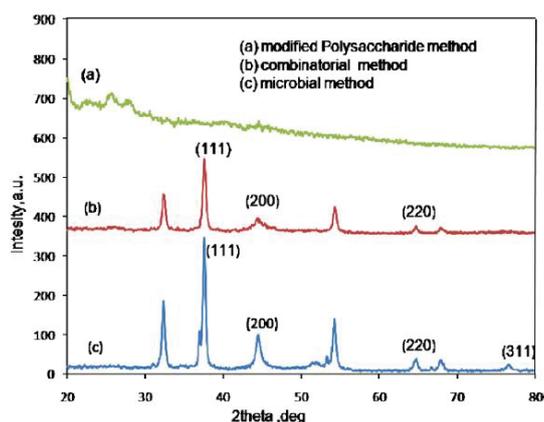


Figure III-3 : Diffractogrammes des films *ex situ* obtenus à partir des nanoparticules colloïdales obtenues après 48h de réduction

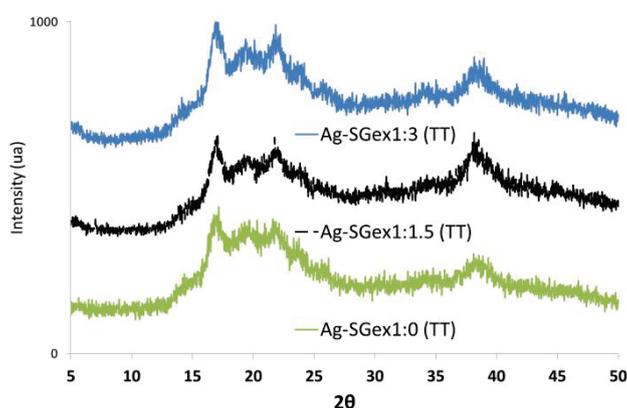
L'absence de pic de diffraction de nanoparticules métalliques peut parfois s'expliquer par une très petite taille moyenne et une distribution de taille étroite. L'intensité est en effet réduite et la largeur du pic élargit, conduisant alors à la disparition du pic de diffraction dans le bruit de l'échantillon. Dans notre cas, quel que soit le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$, les tailles des nanoparticules *ex situ* observées en TEM ne suffisent pas à justifier l'absence du pic caractéristique d'argent attendu à $2\theta=38^\circ$. De plus, des travaux travaillant avec une même quantité d'argent dans les films nanocomposites observent les pics de diffraction de l'argent⁷⁰.

Une dernière explication peut justifier l'absence de pic de diffraction de l'argent. En séchant leurs nanoparticules d'argent à 350°C au lieu de 25°C , Vasileva et al.¹⁴ observent bien les pics de diffraction de l'argent mais ces derniers sont d'intensités différentes. Les auteurs ont ainsi mis en évidence une cristallinité partielle des nanoparticules, stabilisées amidon et réduites par du glucose. Plusieurs auteurs ont récemment démontré que les nanoparticules d'argent synthétisées en solution ne sont pas souvent totalement cristallines^{41,153,253,254}. Varaprasad et al.¹⁵³ pensent par exemple synthétiser des nanoparticules d'argent cristallines Ag^0 avec des ions argent Ag^+ en surface empêchant l'observation de pics de diffraction. Vigneshwaran⁴⁰ justifie aussi une faible intensité des pics de l'argent par l'intégration de ce dernier dans la structure hélicoïdale de l'amidon stabilisant même après séchage à 100°C .

L'équipe de Gedanken^{253,254} a démontré que des nanoparticules d'argent peuvent être totalement amorphes et ne se cristalliser que dans un second temps, après un traitement thermique par exemple. De cette manière, tout traitement thermique des nanoparticules avant une analyse structurale doit être écarté car il pourrait induire en erreur sur la structure des nanoparticules d'argent^{57,86,253}. Ainsi, une absence de pic de diffraction de l'argent en DRX peut signifier que les nanoparticules d'argent sont amorphes ou faiblement cristallines si leur présence a été validée. C'est ainsi que Ghaseminezad et al.⁴¹ concluent que la synthèse biologique, contrairement à la voie chimique, fournit des nanoparticules cristallines comme le montre bien la Figure III-4 suivante.

Figure III-4 : Absence du pic d'argent métallique en synthèse ⁴¹

Est donc venue l'idée d'effectuer un traitement thermique des films *ex situ* afin de mettre en évidence la cristallisation thermique des nanoparticules d'argent. Comme le montre les diffractogrammes de la Figure III-5 ci-dessous, un traitement thermique de 48h à 85°C change de manière significative la cristallinité des nanoparticules. En effet, contrairement aux films *ex situ* avant traitement thermique présentés précédemment, les films *ex situ* traités thermiquement présentent bien le pic caractéristique de l'argent à $2\theta=38^\circ$.

Figure III-5 : Diffractogrammes des films *ex situ* après traitement thermique à 85°C

De cette manière, nous confirmons que l'absence de pic à $2\theta=38^\circ$ étudiée jusqu'à présent pour les films *ex situ* provient bien de la nature amorphe des nanoparticules d'argent synthétisées en solution ^{41,253,254}.

Conclusion

Ce premier chapitre expérimental nous a permis de valider la synthèse de nanoparticules d'argent colloïdale par une voie totalement verte. L'eau a en effet été utilisée comme solvant et l'utilisation du glucose et de l'amidon soluble comme agents verts réducteur et stabilisant pour la réduction du nitrate d'argent a été validée. La redispersion efficace de ces nanoparticules d'argent dans une matrice amidon plastifié permet également de valider notre première méthode d'élaboration de nanocomposites amidon argent : la voie *ex situ*. Les nanoparticules d'argent ont été caractérisées en solution puis après avoir été redispersées dans la matrice amidon glycérol.

Nous avons pu montrer l'influence de la quantité du glucose réducteur sur la taille des nanoparticules et ainsi obtenu des nanoparticules assez petites par rapport à celles trouvées la littérature. En effet, des nanoparticules de 5 et 20 nm de diamètres ont été synthétisées ce qui se situe bien dans l'intervalle de diamètres de 5 à 100 nm généralement répertoriés dans la littérature pour les voies de synthèse vertes. La synthèse des nanoparticules colloïdales est achevée au bout de 48h et nous avons pu mettre en évidence que la synthèse peut également avoir lieu sans agent réducteur. En effet, l'amidon stabilisant peut aussi être réducteur. Les plus petites tailles de nanoparticules sont cependant obtenues pour le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:3 alors qu'une agglomération des nanoparticules est favorisée lorsqu'une quantité moindre d'agent réducteur est introduite.

Dans un second temps, les nanoparticules d'argent ont été caractérisées après leur redispersion dans une matrice amidon plastifiée glycérol. Dans tous les films *ex situ* obtenus, les nanoparticules d'argent sont dispersées de manière homogène dans la matrice biodégradable. De plus, l'incorporation des nanoparticules d'argent au sein de la matrice polysaccharide permet leur observation quelle que soit leur taille en microscopie électronique grâce à un contraste suffisant dans la matrice. Le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ 1:3 semble être le meilleur compromis dans la voie d'élaboration *ex situ*. En effet, des deux tailles de nanoparticules d'argent observées dans les films nanocomposites, ce rapport molaire mène aux deux populations de nanoparticules d'argent les plus petites avec respectivement 5 nm et 20 nm de diamètres moyens. La première population est indépendante de la quantité de de glucose alors que la seconde diminue de 50 nm en absence de glucose réducteur à 20 nm avec le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:3.

L'étude structurale des nanoparticules d'argent en solution s'avère difficile du fait de l'affinité avec l'eau des nanoparticules stabilisées amidon. L'étude des films nanocomposites *ex situ* laisse cependant à penser que les nanoparticules d'argent synthétisées obtenues par voie *ex situ* sont en fait amorphes. En effet, aucun pic de diffraction caractéristique de l'argent Ag₀ métallique n'est observable dans les films nanocomposites *ex situ*.

Il paraît donc maintenant intéressant de voir tout d'abord si la synthèse des nanoparticules d'argent *in situ* dans la matrice amidon est possible à une température comparable à celle de la voie *ex situ* (c'est-à-dire 85°C, la température de synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales en solution). Ensuite, l'analyse des morphologies et des structures obtenues en voie *in situ* devra être comparée afin de voir l'influence de la voie d'élaboration des films nanocomposite amidon argent sur la taille et la dispersion des nanoparticules d'argent. Ces deux points seront l'objet du chapitre suivant avec également l'étude des propriétés thermiques, mécaniques et de transport des films nanocomposites *ex situ* et *in situ*.

Chapitre IV

Comparaison des voies *ex situ* et *in situ*

Chapitre IV. Comparaison des voies *ex situ* et *in situ*

Introduction

Après avoir validé la méthode *ex situ* pour la synthèse verte de nanoparticules d'argent et montré leur faculté à être redispersés de manière homogène dans une matrice amidon plastifiée glycérol, le nouvel enjeu de ce travail de thèse est de développer une voie de génération *in situ* de ces nanoparticules d'argent en milieu polymère amidon plastifié. Cette voie est développée tout en respectant un procédé « vert » et simple d'application. Nous avons vu dans la littérature que la réduction par traitement thermique du nitrate d'argent peut être réalisée *in situ* dans une matrice polymère. Elle peut également conduire à des nanoparticules de très petites tailles et distribuées de manière homogène de par le confinement de la réaction menée dans une matrice dense plutôt qu'en solution. A notre connaissance, peu d'études utilisent une matrice amidon.

Afin de mettre en évidence l'influence de la voie d'élaboration *ex situ* et *in situ* des nanocomposites sur la morphologie, la structure et la dispersion des nanoparticules d'argent dans la matrice amidon plastifiée glycérol, nous avons fixé les paramètres de procédé de sorte à ce qu'ils soient comparables entre les deux approches. Ainsi, la température de traitement thermique *in situ* sera de 85°C comme pour la réduction menée en solution dans la voie *ex situ*. Le temps de réduction complète étant de 48h dans la voie *ex situ*, il sera l'unique temps de réaction considéré dans cette première étude comparative. De la même manière, les rapports molaires AgNO₃/glucose 1:1.5 , 1:3 et 1:0 seront expérimentés. La méthodologie de préparation du film s'effectue dans des conditions identiques (solvant, temps de gélatinisation, conditions de stockage, etc ...).

Ce second chapitre expérimental est ainsi consacré à la comparaison des deux voies d'élaboration *ex situ* et *in situ* des films nanocomposites argent/amidon. Notre seconde publication, soumise au journal Carbohydrate Polymers, traite plus particulièrement de la taille, la polydispersité et la structure cristalline des nanoparticules d'argent obtenues dans les deux voies. Les propriétés thermiques et les propriétés de transport (sorption d'eau et perméation à l'eau et aux gaz) des films nanocomposites sont également caractérisées. Seront enfin présentées dans une seconde partie les propriétés mécaniques des films nanocomposites *ex situ* et *in situ*.

IV. I. Publication

Effect of different silver nanoparticles generation routes on the microstructure and gas and water transport properties of starch nanocomposite films

Perrine Cheviron, Fabrice Gouanvé, Eliane Espuche

Abstract

The present work reports a strategy involving the preparation of silver nanoparticles in a biodegradable polymer stemming from either an *ex situ* or an *in situ* method, using in both cases a completely green chemistry process. The influence of the reducing agent concentration and the silver nanoparticles generation route is investigated on the structure, the morphology and the properties of the nanocomposite films. Two distinct silver nanoparticle populations in size (diameter around 5 nm size for the first one and from 20 to 50 nm for the second one) are highlighted in the nanocomposite films prepared from the *ex situ* route, whereas only one population in size (around 10 nm) is highlighted in the *in situ* nanocomposite films. For all nanocomposite films, no modification on the crystalline structure of the starch matrix is observed in the presence of silver. Besides, crystalline silver nanoparticles were obtained only from the *in situ* generation route. The decrease of the water sorption and the improvement of water and oxygen barrier properties were found to be not dependent on the reducing agent concentration but mainly on the crystalline structure of the silver nanoparticles. Thus, significant enhancement of the barrier properties were finally obtained for the *in situ* nanocomposite films thanks to an efficient interaction between the crystalline silver nanoparticles and the starch matrix.

Keywords:

Silver nanoparticle, starch, nanocomposite, *in situ* and *ex situ* syntheses, water sorption, oxygen and water permeability

1. Introduction

Metal nanoparticles incorporated polymers attracted great attention because of widened application scope^{109,166,170,174,229}. Particularly, silver nanocomposite films are promising functional materials in fields such as optical, magnetic, electronic and antimicrobial properties^{47,122,230–234}. Many of these properties were found to be controlled by the selection of the polymer as well as the controlled distribution of the uniformly shaped and sized nanoparticles²⁵⁵. Improved properties are generally obtained when small dispersed nanodomains are obtained. Silver nanoparticles in various synthetic polymers have been published to give well-dispersed silver nanoparticles such as polyvinylpyrrolidone, polyaniline, polyethylene glycol, polymethyl methacrylate, polyacrylonitrile, polycarbonate, polyacrylate^{124,148,183,256–258}. However, in most of these silver nanocomposite films preparations, organic solvents and non-environmentally friendly components were mainly used. In order to minimize or eliminate pollution to the environment, green chemistry processes are required for preparing silver nanoparticles. Utilization of nontoxic chemicals, environmentally benign solvents, and renewable materials are some of the key issues that deserve important consideration in a green chemistry strategy.

In the last decade, efforts have been made in the incorporation of silver nanoparticles into biodegradable polymers for their potential application in biotechnology¹²⁸. Polysaccharide polymers, such as chitosan, alginate and starch are used as host matrices^{11,24,135,145,175,237,238}. However, very few papers are reported in the literature concerning the elaboration of silver nanocomposite films from a biodegradable polymer^{33,186,237}. In the family of renewable-sources and biodegradable polymeric materials, starch is considered as one of the most promising materials in terms of availability and cost. Starch is the major form of carbohydrate in plants. It is a semi crystalline polymer composed of a mixture of amylose, a linear polysaccharide, and amylopectin, a highly branched polysaccharide. The relative amount of amylose and amylopectin depends on the plant source^{226,259–261}. Thus, a nanocomposite of starch and silver nanoparticles would ideally be suited for various commercial applications, especially if generated using a green method.

Different routes to get silver nanoparticles into polymer matrices have been developed over the past few years. Usually, *ex situ* (*ex*) and *in situ* (*in*) methods are the two main routes. The *ex situ* method consists in dispersing beforehand produced silver nanoparticles within a polymer solution. The resulting mixture is subsequently cast in order to obtain the nanocomposite films^{81,143,144,169}. In the *in situ* method, a silver precursor is dissolved in a polymer solution. Then, the solution is cast to obtain a precursor film. Afterwards, the silver nanoparticles are formed via a reduction process directly within the film. Depending on the polymer and on the silver precursor, chemical, physical or thermal

treatments can be used to obtain the metal ion reduction^{155,160,164,166,179,262,263}. Whatever the process, the high performance of the nanomaterials depends on the controlled distribution of uniformly shaped and sized nanoparticles. Therefore, the strategies to control nanoparticles growth and agglomeration during nanocomposite preparation appear as a key challenge.

For the *ex situ* method, the beforehand colloidal silver nanoparticles can be synthesized by physical, biological or chemical methods. The chemical approach is mostly used and consists in the treatment of silver precursor with a chemical reducing agent^{239,248,250}. For the preparation of silver nanoparticles (AgNPs) via a green chemistry process, environmental friendly solvent, reducing agent and stabilizer should be used^{47,82,83}. Water is generally used as the solvent. Aldehyde functions such as in saccharide molecules have been shown of great interest for the reduction of silver ions^{50,73}. Glucose is one of the most widely-known green reducing agent due to its chemical reaction rate which allows a compromise between the number of nuclei created and the rate of growth of the silver nanoparticles^{50,243}. Polyethylene glycol and polysaccharides such as soluble starch, chitosan have been reported as efficient stabilizers of silver nanoparticles^{8,59,244}. In a nanocomposite approach, the choice of the capping agent is also crucial to allow a good incorporation and final dispersion of AgNPs in the polymer matrix.

Among all the studies related with silver nanoparticles, very few works have been concerned with the determination of the effect of the *in situ* and *ex situ* nanocomposite synthesis methods on the structure and properties of the resulting silver nanocomposite films¹⁰⁹. The present work reports a strategy involving the preparation of silver nanoparticles in a biodegradable polymer stemming from an *ex situ* and an *in situ* methods via a completely green chemistry process. A particular attention is given to have similar parameters in the both compared methods. The structure, the morphology and the properties of the nanocomposite films could be then compared as a function of the method. It was found that the synthesis route had a significant impact on the morphological characteristics and the resulting optical, thermal and water and oxygen barrier properties of the nanocomposite films.

2. Experimental

2.1. Materials

AgNO₃ (ACS reagent > 99.0%) was purchased from Aldrich and used as silver precursor. D(+)-Glucose from Merck was used as reducing agent and soluble starch, supplied from Aldrich, was introduced as nanoparticles stabilizer. For the nanocomposite films elaboration, native potato starch with a weight

ratio of amylopectin to amylase equal to 77/23 was purchased from Sigma and glycerol (99% purity-supplied from Aldrich) was used as plasticizer.

2.2. Preparation of the colloidal silver nanoparticles dispersion

In a typical experiment, 85 mg of soluble starch was dissolved in 25 mL of distilled water at 85 °C for 30 min. 10 mL of a $6 \cdot 10^{-2}$ M silver nitrate was added into 25 mL of hot aqueous solution of soluble starch under vigorous stirring away from light. Then 15 mL of a glucose solution (0.06 M or 0.12 M) was added into the reactive system, which was held at 85 ± 0.5 °C with 700 rpm stirring. A thermostated oil bath and a magnetic stirrer were used to maintain a constant temperature and constant stirring throughout the reaction process. The obtained colloidal dispersion was cooled down at room temperature after 48 h of reaction and characterized. Indeed, a previous work has shown that silver reduction is achieved after 48h reaction²⁶⁴. To avoid any photochemical reactions, all colloidal dispersions were kept in a dark place. In the following part of this article, the colloidal silver nanoparticles dispersion will be denoted as AgC X:Y, where X:Y is the molar fraction of AgNO₃/glucose. The molar fractions used were 1:0, 1:1.5 and 1:3.

2.3. Preparation of the nanocomposite films

Two routes for the elaboration of silver nanoparticles starch nanocomposite films were investigated. In both processes, the film preparation consisted in the dissolution of potato starch with glycerol (weight ratio 85:15) in distilled water at a concentration of 3 wt%. The starch/glycerol (SG) solution was heated to the gelatinization temperature (85 ± 0.5 °C) and continuously stirred at this temperature for 3 h.

In the first approach called *ex situ* method, already prepared colloidal silver nanoparticle suspension AgC was added to the SG solution and stirred at room temperature. The obtained mixture was poured into polystyrene petri dishes and water evaporation was carried out at ambient temperature away from light during four days. The obtained *ex situ* nanocomposite films will be denoted as Ag-SG^{ex}X:Y, with X:Y the molar fractions of AgNO₃/glucose of the prepared AgC.

In the second approach called *in situ* method, a silver nitrate solution and a glucose solution were added to the SG solution and stirred at room temperature. The resulting mixture was poured into polystyrene petri dishes and water evaporation was carried out at ambient temperature away from light during four days. After this evaporation, the precursor films were removed from the mould and then directly heated at 85 ± 0.5 °C for 48 h to obtain the nanocomposite films. This temperature and time of annealing were chosen to allow a comparison between the *in situ* and the *ex situ* approaches.

In the same way, the molar fractions of AgNO₃/glucose used were 1:0, 1:1.5 and 1:3 as well. The *in situ* prepared films are denoted as Ag-SGⁱⁿX:Y(TT) after the thermal treatment. As previously described, X:Y corresponds to the molar fractions of AgNO₃/glucose.

Whatever the process, the silver content in the films was 2 wt% and was expressed with respect to the total matter content including glycerol. Neat matrices were also prepared as references using the same experimental conditions. The neat matrices are denoted as SG 0:0 (without any glucose) and SG 0:3 (with the same glucose amount as the *ex situ* or the *in situ* silver/starch nanocomposite films with the AgNO₃/glucose ratio 1:3). When neat matrices are also thermal treated (48h at 85°C), the denominations are SG 0:0 (TT) and SG 0:3 (TT).

All films were conditioned in dark place at 25°C between two aluminium sheets before characterization. For the *in situ* nanocomposite films, analyses were performed after the thermal treatment. In all cases, the films thickness was approximately 60 μm ± 5 μm.

2.4. Characterization methods

2.4.1. Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis)

To follow the formation of silver nanoparticles and to investigate the influence of the embedded silver nanoparticles in the matrix, Ultraviolet-visible (UV-vis) absorption studies were performed on the colloidal silver nanoparticle dispersions and on the different nanocomposite films with a Perkin Elmer Lambda 750 spectrophotometer in the wavelength range of 200-700 nm. For the different films, the absorption values were normalized taking into account the real thickness of the films.

2.4.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Size analysis of silver nanoparticles was carried out with a Philips CM120 electron microscope with an accelerating voltage of 120 kV. Colloidal silver nanoparticle dispersion (AgC) analysis was performed by placing droplets of the aqueous dispersions on Formvar coated grids. The grids were then dried at room temperature after using a paper towel to obtain a thin deposit. For the nanocomposite films analysis, samples were cut with a cryo-ultramicrotome at -90 °C with a Reicher Ultracut S instrument equipped with a diamond knife to obtain ultrathin sections of about 40 nm thicknesses. For each analysis, low electron beam intensity was used and short time of exposure was performed to avoid any evolution of the samples during their exposure to the electron beam. The average diameter and size distribution of the nanoparticles were determined by the ImageJ Software based on the data of an average of 1000 nanoparticles in the nanocomposite films.

2.4.3 X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffractometry (XRD) analyses were carried out on the nanocomposites films using a Cu tube and a Bruker D8 Advance diffractometer. The diffraction patterns were obtained at room temperature in the range of 2θ between 1° and 50° by step of 0.02° . The films were deposited on neutral monosubstrates with a thin transfer adhesive on sides with low scattering response.

2.4.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses were performed on the nanocomposite films with a TGA Q500 Thermal Analysis system. Data were collected on samples of 3-5 mg during a ramp of temperature from 30 to 600 °C at 10 °C/min under dry helium atmosphere. The first derivate weight/temperature (%/°C) obtained from the mass loss curves allowed determining the degradation temperature at the maximum of the derivate curve (Tmax).

2.4.5. Transport properties

Dynamic vapour sorption (DVS)

Dynamic vapour sorption analyser, DVS Advantage, was used to determine water sorption isotherms of the different samples. The vapour partial pressure was controlled by mixing dry and saturated nitrogen, using electronic mass flow controllers. The experiments were carried out at 25 °C. The initial weight of the sample was approximately 30 mg. The sample was predried in the DVS Advantage by exposure to dry nitrogen until the equilibrated dry mass of the sample was obtained (m_0). A partial pressure of vapour (p) was then established within the apparatus and the mass of the sample (m_t) were followed as a function of time (t) allowing to determine at each time the mass uptake ($m_{\text{water } t}$). The mass of the sample at equilibrium (m_{eq}) was considered to be reached when changes in mass with time (dm/dt) were lower than $0.0002 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ for at least five consecutive minutes. Then, vapour pressure was increased in suitable activity up to 0.9 by step of 0.1. The value of the concentration of water at equilibrium in the material (C) for each water activity (a_w) allowed to plot the water sorption isotherm for each sample. C is expressed in cm^3_{STP} per g of material according to the following equation:

$$C = \frac{m_{\text{eq}} - m_0}{m_0} \cdot \frac{22414}{18} \quad (\text{Eq. 1})$$

The water activity a_w is defined as the ratio of the partial vapour pressure of water in equilibrium to the saturated vapour pressure of pure water (p_{sat}) at the same temperature.

$$a_w = \frac{p}{p_{sat}} \quad (\text{Eq. 2})$$

The sorption rate was also estimated at each water activity by applying the Fick's diffusion law. Taking into account the film thickness (L), the water diffusion coefficient (D) was calculated for the short time ($m_{\text{water } t}/m_{\text{water eq}} < 0.5$) according the following equation:

$$\frac{m_{\text{water } t}}{m_{\text{water eq}}} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$m_{\text{water } t}$ is the mass of water sorbed as a function of the time and $m_{\text{water eq}}$ is the mass of water sorbed at equilibrium for a water activity. Experiments were performed for the neat matrices and the nanocomposite films with a molar fraction of AgNO₃/glucose of 1:0 and 1:3. The precision on the values of the water concentration at equilibrium and values of the diffusion coefficient was estimated to be better than 5%.

Water permeability

Water permeability measurements were performed on a Mocon Permatran W 3/33 (Minneapolis, USA) equipped with an infrared sensor. Nitrogen was used as the carrier gas. The film was placed on an aluminium mask with an open testing area of 5 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Then, water vapour was introduced in the upstream compartment of the test cell. The water molecules transferred through the film were conducted by the carrier gas to the infrared sensor. The water permeability coefficient (P_{H_2O}) was calculated considering the following equation:

$$P_{H_2O} = \frac{J_{stH_2O} \cdot L}{\Delta p} \quad (\text{Eq. 4})$$

where L is the thickness of the film, J_{stH_2O} the water stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{H_2O} can be expressed in barrer (1 barrer = 10⁻¹⁰.cm_{STP}³.cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹ = 3.36 x10⁻¹⁶ mol m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ in SI). Measurements were performed at controlled temperature (T = 25 °C) for a water activity range from 0.45 to 0.8. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5%.

Oxygen permeability

Oxygen permeability measurements were performed on a Mocon Oxtran 2/21 (Minneapolis, USA) equipped with a Coulox sensor. The film was placed on an aluminium mask with an open testing area of 5 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Nitrogen containing 2% of hydrogen was used as the carrier gas and pure oxygen was used as the test gas. The water activity of the two gases was controlled by a humidifier. Prior to testing, specimens were conditioned in nitrogen/hydrogen (N₂/H₂) inside the unit for at least 24 h to remove traces of atmospheric oxygen. Subsequently, oxygen was introduced in the upstream compartment of the test cell. Oxygen transferred through the film was conducted by the carrier N₂/H₂ gas to the coulometric sensor. The oxygen permeability coefficient P_{O_2} was calculated considering the following equation:

$$P_{O_2} = \frac{J_{stO_2} \cdot L}{\Delta p} \quad (\text{Eq. 5})$$

where L is the thickness of the film, J_{stO_2} the oxygen stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{O_2} can be expressed in barrer (1 barrer = 10⁻¹⁰ cm_{STP}³.cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹ = 3.36 x10⁻¹⁶ mol m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). Measurements were performed at controlled temperature (T = 25 °C) and for a water activity range from 0.45 to 0.8. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5%.

3. Results and discussion

3.1. Morphology of the silver nanoparticles in the *ex situ* generation route

3.1.1 Study of the synthesized colloidal silver nanoparticles

To investigate the effect of the amount of glucose on the reduction process, a series of reaction mixtures were prepared for a fixed AgNO₃ and starch concentration (6.10⁻⁴ M and 0,17 wt% respectively). Different amounts of glucose were studied with AgNO₃/glucose molar ratio of 1:3, 1:1.5 and 1:0. After heating at 85°C for 48 h, the dispersion colour changed from colourless to orange. The UV-vis absorption spectra of the different colloidal silver dispersions AgC are represented in Fig. 1.a.

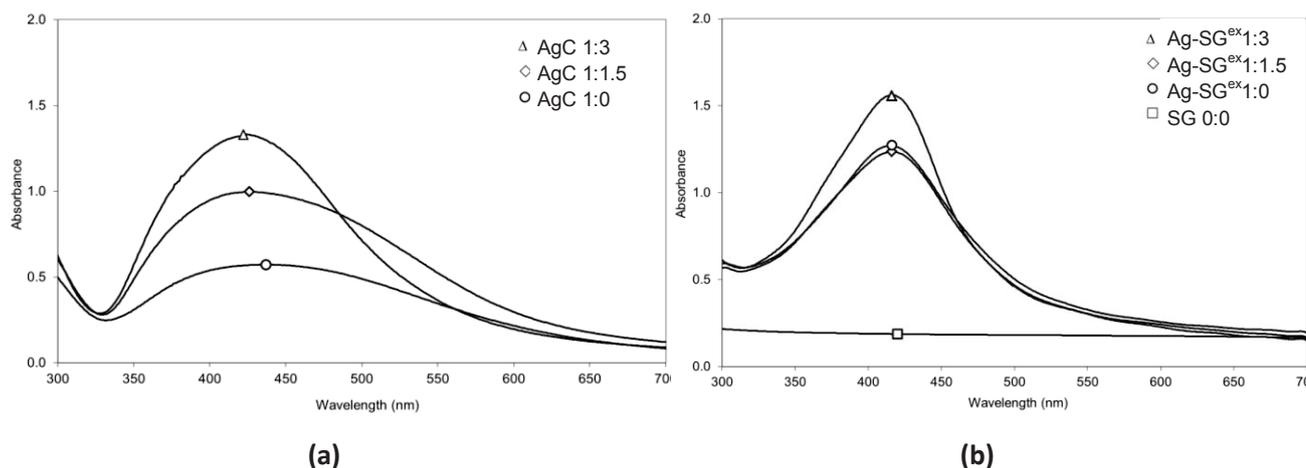


Figure 1 : UV-Visible absorption spectra of (a) silver colloidal dispersions (AgC) and (b) corresponding *ex situ* nanocomposite films (Ag-SG^{ex}) with different AgNO₃/Glucose molar ratios (1:3, 1:1.5 and 1:0)

A surface plasmon resonance band (SPR) centered at approximately 422-437 nm was observed (Fig.1.a.). This indicates the formation of silver particles^{42,50,82,83,108,244,247}. It can be remarked that a SPR peak is observed although no glucose was introduced in the mixture. Thus, soluble starch has a double role: it can act as stabilizer and reducing agent. As explained by Gao et al., the aldehyde terminal of soluble starch can reduce silver nitrate while the –OH and –O– groups stabilize the silver nanoparticles⁵⁷.

The obtained values of the wavelength at the maximum of the absorbance (λ_{max}), A_{max} and the full width half maximum (FWHM) are reported in table 1. FWHM and λ_{max} decrease for an increasing content of glucose. On the contrary, the maximal absorbance (A_{max}) decreases for a decreasing content of reducing agent (AgNO₃/glucose molar ratio from 1:3 to 1:0). Fornasiero et al. have demonstrated that the shift to the longer wavelengths and the broadening of the absorption spectra reveal an increase of the size distribution of the silver nanoparticles²⁵¹. Therefore, as explained in a previous paper, it appears that for the molar ratios of AgNO₃/glucose under consideration in this study, the glucose molecules allow to limit the presence of silver nanoparticle clusters²⁶⁴.

AgNO ₃ /Glucose ratio	Solution			Nanocomposite films		
	AgC			Ag-SG ^{ex}		
	λ_{max}	A_{max}	FWHM	λ_{max}	A_{max}	FWHM
1:3	422	1.33	130	416	1.56	85
1:1.5	426	0.99	168	416	1.27	87
1:0	437	0.57	160	416	1.24	87

λ_{max} : wavelength at the maximum of the absorbance. A_{max} : maximal absorbance. FWHM: full width half maximum

Table 1 : Values of λ_{max} , A_{max} and FWHM obtained from the UV-visible spectra of the colloidal nanoparticles dispersions (AgC) and the corresponding *ex situ* nanocomposite films (Ag-SG^{ex})

The sizes and morphology of synthesized silver nanoparticles were imaged using Transmission Electron Microscope (TEM). Characteristic examples of the obtained images are shown in Fig 2a, 2b and 2c. In a general point of view, the silver nanoparticles shape is isotropic and appears to be spherical. Two populations of nanoparticles coexist. The first one is composed of large nanoparticles that can be clearly distinguished due to their high phase contrast and the second one of very small nanoparticles (diameter smaller than 5 nm) which are characterized by a low phase-contrast.

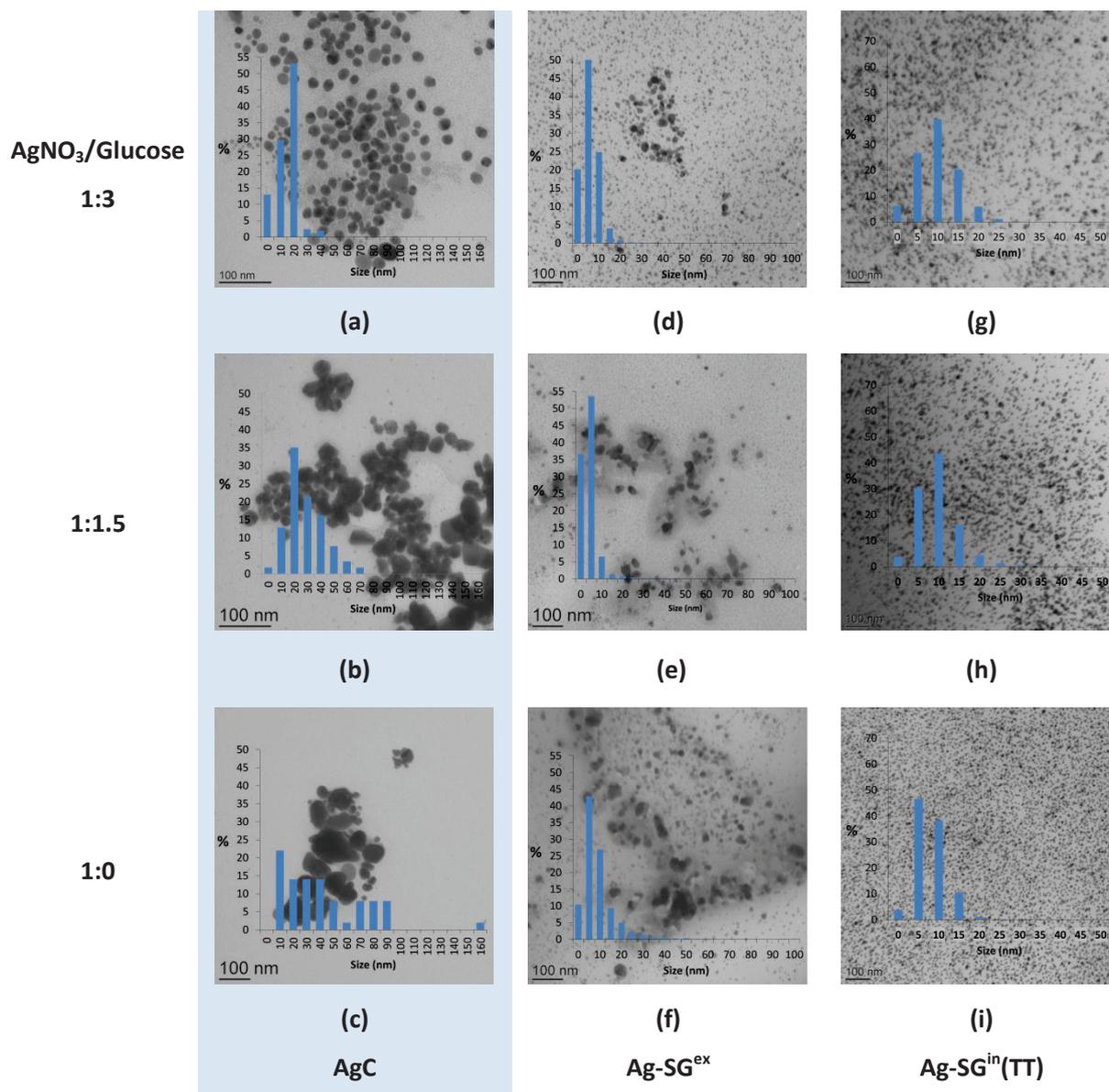


Figure 2 : Transmission electron micrographs of the colloidal dispersion (AgC) and the nanocomposite films (Ag-SG^{ex} and Ag-SGⁱⁿ(TT)) with AgNO₃/Glucose molar ratio 1:3, 1:1,5 and 1:0

A quantitative analysis of the nanoparticle sizes was performed on the first nanoparticles population. The obtained mean nanoparticle size (\overline{d}_1) and associated standard deviation (σ_1) values are given in

table 2. The second population (\bar{d}_2) could not be counted by image treatment because of the low contrast. For the AgNO₃/glucose molar ratio equal to 1:3, the average particle diameter \bar{d}_1 is around 20 nm and more than 20 % of the nanoparticles are bigger than 30 nm. Concerning AgNO₃/glucose molar ratio of 1:1.5, \bar{d}_1 is around 33 nm and 50 % of the nanoparticles are bigger than 30 nm. Without glucose, \bar{d}_1 is around 47 nm and more than 60 % of the nanoparticles are bigger than 30 nm. The quantitative data obtained from the TEM images are in good agreement with the previous qualitative conclusions drawn from the analysis of the UV-Visible absorption spectra.

AgNO ₃ /Glucose ratio	Nanoparticles size (nm)						
	<i>ex situ</i> route					<i>in situ</i> route	
	AgC			Ag-SG ^{ex}		Ag-SG ^m (TT)	
	\bar{d}_1	σ	\bar{d}_2	\bar{d}	σ	\bar{d}	σ
1:3	19.7	7.3	< 5	8.4	4.0	12.3	4.9
1:1.5	33.4	18.7	< 5	6.8	5.2	12.2	5.3
1:0	47.1	31.5	< 5	11.6	7.7	10.6	3.5

\bar{d} or \bar{d}_i : mean nanoparticles size (i : eventual population size number). σ : standard deviation.

Table 2 : Values of the mean silver nanoparticles size (\bar{d}) and associated standard deviation (σ) obtained from ImageJ software analyses based on the data of the TEM images of the different silver nanoparticles dispersions and *ex situ* and *in situ* nanocomposite films.

3.1.2. Study of redispersed silver nanoparticles in the *ex situ* nanocomposite films

The *ex situ* nanocomposite films, obtained from the dispersion of synthesized colloidal nanoparticles within the matrix by solvent cast process, were handleable and not brittle. Furthermore, the colourless neat matrix film changed to light-orange colour when silver nanoparticles were introduced. The UV-visible absorption spectra of the different *ex situ* nanocomposite Ag-SG^{ex} and the corresponding neat matrix films are presented in Fig. 1b. (page 136). Whatever the AgNO₃/glucose molar ratio, the absorbance SPR peak confirms the presence of the silver nanoparticles. All nanocomposite films exhibited a symmetrical UV peak centered at $\lambda_{max} = 416$ nm (see table 1 page 136). Interestingly, the width of the absorption peak of the different *ex situ* nanocomposites films was lower than those obtained for the associated colloidal dispersions. This result was in opposite to the trends usually reported in the literature when silver nanoparticles are embedded in various synthetic polymer matrices such as polyvinylalcohol⁶⁷, polyethylene¹⁴³, polystyrene⁸¹ or polyamide¹⁴⁴. In our case, the shift to the smaller wavelengths and the decrease of the SPR peak width going from the silver colloidal suspension to the silver / glycerol plasticized starch

nanocomposite film was explained by an efficient dispersion of the nanoparticles due to the soluble starch chains which are used as nanoparticles capping agent ²⁶⁴. Cluster formation of the silver nanoparticles is prevented into the potato starch polymer matrix.

To confirm this outcome, TEM images of the *ex situ* nanocomposite films are shown in Fig. 2d., 2e. and 2f (*page 137*). The spherical nanoparticles are homogeneously distributed in the starch matrix. No blank space free from nanoparticles was observed in the whole sample surface examined, so that silver nanoparticles are homogeneously dispersed in the entire starch matrix. Moreover, due to a sufficiently high phase contrast between the polymer matrix and the metal nanoparticles, it is possible this time to distinguish the two different size populations in all *ex situ* nanocomposite films and to perform a quantitative analysis of the nanoparticle sizes considering all nanoparticles. The obtained mean average nanoparticle size (\bar{d}) and associated standard deviation (σ) values for the *ex situ* nanocomposite films are given in table 2 (*page précédente*). The first identified nanoparticle population corresponds to the silver nanoparticles of bigger size which were already identified in the colloidal aqueous silver dispersion. The sizes of these nanoparticles are in the same range order than those obtained for the respective colloidal dispersions. The second population corresponds to the smallest nanoparticles. Whatever the amount of glucose during the synthesis of the silver colloidal suspension, the average size of these particles is similar, around 5 nm. The low sized nanoparticles represent 60 % of the numbered nanoparticles in the *ex situ* nanocomposite films obtained from the silver colloidal dispersion synthesized in the absence of glucose (AgC 1:0). Besides, it represents 90 % of the numbered nanoparticles for the *ex situ* nanocomposites prepared from the silver colloidal dispersion synthesized in the presence of glucose (AgC 1:1.5 and AgC 1:3). Thus, the role of the reducing agent in the nucleation step of the colloidal nanoparticles synthesis is confirmed. The presence of glucose allows indeed a greater number of silver nuclei leading to a lower silver nanoparticles size.

The XRD patterns of the *ex situ* nanocomposite films and the associated neat starch/glycerol film are presented in Fig. 3a. The diffraction diagram of the neat matrix shows the typical diffraction peaks of starch tubers, such as B-type crystals ^{202,265,266}, at $2\theta = 5.6, 15.2, 17.2, 19.8$ and 22.5° . After the incorporation of silver nanoparticles into the polymer matrix, no significant difference is observed in the 2θ range from 5 to 50° meaning that either the amount of glucose or the presence of silver nanoparticles have an impact on the matrix crystalline morphology.

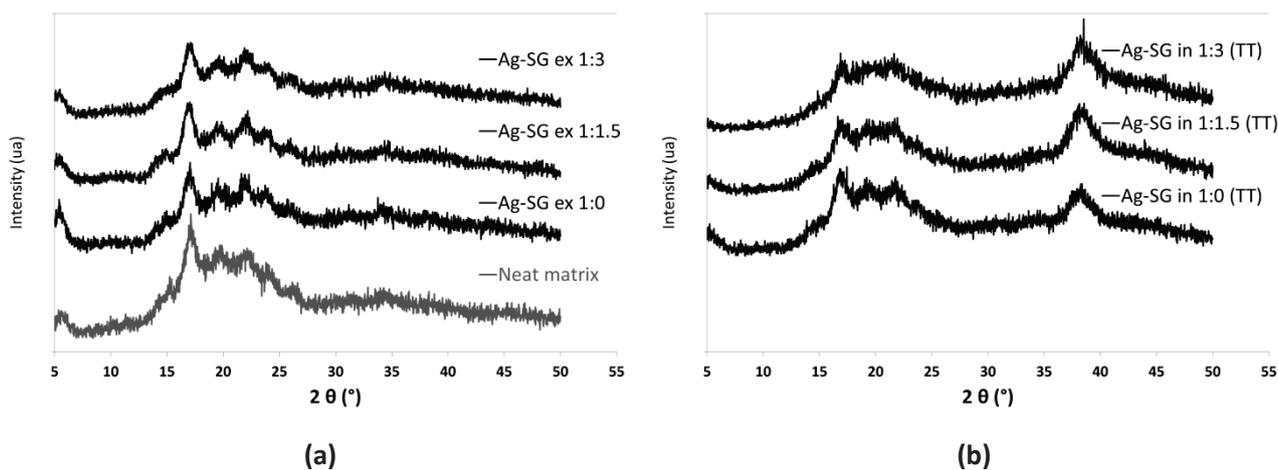


Figure 3 : XRD patterns of starch neat matrix and different nanocomposite films with various $\text{AgNO}_3/\text{Glucose}$ molar ratio (1:3, 1:1.5 and 1:0) : a) *ex situ* nanocomposite films SG^{ex} and b) *in situ* nanocomposite films $\text{SG}^{\text{in}}(\text{TT})$

Lastly, it is noteworthy that the XRD patterns of the *ex situ* nanocomposite films do not exhibit any characteristic diffraction peak for the silver nanoparticles. Two explanations are possible for this peak absence. Firstly, the low amount of silver and the small size of the metal particles could lead to broadened reflection that could be difficult to distinguish from the background level of the analysis. However, for a similar silver content, Ag diffraction peak have been already observed in other polymer matrices^{155,166}. Secondly, the absence of the silver diffraction peak could also be explained by amorphous nanoparticles. Indeed, few authors studied XRD patterns of silver nanoparticles and most of them applied beforehand a thermal treatment to get the Ag diffraction peak observable. Amorphous silver nanoparticles have first been clearly evidenced by Gedanken et al.²⁵³. Their nanoparticles were prepared by a pulse sonochemical technique from an aqueous solution of AgNO_3 ²⁵⁴ and AgBr in the presence of gelatin²⁵³. Amorphous silver nanoparticles were also obtained by Ghaseminezhad et al.⁴¹ for a nanoparticles synthesis method similar to the one used in this work. Thus, amorphous nanoparticles were suspected to be obtained from our *ex situ* route.

3.2. The *in situ* route : morphology of the silver nanocomposite films

The *in situ* silver nanoparticles generation route consists on dispersing the silver nitrate in a glycerol plasticized potato starch film and reducing it by thermal treatment of the precursor film. The thermal treatment is set for 48h at 85°C in order to get comparable parameters between the *in situ* and the *ex situ* route (especially with the reducing conditions used in the synthesis of the *ex situ* nanoparticles in solution). In this way, the corresponding neat matrices of the *in situ* nanocomposite films are thermal treated as well to understand the observed evolutions.

After the thermal treatment (TT) at 85 °C during 48 h, the *in situ* nanocomposite films (Ag-SGⁱⁿ(TT)) became dark orange and brittle. The UV-visible absorption spectra of the different *in situ* nanocomposite films and the associated neat matrix film after the same thermal treatment are presented in Fig. 4. Whatever the molar ratio of AgNO₃/glucose, a saturation effect in the absorbance SPR peak is observed. The dispersion of the silver nanoparticles in the Ag-SGⁱⁿ(TT) films was further analysed using Transmission Electron Microscopy. Characteristic examples of the obtained images are shown in Fig. 2g., 2h. and 2i (page 119). The *in situ* nanocomposite films exhibit a homogeneous dispersion of spherical silver nanoparticles with an average size and standard deviation of only 12 nm and 5 nm respectively (see table 2, page 138). Besides, the percentage of nanoparticles smaller than 10 nm is about 35-40%. As indicated previously, the terminal aldehyde of starch polymer chains can participate to the reduction of the silver nitrate and this reaction is speed up in the presence of glucose. Furthermore, the extensive number of hydroxyl groups on starch can facilitate the interactions of metal ions to starch matrix and could also participate to the silver ions reduction process^{11,12,57,58}. Thus, the *in situ* method leads to very small nanoparticles.

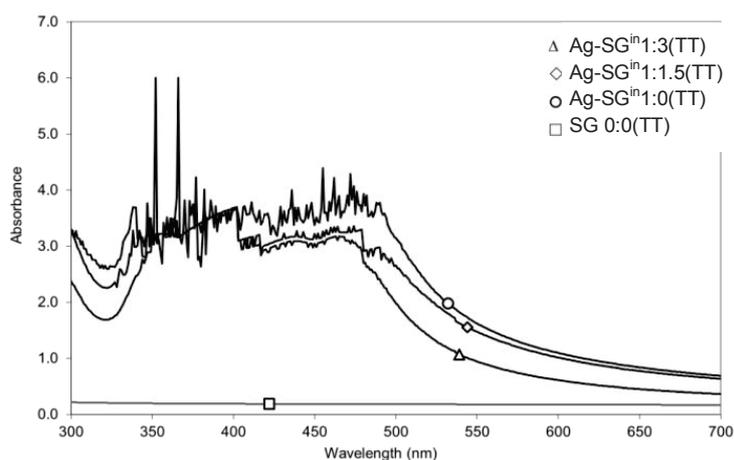


Figure 4 : UV-Visible absorption spectra of the *in situ* nanocomposite films Ag-SGⁱⁿ(TT) using different AgNO₃/Glucose molar ratio (1:3, 1:1.5 and 1:0)

The XRD patterns of the *in situ* nanocomposite films are presented in Fig. 3.b. (page précédente). For all films, in addition to the diffraction peaks of the potato starch observed in the 2 θ range from 5 to 30°, a significant diffraction peak located at 2 θ = 38° is observed. Whatever the amount of glucose (1:1.5 and 1:3), no significant difference is observed. This diffraction peak corresponding to the (111) crystal plan of the face-centered cubic (fcc) silver, demonstrates that crystalline silver is formed by the *in situ* generation route using thermal treatment²⁶⁷.

Therefore, the elaboration of silver starch nanocomposite films exhibited marked differences in the size, size distribution and crystalline structure of silver nanoparticles as a function of the generation route. The formation of silver nanoparticles is obtained easily from both *ex situ* and *in situ* routes at 85°C in the presence of starch. The addition of glucose leads to decrease the nanoparticles size in the *ex situ* method. Starch also participates to the silver reduction in both methods. The *in situ* route allows the obtaining of smaller nanoparticles with a smaller size distribution in comparison with the *ex situ* route. In both cases, a homogeneous dispersion of silver nanoparticles in the plasticized starch matrix is obtained. However, crystalline silver nanoparticles are formed only by the *in situ* generation route whereas amorphous silver nanoparticles are obtained from the *ex situ* route. The properties of the silver starch nanocomposite films obtained from *ex situ* and *in situ* methods will now be compared for the two AgNO₃/glucose molar ratio 1:0 and 1:3.

3.3. Thermal properties of the nanocomposite films as a function of silver generation route

The degradation process and the thermal stability of the nanocomposite films were studied by thermal gravimetric analysis (TGA). In a general point of view, three steps are evidenced on the weight loss curve of all films (see Figure 5). The first one between room temperature and 140 °C corresponds to water loss. The second mass loss between 180 and 250 °C is assigned to the evaporation of water and glycerol in agreement with Yang et al. study²⁶⁸. The last step corresponds to the starch and glucose decomposition. No loss of glycerol or glucose occurred at 85°C, only water content is evaporated.

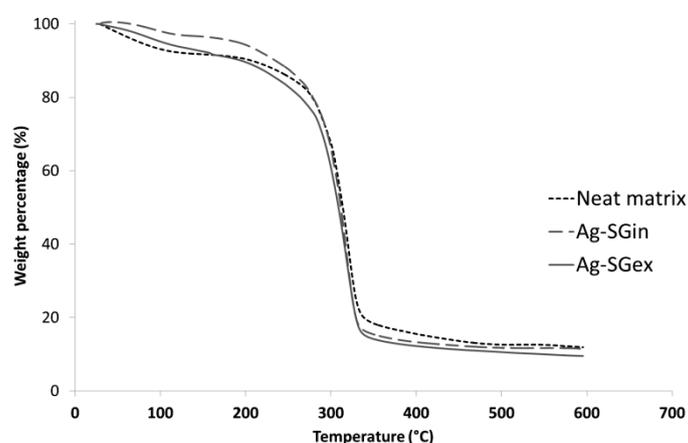


Figure 5: Example of the thermal degradation of the starch/silver nanocomposite films – Thermogramm of *ex situ* and *in situ* nanocomposite films with the molar ratio AgNO₃/glucose 1:3.

The values of the temperature of the starch matrix decomposition (T_{max}) are read at the maximum of the derivate peak and are reported in table 3. Whatever the silver incorporation process and the amount of glucose, no significant difference was found in the thermal stability of starch. The obtained values of T_{max} are closed to each other, around 319 ± 2 °C. In the literature, the degradation temperature of starch is known around 310°C and is attributed to the decomposition of the strong chemical bonds of glucose and starch^{269,270}. It can then be noted that the stability of the nanocomposite films is slightly higher compared to the associated neat matrix ($T_{max} = 315$ °C).

		Ag-SG^{ex}	Ag-SGⁱⁿ(TT)
		T_{max} (°C)	T_{max} (°C)
Neat Matrix (before and after TT)		315	315
AgNO₃/Glucose ratio	1:3	317	317
	1:1.5	321	321
	1:0	324	317

T_{max} : degradation temperature read at the maximum of the derivate curve

Table 3 : Values of the obtained degradation temperatures T_{max} for the different silver starch nanocomposite films and the associated starch glycerol matrix.

3.3. Water sorption properties

3.3.1 Water sorption properties of neat matrices

In order to evaluate the effect of the thermal treatment and the amount of glucose on the water sorption capacity of the films, water sorption analyses were also performed on the neat matrices with and without glucose and before and after thermal treatment ($T = 85$ °C for 48 h). The sorption isotherms of the different films are presented in Fig. 6a.

The experimental data defined a sigmoidal shape corresponding to BET II in the classification of Brunauer–Emmett–Teller^{271,272}. The BET II model, which is a combination of dual-mode (Langmuir sorption and Henry law) and clustering contribution, is a typical model of water sorption in hydrophilic materials^{273–275}. The first part of the isotherm presents a concave form, which is usually analysed as the sorption step corresponding to the formation of the primary hydration sphere of the hydroxyl groups which act as Langmuir sites. The second part is linear and corresponds to a Henry sorption mode. The last part of the isotherm presents a convex form, which can be explained by the formation of water clustering²⁷⁶. In the range of water activity $0 < a_w < 0.6$, the amount of water

sorbed at equilibrium is lower for neat matrix containing glucose. This could be related to a decrease of the available hydroxyl groups of starch in presence of glucose molecules. Indeed hydroxyl groups of glucose could form hydrogen bonds with hydroxyl groups of starch, which lead to a decreasing number of available sorption sites. Hydrogen bonds between starch and glucose are so strong that water sorption cannot break glucose starch hydrogen bonds^{277,278}. At higher water activity ($a_w > 0.6$), the water sorbed molecules weaken the glucose starch hydrogen bonds, leading to a same amount of water at equilibrium for the different films.

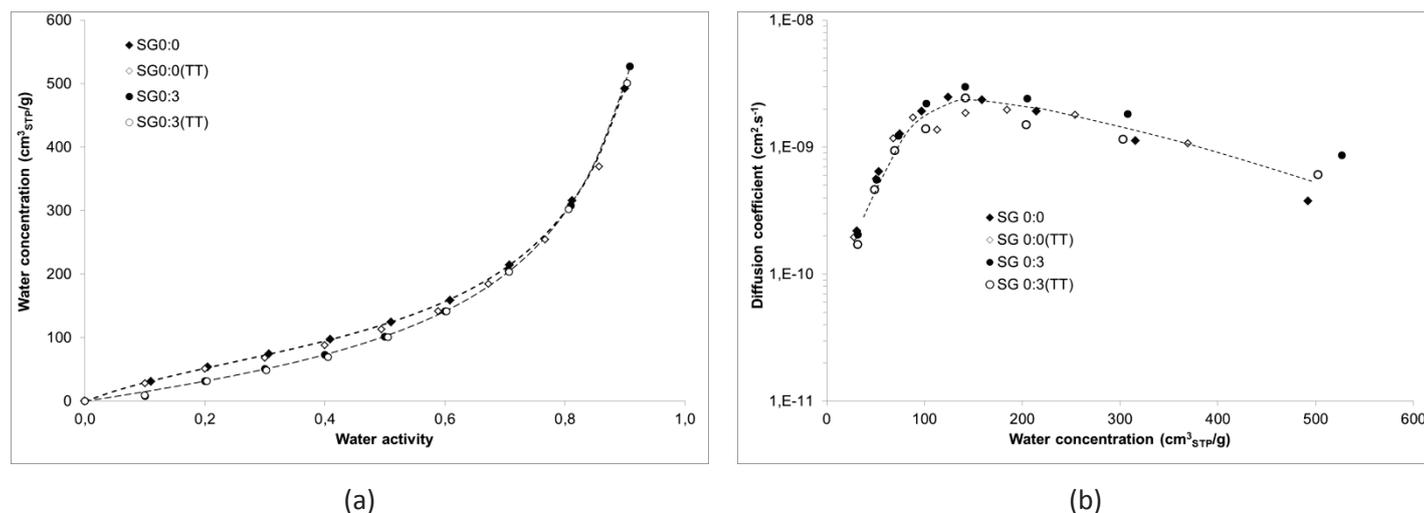


Figure 6: Water sorption properties expressed for the neat starch/glycerol matrices before and after thermal treatment (TT) as : (a) the water concentration at equilibrium versus the water activity and (b) the diffusion coefficient versus the water concentration at equilibrium in cm³_{STP} per g of polymer

Whatever the amount of glucose, it can be then noticed that the thermal treatment does not have a significant effect on the water sorption capacity of the films. This is in agreement with the thermogravimetric analysis, in which no loss of glycerol and glucose was evidenced in the film at 85°C. In each case, a single curve is thus obtained showing a superimposition of the sorption isotherms in the whole range of water activity.

The effect of the thermal treatment and the amount of glucose on the neat matrices was also investigated on the water sorption kinetic. The evolutions of D as a function of the water concentration at equilibrium for the different films are plotted in Fig. 6b. The diffusion coefficients D are not constant in the whole range of water concentration, meaning that D is dependent on the amount of water molecules sorbed by the films. The water diffusion first increases and then decreases. These variations are in agreement with the water sorption mechanism complying with the BET II sorption mode and the trends generally observed for starch based films²¹¹. The increase of D for low water content can be explained by the dual-mode sorption contribution. Water molecules predominately are sorbed on hydroxyl groups in which they are partially immobilized. Then, Henry's

type sorption is dominant and the diffusion coefficient increases with the contribution of mobility of the water molecules. For high water content, the decrease of water diffusion coefficient could be attributed to the water clustering phenomenon which can be assigned to the increase of cluster size of the diffusing water molecules which become fewer movables. It can be remarked that the cluster phenomenon occurs from water activity of 0.5 and from a water concentration at equilibrium of $120 \text{ cm}^3_{\text{STP}}\cdot\text{g}^{-1}$. Finally, in the presence or in the absence of glucose, it can be concluded that the thermal treatment does not have significant effect on the water sorption properties in thermodynamic and in kinetic point of view. As a consequence, it is expected that the possible change in water sorption properties of nanocomposite films will mainly depend on the presence and on the structure of the silver nanoparticles.

3.3.1 Water sorption properties of nanocomposite films

The sorption isotherms of the nanocomposite films are presented in Fig. 7a. and 7b.

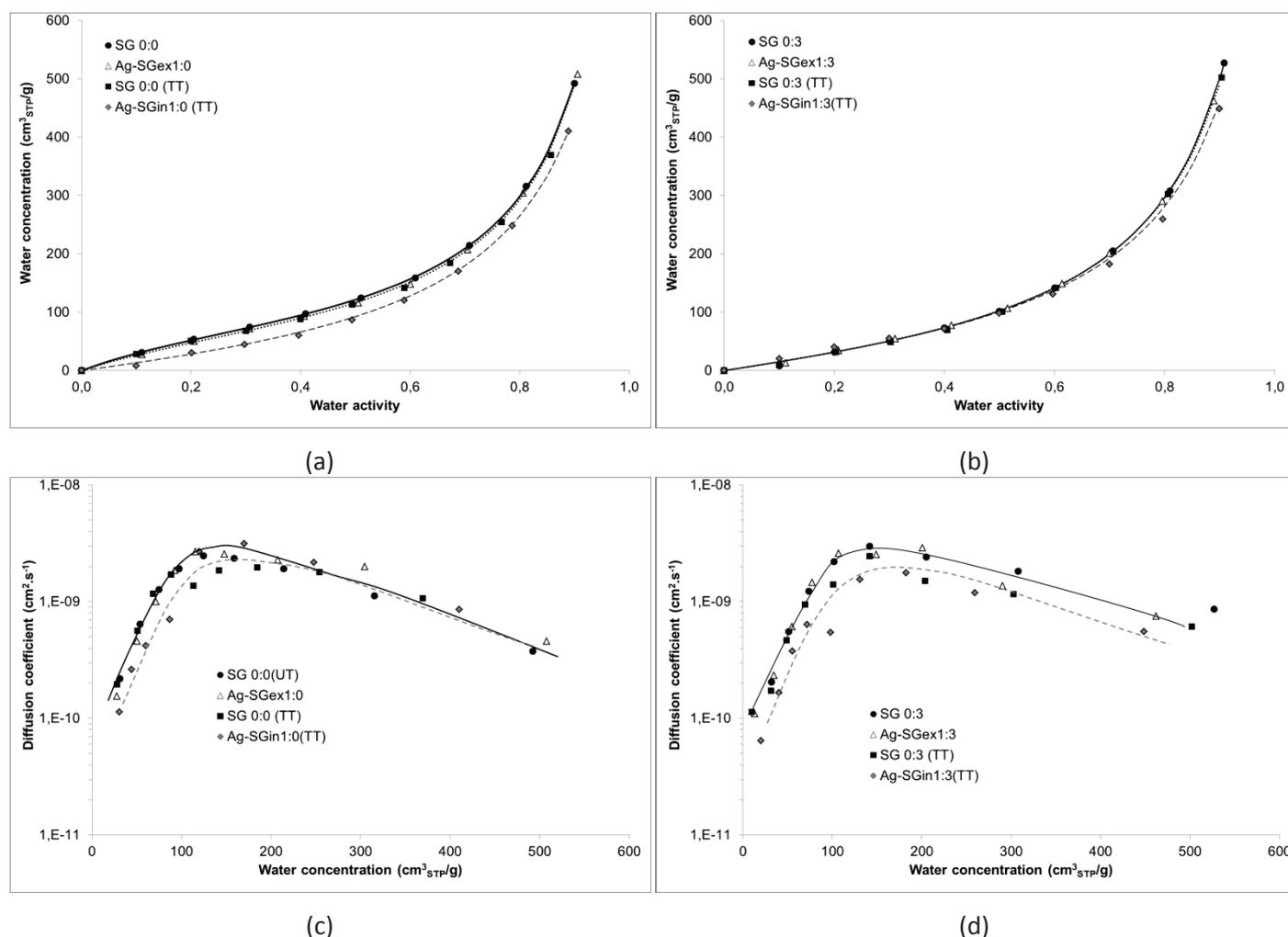


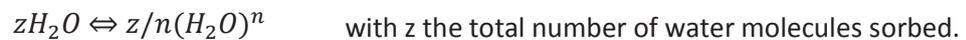
Figure 7: Water sorption properties of the different nanocomposite films using different AgNO₃/Glucose molar ratio (1:3 and 1:0) and associated neat starch matrix: (a),(b) the water concentration at equilibrium versus the water activity and (c),(d) the diffusion coefficient versus the water concentration at equilibrium

Whatever the molar fraction of AgNO₃/glucose, for the *ex situ* nanocomposite films, in the whole range of water activity, no noteworthy difference of water concentration at equilibrium is observed compared to the associated neat matrix. For the *in situ* nanocomposite films, in the absence of glucose, the water uptake of the nanocomposite film is lower in the whole range of activity compared to the associated neat matrix. However, in the presence of glucose, no significant difference of water uptake is observed in the activity range lower than 0.5. For water activity up to 0.5, a slight decrease of water uptake is only observed for the nanocomposite film compare to the associated neat matrix at higher activity (Figure 7b). It can be also noticed that the water uptake of both *in situ* nanocomposite films is not dependent on the presence of glucose.

To obtain more information concerning the sorption mode and the possible interactions between water molecules and the polymer, Park equation was used to model the sorption isotherms of Fig 7. The equation of Park model comprises three terms:

$$C = \frac{A_L \cdot b_L \cdot a_W}{1 + b_L \cdot a_W} + k_H \cdot a_W + \frac{K_a \cdot k_H^n}{n} \cdot a_W^n \quad (\text{Eq. 6})$$

The first term describes Langmuir sorption which leads to a plateau of concentration when water activity increases, corresponding to the saturation of the specific sites of sorption. The Langmuir's terms, A_L (Langmuir capacity constant) and b_L (Langmuir affinity constant) have an influence in the first step of water sorption, at low water activity. The second term gives a water concentration which increases linearly with water activity (Henry's law). Henry's solubility coefficient, k_H, defines the slope of the isotherm in the second zone. The third term is a power function which represents the water aggregation phenomenon. K_a, the equilibrium constant for the clustering reaction and n the mean number of water molecules per cluster, can be linked to the equilibrium state corresponding to the aggregate formation in the last zone at high water activity:



To evaluate the accuracy of Park model to describe the experimental water sorption isotherms of our different films, the mean relative percentage deviation modulus (MRD) was used. It is defined by:

$$MRD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (\text{Eq. 7})$$

where m_i is the experimental value, m_{pi} is the predicted value, and N is the number of experimental data. The mean relative percentage deviation modulus (MRD) is widely adopted through the literature, and a modulus value below 10% indicates a good fit with practical data.

The parameters of Park model were calculated by fitting according to Tablecurve 2D software. The obtained values are given in Table 4. Examination of MRD indicates that the model is suitable and allows an accurate description of the experimental sorption isotherms. In the present case, for different systems it was not possible to give values of Langmuir parameters with a good accuracy because of the slight concavity of the curve and the lack of numerous experimental data for water activity lower to 0,2. However, it can be supposed that the values of A_L and b_L are closed to zero. So calculated values of A_L and b_L were given only for the films SG0:0 and SGex1:0.

Samples	A_L (cm ³ STP g ⁻¹)	b_L	k_H (cm ³ STP g ⁻¹)	Log K_e	n	MRD (%)	$D_0 \times 10^{11}$ (cm ² s ⁻¹)	$\gamma \times 10^2$ (g cm ⁻³ STP)
SG 0:0	23 ± 1	3 ± 0.2	199 ± 5	-13.1 ± 0.1	7.3 ± 0.2	3.2	8.0 ± 1	3.7 ± 0.3
SG 0:3	x	x	174 ± 5	-9.9 ± 0.1	6.0 ± 0.2	3.9	7.4 ± 0.5	3.6 ± 0.3
SG 0:0(TT)	22 ± 1	4 ± 0.2	197 ± 5	-13.1 ± 0.1	7.3 ± 0.2	3.1	7.9 ± 0.5	3.7 ± 0.3
SG 0:3(TT)	x	x	174 ± 5	-9.9 ± 0.1	6.0 ± 0.2	5.8	7.2 ± 0.5	3.6 ± 0.3
Ag-SG ^{ex} 1:0	24 ± 1	3 ± 0.2	194 ± 5	-13.0 ± 0.1	7.3 ± 0.2	1	6.0 ± 0.5	3.8 ± 0.3
Ag-SG ^{ex} 1:3	x	x	175 ± 5	-9.9 ± 0.1	6.0 ± 0.2	3.1	6.2 ± 0.5	4.1 ± 0.3
Ag-SG ⁱⁿ 1:0(TT)	x	x	162 ± 5	-9.6 ± 0.1	5.9 ± 0.2	5.5	3.3 ± 0.5	4.3 ± 0.3
Ag-SG ⁱⁿ 1:3(TT)	x	x	175 ± 5	-9.9 ± 0.1	6.0 ± 0.2	3.6	2.7 ± 0.5	4.5 ± 0.3

Table 4 : Parameters of Park's equation and values of the limit diffusion coefficient D_0 and the plasticization coefficient γ for neat matrices and associated nanocomposites. x : not determined

In a general point of view, the presence of glucose leads to a decrease of the Langmuir's terms, A_L and b_L due to a decrease of the concentration of available polar sites as explained previously. Likewise, the Henry sorption mode parameter k_H defined as the random absorption of the water molecules in the materials is systematically slightly lower when glucose molecules are present. Concerning the aggregate parameters in the presence of glucose molecules, the mean number of water molecules forming an aggregate (n) decreases whereas the equilibrium constant increases indicating a higher ability to form the water clusters. This traduces a lower number of water molecules per cluster but a higher ability to form the water clusters. In this way, there is a higher number of clusters in the presence of glucose for the neat matrix and the *ex situ* nanocomposite films. For the *ex situ* nanocomposite films, Park's parameters are quasi equal to those determined for the associated neat matrices. For the *in situ* nanocomposite films, in the presence of glucose, Park's parameters do not change compared to the associated neat matrix SG 0:3 or SG 0:3(TT). On the contrary, in the absence of glucose, Park's parameters of the nanocomposite film SGⁱⁿ1:0(TT) are different from the associated neat matrix SG 0:0 and SG 0:0(TT). It can be noted that the parameters

are quasi similar for both *in situ* nanocomposite films Ag-SGⁱⁿ 1:0 and Ag-SGⁱⁿ 1:3. Thus, the *in situ* crystalline silver nanoparticles could slightly lower the water aggregation.

The effect of the presence of silver nanoparticles and the amount of glucose on the water diffusion could also be evidenced in Fig.7c and 7.d. (page 145). For each system, in the whole range of water activity, the shape of the curve relative to the nanocomposite films is similar compared to those of the associated neat matrices. D first increases up to a water concentration of $120 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$ and then decreases. In a quantitative point of view, whatever the molar fraction of $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ in the whole water concentration range, no noteworthy difference is observed for the *ex situ* nanocomposite films compared to the neat matrix. For the *in situ* nanocomposite films, for low concentration of water at equilibrium, typically below $120 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$, the water coefficient diffusion values are lower compared to the neat matrix. So the silver reduction method has an influence on the water diffusion whatever the glucose amount. Thus, the crystalline structure of the *in situ* silver nanoparticles could limit in a higher extent the water diffusion in the starch matrix. The increase of water diffusion as a function of the water concentration at equilibrium is generally related to a plasticization phenomenon. This phenomenon could be described by the following relationship :

$$D = D_0 \cdot \exp(\gamma C) \quad (\text{Eq. 8})$$

where D_0 is the limit diffusion coefficient defined at nil concentration in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and can give information on the microstructure of the materials, γ is the plasticization coefficient in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{STP}}$ and C is the water concentration at equilibrium in $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$.

The parameters of Eq. (8), D_0 and γ , were deduced from a linear regression of the curve at low water concentration. The obtained values of the parameters D_0 and γ are reported in table 4 (page précédente). The obtained values are in the same range than the values mentioned by Masclaux et al. for the study of water sorption of starch glycerol films²¹¹.

Taking into account the uncertainty of the determination of the parameters, it can be noticed that the values of γ are identical and are not dependent on the presence of glucose or the way of silver nanoparticles generation. Furthermore, the obtained values of D_0 do not depend on the presence of glucose for the neat matrices. Besides, the values for the *ex situ* nanocomposite films are nearly identical to those obtained for the neat matrices. The values of D_0 for the *in situ* nanocomposite films are also independent on the presence of glucose. However, they are 50% lower compared to those obtained for the associated neat matrices. The high decrease of D_0 for the *in situ* nanocomposite films could be firstly explained by the presence of the crystalline silver nanoparticles which are

considered as water barrier and an obstacle to water diffusion. And finally, the change of diffusion could also be explained by a strong interaction between the *in situ* crystalline silver nanoparticles and potato starch.

3.5. Water permeation

The evolutions of water coefficient permeability P_{H_2O} as a function of the water activity (a_w) for the neat matrices are represented with a semi log plot in Fig. 8a. The value for the neat matrix SG0:0 at $a_w = 0.75$ is in a good agreement with those obtained by Tang et al.²¹⁰. For all systems, the same general trend is observed as a function of the water activity. The water permeability coefficient increases in the range of water activity from 0.4 to 0.8. This variation could be related to the general water sorption mechanism discussed previously. Indeed, the starch matrix polymer is increasingly plasticized by the sorbed water molecules, resulting in the increase of the water permeability.

The evolutions of P_{H_2O} of the neat matrices presented in Fig.8.a show that the water permeability does not depend on the presence of glucose in the potato starch films. The permeability coefficient only slightly decreases after thermal treatment. The permeability coefficient is lowered by 30% maximum at low water activity.

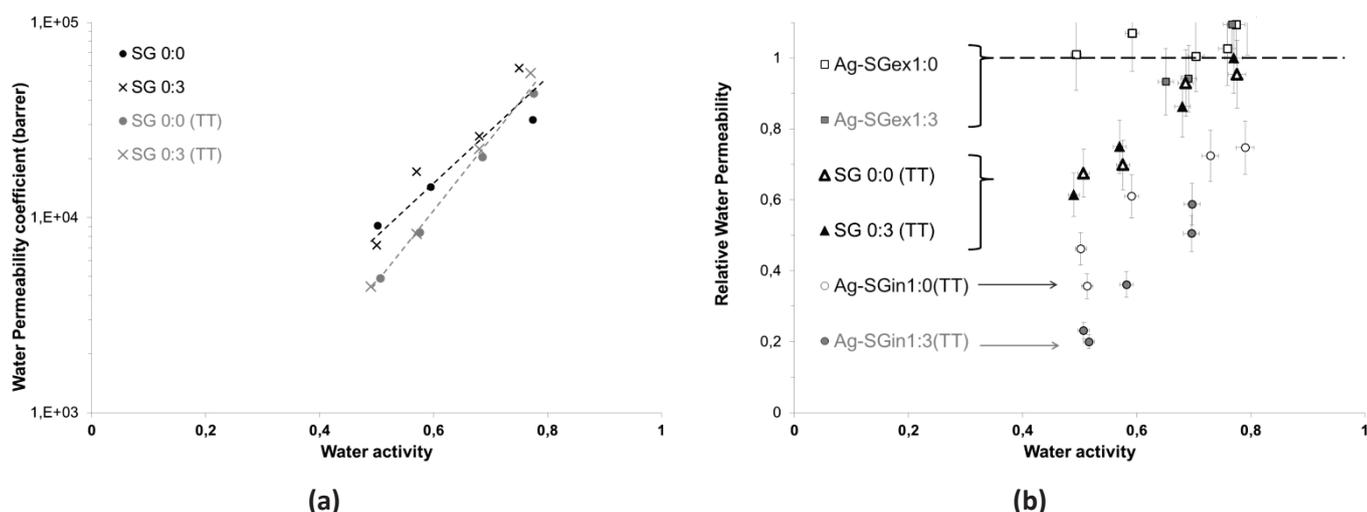


Figure 8: a) Evolution the water permeability coefficient as a function of the water activity of the neat matrices with and without thermal treatment and b) relative permeability of the *ex situ* and *in situ* nanocomposite films

The relative water permeability for the silver starch nanocomposite films are represented in Fig. 8b. The relative permeability of a sample is defined as the ratio of the permeability coefficient of the sample and its associated matrix. To discuss more specifically the effect of the silver nanocomposite elaboration route on the water transport properties, the permeability values of the *in situ* and *ex situ*

films were divided by the ones of the respective neat matrices, considering both the amount of glucose. Thus, the relative permeability coefficients could only be dependent on the eventual thermal treatment and on the presence of silver nanoparticles. The relative permeability values are close to 1 for all *ex situ* nanocomposite films. Thus, whatever the amount of glucose, the silver nanoparticles from the *ex situ* route do not influence the water permeability coefficient of starch films.

However, a significant decrease of the relative water permeability coefficient is observed for the *in situ* nanocomposite films, and this for the whole tested range of water activity. Indeed, at water activity 0.5, the relative water permeability coefficients of the *in situ* nanocomposite films Ag-SGⁱⁿ1:0(TT) and Ag-SGⁱⁿ1:3 (TT) are 0.4 and 0.2, respectively (Fig.8.b). Besides, compared to the corresponding annealed neat matrix films SG0:0(TT) and SG0:3(TT), the permeability coefficients P_{H_2O} of the *in situ* nanocomposite films are lowered by 25% and 55%, respectively. Thus, the thermal treatment itself does not explain this change of water permeability. It can be concluded, that the observed decrease of P_{H_2O} for the *in situ* nanocomposite films is mainly due to the presence of crystalline silver nanoparticles within the starch polymer matrix. However, the tortuosity effect induced by the small amount of silver and the spherical shape of impermeable nanoparticles is not sufficient to explain the high increase of barrier properties. Thus, the barrier properties improvement can also be due to the decrease of the water diffusion rate at the strong filler / matrix interface, as previously evidenced by the water sorption properties analysis.

It can also be noticed that a small difference of relative water permeability is observed between the nanocomposite films Ag-SGⁱⁿ1:0(TT) and Ag-SGⁱⁿ1:3(TT). Thus, we could suspect that the interactions between the *in situ* grown silver nanoparticles and the starch matrix are more effective in the presence of glucose for the water permeation.

3.6. Oxygen permeation

The evolution of oxygen permeability coefficient P_{O_2} as a function of the water activity a_w for the neat matrices are represented with semi log plot in Fig. 9.a. The obtained value of P_{O_2} for SG0:0(UT) at $a_w = 0.75$ is in good agreement with those reported in the literature by Gaudin et al. ²⁷⁹. For all films, the same general trend is observed. P_{O_2} tends to increase as the water activity increases. Indeed, the plasticization effect due to the water molecules sorbed by the polymer tends to decrease the cohesive density energy of the nanocomposite. Similar behaviours were reported in the literature

for plasticized starch based films^{278–280}. With the increase of water activity, the amount of water in the films increases and then the water sorbed molecules tend to weaken the intermolecular and intramolecular hydrogen bonding leading to a drastic decrease of the cohesive energy density of the polymer matrix. Thus, segmental motion of the starch chain increases by mean of plasticization effect resulting in a large increase of oxygen permeability.

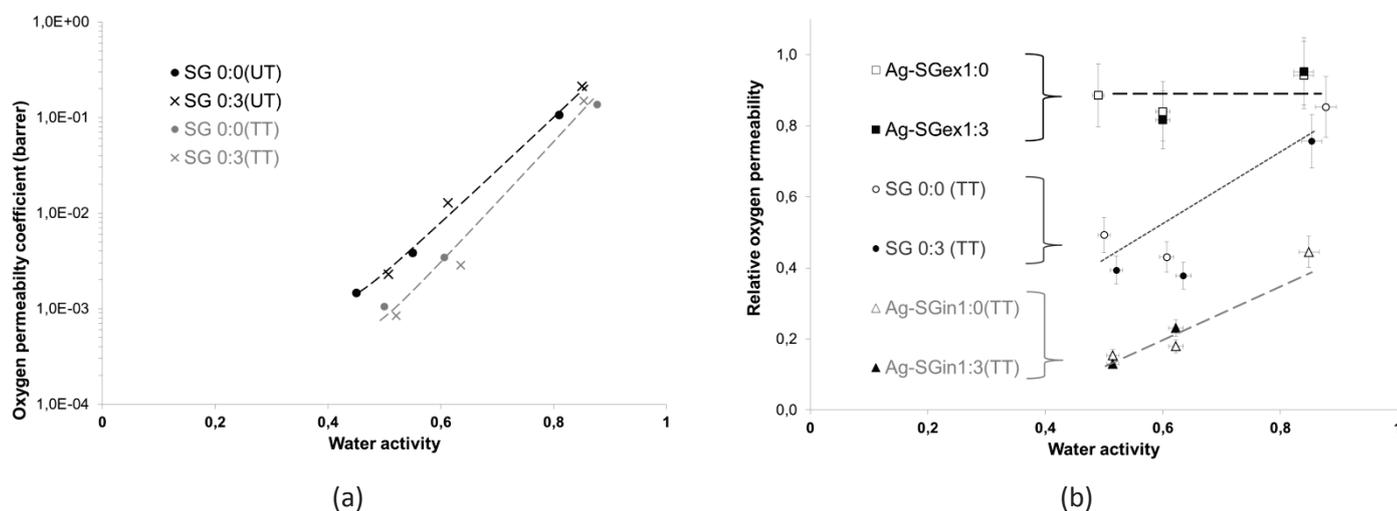


Figure 9: a) Evolution the oxygen permeability coefficient of the neat matrices as a function of the water activity and thermal treatment and b) Relative water permeability of the *ex situ* and *in situ* nanocomposite films compared to the neat matrix

The comparison between evolutions of P_{O_2} of the references SG0:0 and SG0:3 are presented in Fig.9a and shows that the oxygen permeability does not depend on the presence of glucose within the matrix for the whole range of water activity tested. However, as observed for the water permeability coefficient, the oxygen permeability coefficients of the films decrease after the thermal treatment. Indeed, the permeability P_{O_2} of both references SG0:0(TT) and SG0:3(TT) is lowered around 60% in the whole range of water activity after 48h annealing at 85°C (Fig.9b).

Then, to discuss more specifically the effect of the thermal treatment and the silver nanocomposite elaboration route on the oxygen transport properties, the oxygen permeability values of the films were divided by the ones of the respective thermal untreated neat matrices. The relative permeability values are reported in Fig.9.b. for the annealed matrices and the *ex situ* and the *in situ* nanocomposite films. As previously observed for the water permeability, the oxygen permeability coefficients of the *ex situ* nanocomposite films are identical to the ones obtained for the corresponding matrices.

However, the *in situ* nanocomposite films exhibit a significant decrease of the oxygen relative permeability coefficient is observed near to 90% at $a_w=0.5$ whether the film contained glucose or not (Fig9.b). So, the oxygen permeability of *in situ* nanocomposite films is independent of the amount of glucose. Like in the case of water permeability, the thermal treatment has an influence on the oxygen permeability of the neat matrices. Besides, the oxygen permeability of the *in situ* nanocomposite films is still 60% lower than the corresponding annealed neat matrix. As seen previously, the thermal treatment itself does not explain the high decrease of the oxygen permeability. Here again, such high decrease of relative permeability for the *in situ* nanocomposite film is due to the presence of the crystalline silver nanoparticles within the biodegradable polymer matrix on one hand and on the other hand to an effect of the nanoparticle / polymer interface. Such effects were already evidenced in previous work devoted to *in situ* growth of metal particles within polymer^{178,179,281}.

Thus, we demonstrated first that the thermal treatment enhanced the oxygen barrier properties and then the silver crystalline nanoparticles improved it further through a strong interface with starch. In this way, the *in situ* method allows a maximum decrease of 90% of the oxygen permeability both effects combined, as show in Fig.8b. The *in situ* elaboration of crystalline silver starch nanocomposite film is finally an efficient method to obtain a barrier biodegradable based nanocomposite film.

4. Conclusion

New environmentally friendly silver nanoparticles in a starch biodegradable polymer stemming from an *ex situ* and an *in situ* methods via a completely green chemistry process were prepared. The obtained nanocomposite films exhibited marked differences in their morphology as a function of the silver incorporation approach. The nanoparticles produced by the *ex situ* method were spherical and well dispersed within the polymer matrix. However, two distinct nanoparticle populations in size were clearly highlighted. The first population corresponded to the silver nanoparticles characterized by a mean average size contained between 20 and 50 nm which was dependent on the glucose amount in the reaction mixture. The higher amount of glucose led to lower nanoparticle size. The second population corresponded to very small nanoparticles (around 5 nm) whose size was independent on the amount of glucose in the mixture. The nanoparticles produced by the *in situ* method were also spherical and well dispersed within the polymer matrix. However, only one population more homogenous and smaller in size was highlighted. It was characterized by a small average size (around 10 nm) which was independent on the amount of glucose. Amorphous silver

nanoparticles were obtained using the *ex situ* method whereas crystalline silver were obtained using the *in situ* method.

Whatever the silver incorporation approach, no significant difference in starch thermal stability was observed. However, the water sorption, water and oxygen barrier properties of the nanocomposite films exhibited a strong dependence on the silver nanoparticles generation method. Indeed, for the same amount of silver, a decrease of the water uptake and a significant enhancement of the water and oxygen barrier properties were obtained solely for the *in situ* nanocomposite films with respect to the associated neat matrix. It was then pointed out that the crystalline *in situ* silver nanoparticles and the cohesive interface between the crystalline silver nanoparticles and the starch matrix improved significantly the water and oxygen barrier properties of the nanocomposite films. The two silver nanoparticles approaches have a pronounced influence on the nanoparticles morphology and structure and on the transport properties of the silver starch nanocomposite films.

IV. II. Propriétés mécaniques des films nanocomposites

Les tests mécaniques de traction ont été réalisés sur tous les films après un même temps de conditionnement (une semaine en salle thermostatée à 23°C et avec un taux d'humidité de 32%).

Les courbes de traction (contrainte σ en fonction de la déformation ε), représentatives du comportement des films références et nanocomposites, sont représentées dans la Figure IV-1. Les films amidon présentent une courbe de traction d'un matériau dur et fragile sans domaine plastique observé avant la rupture.

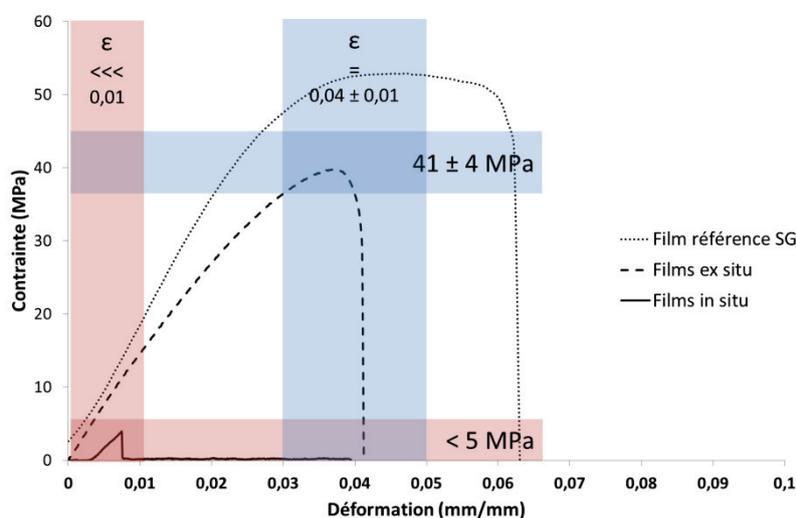


Figure IV-1 : Courbes de traction du film référence et des films nanocomposites H48 *ex situ* et *in situ*

Les valeurs de contrainte et d'élongation à la rupture σ_R et ε_R ainsi que les valeurs du module d'Young E sont obtenues par exploitation des courbes et sont répertoriées dans le Tableau IV-1 suivant. Les valeurs trouvées pour le film référence amidon plastifié glycérol correspondent à celles trouvées dans la littérature^{215,282,283}.

	Tensile strength σ_R (MPa)	Deformation at break ε_R (mm/mm)	Youngs modulus E (GPa)
SG0:0	53,3 ± 4	0,052 ± 0,008	1,6 ± 0,02
Ag-SG^{ex}1:0	41 ± 4	0,036 ± 0,006	1,50 ± 0,2
Ag-SGⁱⁿ1:0(TT)	4 ± 2	0,004 ± 0,001	1,0 ± 0,4

Tableau IV-1 : Tableau des paramètres mécaniques des films référence et nanocomposites sans glucose

Comme le montre également la Figure IV-1, les propriétés mécaniques du film nanocomposite *ex situ* sont proches de celles de la matrice amidon plastifié glycérol. Une légère diminution est cependant observée en présence des nanoparticules d'argent. En effet, le module d'Young, l'élongation et la contrainte à la rupture diminuent (Tableau IV-1). La méthode *ex situ* permet ainsi d'obtenir des films nanocomposites aux propriétés mécaniques comparables mais tout de même légèrement faibles par rapport à la matrice référence amidon glycérol. Par rapport à une matrice amidon glycérol SG 0:0, le module d'Young diminue de 7% pour le film *ex situ* Ag-SG^{ex}1:0.

Cependant, pour les films nanocomposites *in situ*, on observe une chute des propriétés mécaniques qui peut être due au traitement thermique à 85°C et à la présence des nanocharges cristallines. La méthode d'élaboration n'est pas anodine sur les propriétés mécaniques. Le traitement thermique des films nanocomposites dans la méthode *in situ* diminue drastiquement les propriétés mécaniques. En effet, la déformation des films *in situ* est pratiquement nulle tandis que les contraintes à la rupture sont 10 fois inférieures à celles du film référence. Les nanoparticules d'argent cristallines participent donc à la fragilité des films nanocomposites. Par rapport à la matrice amidon plastifiée glycérol, le module d'Young est diminué de 35% pour les films *in situ* avec le rapport molaire AgNO₃/glucose 1:0.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu comparer les voies d'élaboration *ex situ* et *in situ* de films nanocomposite amidon plastifié et chargé de nanoparticules d'argent. La voie *in situ* se démarque de la voie *ex situ* par l'obtention de nanoparticules d'argent avec une taille moyenne plus réduite (≈ 10 nm) et homogène tandis que la voie *ex situ* mène à deux populations de tailles. De plus, l'influence du taux de réducteur est déterminante dans la synthèse en solution des nanoparticules de la voie *ex situ*. En effet, en plus de la première population de nanoparticules à 5 nm environ, la seconde population de nanoparticules d'argent a un diamètre moyen qui varie de 20 à 50 nm pour un rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ allant de 1:3 à 1:0. Une quantité croissante de glucose réducteur permet d'obtenir des nanoparticules d'argent de plus faible taille. Au contraire, la très petite taille des nanoparticules d'argent en voie *in situ* est indépendante du taux de glucose.

La voie *in situ* se démarque également par une cristallinité des nanoparticules d'argent bien visible en DRX, ce qui n'est pas le cas de la voie *ex situ*. Quelle que soit la méthode d'élaboration, la matrice amidon des films références et nanocomposites présente une structure cristalline β . La présence des nanoparticules d'argent et du glucose dans le film amidon glycérol ne change pas de manière significative les propriétés thermiques, la température de dégradation n'étant en effet pas modifiée. Les films nanocomposites préparés par voie *in situ* sont cependant bien plus fragiles que les films références. Les films nanocomposites *ex situ* également, sont fragilisés par la présence des nanoparticules mais de moindre mesure. Toutefois, cette fragilité des films nanocomposites ne nuit pas à l'étude de leurs propriétés de transport à la vapeur d'eau et aux gaz pour des gammes d'humidité relatives de 0,5 à 0,85.

Les analyses de sorption d'eau ont permis d'identifier des isothermes de type BET II modélisées avec succès par l'équation de Park. Les perméabilités à l'eau et à l'oxygène sont dépendantes du traitement thermique mais aussi de la structure amorphe ou cristalline des nanoparticules d'argent. En effet, les propriétés barrière ont été améliorées de manière significative pour les films *in situ* uniquement alors que les films nanocomposites *ex situ* présentent quasiment les mêmes propriétés que les références correspondantes. Il s'avère alors que les propriétés barrière sont principalement améliorées d'une part par le traitement thermique et d'autre part par la présence des nanoparticules d'argent cristallines. Néanmoins, ces deux contributions cumulées ne permettent pas d'expliquer à elles seules les diminutions de perméabilité de 50 à 90% observées sur la gamme d'activité expérimentée. En effet, les 2% massiques d'argent introduits dans les films nanocomposites ne

représentent qu'environ 0,2% volumique. Les propriétés barrière ne peuvent donc s'expliquer uniquement par les lois classiques (de Maxwell notamment) et la tortuosité apportée par ces charges sphériques et imperméables. On soupçonne ainsi que la voie *in situ* conduit à la formation d'une interface contributive entre l'amidon et les nanoparticules d'argent cristallines qui améliorerait ainsi les propriétés barrière à l'oxygène et à l'eau de manière significative.

Chapitre V

Etude de la voie *in situ* pour la préparation de films nanocomposites amidon / argent

Chapitre V. Etude de la voie *in situ* pour la préparation de films nanocomposites amidon / argent

Introduction

Ce troisième chapitre expérimental est consacré à la voie d'élaboration *in situ* des films nanocomposites amidon argent. En effet, lors de la précédente comparaison avec la voie *ex situ*, nous avons montré que la voie *in situ* conduit à des résultats très intéressants en termes de taille et structure des nanoparticules d'argent et également en termes de propriétés barrière. Cependant les films nanocomposites *in situ* s'avèrent très fragiles et cassants après le traitement thermique à 85°C. Il semble maintenant intéressant de savoir dans quelle gamme il est possible de moduler la température pour l'obtention des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites, notamment pour acquérir la structure cristalline de l'argent et/ou l'interface charge / matrice qui conduisent à une amélioration des propriétés barrière.

Dans une première partie, nous présenterons ainsi le suivi de la réduction du nitrate d'argent au cours du temps dans les films *in situ* à température ambiante (23°C) et la caractérisation des nanocomposites ainsi obtenus. Une température de traitement thermique intermédiaire a également été expérimentée pour ainsi comparer les résultats de la voie *in situ* à 23, 40 et 85°C. Tous les traitements thermiques ont été effectués à l'abri de la lumière. Nous avons également voulu préciser la contribution de la matrice amidon dans la réduction *in situ* du nitrate d'argent. En effet, on a pu voir précédemment que la réduction du nitrate d'argent *in situ* la matrice amidon est possible en absence de glucose réducteur. Afin d'observer l'influence du plastifiant, une étude a également été réalisée sur des films nanocomposites *in situ* avec une matrice amidon non plastifié. Enfin, dans une dernière partie, les propriétés thermiques et de transport des films *in situ* sont étudiées en fonction notamment de la température de traitement thermique.

V. I. Influence de la température sur la génération des nanoparticules d'argent par voie *in situ*

V. I. 1. Rappels des conditions expérimentales

Les films précurseurs sont obtenus par voie solvant. Les taux massiques du glycérol et de l'argent dans les films sont fixés à 15 et 2% respectivement. Les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ sont 1:0,

1:1,5 et 1:3. Après l'évaporation du solvant à température ambiante, les films ont été directement traités thermiquement (à **40°C** ou **85°C**) ou conservés pour un vieillissement à température ambiante (**23°C**). Dans tous les cas, les films restent à l'abri de la lumière.

Les films références sont les matrices amidon/glycérol **SG 0:0** et amidon/glycérol/glucose **SG 0:3**. Lorsqu'un traitement thermique est effectué sur les films références, il est précisé entre parenthèses (**Hx -yC**) avec **x** le temps en heures et **y** la température en degrés Celcius.

Les films *in situ* stockés à température ambiante sont notés **Ag-SGⁱⁿ x:y (Si)** avec **x:y** le rapport molaire AgNO_3 /glucose et **i** le nombre de semaines de stockage. Les films notés **S0** correspondent aux films précurseurs analysés immédiatement après l'évaporation du solvant et exempts de tout traitement.

Les films *in situ* traités thermiquement sont notés **Ag-SGⁱⁿ x:y (HX -YC)** avec **x:y** le rapport molaire AgNO_3 /glucose et entre parenthèses **X** le temps en heures et **Y** la température en degrés Celcius du traitement thermique effectué. Pour les traitements thermiques effectués à 40 et 85°C, les temps expérimentés sont 15, 48 et 72h.

*Ainsi, un film noté **Ag-SGⁱⁿ 1:3 (H48 - 40C)** est un film nanocomposite amidon glycérol avec un rapport molaire AgNO_3 /Glucose 1:3 obtenu après 48h à 40°C. Un film **Ag-SGⁱⁿ 1:3 (S20)** est un film nanocomposite amidon glycérol avec un rapport molaire AgNO_3 /Glucose 1:3 qui n'a subi aucun traitement thermique et qui a 20 semaines de conservation à 23°C. Sa matrice référence est **SG 0:3**.*

V. I. 2. Etude de la réduction *in situ* en fonction de la température

- Evolution des spectres d'absorbance en fonction du temps et de la température

La Figure V-1 illustre l'évolution des spectres d'absorbance UV dans la gamme 300 – 700 nm des films élaborés par voie *in situ* selon différentes conditions. Nous pouvons tout d'abord observer que le film préparé sans glucose **Ag-SGⁱⁿ 1:0 (S0)** est caractérisé par un spectre quasiment plat ce qui montre que la réaction de réduction n'a pas commencé au cours de la phase de préparation du film (Figure V-1.a). Au contraire, on note un léger pic d'absorbance après l'évaporation du solvant pour les films élaborés par voie *in situ* avec du glucose. Ce pic d'absorbance est donc le signe d'un début de réduction du nitrate d'argent pendant la préparation du film et avant même qu'un traitement thermique ne soit effectué.

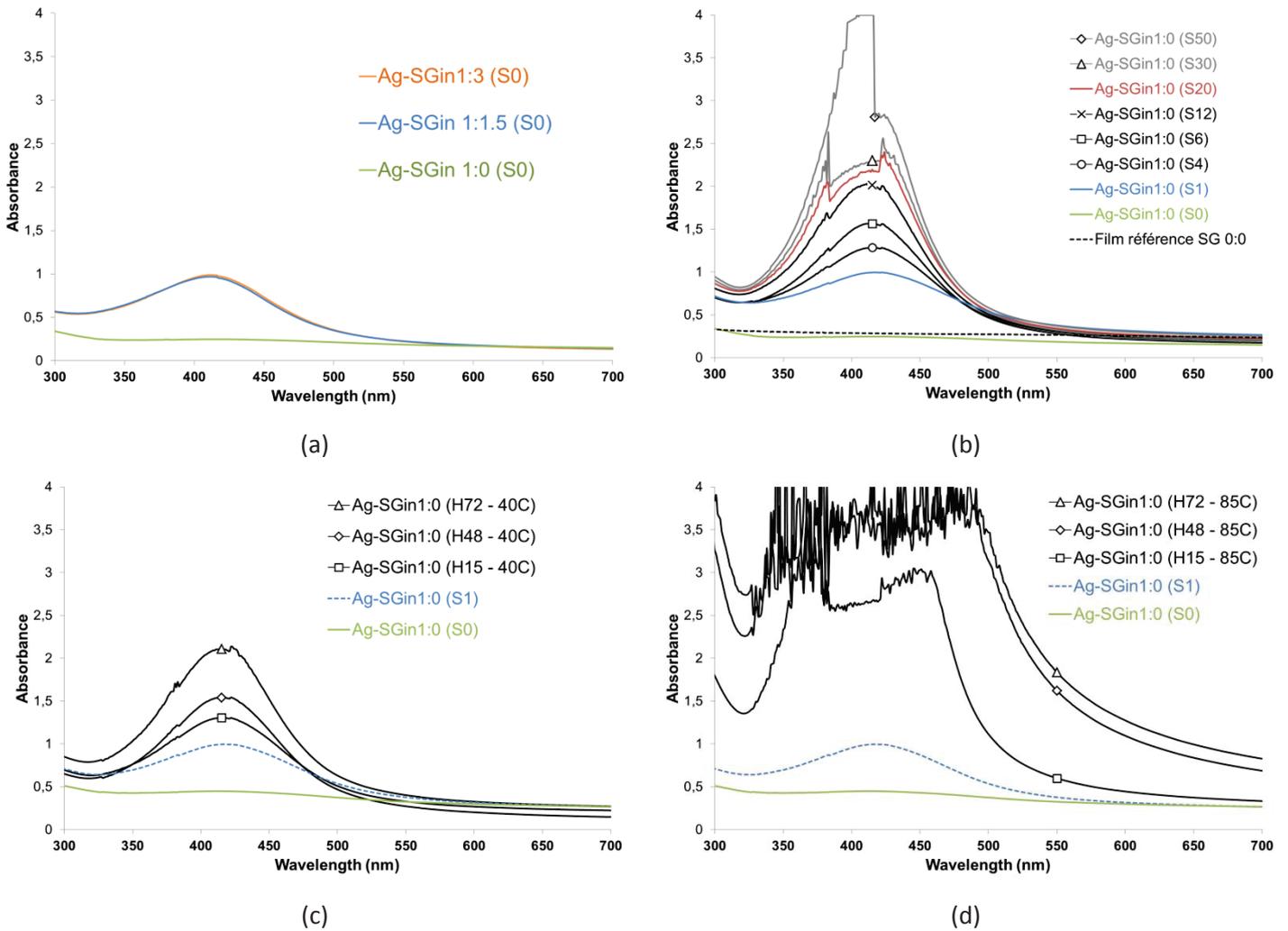


Figure V-1 : (a) Spectres d'absorbance des films nanocomposites avant traitement thermique selon la quantité de glucose et Exemple de l'évolution des spectres d'absorbance des films élaborés *in situ* sans glucose (b) pendant le stockage à température ambiante (23°C) et à l'abri de la lumière, (c) après traitement thermique à 40°C et (d) à 85°C

L'intensité du pic d'absorbance augmente ensuite avec le temps de conditionnement à 23°C pour tous les films, et ce, quelle que soit la quantité de glucose. Un exemple représentatif de l'évolution des pics d'absorbance à 23°C est illustré dans la Figure V-1.b. Ainsi, la réduction du nitrate d'argent commencée lors de l'évaporation du solvant continue bien à température ambiante (23°C), sans apport d'énergie et ce, sur une échelle de temps assez longue (plusieurs mois) quelle que soit la quantité de glucose.

Concernant les films nanocomposites obtenus après traitements thermiques à 40 ou 85°C, l'intensité du pic d'absorbance augmente d'autant plus rapidement que la température est importante (Figure V-1 c et d). La saturation des pics est observée dès 15h de traitement thermique à 85°C, aux alentours de 72h à 40°C alors qu'elle commence au bout de seulement 20 semaines à 23°C.

La base des pics d'absorbance des films nanocomposites élaborés par voie *in situ* à 23 ou 40°C est symétrique et les largeurs assez fines et similaires entre les films quel que soit le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$. On peut donc s'attendre à des nanoparticules d'argent avec une distribution de taille étroite pour les films nanocomposites obtenus aux basses températures avec des tailles moyennes similaires.

Afin d'obtenir des données quantitatives, nous avons étudié l'évolution de l'intensité des pics d'absorbances (A_{max}) et de leur position (λ_{max}) au cours du temps, avant la saturation.

- Evolution de A_{max} et λ_{max} en fonction du temps et de la température

On ne peut pas relever l'absorbance et la longueur d'onde au maximum des pics (A_{max} et λ_{max}) à cause de la saturation des spectres des films élaborés par voie *in situ* à 85°C dès le plus faible temps étudié (15h). L'étude de A_{max} et λ_{max} des spectres UV-Visible des films nanocomposites *in situ* obtenus à 23 et 40°C reste possible, la saturation étant plus tardive.

Les longueurs d'ondes λ_{max} sont représentées dans la Figure V-2 suivante pour les films nanocomposites conservés à 23°C et ceux traités à 40°C pour les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:0, 1:1,5 et 1:3. Quelles que soient les conditions de traitement thermique, les valeurs de longueurs d'onde au maximum du pic d'absorbance de l'argent se stabilisent dans la gamme 410-414 nm laissant supposer une très petite taille de nanoparticules. Les valeurs de λ_{max} les plus élevées sont obtenues en absence de glucose dans les films nanocomposites.

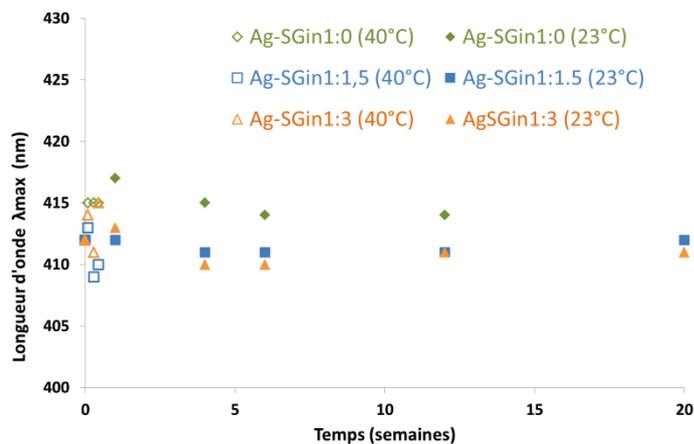


Figure V-2 : Longueur d'onde λ_{max} au maximum du pic d'absorbance en fonction du temps et de la température de traitement thermique des films nanocomposites élaborés par voie *in situ*

L'évolution de l'absorbance au maximum du pic caractéristique de l'argent (A_{max}) en fonction du temps de traitement thermique pour différentes températures et selon le rapport molaire $AgNO_3$ /glucose est représentée dans la Figure V-3.

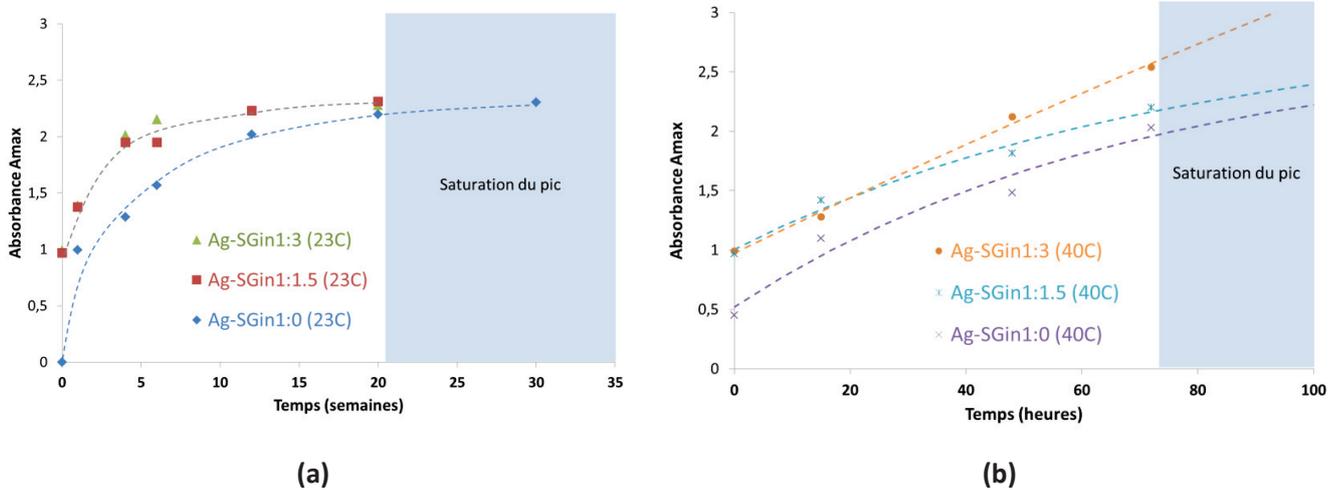


Figure V-3 : Absorbance au maximum du pic caractéristique des nanoparticules d'argent des films *in situ* (a) pendant leur conditionnement à température ambiante (23°C) et (b) après traitement thermique à 40°C. Les courbes en pointillés représentent les courbes théoriques d'après une loi cinétique d'ordre 1

On constate que le traitement thermique à 40°C permet d'obtenir des absorbances élevées pour un temps bien plus court que lors du stockage à 23°C. Ainsi les films *in situ* présentent des cinétiques bien différentes selon la température. A température ambiante, on observe par ailleurs que les films sans glucose SGⁱⁿ1:0 se démarquent par une cinétique plus lente que celle des films réalisés avec glucose. En effet, un décalage d'environ 5 semaines est observé. Par contre, en présence de glucose on n'observe pas de différence significative lorsque le taux de glucose augmente.

La cinétique de réduction *in situ* du nitrate d'argent a été étudiée à partir des spectres d'absorbance des films conditionnés à 23°C ou traités thermiquement à 40°C ne présentant pas de saturation. Comme dans le chapitre III consacré à l'étude de la synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales, un mécanisme cinétique de premier ordre, décrit par l'équation ci-dessous, a été considéré pour traiter nos données expérimentales.

$$A_{max_t} = A_{max_\infty}(1 - \exp(-k \cdot t))$$

Les courbes en pointillés de la Figure V-3 représentent la modélisation par cette loi. On constate un bon accord avec les points expérimentaux. Les valeurs des paramètres cinétiques A_{max_∞} et k sont répertoriées dans le Tableau V-1. On confirme par ces valeurs que la cinétique de réduction des films *in situ* stockés à température ambiante est identique pour les films Ag-SGⁱⁿ1:1.5 et 1:3 ($k=5,8 \cdot 10^{-7} s^{-1}$)

alors qu'elle est plus lente de près de 30% à celle déterminée pour le film nanocomposite sans glucose ($k=4,2 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$). L'absorbance finale A_{max} est estimée à 2,3 pour tous les films *in situ* conditionnés à 23°C.

Rapport AgNO ₃ /glucose	Films <i>in situ</i> stockés à Tamb		Films <i>in situ</i> obtenus à 40°C	
	$A_{\text{max } \infty}$	$k (.10^7 \text{ s}^{-1})$	$A_{\text{max } \infty}$	$k (.10^7 \text{ s}^{-1})$
1:3	2,3	5,8	*	*
1:1,5	2,3	5,8	2,9	36
1:0	2,2	4,2	2,7	40

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres cinétiques de la réduction du premier ordre du nitrate d'argent. * manque de points expérimentaux

Pour les films *in situ* obtenus à 40°C le nombre de points expérimentaux (3 valeurs) et la saturation des pics plus rapide diminue la précision de la simulation et ne permet pas d'obtenir une valeur précise. Cependant, on constate tout de même que la cinétique de réduction *in situ* de AgNO₃ est au moins 10 fois plus rapide à 40°C qu'à température ambiante. Dans ce cas, la quantité de glucose ne semble pas influencer significativement la cinétique de réduction *in situ* à 40°C.

Ainsi, nous avons montré dans cette première partie que la réduction du nitrate d'argent in situ dans une matrice amidon glycérol est possible à température ambiante (23°C). On a pu observer un phénomène de saturation des spectres d'absorbance, notamment ceux des films élaborés par voie in situ à 85°C dès 15h de traitement thermique. La saturation plus tardive pour les films nanocomposites conservés à 23°C ou obtenus à 40°C nous a cependant permis d'étudier les cinétiques de réduction. Nous avons également montré que la réduction du nitrate d'argent pouvait avoir lieu sans ajout de glucose réducteur dans la matrice polymère. La cinétique est plus rapide en présence de glucose mais la quantité de réducteur ne semble pas influencer. L'influence du glucose est en effet plus marquée pour une réduction effectuée à température ambiante alors qu'elle n'est pas significative à 40°C. Lorsque la température augmente, la cinétique de réduction est plus rapide. Elle est 10 fois plus rapide à 40°C qu'à 23°C quel que soit le rapport molaire AgNO₃/glucose. Pour les films élaborés par voie in situ à 23 ou à 40°C, l'étude de λ_{max} et de la forme des pics d'absorbance permet également de s'attendre à des nanoparticules d'argent de tailles assez petites et similaires quelle que soit la quantité de glucose et avec des distributions de taille étroites. C'est ce point que nous allons à présent étudier.

V. I. 3. Taille et dispersion des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites *in situ*

Les nanoparticules d'argent formées dans les films nanocomposites élaborés par voie *in situ* ont été observées grâce à la microscopie électronique à transmission (TEM). Des clichés représentatifs des films avant et après traitement thermique sont présentés dans la Figure V-4. Les distributions de tailles des nanoparticules d'argent obtenues après traitement d'image sont également représentées.

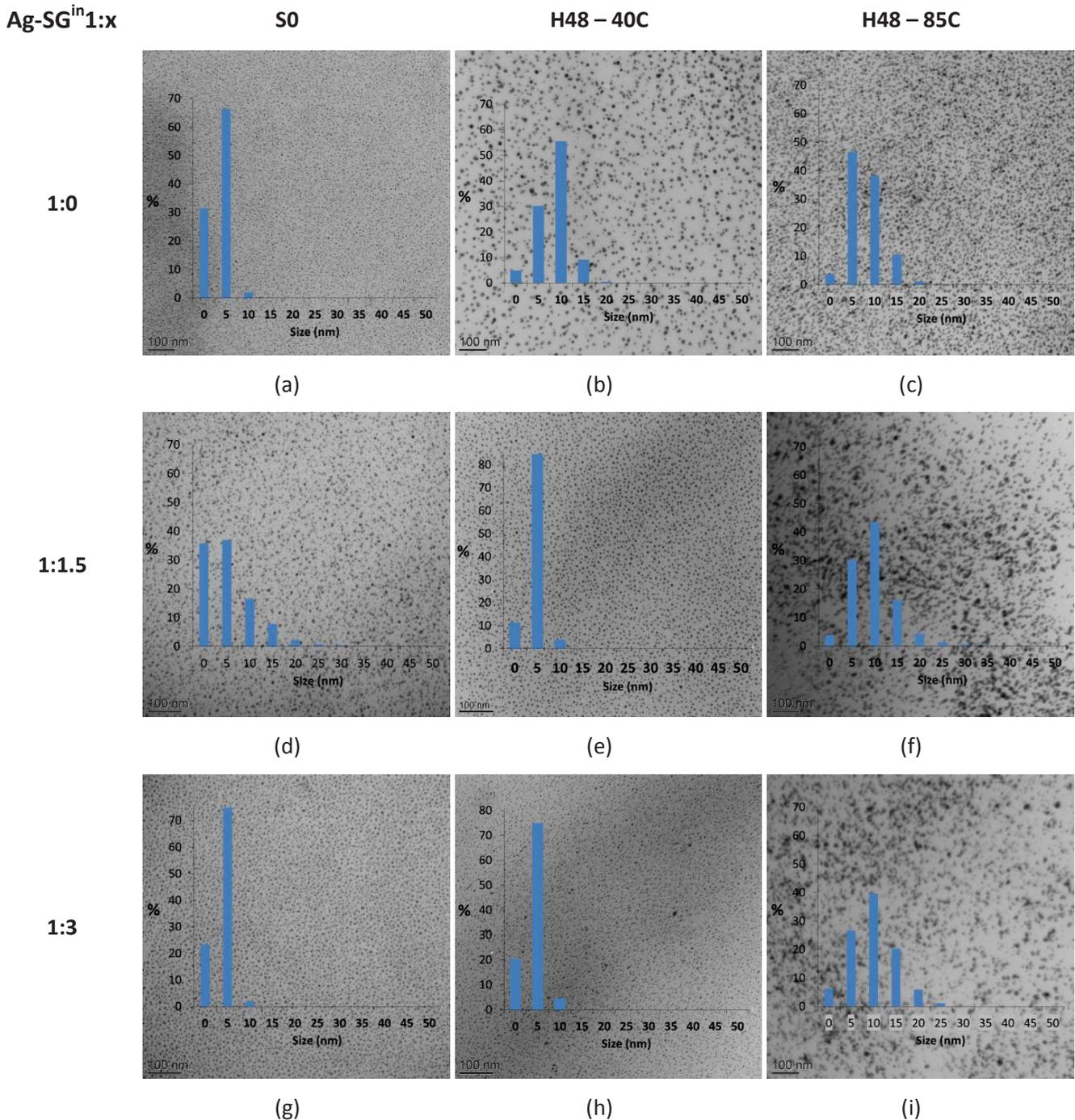


Figure V-4 : Clichés TEM des films nanocomposites préparés par voie *in situ* à différents rapports molaires AgNO_3 /glucose et selon le traitement thermique

On constate tout d'abord que quel que soit le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$, des nanoparticules de petites tailles sont déjà formées dans les films récupérés juste après leur formation (S0), avant tout traitement thermique. Pour tous les films et quelles que soient les conditions de traitement thermique, les nanoparticules d'argent sont sphériques et distribuées de manière homogène dans la matrice amidon plastifié. Aucune coupe explorée en microscopie n'a présenté de zones vides de nanoparticules démontrant ainsi une dispersion parfaitement homogène des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites *in situ*, et ce, quels que soient la quantité de réducteur et le temps et la température de réduction.

De manière générale, le diamètre des nanoparticules d'argent est très petit et la distribution de taille est assez étroite quelle que soit la quantité de glucose. Les distributions sont un peu plus larges pour les films élaborés par voie *in situ* à 85°C et les tailles moyennes de nanoparticules légèrement plus élevées.

Les traitements thermiques de 72h ont également été étudiés en MET et par traitement d'images. L'ensemble des diamètres moyens des nanoparticules d'argent obtenues *in situ* après 48 et 72h à 40 et 85°C sont reportées dans la Figure V-5 suivante.

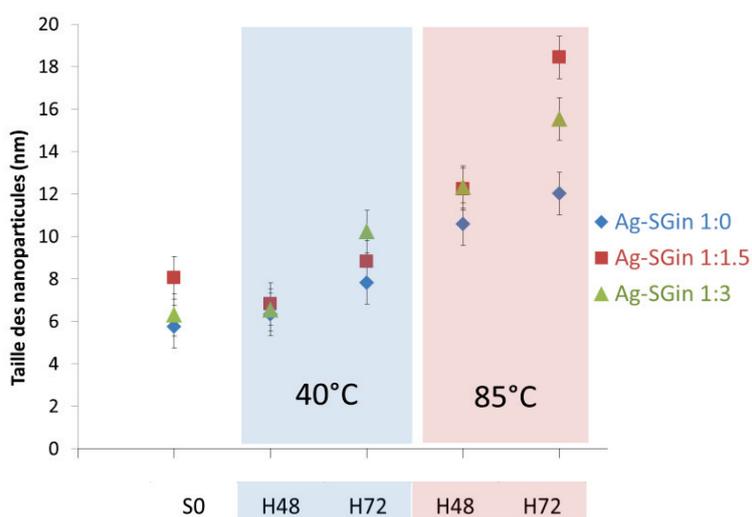


Figure V-5 : Diamètre moyen des nanoparticules d'argent observées dans les films nanocomposites *in situ* avant et après traitements thermiques à 40 et 85°C

Quel que soit le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$, les nanoparticules d'argent observées dans les films juste après l'évaporation du solvant et avant traitement thermique sont de 6 ± 1 nm de diamètre. La taille des nanoparticules augmente ensuite avec le temps de traitement thermique. Le diamètre des

nanoparticules n'augmente que faiblement après traitement thermique à 40°C (de 7 ± 1 nm à 9 ± 2 nm pour 48 et 72h respectivement). L'augmentation du diamètre après traitement thermique à 85°C est plus significative (de 11 ± 2 nm à 15 ± 4 nm pour 48 et 72h respectivement). De plus, la distribution de tailles des nanoparticules est élargie pour les films *in situ* obtenus à 85°C. Le diamètre des particules et la distribution de taille sont cependant légèrement plus élevés en présence de glucose. Cette tendance est d'ailleurs plus marquée pour les temps de traitement thermique plus longs. Il n'est néanmoins pas possible de tirer de tendances claires sur le rôle de l'augmentation du taux de glucose sur la taille des nanoparticules.

En conclusion, la voie in situ conduit à la formation de nanoparticules d'argent de très petites tailles, quelle que soit la température. La taille des nanoparticules évolue de manière croissante en fonction du temps et de la température de traitement thermique mais reste inférieure à 20 nm. Les distributions de taille sont également assez étroites. A cette échelle, les variations sont tout de même significatives en fonction du temps de traitement : le diamètre des nanoparticules avant et après 48h de traitement thermique à 85°C passe de 6 ± 1 nm à 15 ± 2 nm, soit presque le triple. Le glucose n'influe que légèrement sur les tailles croissantes des nanoparticules et plutôt pour les temps et les températures de traitement thermique les plus grands. Ces observations sont donc en adéquation avec les spectres UV-Visible qui laissaient présumer la formation de nanoparticules d'argent de petites tailles et une polydispersité de taille faible. Un autre point d'intérêt est de connaître à présent la structure amorphe ou cristalline des nanoparticules d'argent ainsi formées.

V. I. 4. Etude structurale des films nanocomposites *in situ*

Nous avons pu voir dans la littérature que les nanoparticules d'argent peuvent être amorphes ou cristallines selon la méthode de synthèse^{41,253,254}. Nos propres études ont également montré ces deux possibilités. L'analyse structurale a donc été menée sur tous les films obtenus par voie *in situ*, conditionnés à 23°C ou traités thermiquement à 40 et 85°C (Figure V-6).

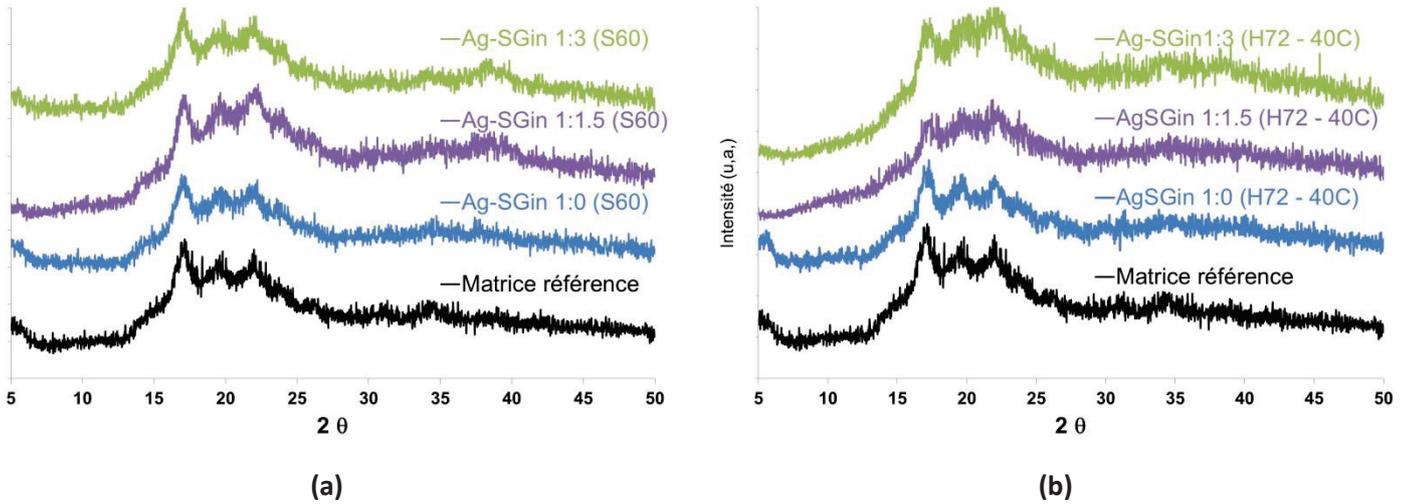


Figure V-6 : Diffractogrammes des films élaborés par voie *in situ* (a) après 60 semaines à température ambiante (23°C) et (b) après 72h à 40°C selon les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$.

Les diffractogrammes DRX des films conditionnés 60 semaines à 23°C sont représentés dans la Figure V-6 a. Un pic de l'argent cristallin Ag^0 à $2\theta=38^\circ$ commence seulement à se distinguer du bruit de fond du diffractogramme pour les films élaborés par voie *in situ* contenant du glucose. Les nanoparticules d'argent formées à température ambiante sont donc amorphes et une légère cristallinité n'est détectée qu'au bout d'une quinzaine de mois. Par contre, les films sans glucose $\text{Ag-SG}^{\text{in}}1:0$ ne présentent aucun pic d'argent cristallin après 60 semaines de stockage à 23°C.

Les diffractogrammes DRX des films traités thermiquement à 40°C sont représentés dans la Figure V-6 b. On constate que pour la gamme de temps étudiée (<72h), les films nanocomposites ne présentent aucun pic de diffraction caractéristique de l'argent (Figure V-6 b.). Les nanoparticules d'argent formées à 40°C sont donc amorphes jusqu'à 72h de traitement thermique.

Les diffractogrammes des films traités à 85°C sont représentés dans la Figure V-7. Quelle que soit la quantité de glucose, un pic caractéristique de l'argent est observé pour un temps de traitement thermique à 85°C dès 15h de traitement. Il semble également que la surface et l'intensité du pic observé à $2\theta=38^\circ$ croisse avec le temps de traitement. S'il semble que le pic de diffraction de l'argent soit moins intense après 15h de cuisson à 85°C en absence de glucose, aucune différence notable n'est toutefois observée en fonction de la quantité de glucose introduite dans les films.

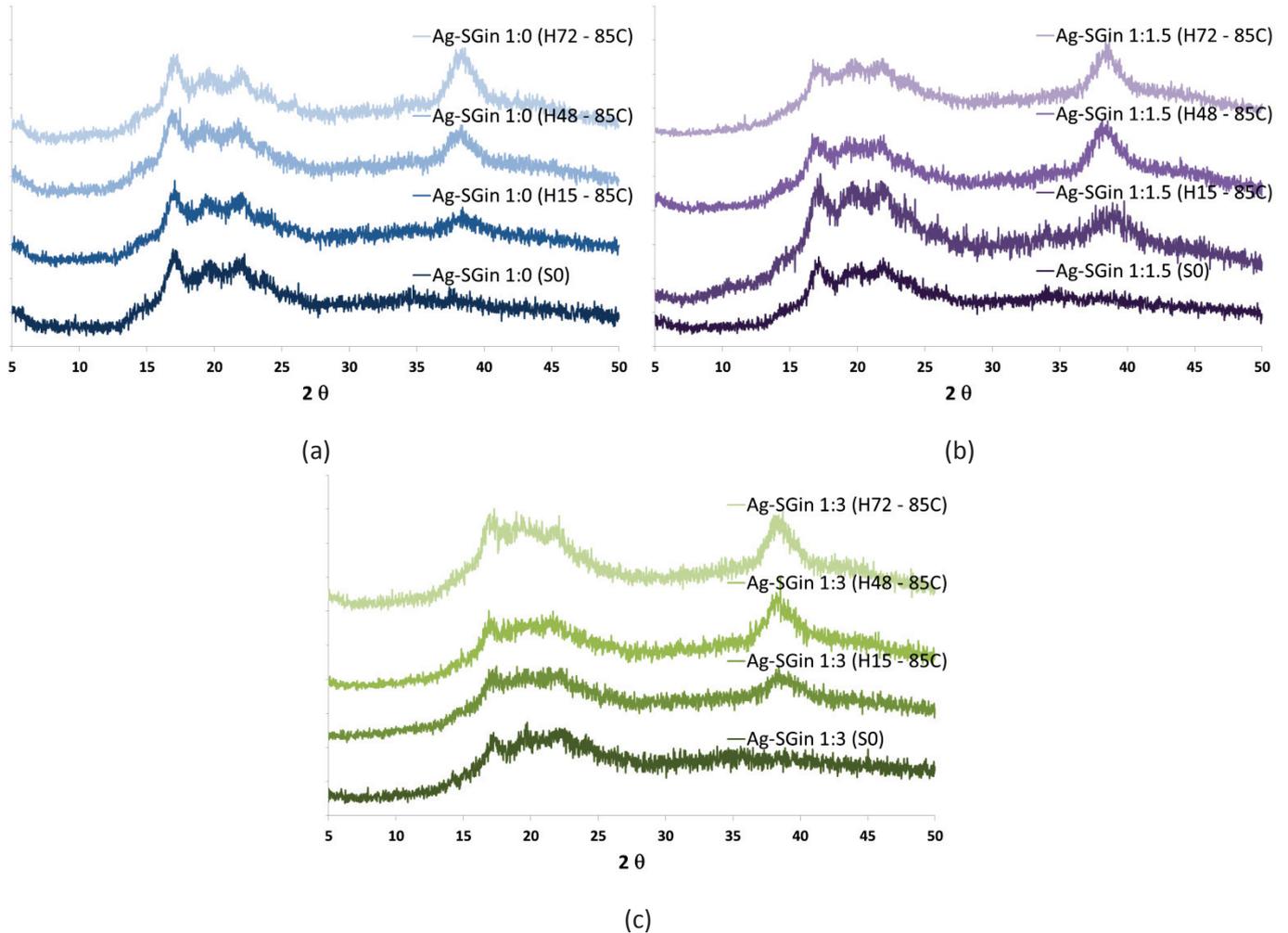


Figure V-7 : Diffractogrammes des films élaborés par voie *in situ* après traitements thermiques à 85°C selon les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$: (a) 1:0, (b) 1:1,5 et (c) et 1:3

Ainsi, la température et le temps de traitement thermique semble être deux paramètres importants pour la formation de nanoparticules cristallines. Les nanoparticules cristallines sont obtenues après traitement thermique à 85°C tandis que des nanoparticules amorphes sont obtenues jusqu'à 72h de traitement thermique à 40°C. Une légère cristallinité peut cependant apparaître pour des temps beaucoup plus longs comme on a pu l'observer pour les films conditionnés plus d'une quinzaine de mois à 23°C et en présence du glucose.

V. II. Etude de la formation des nanoparticules d'argent par voie *in situ* dans la matrice amidon non plastifiée

On a pu montrer jusqu'à présent que les nanoparticules d'argent peuvent être formées sans glucose, signe de la participation de la matrice amidon à la réduction du nitrate d'argent. De plus, la formation des nanoparticules d'argent par voie *in situ* une matrice amidon/glycérol (**SG**) mène à des nanoparticules de taille bien plus petites qu'une synthèse *ex situ* en solution aqueuse. Nous pouvons à présent nous demander si la présence de plastifiant dans la matrice amidon joue un rôle dans le confinement de la réduction et donc sur la taille finale des nanoparticules d'argent. L'objectif de cette seconde partie est donc d'observer l'influence de la plastification de la matrice amidon par le glycérol pour la réduction *in situ* du nitrate d'argent. Pour cela, nous avons élaboré des films par voie *in situ* avec une matrice amidon sans glycérol (**S**) et étudié la morphologie et la structure des nanoparticules d'argent, tout en gardant des conditions de réaction identiques à celles utilisées pour les matrices plastifiées. Nous avons donc conservé les températures et les rapports molaires étudiés jusqu'à présent et nous avons fixé le temps de traitement thermique à 48h. Seule l'étude morphologique et structurale a été menée pour ces films non plastifiés, notés Ag-Sⁱⁿ1:Y(Hx – yC) où 1:Y est le rapport molaire AgNO₃/glucose (1:0 et 1:3) et x et y sont le temps et la température de traitement thermique (48h et 40 ou 85°C respectivement).

V. II. 1. Réduction des films *in situ* avec amidon non plastifié

Les spectres d'absorbance UV-Visible des films *in situ* à matrice amidon seul (S) sont comparés à ceux des films *in situ* à matrice amidon glycérol (SG) étudiés précédemment, pour des temps de stockage à 23°C croissants (Figure V-8).

Les films nanocomposites sans glucose et sans plastifiant (Figure V-8 a) ne montrent aucun pic d'absorbance caractéristique de l'argent durant les premières semaines de conditionnement à température ambiante (23°C). Un léger pic apparaît à partir de 4 semaines et croît légèrement avec le temps. Au contraire, pour les films à matrice amidon glycérol, le pic d'absorbance est déjà observable après une semaine. L'intensité du pic d'absorbance de l'argent reste également faible malgré 20 semaines de conditionnement. Le pic d'absorbance dans les films élaborés par voie *in situ* sans plastifiant a une intensité toujours inférieure aux films correspondants avec glycérol. On devine ainsi une cinétique de réduction de l'argent bien plus lente dans la matrice amidon non plastifiée.

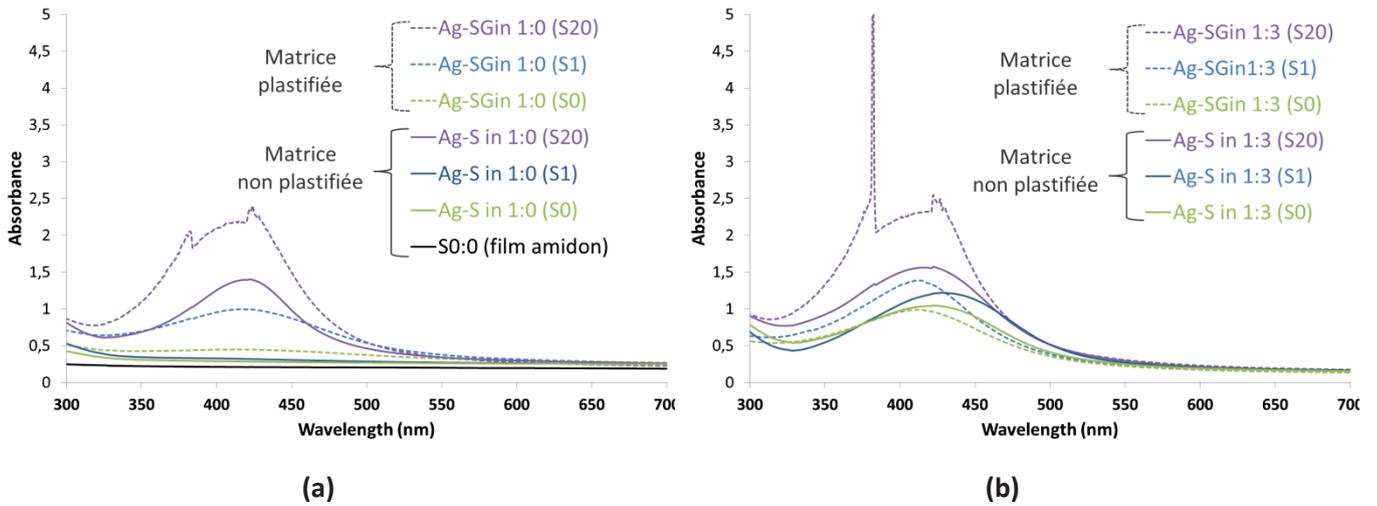


Figure V-8 : Spectres d'absorbances des films élaborés par voie *in situ* sans plastifiant au cours du stockage à température ambiante (23°C) selon les rapports molaires AgNO₃/glucose (a) 1:0 et (b) 1:3. Les films correspondants avec une matrice amidon plastifiée glycérol sont en pointillés.

Dans le cas des films contenant du glucose (Figure V-8 b), un pic d'absorbance est observé dès l'évaporation du solvant terminée. Les absorbances et les largeurs de pics sont quasiment équivalentes que les films soient plastifiés ou non pour les faibles temps de conditionnement à 23°C. Par contre, aucune saturation de l'absorbance n'est observée au bout d'une vingtaine de semaines de stockage pour les films non plastifiés contrairement aux films plastifiés avec le glycérol. Ainsi, en présence ou non de réducteur, la réduction du nitrate d'argent à 23°C s'effectue plus lentement lorsque la matrice n'est pas plastifiée. Cependant, la différence en termes de cinétique est moins importante pour les faibles temps de conditionnement en présence de glucose réducteur.

Cette différence de comportement en absence de glycérol dans les matrices (cinétique de réduction plus lente) est également observée après les traitements thermiques à 40 et 85°C (Figure V-9 a et b page suivante). Toutefois, l'ajout de glucose réduit fortement les différences de comportement entre la matrice plastifiée et non plastifiée. A 85°C, les intensités et la saturation des pics caractéristiques sont également plus faibles dans la matrice amidon non plastifiée.

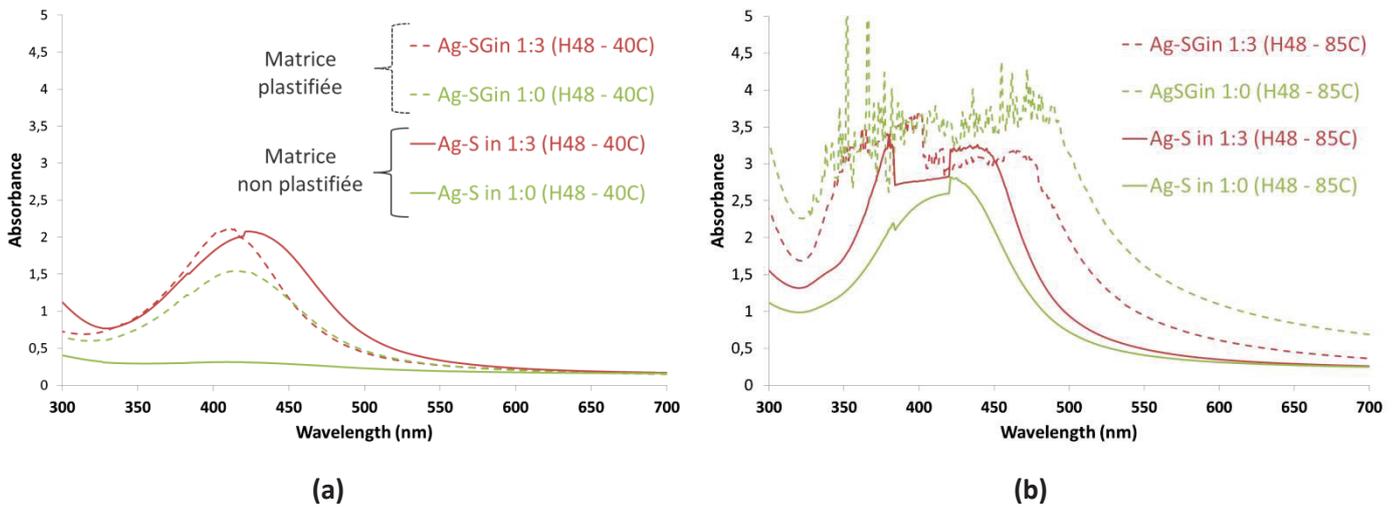


Figure V-9 : Spectres d'absorbances des films élaborés par voie *in situ* après 48h (a) à 40°C et (b) 85°C avec matrice amidon glycérol (SG) et amidon non plastifié (S) et selon les ratios molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$

Il semble ainsi que l'amidon ne puisse participer de façon active à la réduction du nitrate d'argent s'il n'a pas une certaine mobilité et c'est alors le glucose qui régit la réaction *in situ*.

V. II. 2. Taille et dispersion des nanoparticules d'argent

Des études MET ont été menées sur les films nanocomposites élaborés par voie *in situ* avec des rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:0 et 1:3 pour une matrice amidon seul (S). Seuls les films avant et après traitement thermique de 48h à 85°C ont été étudiés.

Les clichés MET des films sont représentés dans la Figure V-10 ci-après. Les clichés des films plastifiés glycérol étudiés dans le chapitre précédent ont également été ajoutés pour comparaison. Par ailleurs, la Figure V-11 présente les tailles moyennes calculées après traitement d'image.

Dans tous les cas, la dispersion des nanoparticules d'argent, sphériques, est homogène dans les matrices amidon plastifiées glycérol et non plastifiées.

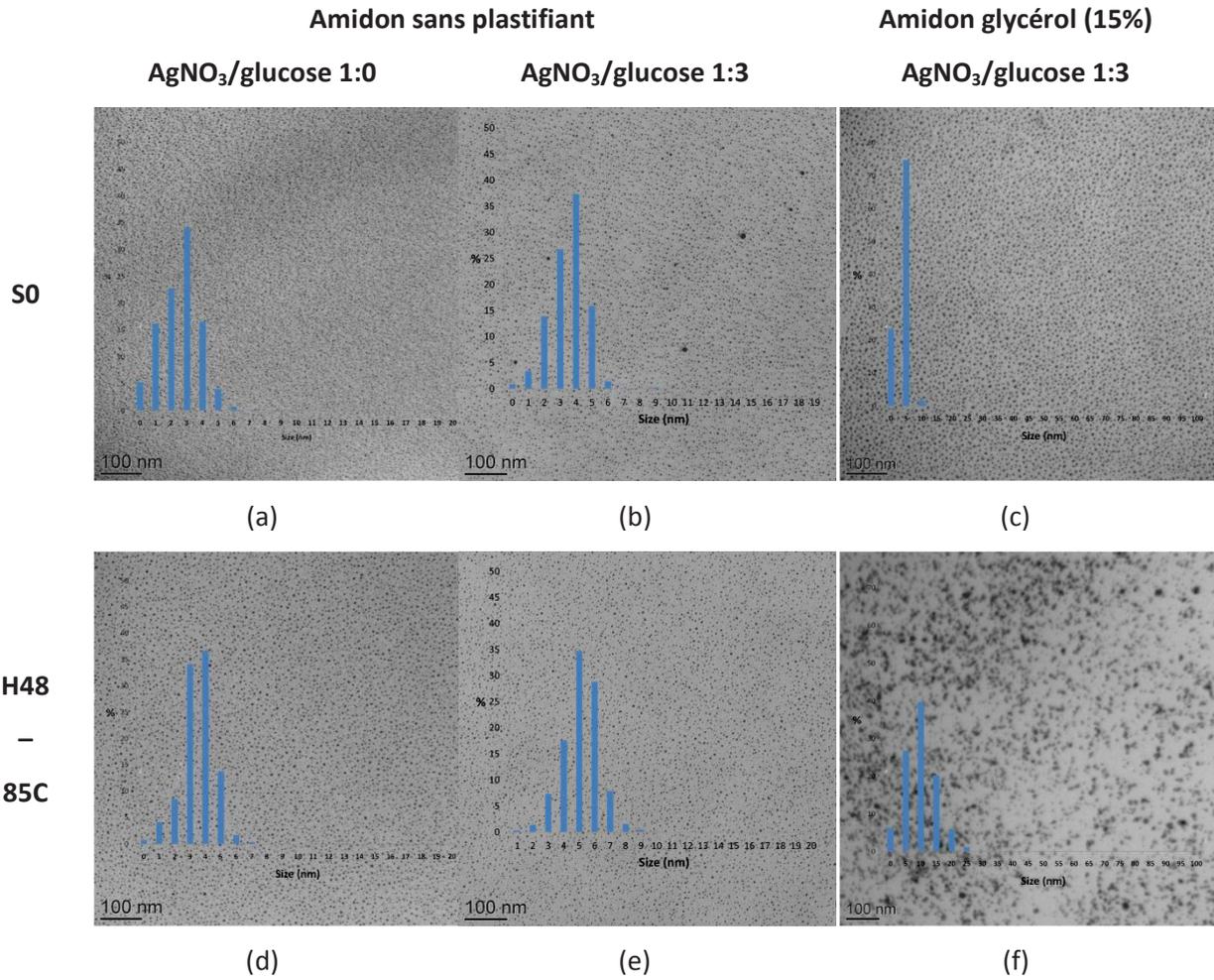


Figure V-10 : Clichés TEM des films élaborés par voie *in situ* avant traitement thermique (a, b et c) et après 48h à 85°C (d, e et f) en fonction du taux de glucose 1:0 ou 1:3 et de la matrice (plastifiée ou non)

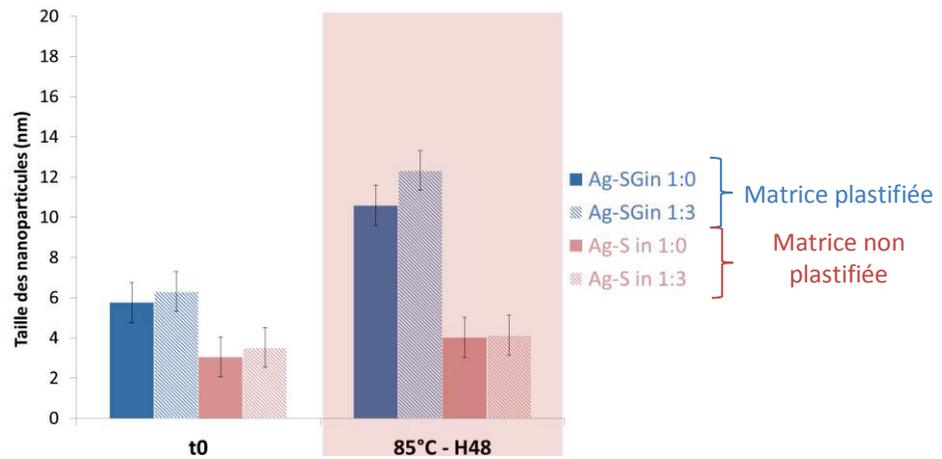


Figure V-11 : Tailles moyennes des nanoparticules d'argent dans les films élaborés par voie *in situ* sans glucose en fonction de la matrice : amidon avec 15% de glycérol (SG) et sans plastifiant (S)

Avant tout traitement thermique (S0), la taille des objets visualisés est indépendante du taux de glucose en absence du plastifiant (Figure V-10 a, b et c). L'analyse quantitative des clichés, effectuée sur plus de 1000 nanoparticules, montre que les tailles moyennes sont deux fois plus faibles quand il n'y a pas de glycérol dans la matrice (diamètre de 3 ± 1 nm contre 6 ± 1 nm).

Après traitement thermique de 48h à 85°C, la taille des nanoparticules est similaire en présence et en absence de glucose dans la matrice non plastifiée. Le diamètre moyen des nanoparticules d'argent est alors de 4 ± 1 nm. Une différence importante de taille de nanoparticules est cependant observée entre la matrice plastifiée et la matrice non plastifiée (Figure V-10 e et f). Le diamètre est en effet triplé en présence de plastifiant avec une valeur moyenne de 12 ± 2 nm (Figure V-11).

Au final, dans la matrice amidon non plastifiée on observe peu de variation de diamètre des nanoparticules d'argent après traitement thermique (48h à 85°C) ce qui permet de conserver des objets de très petite taille et dispersés de façon parfaitement homogène alors qu'on triple la taille dans une matrice amidon plastifiée par du glycérol. Le réducteur n'a également pas d'influence sur la morphologie des nanoparticules d'argent en absence de plastifiant.

*La synthèse des nanoparticules d'argent est donc validée en absence de plastifiant dans la matrice. Les nanoparticules sont sphériques et leur dispersion est très homogène. La morphologie des nanoparticules d'argent est étonnamment la même quel que soit le taux de glucose en absence de plastifiant dans la matrice. La taille des nanoparticules est de 4 ± 1 nm en moyenne pour les films nanocomposites *in situ* sans plastifiant et ce, quels que soient le traitement thermique et le taux de glucose. Ces résultats contrastent avec ceux de la matrice amidon plastifiée avec 15% de glycérol dans laquelle la taille initiale des nanoparticules d'argent (6 ± 1 nm) est ensuite doublée par 48h à 85°C tout en s'agglomérant très légèrement. La réduction du nitrate d'argent dans une matrice amidon est donc dépendante de la présence du plastifiant. Ces résultats peuvent peut-être s'expliquer par une augmentation de la mobilité de chaînes macromoléculaire en présence de plastifiant. La réduction peut ainsi être contrôlée et confinée simplement par une plastification réduite de la matrice limitant ainsi les tailles des nanoparticules et la cinétique. La structure cristalline des nanoparticules n'a été observée jusqu'à présent que par le traitement thermique à 85°C. Il est donc intéressant de vérifier si cette structure se forme également en absence de glycérol.*

V. II. 3. Structure des films *in situ* avec amidon non plastifié

Les diffractogrammes des films élaborés par voie *in situ* sans plastifiant ni glucose sont représentés dans la Figure V-12 après traitements thermiques de 48h à 40 et 85°C. Les films correspondants avec glycérol sont également rappelés. Aucun pic caractéristique de diffraction de l'argent n'est observé contrairement aux films *in situ* à matrice plastifiée étudiés dans le chapitre précédent. Ainsi, la cristallinité des nanoparticules d'argent n'est observable que pour un traitement thermique à 85°C effectué sur des films nanocomposites à matrice amidon plastifiée avec 15% de glycérol. On note également qu'une journée supplémentaire de traitement à 85°C (72h) n'induit aucun pic de diffraction de l'argent comme le montrent les diffractogrammes de la Figure V-12. On ne peut cependant pas omettre l'hypothèse que le pic de diffraction reste indiscernable du fait de la très petite taille des nanoparticules observées précédemment en microscopie. En effet, les nanoparticules d'argent obtenues dans une matrice amidon sans plastifiant sont les plus petites observées jusqu'à présent dans ce travail de thèse. Combinée au faible pourcentage d'argent, cette très petite taille pourrait contribuer à élargir le pic de diffraction jusqu'à son extinction dans le bruit de fond du signal.

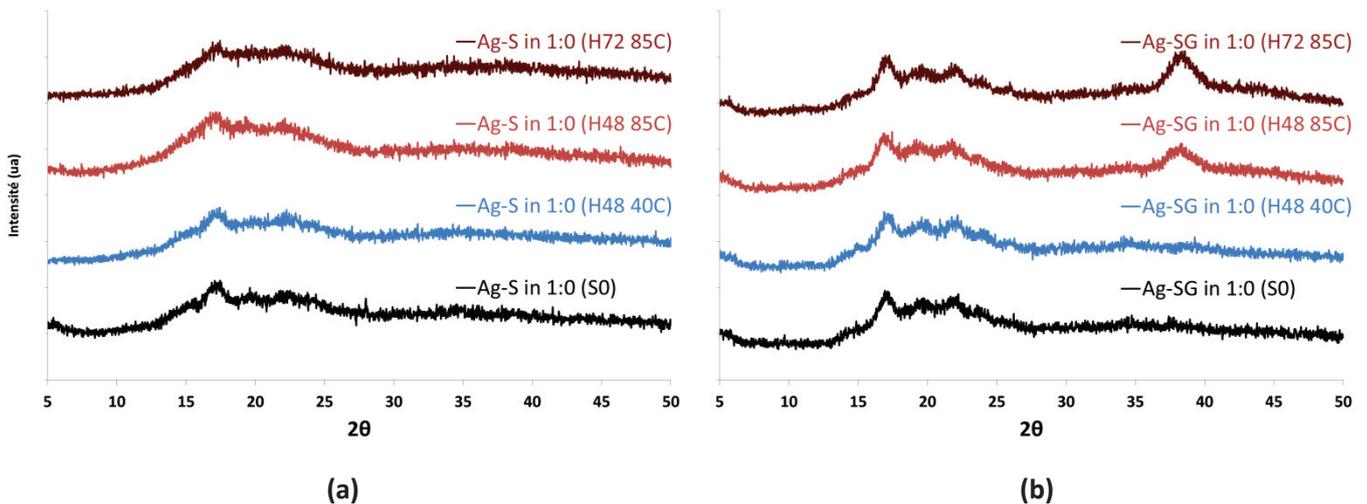


Figure V-12 : Diffractogrammes des films élaborés par voie *in situ* avec matrice (a) amidon non plastifié et (b) amidon plastifié glycérol selon le traitement thermique

Premières conclusions sur la morphologie des nanoparticules d'argent *in situ*

Nous avons donc validé dans ces deux premières parties du chapitre la voie d'élaboration in situ de particules d'argent dans des films amidon. Des nanoparticules d'argent sphériques peuvent ainsi être formées in situ à température ambiante (23°C), à 40 et à 85°C quel que soit le taux de réducteur et en présence ou non de plastifiant. Les nanoparticules sont toujours dispersées de manière homogène dans la matrice amidon, quels que soient sa plastification, le taux d'agent réducteur ou le traitement thermique. Seul le traitement thermique à 85°C conduit à une diminution légère de l'homogénéité de la dispersion dans une matrice amidon glycérol. La taille moyenne des nanoparticules d'argent in situ reste globalement faible : le diamètre moyen est compris entre 3 et 18 nm tous paramètres confondus. Dans une matrice amidon glycérol, les plus petites nanoparticules sont obtenues en absence de glucose (12 nm maximum) et s'agglomère très légèrement avec le temps et la température de traitement thermique. En absence de plastifiant dans la matrice, le diamètre moyen reste constant à 5 nm même après traitement thermique à 85°C. La nature amorphe ou cristalline des nanoparticules d'argent diffère selon le traitement thermique et la plastification de la matrice. Ainsi, un traitement thermique de plus de 15h à 85°C conduit à des nanoparticules d'argent cristallines quel que soit le taux de glucose dans une matrice amidon plastifiée glycérol. Il est difficile cependant de conclure sur la nature cristalline des nanoparticules formées à 85°C dans la matrice amidon non plastifiée du fait de leur très faible taille. Nous avons vu au chapitre précédent que la cristallinité des nanoparticules d'argent et leur interface avec la matrice sont des facteurs essentiels pour les propriétés barrières du film nanocomposite. Il est intéressant d'étudier à présent les propriétés des nouveaux films synthétisés. Pour limiter les effets de fragilité induits par la formation de nanoparticules, les études de propriétés porteront sur les films nanocomposites à matrice amidon plastifiée et on considèrera différentes conditions de traitement.

V. III. Propriétés des films nanocomposites *in situ*

Dans cette dernière partie sont présentées les propriétés des films nanocomposites *in situ* à matrice amidon plastifié glycérol. L'objectif est d'étudier l'influence des conditions de traitement thermique permettant la réduction à 40 et 85°C sur les propriétés thermiques et de transport de petites molécules des films nanocomposites amidon / argent.

V. III. 1. Propriétés thermiques

Les études ATG ont été réalisées pour les films préparés avec les trois rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ (1:0, 1:1.5 et 1:3) et 48h de traitement à 40 et 85°C. Aucune différence notable n'a été relevée entre les différents temps de cuisson (15 à 72h). Les thermogrammes des films nanocomposites *in situ* à matrice amidon glycérol, obtenus après un traitement thermique de 48h à 40°C, sont représentés à titre d'illustration dans la Figure V-13.

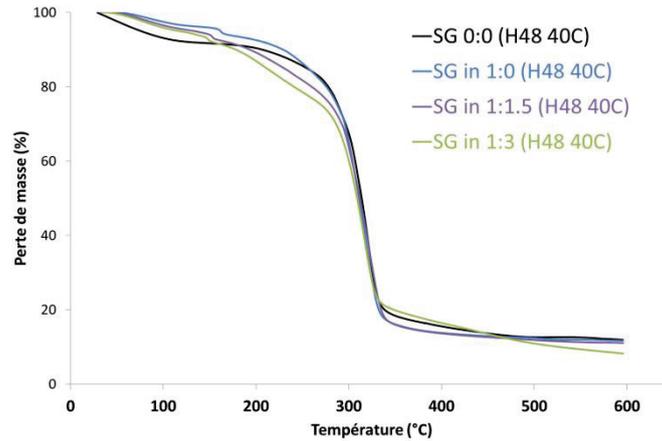


Figure V-13 : Thermogrammes des films obtenus par voie *in situ* à 40°C selon le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$

Les différentes pertes de masse observées à partir des pics de dérivées sont successivement la perte de l'eau contenue dans le film nanocomposite et la perte du glycérol vers 200°C en partie combinée avec la dégradation de la matrice amidon vers 300°C. Les températures de dégradation de la matrice amidon (T_{max}) sont répertoriées dans le Tableau V-2 pour les films avant (S0) et après traitement thermique de 48h à 40°C. Les valeurs obtenues pour les films traités 48h à 85°C étudiés dans le chapitre précédent sont également rappelées dans le tableau.

Traitement thermique	Film référence	Films <i>in situ</i> – Ag-SG ⁱⁿ		
		1:0	1:1.5	1:3
S0	315	319	318	317
H48 40C	315	318	321	318
H48 85C	315	317	321	317

Tableau V-2 : Températures de dégradation observées dans les films nanocomposites *in situ* selon le traitement thermique et les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ utilisés. Précision sur les valeurs de 2°C

On constate que le traitement thermique à 40 et 85°C n'influe pas sur les propriétés thermiques de la matrice. La température de dégradation est en effet constante à $315 \pm 2^\circ\text{C}$. Quels que soient la température du traitement thermique et le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ (1:0, 1:1.5 et 1:3), la

température de dégradation finale des films nanocomposites est similaire avec une valeur de $319 \pm 2^\circ\text{C}$. La présence des nanoparticules d'argent ne modifie donc pas significativement la stabilité thermique de la matrice amidon glycérol.

V. III. 2. Propriétés de transport

Les propriétés de transport ont été déterminées sur les films *in situ* à matrice amidon glycérol obtenus après traitement thermique à 40°C . Seuls les films traités 48h ont été analysés pour pouvoir être comparés aux mêmes films nanocomposites *in situ* traités 48h à 85°C étudiés précédemment (pages 124 à 133). Les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ étudiés sont 1:0 et 1:3.

• Sorption d'eau

Les matrices références traitées thermiquement à 40°C n'ont pas été étudiées en sorption d'eau. En effet, on a montré précédemment qu'un traitement thermique à 85°C n'a aucun effet significatif sur les propriétés de sorption d'eau (thermodynamique et cinétique). Les comparaisons des films nanocomposites seront donc faites directement avec les films références non traités thermiquement SG 0:0 et SG 0:3.

Les isothermes de sorption des films nanocomposites traités à 40 et 85°C en présence et en absence de glucose sont représentées dans la Figure V-14.

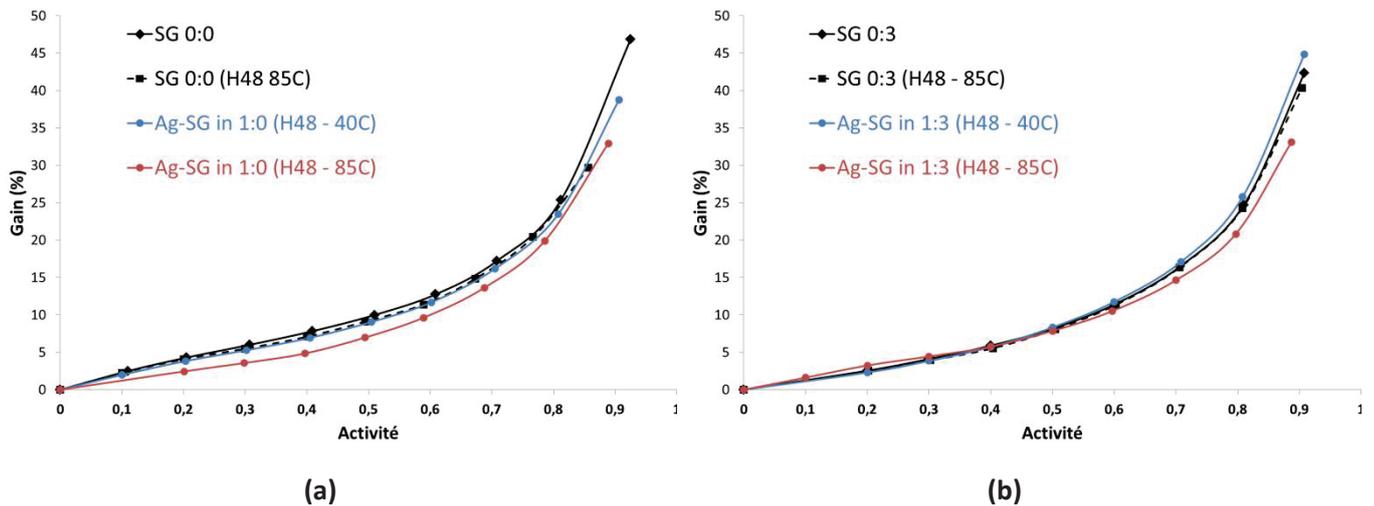


Figure V-14 : Isothermes de sorption des films références et films nanocomposites élaborés par voie *in situ* avec un rapport $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ (a) 1:0 et (b) 1:3

La forme de l'isotherme des films est sigmoïdale de type BET II dans la classification de Brunauer, Emmett, Teller. Quel que soit le rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$, les quantités d'eau sorbées à l'équilibre des films nanocomposites traités à 40°C (courbes bleues) sont identiques à celles de leurs

matrices respectives SG 0:0 et SG 0:3. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, le glucose occupant une partie des sites de sorption, tous les films avec glucose présentent des gains de masses légèrement plus faibles. Concernant les films nanocomposites sans glucose et traités à 85°C, les quantités d'eau sorbées à l'équilibre sont plus faibles comparativement à leur matrice référence amidon glycérol SG 0:0 (Figure V-14 a). En présence de glucose cependant, aucune différence notable n'est observée par rapport à la matrice référence SG 0:3 (Figure V-14 b).

Les isothermes ont été modélisées à l'aide du modèle de Park. Le modèle de Park conduit à des valeurs de MRD inférieures à 10% montrant l'adéquation du modèle aux valeurs expérimentales. Il permet ainsi une interprétation physico-chimique du mécanisme de sorption. Les résultats sont donnés dans le Tableau V-3. Comme indiqué dans le chapitre précédent, pour certains systèmes il n'est toutefois pas possible de déterminer les paramètres de Langmuir (A_L et b_L) avec une bonne précision du fait de la faible concavité de l'isotherme aux faibles activités et du manque de points expérimentaux dans cette zone. Cependant, les valeurs de A_L et b_L doivent être proches de zéro.

Samplés	A_L ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$)	b_L	k_H ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\log K_a$	N	MRD (%)	$D_0 \cdot 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\gamma \cdot 10^{-2}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{STP}}$)
SG0:0	23	3	199 ± 5	-13,1 ± 0,1	7,3	3,2	8 ± 1	3,7 ± 0,3
Ag-SGⁱⁿ1:0 (H48 40C)	23	3	206 ± 5	-13,4 ± 0,1	7,4	3,8	7 ± 1	3,9 ± 0,3
Ag-SGⁱⁿ1:0 (H48 85C)	x	x	162 ± 5	-9,6 ± 0,1	5,9	5,5	3 ± 1	4,3 ± 0,3
SG0:3	x	x	174 ± 5	-9,9 ± 0,1	6	3,9	7 ± 1	3,6 ± 0,3
Ag-SGⁱⁿ1:3 (H48 40C)	x	x	176 ± 5	-9,8 ± 0,1	6	6,3	7 ± 1	4,2 ± 0,3
Ag-SGⁱⁿ1:3 (H48 85C)	x	x	175 ± 5	-9,9 ± 0,1	6	3,4	3 ± 1	3,5 ± 0,3

Tableau V-3 : Paramètres de Park et D_0 et γ des films nanocomposites *in situ* avant et après traitement thermique

Quelle que soit la quantité de glucose, les paramètres de Park des films nanocomposites traités à 40°C sont similaires à ceux des matrices références. La présence des nanocharges n'influe donc pas sur la capacité de sorption de la matrice. Comme discuté au chapitre précédent, les films nanocomposites sans glucose et traités à 85°C ont des paramètres de Park (K_H , K_a et N) qui sont plus

faibles que ceux de la matrice référence SG 0:0. En présence de glucose cependant, les films nanocomposites SGⁱⁿ1 :3 (H48 – 85C) présentent les mêmes valeurs que la matrice référence SG 0:3.

Les cinétiques de sorption ont également été étudiées et les évolutions des coefficients de diffusion en fonction de la concentration sont représentées dans la Figure V-15. Pour chaque système, la valeur du coefficient de diffusion D est dépendante de la quantité d'eau sorbée à l'équilibre. Le coefficient D augmente puis diminue en fonction de la concentration en eau. Cette variation reflète l'évolution du mode de sorption lorsqu'on se déplace le long de l'isotherme (dual-mode puis agrégation).

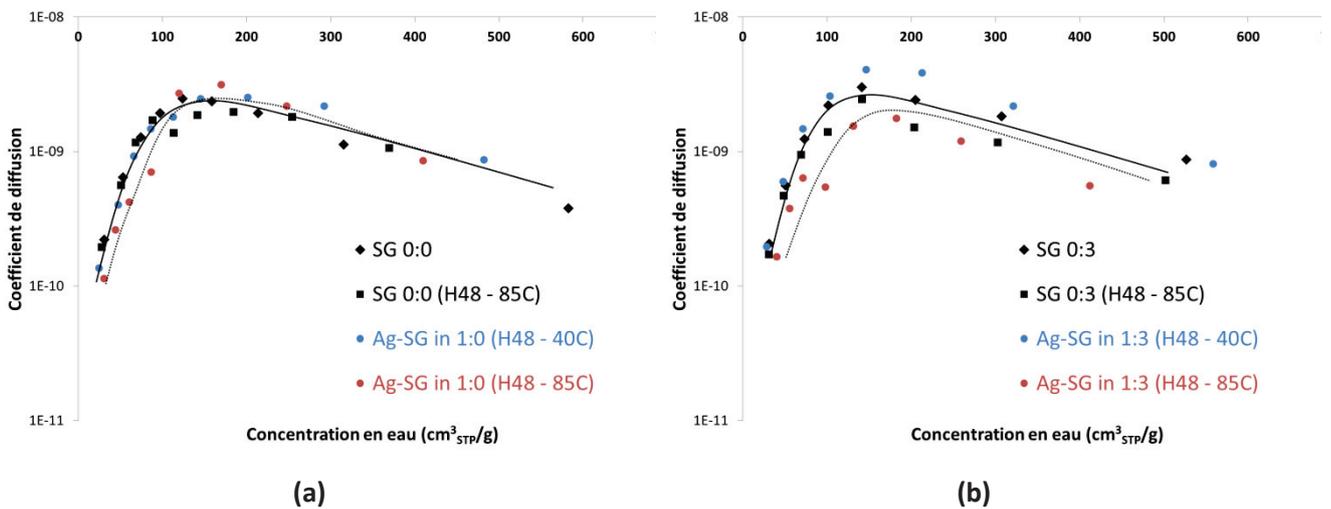


Figure V-15 : Coefficients de diffusion des films références et films nanocomposites élaborés par voie *in situ* avec le rapport molaire AgNO₃/glucose (a) 1:0 et (b) 1:3.

Quel que soit le taux de glucose, les variations des coefficients de diffusion de l'eau dans le cas des films traités à 40°C ne montrent pas de modification significative par rapport aux films références. Comme indiqué précédemment dans le chapitre IV, quel que soit le rapport molaire AgNO₃/glucose, seuls les coefficients de diffusion des films traités à 85°C sont plus faibles que ceux des films références pour des concentrations d'eau sorbée inférieures à 120 cm³_{STP}/g. La diminution est cependant plus marquée en présence de glucose à 85°C.

Les valeurs de γ et D_0 ont été également déterminées (Tableau V-3). En tenant compte des incertitudes sur la détermination de γ , on peut conclure que les valeurs sont de $3,9 \pm 0,3$ g/cm³ indépendamment du traitement thermique et de la quantité de glucose dans les films. Les valeurs de D_0 obtenues pour les films traités à 40°C sont proches de celles de leurs matrices références. Seule une diminution d'environ 50% de D_0 est observée pour les films nanocomposites obtenus par voie

in situ après 48h à 85°C. La nature cristalline des nanoparticules d'argent formées uniquement après traitement à 85°C et leur interface cohésive avec l'amidon pourraient expliquer ce phénomène.

Nous pouvons ainsi conclure que le traitement thermique à 40°C et les nanoparticules d'argent amorphes qui en découlent n'ont pas d'influence sur les propriétés de sorption d'eau (thermodynamique et cinétique) comparativement à la matrice référence et ce, quelle que soit la quantité de glucose. Par contre, le traitement thermique à 85°C conduit à une diminution du gain de masse et du coefficient de diffusion due à la cristallinité des nanoparticules d'argent obtenues *in situ* et à leur interface cohésive avec l'amidon.

• Perméabilité à la vapeur d'eau

Afin d'observer l'influence du traitement thermique à 40°C, les perméabilités relatives des films références SG 0:0 et SG 0:3 traités thermiquement 48h à 40°C ont été calculées par rapport à celles des mêmes références sans traitement thermique étudiés précédemment (valeurs de perméabilité Figure page 130). Les perméabilités relatives ainsi calculées sont représentées dans la Figure V-16 suivante. La figure montre que contrairement au traitement thermique à 85°C (carrés rouges), la perméabilité relative à la vapeur d'eau des films traités à 40°C ne diminue pas par rapport aux matrices quelle que soit la quantité de glucose (carrés bleus) et les valeurs sont donc proches de 1. Le traitement thermique à 40°C n'a donc pas d'influence significative sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films amidon glycérol avec et sans glucose.

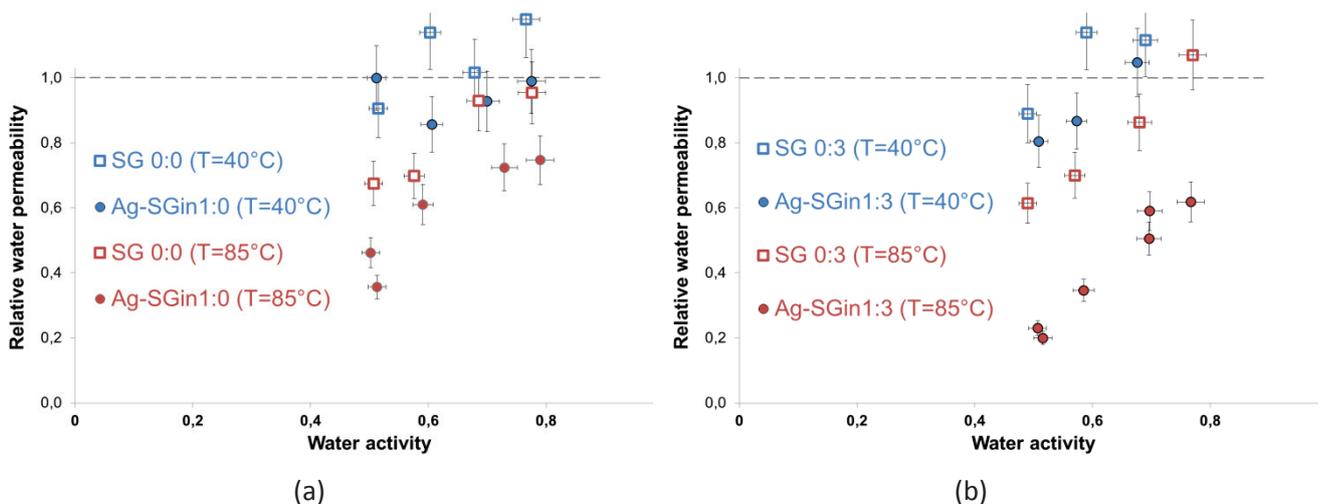


Figure V-16 : Perméabilités relatives à la vapeur d'eau des films élaborés par voie *in situ* 48h à 40°C et 85°C (a) en absence de glucose et (b) avec un rapport AgNO₃/glucose 1:3

Les perméabilités relatives des films nanocomposites élaborés par voie *in situ* ont donc été calculées par rapport à leur matrice référence respective SG 0:0 et SG 0:3 non traitées. Les valeurs sont représentées dans la Figure V-16. On constate que les perméabilités relatives des films nanocomposites obtenus par voie *in situ* à 40°C (points bleus) sont relativement proches de 1 sur toute la gamme d'activité et ce, quelle que soit la quantité de glucose dans les films.

Les diminutions de la perméabilité relative sont donc principalement observées pour les films traités thermiquement à 85°C. La perméabilité à l'eau augmente cependant avec l'activité pour tous les films. Le gonflement de la matrice amidon avec l'activité qui augmente tend en effet à augmenter la perméabilité, et donc limiter l'impact des nanoparticules d'argent présentes dans les films nanocomposites. On note aussi que les propriétés barrière à l'eau sont plus importantes pour les films contenant le glucose. L'affinité de ce dernier avec les fonctions polaires de la matrice amidon joue donc un rôle dans la cohésion du film et la conservation des propriétés barrière apportées par les nanoparticules cristallines et leur interface cohésive avec la matrice.

On constate donc que les perméabilités des films nanocomposite in situ obtenus à 40°C sont sensiblement les mêmes que la matrice amidon glycérol référence. En effet, les perméabilités relatives restent proches de 1 sur toute la gamme d'activité testée. Ainsi, de la même manière que pour les films nanocomposite ex situ, la diminution de la perméabilité semble essentiellement provenir de la présence des nanoparticules d'argent cristallines obtenues après traitement thermique à 85°C et de l'amélioration de leur interface charge/matrice.

- Perméabilité à l'oxygène

Les perméabilités relatives à l'oxygène des films références traités thermiquement ainsi que celles des films nanocomposites sont illustrées dans la Figure V-17. Les perméabilités relatives ont été calculées en prenant comme valeurs références les perméabilités de la matrice SG 0:0.

Les perméabilités relatives des films nanocomposites élaborés par voie *in situ* à 40°C sont égales à 0,55 sur toute la gamme d'activité indiquant ainsi une amélioration des propriétés barrière. Cependant, cette amélioration est uniquement due à l'effet du traitement thermique sur la matrice. En effet, les perméabilités du film nanocomposite sont du même ordre de grandeur que celles de la matrice référence SG 0:0 après traitement thermique à 40°C et à 85°C. La présence des nanoparticules d'argent formées à 40°C n'a donc aucun effet supplémentaire sur les perméabilités à l'oxygène.

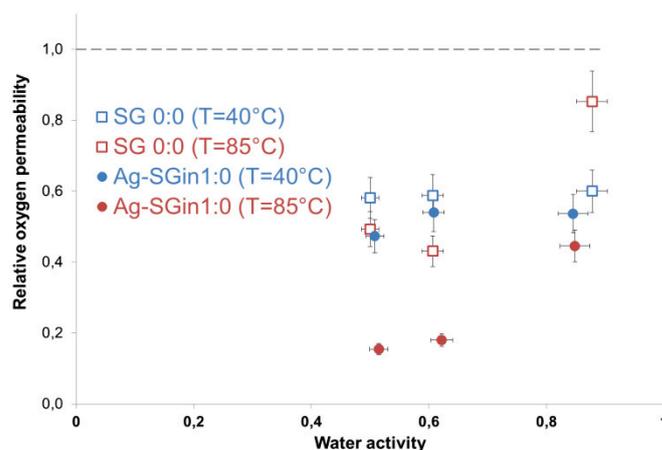


Figure V-17 : Perméabilités relatives à l'oxygène des films élaborés par voie *in situ* à 40°C et 85°C

Les meilleures propriétés barrières sont enfin obtenues sur les films nanocomposites obtenus par voie *in situ* à 85°C. La perméabilité relative des films nanocomposites est de 0,2 aux activités inférieures à 0,6. Cette amélioration de près de 80% des propriétés barrière à l'oxygène des films amidon s'explique donc en partie par l'effet du traitement thermique sur la matrice mais aussi par la présence des nanoparticules d'argent cristallines et de leur interface cohésive avec l'amidon. La perméabilité relative à l'oxygène augmente tout de même une activité croissante avec des valeurs qui restent toutefois aux alentours de 0,5. Avec l'augmentation de l'activité en eau, la quantité d'eau sorbée par les films augmente et tend en effet à diminuer les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires conduisant ainsi à diminuer la densité de cohésion de la matrice polymère.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'influence sur la réduction *in situ* du nitrate d'argent du plastifiant dans la matrice ainsi que des temps et des températures des traitements thermiques effectués pour obtenir les films nanocomposites par voie *in situ* (23, 40 et 85°C). L'influence de la présence ou non du réducteur a également été étudiée sur la morphologie, la dispersion et la cristallinité des nanoparticules d'argent. On a également montré que la réduction du nitrate d'argent s'effectue dès l'étape d'évaporation de l'eau lors de la formation des films quelle que soit la quantité de glucose. De très petites nanoparticules d'argent sont ainsi observables avant tout traitement thermique.

En absence de plastifiant dans la matrice amidon, des nanoparticules d'argent de très petite taille (avec 4 ± 1 nm de diamètre) ont été obtenues quelles que soient la quantité de glucose et la température de traitement thermique. La dispersion des nanoparticules est très homogène et les distributions de tailles sont étroites. La cristallinité des nanoparticules n'est cependant pas observée.

En présence de plastifiant (matrice amidon avec 15% de glycérol), la taille initiale des nanoparticules d'argent après l'évaporation de l'eau est de 6 ± 1 nm pour tous les films élaborés par voie *in situ*. La température du traitement thermique ainsi que la présence ou non du glucose ont ensuite une influence sur la taille, la distribution de taille et la structure cristalline des nanoparticules d'argent formées *in situ*.

- La réduction du nitrate d'argent *in situ* dans la matrice amidon plastifié continue à s'opérer dans les films conditionnés à température ambiante (23°C). La taille et la distribution de taille des nanoparticules d'argent restent toutefois très petites et la dispersion très homogène. Si les nanoparticules d'argent semblent amorphes, des nanoparticules d'argent cristallines peuvent toutefois être observées après 15 mois de conditionnement.
- Le traitement thermique à 40°C des films après l'évaporation de l'eau ne modifie que très peu la taille des nanoparticules d'argent (de 7 ± 1 nm à 9 ± 2 nm en moyenne pour 48 et 72h à 40°C). La dispersion reste également très homogène. Une légère augmentation de taille est cependant observée lorsque la quantité de glucose introduite augmente (de 8 à 10 ± 1 nm pour les rapports molaires $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:0 à 1:3). Enfin, les nanoparticules d'argent sont amorphes pour des temps de traitement thermique jusqu'à 72h.
- Après traitement thermique à 85°C, une augmentation significative du diamètre des nanoparticules est observée (de 11 ± 2 nm à 15 ± 2 nm pour 48 et 72h à 85°C) ainsi qu'une augmentation de la distribution de taille. La dispersion dans la matrice reste toutefois bien

homogène. Enfin, les films nanocomposites traités à 85°C présentent des nanoparticules d'argent cristallines.

Les propriétés des films élaborés par voie *in situ* avec la matrice amidon plastifiée glycérol ont également été observées. Quelles que soient la température de traitement thermique et la quantité de glucose, les propriétés thermiques des films amidon ne sont pas modifiées en présence de l'argent. De même, les propriétés de transport des films élaborés par voie *in situ* à 40°C sont comparativement les mêmes aux matrices références avec ou sans glucose. Concernant les propriétés de sorption d'eau des films, la capacité de sorption ainsi que la diffusion d'eau dans la matrice reste inchangée après traitement thermique à 40°C. La perméabilité à l'eau et à l'oxygène des films nanocomposites traités à 40°C sont équivalents à leurs matrices références. Cependant, les propriétés barrière aux gaz des films élaborés par voie *in situ* à 85°C se trouvent améliorées de manière importante par la présence des nanoparticules cristallines et par l'augmentation de la qualité des interfaces cohésives entre les nanoparticules d'argent cristallines et la matrice amidon.

Les résultats de ce chapitre nous confirment également que diminuer la température permet certes de garder une taille de nanoparticules plus réduite et une très bonne homogénéité dans les films nanocomposites mais la cristallinité des nanoparticules d'argent n'est malheureusement pas obtenue. Or, cette cristallinité semble être une condition nécessaire et suffisante pour obtenir une amélioration significative des propriétés barrière à l'eau et aux gaz. Afin d'améliorer encore les propriétés barrière aux gaz et à l'eau, l'ajout d'une seconde charge type lamellaire peut s'avérer intéressante.

Chapitre VI

Introduction de charges lamellaires lors de l'élaboration de films nanocomposites amidon argent : conséquences sur la génération des nanoparticules d'argent et les propriétés

Chapitre VI. Introduction de charges lamellaires lors de l'élaboration de films nanocomposites amidon/argent : conséquences sur la génération des nanoparticules d'argent et sur les propriétés

Introduction

Une importante amélioration des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène a été observée pour des films nanocomposites amidon / argent réalisés par voie *in situ* après traitement thermique à 85°C. Nous proposons de garder cette voie d'élaboration efficace pour maintenant associer les nanoparticules d'argent avec un autre type de charges dans les films nanocomposites amidon plastifié et argent. Nous comptons en effet encore améliorer les propriétés barrière par l'ajout de charges lamellaires, des montmorillonites (MMT). La voie *ex situ* avec des MMT sera également étudiée à titre de comparaison.

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier l'influence de la présence des charges lamellaires MMT sur la réduction *in situ* du nitrate d'argent ainsi que sur la morphologie et la structure des nanoparticules d'argent formées dans la matrice amidon. Des films élaborés par voie *ex situ* seront aussi préparés avec des MMT pour comparaison. La localisation de l'ensemble des charges sera également étudiée. Enfin, les propriétés de transport des films nanocomposites amidon / argent / montmorillonites ainsi obtenus seront présentées.

Comme dans les chapitres précédents, une matrice amidon plastifiée avec 15% en masse de glycérol et un taux massique d'argent de 2% sont utilisés pour l'étude de nos films nanocomposites amidon / argent / montmorillonites. Les charges lamellaires sont également introduites à 2%. L'efficacité des MMT sur le transport est normalement suffisante à ces faibles taux de par leur facteur de forme^{203,205}. Les taux de 5 et 10% de MMT ont aussi été expérimentés pour compléter l'étude morphologique et structurale des nanoparticules d'argent en présence des charges lamellaires. Enfin, nous avons choisi de travailler en absence d'agent réducteur car on a observé les plus petites nanoparticules d'argent en absence de glucose dans la voie *in situ*.

VI. I. Rappel des conditions expérimentales

Tous les films ont été obtenus par coulée et évaporation de l'eau à température ambiante.

Les films nanocomposites *in situ* et *ex situ* contenant des montmorillonites (MMT) sont notés **Ag-SGⁱⁿ 1:0 MMTx%** et **Ag-SG^{ex} 1:0 MMTx%** avec **x** le pourcentage massique de MMT. Comme dans les chapitres précédents, la nomenclature des films précise également entre parenthèses lorsqu'un film est récupéré juste après sa formation par évaporation du solvant (**S0**), conservé à température ambiante (**Si**) avec **i** le nombre de semaines de conditionnement à 23°C ou bien traité thermiquement (**Hx – yC**) avec **x** le nombre d'heures et **y** la température du traitement thermique.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre Matériaux et Méthodes, les MMT sont préalablement dispersées à une hauteur de 0,3% en masse dans de l'eau permutée et agitées pendant une nuit avant d'être utilisées dans la préparation des films. Elles sont ensuite introduites dans la préparation aqueuse de la matrice amidon glycérol avant l'ajout du nitrate d'argent (voie *in situ*) ou l'ajout des nanoparticules d'argent colloïdales (voie *ex situ*). Les conditions de préparation, de conservation et de caractérisation des films sont les mêmes que pour les films nanocomposites amidon / argent précédemment étudiés.

Des films références amidon glycérol sans et avec montmorillonites (MMT) sont réalisés et respectivement notés **SG 0:0** et **SG 0:0 MMTx%** avec **x** le pourcentage massique de MMT.

VI. II. Morphologie et structure des films nanocomposites amidon/Ag/MMT

VI. II. 1. Etude de la réduction *in situ* du nitrate d'argent en présence des charges lamellaires MMT

Les spectres d'absorbances de films amidon références contenant 2, 5 et 10% de MMT ont été déterminés pour s'assurer que les montmorillonites ne présentent pas d'absorbance spécifique sur la gamme de longueur d'onde étudiée (Figure VI-1). Les MMT ne génèrent donc pas l'étude du pic d'absorbance spécifique aux nanoparticules d'argent.

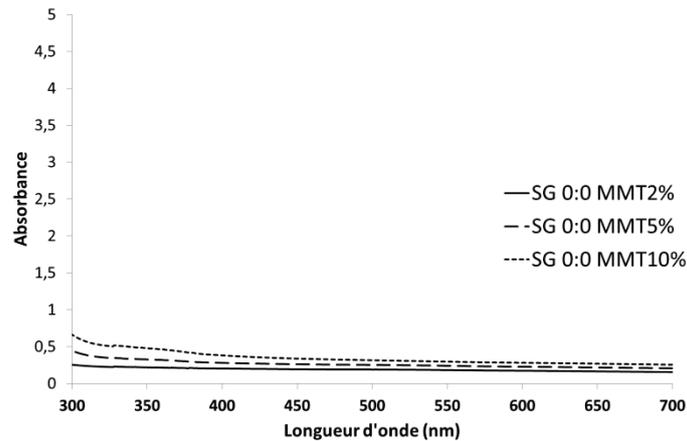
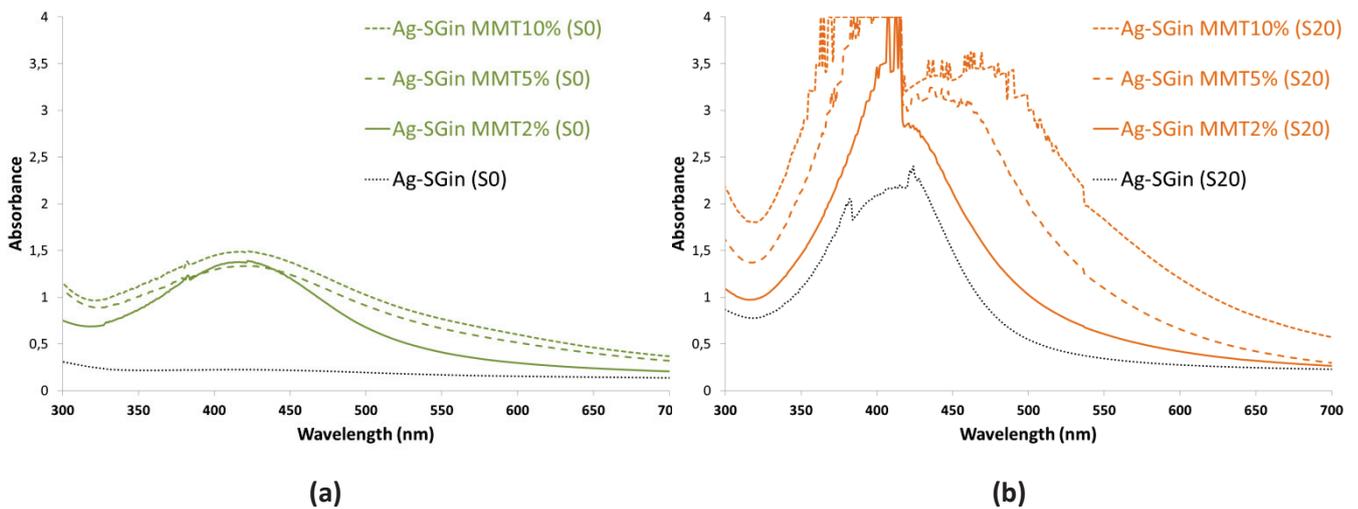


Figure VI-1 : Spectres d'absorbance de films amidon glycérol références avec 2-5-10% de montmorillonites

L'influence de différents temps de conditionnement (1 à 50 semaines) et de traitements thermiques (15-48-72h) à 23, 40 et 85°C a été étudiée pour les films nanocomposites amidon / argent / montmorillonites. Des spectres d'absorbance caractéristiques des films élaborés par voie *in situ* sont présentés dans les Figure VI-2 et Figure VI-3 ci-après en fonction de la température de traitement et de la quantité massique de MMT (2-5-10%). Les spectres des films élaborés par voie *in situ* sans MMT étudiés aux chapitres précédents sont également représentés (tracés noirs).

Figure VI-2 : Spectres d'absorbances des films élaborés par voie *in situ* sans glucose en fonction de la quantité de MMT (0, 2, 5 et 10% massiques) a) avant et b) après 20 semaines de stockage à 23°C.

On remarque tout d'abord que les spectres d'absorbance des films précurseurs Ag-SGⁱⁿMMTx% (S0) présentent le pic d'absorbance des nanoparticules d'argent ce qui confirme leur formation au cours de l'évaporation de solvant (Figure VI-2 a). Le pic est assez intense contrairement au spectre d'absorbance quasiment plat du film nanocomposite amidon/argent sans montmorillonites Ag-SGⁱⁿ(S0). Le pic s'intensifie ensuite avec le temps de conditionnement à 23°C (Figure VI-2 b). De plus,

pour un temps de conditionnement identique, le pic d'absorbance est plus intense et plus large avec le taux de montmorillonites croissant. Ainsi, on peut déjà soupçonner une cinétique accélérée de la réduction *in situ* du nitrate d'argent en présence de MMT. A température ambiante (23°C), les premiers signes de saturation des pics d'absorbance commencent dès les 4 premières semaines contre 12 semaines pour les mêmes films *in situ* sans MMT (Figure VI-2 b).

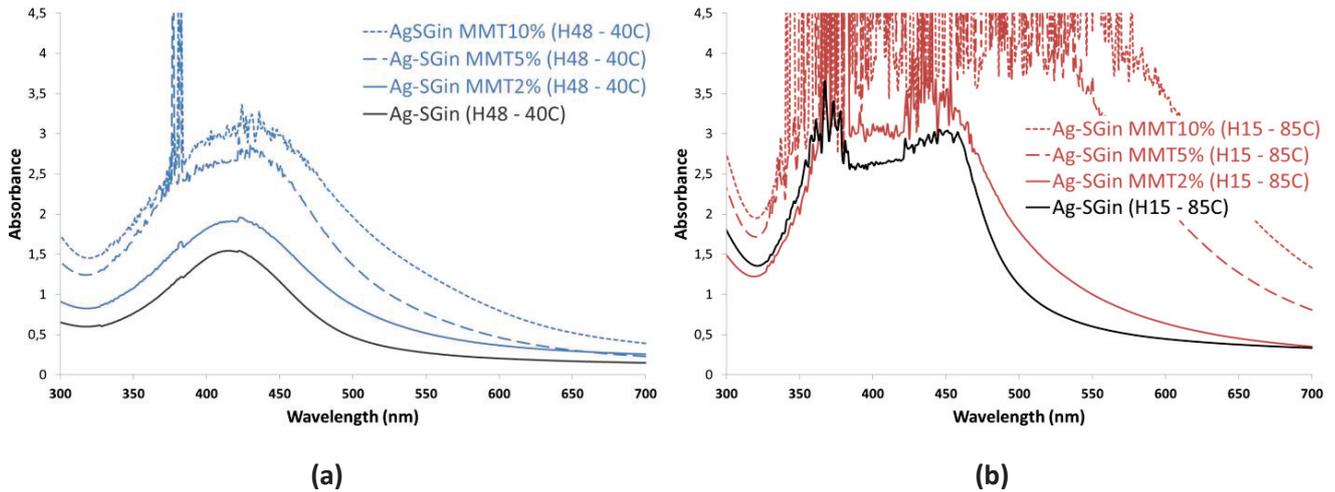


Figure VI-3 : Spectres d'absorbances des films élaborés par voie *in situ* sans glucose en fonction de la quantité de MMT (0, 2, 5 et 10% massiques) après traitement thermique a) de 48h à 40°C et c) de 15h à 85°C.

Les films nanocomposites ont également été traités thermiquement à 40°C et les spectres d'absorbance représentatifs sont illustrés dans la Figure VI-3 a. Comme on l'a observé à 23°C, l'intensité du signal est plus grande en présence des charges MMT et l'intensité et la largeur du pic d'absorbance croît avec une quantité croissante de MMT. La saturation est visible à partir de 48h de traitement thermique à 40°C.

Comme dans le cas des films sans charges lamellaires élaborés par voie *in situ* à 85°C, la saturation des pics d'absorbances dès les premiers temps de traitement thermique est également observée en présence des MMT (Figure VI-2 c). Les spectres des films nanocomposites avec MMT obtenus à 85°C sont en effet saturés dès 15h de traitement et la base du pic est extrêmement large, sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée.

La quantité de MMT influe donc grandement sur la forme des pics d'absorbance. En effet, l'intensité et la largeur du pic sont plus grandes pour un taux croissant de MMT pour tous les films nanocomposites. De plus, la base des pics d'absorbance s'élargit vers les grandes longueurs d'ondes avec le taux de MMT qui augmente quelles que soient les conditions de traitement thermique. Ce résultat est en accord avec la littérature^{69,197,198}.

Pour les spectres d'absorbance ne présentant pas de saturation, la longueur d'onde au maximum des pics d'absorbance λ_{\max} est de 420 ± 2 nm pour tous les films nanocomposites élaborés par voie *in situ* quels que soient la quantité de MMT, le temps et la température de traitement thermique.

VI. II. 2. Etude de l'association Ag/MMT dans la voie *ex situ*

Afin de pouvoir comparer plus tard les propriétés barrière des films nanocomposites *in situ* avec et sans charges lamellaires, des films nanocomposites *ex situ* ont également été réalisés. Nous pourrions alors mieux observer l'influence de la présence des MMT et de la voie d'élaboration sur les propriétés de transport. Dans ce paragraphe nous vérifions toutefois la morphologie des montmorillonites dans ces films. Seuls les films élaborés par voie *ex situ* SG^{ex}1:0 avec nanoparticules d'argent obtenues après 48h de synthèse à 85°C ont été réalisés avec 2% de montmorillonites. Les spectres d'absorbance des films nanocomposites amidon / argent élaborés par voie *ex situ* avec et sans montmorillonites sont représentés dans la Figure VI-4.

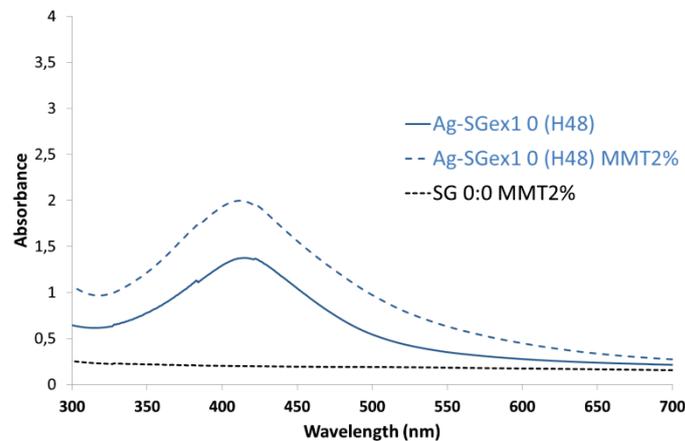


Figure VI-4 : Spectres d'absorbance d'un film élaboré par voie *ex situ* avec et sans MMT et matrice amidon MMT seule

D'après la figure, on constate que le pic d'absorbance de l'argent des films élaborés par voie *ex situ* avec et sans MMT reste bien centré sur 418 nm alors que l'absorbance maximale est plus élevée en présence des charges lamellaires. De plus, on observe que le pic d'absorbance du film nanocomposite élaboré par voie *ex situ* avec MMT est plus large avec une base de pic qui s'élargit légèrement vers les grandes longueurs d'ondes. Ces résultats ont notamment été observés par Kanmani et Rhim pour des systèmes gélatine/Ag/MMT^{69,197,198} qui justifient ces changements d'absorbance par une interaction moindre de la matrice avec les nanoparticules d'argent par la présence de la seconde charge MMT.

VI. II. 3. Analyse structurale des films nanocomposites Ag/MMT

La diffraction des rayons X va tout d'abord nous permettre de contrôler la structure cristalline de la matrice amidon dans les films en présence ou non de nanocharges et selon leur voie d'élaboration dans la zone de 2θ comprise entre 10 et 30°. L'analyse des diffractogrammes autour de $2\theta=38^\circ$ va ensuite nous permettre de vérifier si des nanoparticules d'argent cristallines d'argent sont formées. Enfin, la zone pour des valeurs de 2θ inférieures à 10° va permettre d'étudier l'état de dispersion des charges montmorillonites (exfoliées, intercalées ou agrégées) par le suivi de la position du pic d_{001} des charges lamellaires dans les films.

VI. II. 3.a. Dispersion des MMT dans les films références

Les diffractogrammes de la matrice amidon glycérol (amidon de pomme de terre plastifié avec 15% de glycérol) et des films références amidon glycérol avec MMT sont représentés dans la Figure VI-5. La structure cristalline de l'amidon reste de type β en présence des charges lamellaires et quel que soit le taux de MMT. Cette dernière ne présente d'ailleurs pas de pic significatif pour un angle inférieur à 10°.

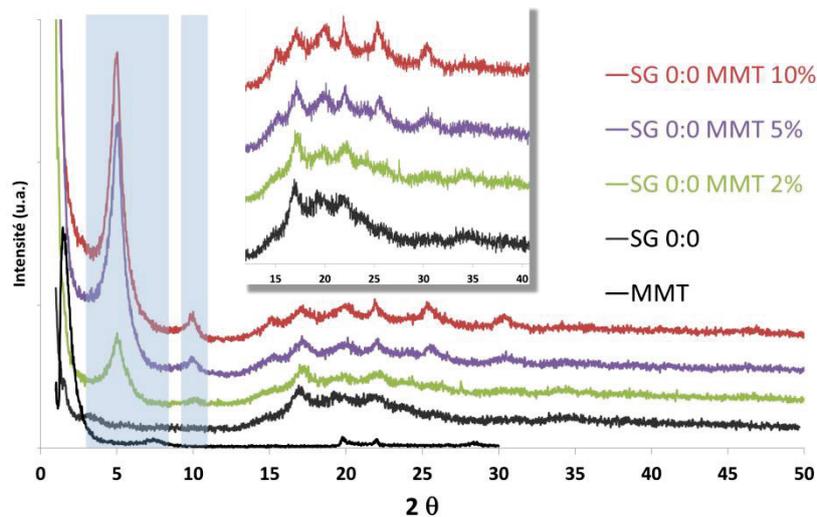


Figure VI-5 : Diffractogrammes d'une matrice amidon glycérol et de films références amidon glycérol avec 2, 5 et 10% massiques MMT (zoom sur la structure de l'amidon)

On constate ensuite qu'un pic de diffraction apparaît à $2\theta=4,9^\circ$ pour les films amidon avec montmorillonites. Ce pic de diffraction augmente en intensité avec les taux de charges lamellaires croissant. La présence de ce pic indique donc que les charges sont majoritairement intercalées. En effet, le diffractogramme des montmorillonites seules (courbe noire) montre que les MMT présentent au départ un pic à $2\theta=7,1^\circ$ qui est ensuite décalé vers les plus petits angles lors de la

dispersion des MMT dans la matrice amidon. De même, une absence de pic dans la zone 2θ de 1 à 10° aurait été le signe de l'exfoliation complète des charges lamellaires. Pour les films références amidon avec 5 et 10% de MMT, on observe un second pic à $2\theta=9,6^\circ$ qui est l'harmonique de celui à $2\theta=4,9^\circ$.

VI. II. 3.b. Films nanocomposites amidon / Ag / MMT élaborés par voie *in situ*

Dispersion des MMT avant traitement thermique

Les diffractogrammes des films *in situ* avant tout traitement thermique (spécifiés S0) sont représentés dans la Figure VI-6 ci-dessous. Les diffractogrammes des films références amidon MMT correspondants ont également été reportés sur la figure. La structure cristalline de l'amidon reste de type β en présence des charges lamellaires et de l'argent dans tous les films nanocomposites récupérés après l'évaporation du solvant (S0).

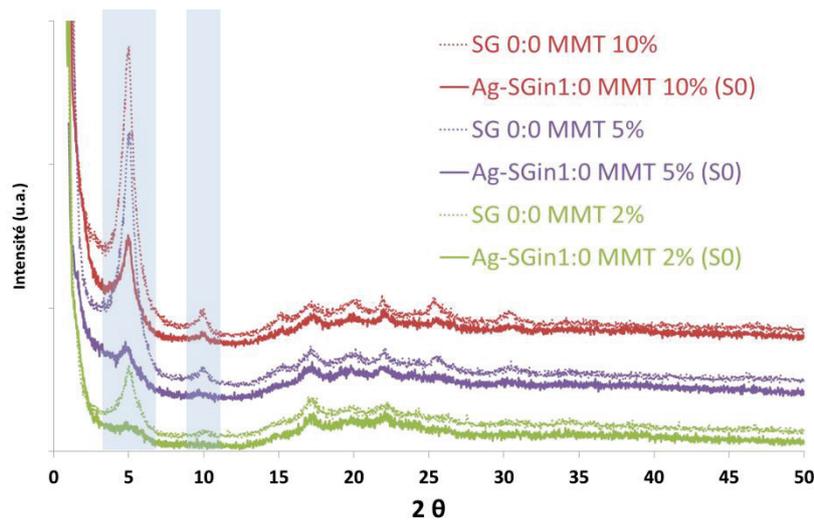


Figure VI-6 : Films nanocomposites argent / MMT récupérés après la voie solvant (S0) comparés à leurs films références amidon MMT selon le taux de charges MMT (2, 5 et 10%)

On observe par ailleurs que l'introduction du nitrate d'argent dans les films amidon MMT influe de manière significative sur la dispersion des charges lamellaires. En présence de nitrate d'argent et quelle que soit la quantité de charges lamellaires, l'intensité du pic de diffraction de MMT intercalées à $2\theta=4,9^\circ$ est en effet largement diminuée. En absence de nouveaux pics de diffraction à des angles plus importants qui seraient signe d'agrégation, on peut donc en déduire une augmentation de l'espace interfoliaire des charges lamellaires en présence du nitrate d'argent. Ainsi, l'association argent/montmorillonites dans les films amidon semble favoriser une dispersion des charges

lamellaires plus aboutie. Ceci se traduit par une quantité d'agglomérats de MMT réduite et meilleure exfoliation des feuillets MMT en présence de l'argent.

Influence du traitement thermique sur la dispersion des MMT et la cristallinité des nanoparticules d'argent

Les diffractogrammes des films amidon / argent / montmorillonites élaborés par voie *in situ* avec 2, 5 et 10% de MMT et traités thermiquement pendant 15, 48 et 72h à 40 et 85°C sont présentés dans la Figure VI-7 ci-dessous. On observe que les pics de diffraction des MMT, diminuent une nouvelle fois en intensité après traitement thermique à 40 et 85°C et sont même légèrement décalés à $2\theta=4,7^\circ$ au lieu de $4,9^\circ$ en comparaison avec les films à S0. La dispersion des MMT semble donc légèrement améliorée lors de la réduction *in situ* de l'argent à 40 et 85°C.

Pour discuter de l'effet éventuel des MMT sur la structure des nanoparticules d'argent formées *in situ*, les diffractogrammes des films élaborés par voie *in situ* sans MMT du chapitre précédent sont également rappelés dans la Figure VI-7 (tracés gris).

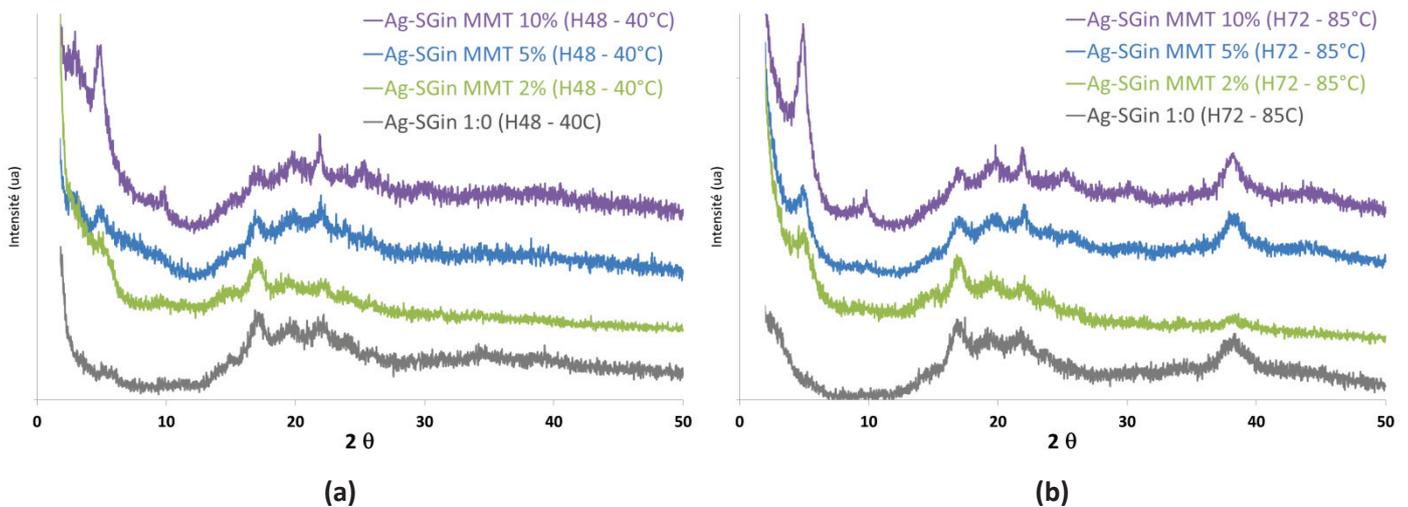


Figure VI-7 : Diffractogrammes des films *in situ* après traitement thermique à (a) 40°C et (b) 85°C et selon le taux de charges MMT (0, 2, 5 et 10% massique)

Aucun pic de diffraction caractéristique de l'argent cristallin Ag^0 n'apparaît après traitement à 40°C des films nanocomposites, qu'ils contiennent ou non des montmorillonites (Figure VI-7 a)). Ce résultat se vérifie également après 72h de traitement thermique à 40°C.

Dans le cas du traitement thermique à 85°C au contraire, on observe le pic de diffraction de l'argent à $2\theta=38^\circ$ dans les films élaborés par voie *in situ* avec et sans charges lamellaires. Le pic est cependant moins intense pour les films nanocomposites avec 2% de MMT.

On peut donc conclure que si l'association de l'argent avec les montmorillonites permet visiblement une meilleure dispersion des charges MMT (majoritairement exfoliées) et une réduction *in situ* de l'ion Ag^+ plus rapide, la structure cristalline des nanoparticules d'argent est uniquement dépendante du traitement thermique.

VI. II. 3.c. Films nanocomposites amidon / Ag / MMT élaborés par voie *ex situ*

L'analyse structurale a également été effectuée sur les films nanocomposites préparés par voie *ex situ* en absence et en présence des montmorillonites. Les diffractogrammes sont présentés dans la Figure VI-8.

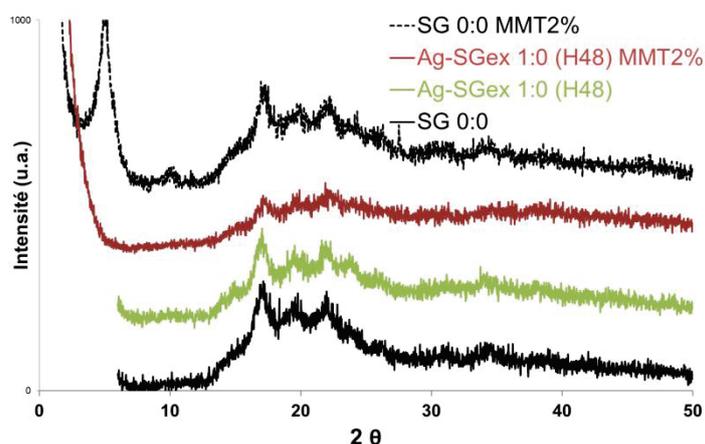


Figure VI-8 : Diffractogrammes des films élaborés par voie *ex situ* sans montmorillonites (donc observés à partir de $2\theta=5^\circ$) et avec 2% de MMT – Les nanoparticules d'argent (2%) sont obtenues après 48h de synthèse en solution à 85°C .

On constate qu'aucun pic de diffraction des charges lamellaires n'est observable sur le diffractogramme du film élaboré par voie *ex situ* avec 2% de MMT. Contrairement à un film amidon référence avec le même taux de MMT, aucun pic n'est en effet observé à $2\theta=4,9$ et $9,6^\circ$. Ainsi, on peut supposer que les montmorillonites sont très bien dispersées.

On peut également noter que, comme attendu, aucun pic de diffraction de l'argent cristallin n'est observé dans les films nanocomposites élaborés par voie *ex situ* que les montmorillonites soient présentes ou non. En effet, on a démontré dans les chapitres précédents que les nanoparticules d'argent présynthétisées en solution ne sont pas cristallines.

VI. II. 4. Etude de la morphologie des films nanocomposites amidon/Ag/MMT par microscopie électronique

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée d'une part pour observer l'état de dispersion des charges et d'autre part pour quantifier la taille des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites. Dans ce chapitre, les MMT exfoliées ne sont visibles qu'à fort grandissement du fait de l'épaisseur nanométrique des feuillets individuels tandis que les agglomérats sont observables à plus grande échelle.

Dispersion des charges lamellaires dans la matrice référence amidon glycérol (SG 0:0)

La Figure VI-9 présente les clichés TEM représentatifs des films amidon glycérol avec 2, 5 et 10% massiques de montmorillonites. Les charges montmorillonites sont dispersées de manière homogène dans la matrice polymère même si quelques petites zones des films semblent toutefois être vides de charges quel que soit le taux de MMT.

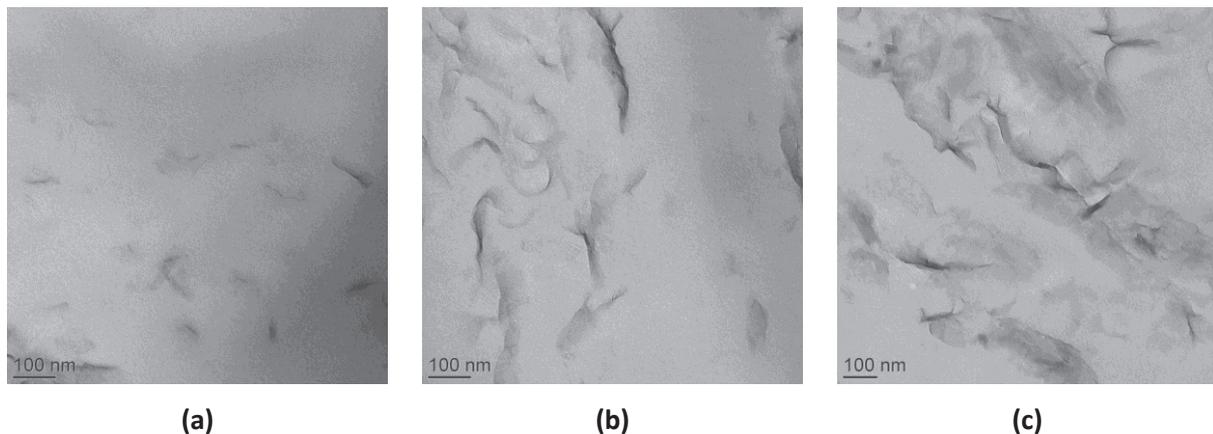


Figure VI-9 : Clichés TEM des films amidon glycérol référence avec 2%, 5% et 10% de MMT (a,b et c respectivement)

On remarque ensuite que les charges montmorillonites se présentent sous la forme de petits tactoïdes caractéristiques d'une dispersion intercalée et en accord avec les résultats DRX précédents. Avec un taux de charges croissant, la quantité de ces petits agrégats augmente (zones grises sur les clichés). Ces observations confirment bien les conclusions de l'analyse structurale précédente.

Si l'on utilise un grandissement plus important, on constate que les zones claires des films précédemment observées contiennent en fait une partie des montmorillonites sous forme exfoliée. La Figure VI-10 suivante illustre l'observation de ces lamelles individuelles à fort grandissement.

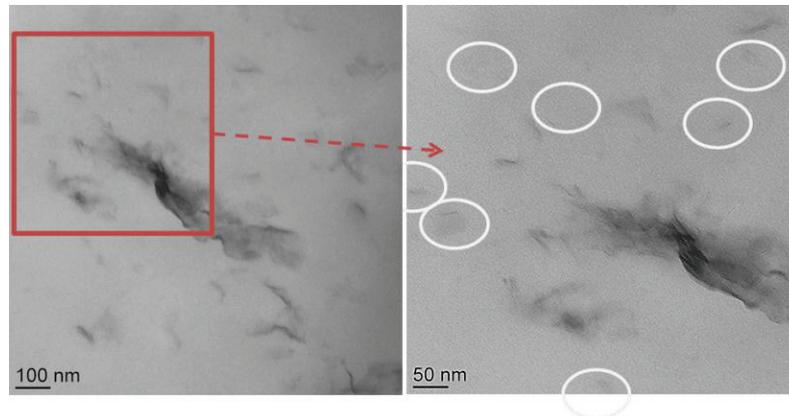


Figure VI-10 : Observation des montmorillonites à différents grossissements : révélation des structures exfoliées dans la matrice, lamelles individuelles observables à fort grossissement

Ainsi, les films SG 0:0 MMT2%, 5% et 10% présentent des montmorillonites avec une dispersion intéressante. D'après l'analyse DRX précédente, cette dispersion des charges lamellaires devrait ensuite être améliorée dans les films élaborés en voie *ex situ* et *in situ* en présence de l'argent.

Dispersion et taille des nanoparticules d'argent et montmorillonites dans les films nanocomposites Ag-SGⁱⁿ 1:0 MMT x%

La Figure VI-11 regroupe les clichés TEM représentatifs des films nanocomposites élaborés *in situ* en présence des charges lamellaires avant (S0) et après traitement thermique de 48h à 40 et 85°C. La dispersion des MMT est aboutie et on ne voit que de très petits amas ou des plaquettes individuelles quel que soit le film nanocomposite.

L'ensemble des tailles moyennes calculées par traitement d'image est répertorié plus en détails dans la Figure VI-12. On remarque globalement que la taille des nanoparticules en présence de MMT est toujours inférieure à celles observées dans les films nanocomposites équivalents, élaborés par voie *in situ* sans charges lamellaires. De plus, les nanoparticules d'argent sont quasiment de la même taille quelle que soit la quantité de charges lamellaires. Cependant les films élaborés par voie *in situ* avec 10% de montmorillonites comportent légèrement plus d'agglomérats de MMT et les nanoparticules d'argent sont obtenues avec une taille moyenne de 1 à 2 nm supérieure (Figure VI-12).

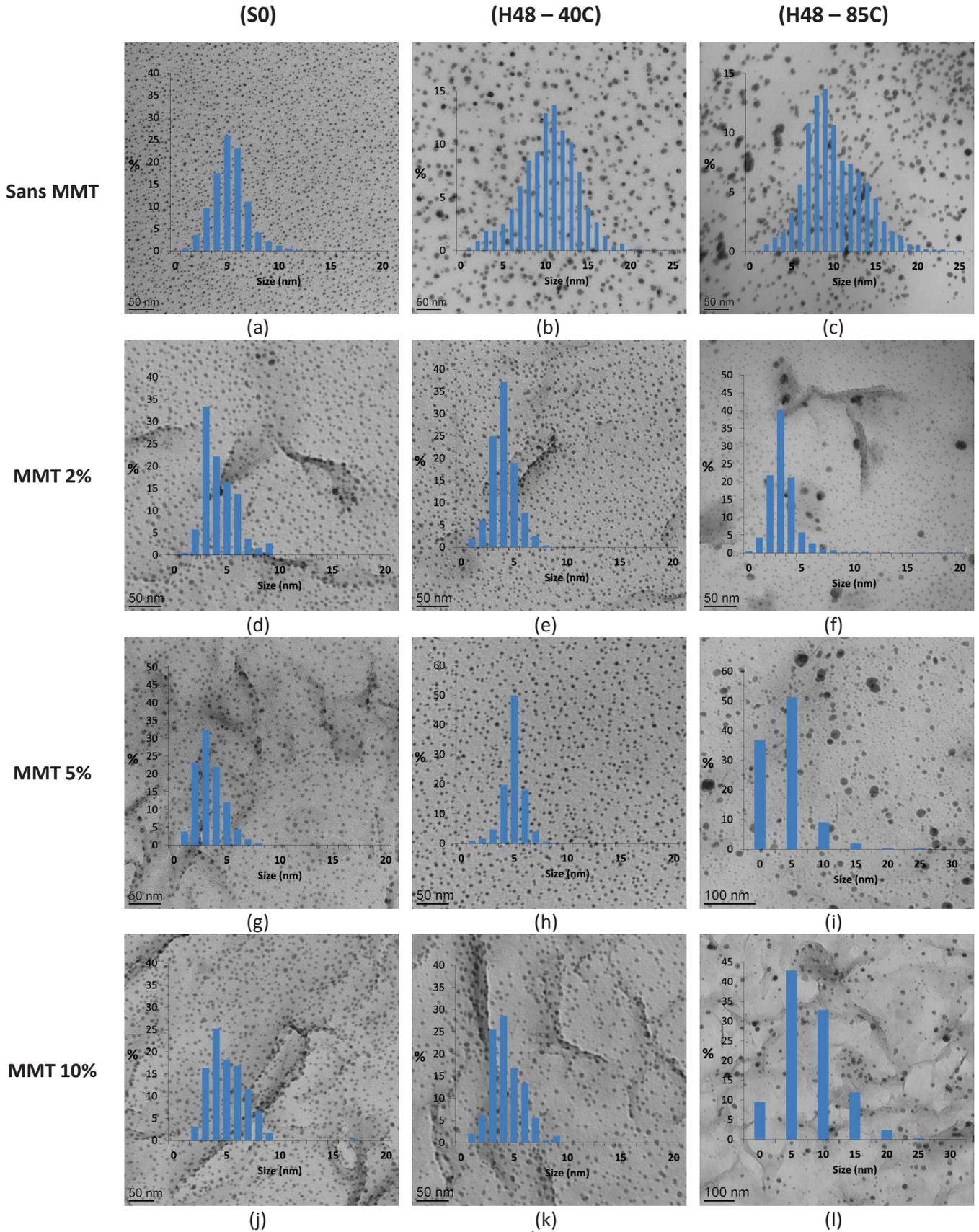


Figure VI-11 : Clichés TEM des films élaborés par voie *in situ* Ag-SG^{1:0} selon le taux de montmorillonites insérées et le traitement thermique effectué

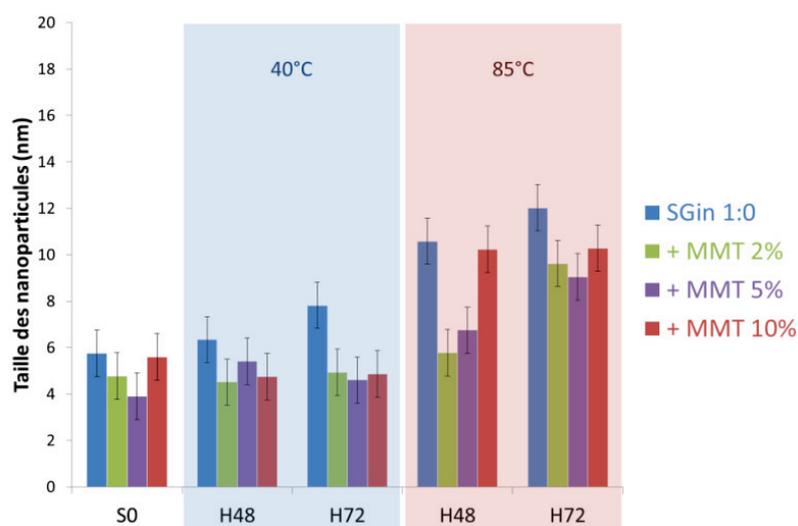


Figure VI-12 : Taille moyenne des nanoparticules d'argent observées dans des films *in situ* en fonction du taux de montmorillonites incorporées et du traitement thermique

Avant tout traitement thermique, la présence de nanoparticules d'argent, sphériques, est également constatée dès S0 dans les films nanocomposites amidon / Ag / MMT. Les nanoparticules d'argent sont réparties de manière très homogène dans la matrice polymère. On note également leur présence sur les feuillets de MMT. Par ailleurs, la taille des nanoparticules d'argent ne varie pas selon la présence ni le taux de montmorillonites dans les films nanocomposites récupérés après leur formation par évaporation de l'eau et non traités thermiquement. Le diamètre moyen est alors de l'ordre de 5 ± 1 nm.

Le traitement thermique à 40°C n'a également pas d'influence sur la taille des nanoparticules d'argent dans les films nanocomposites *in situ* amidon/Ag/MMT. En effet, quel que soit le taux de montmorillonites, le diamètre moyen reste de l'ordre de 5 ± 1 nm tandis que pour les films sans MMT il augmente à 8 ± 1 nm après 72h de traitement. La distribution de taille est légèrement décalée vers les plus grandes tailles pour le traitement thermique à 40°C mais cela reste toutefois de l'ordre de quelques nanomètres.

Après traitement thermique à 85°C, la dispersion des nanoparticules d'argent et des montmorillonites dans la matrice reste également bien homogène dans les films nanocomposites. La distribution de taille des nanoparticules d'argent présente un épaulement vers les plus grandes nanoparticules. En effet, des nanoparticules deux ou trois fois plus grandes sont observables avec des maxima observés à 10-15-20nm pour des taux de MMT de 2-5-10% respectivement (clichés c, f et i). Il est toutefois bon de noter qu'il s'agit tout de même de nanoparticules toujours inférieures à

30 nm, avantage et caractéristique de la voie *in situ* sur la voie *ex situ*. Enfin, ces nanoparticules de plus grande taille ont tendance à être situées à proximité ou sur les zones de MMT les moins intercalées. En effet, les plus petites nanoparticules sont majoritairement dans la matrice amidon, là où les charges lamellaires sont plutôt bien dispersées voire exfoliées. La taille moyenne des nanoparticules d'argent obtenues *in situ* à 85°C est alors de $6 \text{ à } 10 \pm 2 \text{ nm}$ de diamètre en présence de 2 à 10% de MMT.

On observe également des plaquettes individuelles parmi les plus petites nanoparticules, comme le montre la Figure VI-13 suivante. La microscopie permet ainsi de confirmer les observations faites en DRX concernant l'amélioration de la dispersion des MMT en présence de l'argent dans les films élaborés par voie *in situ* par rapport aux films références amidon avec MMT. De nombreuses lamelles individuelles sont en effet observées ainsi que des MMT plus ou moins intercalées. Enfin, également en accord avec l'étude structurale précédente, les traitements thermiques ne semblent pas modifier de manière significative la dispersion des MMT dans les films nanocomposites Ag/MMT.

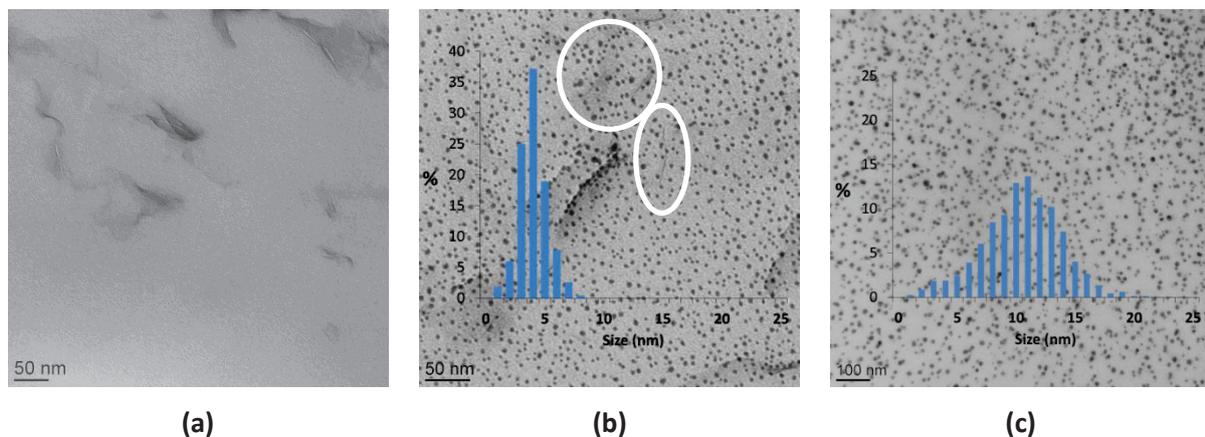


Figure VI-13 : a) MMT dans une matrice amidon, (b) Cliché montrant la présence de lamelles MMT individuelles dispersées avec les plus petites nanoparticules et c) cliché du film nanocomposite sans MMT correspondant (H48-40C)

Comparaison de l'association Ag/MMT dans les voies *in situ* et *ex situ*

Les clichés MET des films élaborés par voie *ex situ* avec 0 et 2% de MMT sont regroupés dans la Figure VI-14 ci-dessous. Dans les deux cas, on retrouve les deux populations de tailles de nanoparticules d'argent, caractéristiques des films nanocomposites de la voie *ex situ*. La petite population de 5 nm de diamètre ainsi que des nanoparticules d'argent jusqu'à 80 – 100 nm sont ainsi

observées. Les nanoparticules les plus grandes ont également tendance à s'agglomérer dans les amas de montmorillonites présents dans les films nanocomposites (Figure VI-14 a)).

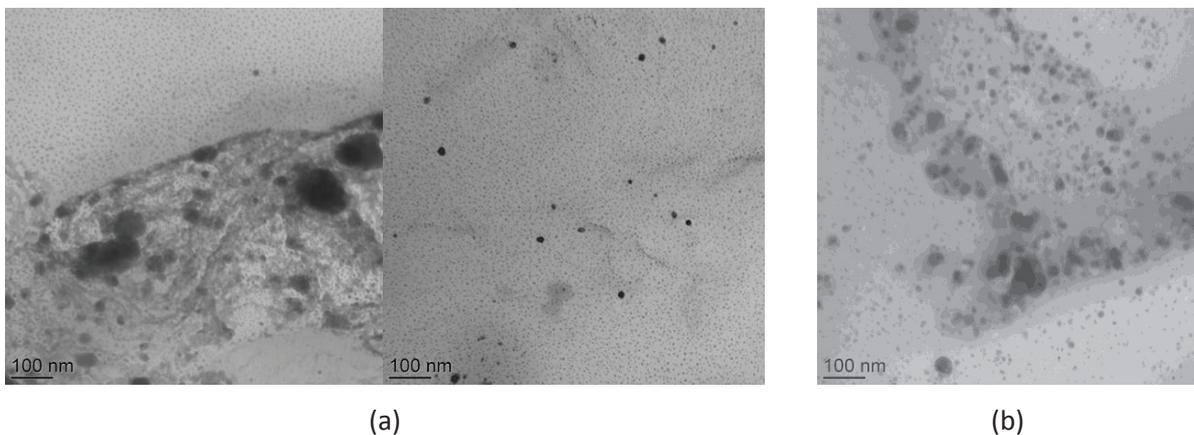


Figure VI-14 : Clichés TEM de films nanocomposites *ex situ* avec des nanoparticules d'argent obtenues après 48h de synthèse à 85°C sans glucose : (a) avec 2% de MMT et (b) sans MMT

Toutefois, les petites nanoparticules sont encore dispersées de manière homogène dans toute la matrice amidon. On peut noter que certains feuillets MMT individuels peuvent également être observés, comme on a pu le voir dans les points précédents avec un film amidon avec 2% de MMT.

*On peut conclure que la dispersion des MMT est homogène et meilleure en présence d'argent que ce soit dans la voie *ex situ* et *in situ*. Les charges lamellaires dans les films élaborés par voie *in situ* limitent la taille et l'agglomération des nanoparticules d'argent dans la matrice amidon plastifiée avec 15% de glycérol. Au contraire, aucune différence de taille des nanoparticules d'argent préformées n'est observée en voie *ex situ* en présence des MMT. L'association entre l'argent et les MMT ainsi que la morphologie exfoliée des MMT soupçonnée lors de l'analyse structurale des films *in situ* est bien confirmée par la microscopie électronique. En présence des charges lamellaires MMT, la cristallinité des nanoparticules d'argent est obtenue uniquement après traitement thermique à 85°C. L'association Ag/MMT dans la voie *in situ* présente l'avantage de présenter des nanoparticules d'argent plus petites que dans des films *in situ* sans MMT et la tortuosité probable apportée par les charges lamellaires pourrait s'avérer intéressante pour des propriétés barrière.*

VI. III. Propriétés de transport des films nanocomposites amidon / argent / MMT

Les propriétés de transport ont été étudiées uniquement sur les films nanocomposites avec 2% de charges lamellaires et élaborés par voie *in situ* et *ex situ*. Les propriétés de transport présentées dans cette partie se limitent à la sorption d'eau et la perméabilité à l'oxygène. Les expérimentations pour obtenir les perméabilités à la vapeur d'eau à différentes activités n'ont en effet pas pu aboutir à cause de la fragilité des films *in situ* avec montmorillonites et des flux de balayage imposés par l'appareil.

VI. III. 1. Sorption d'eau

La Figure VI-15 regroupe les isothermes de sorption des films nanocomposites amidon/Ag/MMT préparés par voie *in situ*. Les isothermes de sorption des films références amidon plastifié (SG 0:0) et amidon plastifié contenant 2% de MMT (SG 0:0 MMT2%) sont également ajoutées. Pour ces deux films références, aucun traitement thermique n'a été appliqué. On rappelle en effet que les traitements thermiques à 40 et 85°C ne modifient pas les propriétés de sorption de la matrice amidon plastifiée par 15% de glycérol (du point de vue thermodynamique et cinétique) et la mobilité dans ces matrices à 40 et 85°C ne peut pas être considérée comme suffisante pour induire une modification de la répartition des charges MMT.

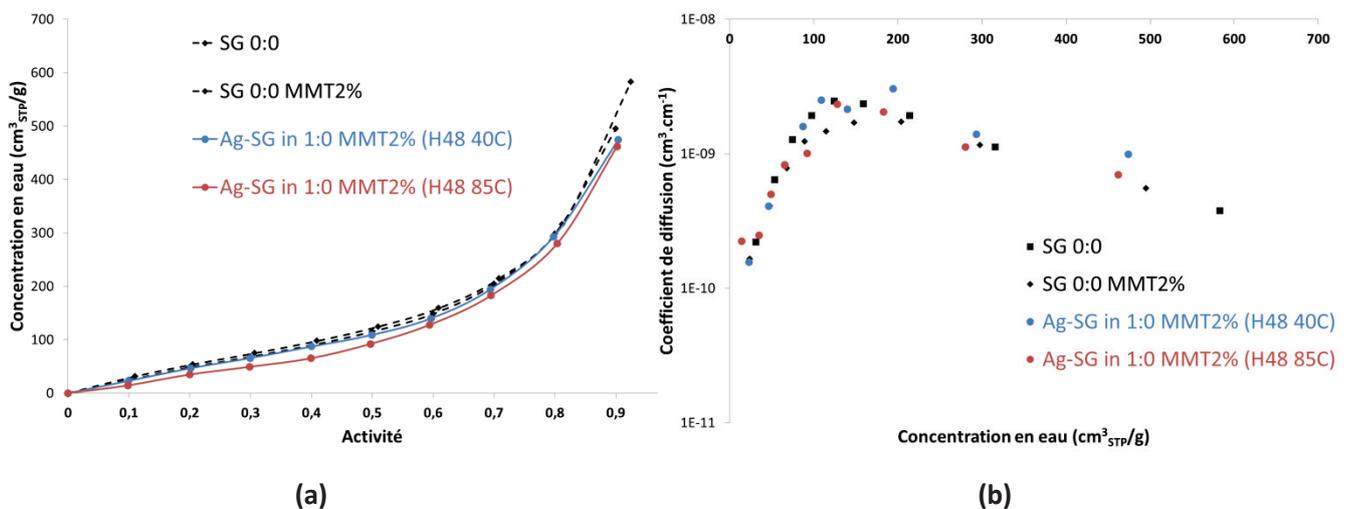


Figure VI-15 : a) Isothermes de sorption d'eau et b) coefficients de diffusion des films amidon références et films nanocomposites élaborés par voie *in situ* avec 2% de MMT

Les isothermes sont toutes de type BET II comme étudié précédemment. Elles sont également superposables sauf pour le film nanocomposite élaboré par voie *in situ* à 85°C (Ag-SGⁱⁿ 1:0 MMT2% (H48 – 85C)). Ainsi, nous pouvons déduire de ces résultats que les 2% de MMT ne jouent pas sur la thermodynamique de sorption. Seules les nanoparticules d'argent cristallines obtenues à 85°C impactent sur la sorption comme on l'a vu dans les chapitres précédents. Cela se traduit donc par une modification des paramètres du modèle de Park répertoriés dans le Tableau VI-1. On constate avec les films références SG0:0 et SG0:0 MMT2% que les charges lamellaires n'influent pas de manière significative sur la sorption de vapeur d'eau des films amidon glycérol. En effet, les contributions de Langmuir, Henry et du phénomène d'agrégation sont les mêmes en présence et en absence de MMT.

En termes de cinétique, les coefficients de diffusion suivent tous le même profil quel que soit le traitement thermique des films nanocomposites (Figure VI-15 b). Ainsi, aucune modification significative de l'aspect cinétique de la sorption de vapeur d'eau n'est visible.

Echantillons	A_L ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$)	b_L	k_H ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\log K_a$	N	MRD (%)	$D_0 \cdot 10^{-11}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\gamma \cdot 10^{-2}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{STP}}$)
SG0:0	23	3	199 ± 5	-13,1 ± 0,1	7,3	3,2	8 ± 1	3,7 ± 0,3
SG0:0 MMT2%	23	3	208 ± 5	-12,6 ± 0,1	7	3,1	7 ± 1	3,6 ± 0,3
Ag-SG ⁱⁿ 1:0 (H48 – 40C)	23	3	206 ± 5	-13,4 ± 0,1	7,4	3,8	7 ± 1	3,9 ± 0,3
Ag-SG ⁱⁿ 1:0 MMT2% (H48 – 40C)	x	x	186 ± 5	-11,8 ± 0,1	6,8	5,9	7 ± 1	3,6 ± 0,3
Ag-SG ⁱⁿ 1:0 (H48 – 85C)	x	x	162 ± 5	-9,6 ± 0,1	5,9	5,5	3 ± 1	4,3 ± 0,3
Ag-SG ⁱⁿ 1:0 MMT2% (H48 – 85C)	x	x	158 ± 5	-9,8 ± 0,1	6,1	2,8	3 ± 1	3,9 ± 0,3
Ag-SG ^{ex} 1:0	23	3	194 ± 5	-13,0 ± 0,1	7,3	1	6 ± 1	3,8 ± 0,3
Ag-SG ^{ex} 1:0 MMT2%	23	3	190 ± 5	-12,5 ± 0,1	7,3	2	6 ± 1	4,0 ± 0,5

Tableau VI-1 : Paramètres de Park et Do et γ des films nanocomposite *in situ* avec MMT avant et après traitement thermique (x : non déterminé)

Les voies de génération *in situ* et *ex situ* en présence et en absence de MMT sont comparées dans la Figure VI-16 a et b. Quel que soit le mode de génération des nanoparticules, aucune différence n'est observée du point de vue de la capacité de sorption (thermodynamique) et du coefficient de diffusion (cinétique) par l'ajout des charges lamellaires. Les paramètres de Park des films nanocomposites sont donc les mêmes en présence ou en absence de MMT (Tableau VI-1). Les valeurs de D_0 et γ sont également identiques en présence et en absence de MMT.

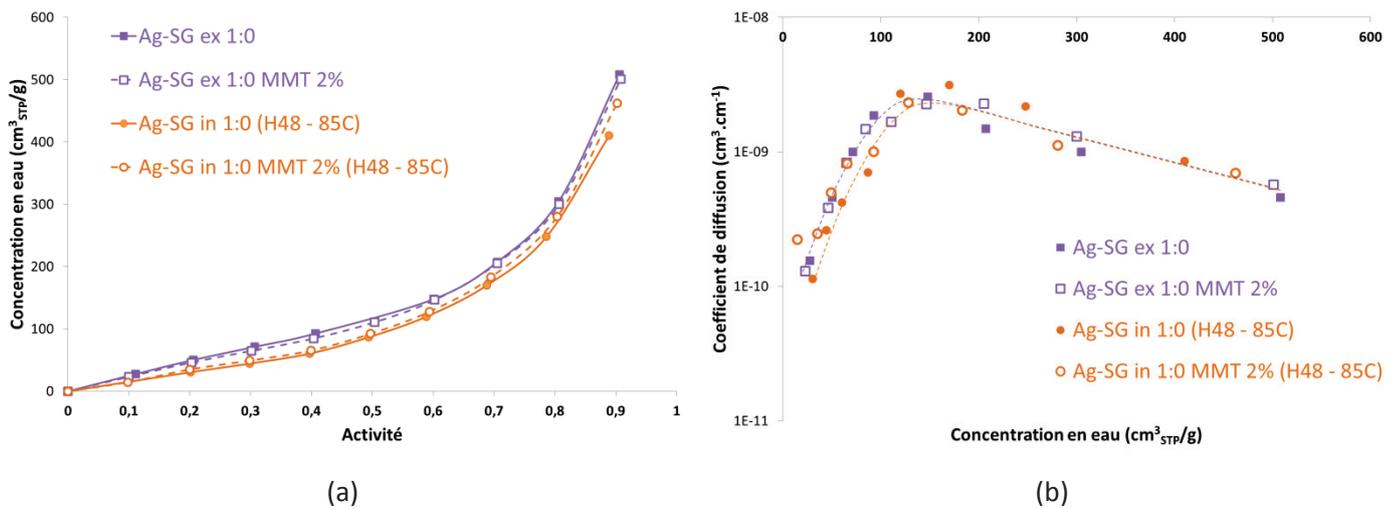


Figure VI-16 : a) Isothermes de sorption et b) coefficient de diffusion de l'eau des films nanocomposites selon la voie d'élaboration en absence ou en présence de MMT

On peut ainsi en déduire que quelle que soit la voie de génération des nanoparticules (voies *in situ* et *ex situ*), la présence des 2% massiques de montmorillonites n'a pas d'effet sur la sorption d'eau des films nanocomposites dont les propriétés de sorption d'eau sont ainsi uniquement dépendantes du mode de génération des nanoparticules d'argent.

VI. III. 2. Perméabilité à l'oxygène

Evolution de la perméabilité à l'oxygène des films *in situ* amidon/Ag/MMT en fonction des conditions *in situ*

Les perméabilités relatives des films nanocomposites avec 2% de montmorillonites ont été calculées par rapport celles de la matrice amidon glycérol référence SG 0:0. Les évolutions des perméabilités relatives ainsi calculées sont représentées en fonction de l'activité sur la Figure VI-17.

On peut noter une perte des propriétés barrière à l'oxygène lorsque l'activité augmente quel que soit le système nanocomposite. Ceci peut s'expliquer par un effet de plastification en présence d'eau qui conduit à une diminution de la densité de cohésion du système et donc l'augmentation de perméabilité avec l'humidité.

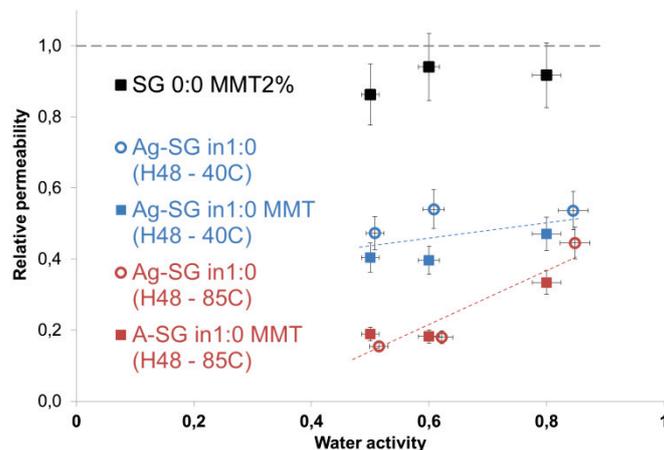


Figure VI-17 : Perméabilité relative à l'oxygène des films nanocomposites *in situ* en présence ou non de montmorillonites

Les perméabilités relatives du film amidon glycérol avec 2% de MMT sont également représentées. On observe alors que l'ajout des 2% de charges lamellaires dans la matrice amidon glycérol diminue très légèrement la perméabilité à l'oxygène sur la gamme d'activité étudiée (carrés noirs). En effet, la perméabilité relative est en moyenne de 0,9 entre les activités de 0,5 et 0,8. Cet effet barrière est du même ordre de grandeur que ceux observés dans des travaux antérieurs du laboratoire sur de l'amidon plastifié avec 20% de glycérol et contenant 2,5% massiques de MMT^{211,284}.

Les films nanocomposites amidon / argent / MMT préparés par voie *in situ* ont une perméabilité à l'oxygène d'autant plus diminuée que la température du traitement thermique augmente. Ainsi, les films obtenus après traitement thermique à 85°C montrent les perméabilités à l'oxygène les plus basses avec une perméabilité relative minimale observée de 0,2. Cette diminution de la perméabilité à l'oxygène est en accord avec celle observée dans le chapitre précédent pour les mêmes films élaborés par voie *in situ* sans MMT avec un phénomène d'interface charge/matrice^{179,281}.

Influence des MMT sur la perméabilité à l'oxygène des films amidon *in situ* Ag/MMT

Afin de distinguer les influences respectives des charges Ag des charges lamellaires MMT, les perméabilités relatives des films en absence de MMT sont aussi représentées dans la Figure VI-17. Comme le montre la figure, la présence des montmorillonites lors du traitement à 40°C mène à une légère diminution de la perméabilité relative d'environ 10%. Après traitement à 85°C aucun

changement significatif n'est observé entre les films nanocomposites avec et sans MMT. L'apport des montmorillonites en termes de propriétés barrière semble donc être peu conséquent pour les films nanocomposites amidon/argent/montmorillonites élaborés par voie *in situ*.

Influence sur la perméabilité à l'oxygène des voies d'élaboration *in situ* et *ex situ* des films amidon/Ag/MMT et notions d'interface cohésive

L'influence de la présence des charges lamellaires sur les propriétés barrière à l'oxygène a également été étudiée en fonction du mode de génération des charges métalliques (voies *ex situ* et *in situ*). Les perméabilités relatives des nanocomposites en présence et en absence de MMT sont calculées par rapport aux perméabilités du film amidon glycérol SG 0:0 et sont représentées dans la Figure VI-18. Les films nanocomposites élaborés par voie *in situ* et *ex situ* qui sont comparés dans la Figure VI-18 ont des paramètres de process comparables. Le temps et la température du traitement thermique des films *in situ* est de 48h à 85°C, caractéristiques identiques à celles pour la synthèse des nanoparticules d'argent colloïdales en solution ensuite incorporées dans les films *ex situ*.

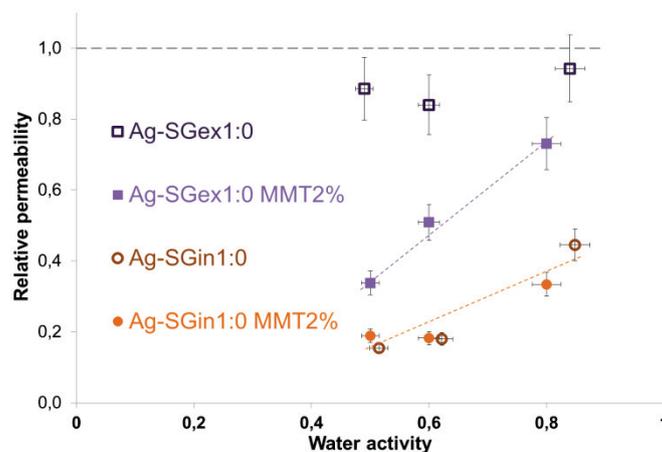


Figure VI-18 : Perméabilité relative à l'oxygène des films nanocomposites *in situ* (après 48h de traitement thermique à 85°C) et des films nanocomposites *ex situ* (obtenus à partir des nanoparticules d'argent synthétisées 48h à 85°C en solution) en absence et en présence de 2% de montmorillonites

Comme on l'a constaté dans le chapitre V précédent, on observe qu'en absence de charges lamellaires, la voie *in situ* est beaucoup plus efficace en propriétés barrière à l'oxygène que la voie *ex situ*. L'interface cohésive des nanoparticules d'argent cristallines avec la matrice amidon contribue à l'amélioration des propriétés barrière à l'oxygène. Ainsi, les films nanocomposites élaborés par voie *ex situ* ont une perméabilité relative à l'oxygène de seulement 0,9 en moyenne sur la gamme d'activité contre 0,2 à 0,3 pour les films nanocomposites élaborés par voie *in situ*.

On constate enfin que la contribution des charges lamellaires est dépendante de la voie d'élaboration des films amidon Ag/MMT. En effet, les MMT dans les films élaborés par voie *ex situ* permettent une diminution supplémentaire de 50 à 20% de la perméabilité relative à l'oxygène de l'activité 0,5 à 0,8 respectivement. Au contraire, les montmorillonites dans les films élaborés par voie *in situ* n'influent pas sur les perméabilités relatives. L'effet barrière de la présence des MMT est donc plus important dans les nanocomposites élaborés par voie *ex situ* qu'en voie *in situ*. Ces résultats semblent cohérents avec l'observation des nanocharges en microscopie électronique et DRX. Dans la voie de génération *ex situ*, les plus grosses nanoparticules d'argent ont tendance à s'agglomérer avec les montmorillonites et aucun pic de diffraction des MMT n'a été observé en DRX dans les films *ex situ* avec 2% de MMT. Ainsi, l'analyse structurale des films *ex situ* laissait supposer une bonne dispersion des MMT dans la matrice malgré quelques petits agrégats Ag/MMT observés en microscopie électronique. On a donc confirmation par les expériences de perméabilité de l'effet barrière efficace des MMT lorsque les nanoparticules d'argent sont générées par voie *ex situ*.

En voie *in situ*, il y a prépondérance de l'effet barrière des nanoparticules d'argent cristallines et de leur interface cohésive avec la matrice sur l'effet des charges lamellaires. Il n'y a donc pas additivité des effets barrière à l'oxygène de l'argent et de la MMT à 85°C. Les films réalisés par voie *in situ* restent cependant les plus barrière à l'oxygène avec les perméabilités relatives les plus basses observées à des valeurs de 0,2 à 0,3 sur la gamme d'activité 0,5 à 0,8.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord montré que l'obtention de films nanocomposites amidon/argent/montmorillonites est possible dans nos deux voies de génération *ex situ* et *in situ* des nanoparticules d'argent. La dispersion des nanocharges dans la matrice amidon est homogène. On a ensuite étudié l'influence de la présence des montmorillonites sur la morphologie et la structure des nanoparticules ainsi que sur les propriétés des films nanocomposites.

Dans la voie *in situ*, la présence de MMT tend à accélérer la cinétique de réduction du nitrate d'argent. Les nanoparticules d'argent sphériques ont également un diamètre plus petit en présence des charges lamellaires qui reste inférieur à 10 nm quelles que soient les conditions thermiques. Dans la voie *ex situ*, aucune différence de taille et de dispersion de taille n'est observée en présence des MMT. Les nanoparticules d'argent préformées ont cependant tendance à s'agréger sur les amas de MMT. Enfin, la présence de l'argent influe aussi sur la dispersion des charges lamellaires. Quel que soit le mode de génération des charges métalliques, la dispersion des MMT est aboutie et meilleure en présence d'argent.

Concernant les propriétés de sorption d'eau, aucune différence du point de vue thermodynamique et cinétique n'a été observée en présence des charges lamellaires pour les films nanocomposites, quelle que soit la méthode de génération des nanoparticules d'argent. En présence de MMT, les propriétés barrières à l'oxygène des films nanocomposites élaborés par voie *ex situ* présentent une légère amélioration de 10% des propriétés barrière grâce à une meilleure dispersion voire une complète exfoliation des charges MMT. Les films élaborés par voie *in situ* après traitement thermique à 40 et 85°C ne présentent aucune amélioration significative par l'introduction des charges lamellaires. Cependant, les films obtenus par voie *in situ* à 85°C présentaient déjà les meilleures propriétés barrière grâce à l'interface cohésive des nanoparticules d'argent cristallines avec la matrice amidon glycérol. La diminution de la perméabilité à l'oxygène de ces films nanocomposites atteint alors jusqu'à 90%.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de réaliser des films nanocomposites à base d'une matrice biodégradable d'amidon de pomme de terre nanostructurée par des nanoparticules d'argent tout en mettant en œuvre des procédés simples et respectueux de l'environnement.

Cette étude nous a permis de valider les deux voies « vertes » de génération de nanoparticules d'argent dans une matrice biodégradable amidon glycérol, dites *ex situ* et *in situ*. Le développement de ces deux méthodes a permis de relever les paramètres influant sur la morphologie, la structure et donc les propriétés des films nanocomposites amidon/argent et amidon/argent/montmorillonites ainsi obtenus. Ces films ont également été comparés selon leur voie d'élaboration *ex situ* et *in situ*. Dans les deux voies, les films nanocomposites présentent des nanoparticules d'argent avec une dispersion très homogène dans la matrice. Nous avons cependant montré que la morphologie et la structure des nanoparticules d'argent sont dépendantes de la voie de génération, ce qui influe alors de manière significative sur les propriétés de transport des films nanocomposites.

L'étude de la voie *ex situ* a permis de mettre en évidence l'influence du taux de réducteur sur la cinétique de formation et la taille des nanoparticules colloïdales, synthétisées en solution aqueuse à 85°C par une réduction verte du nitrate d'argent par le glucose en présence d'amidon stabilisant. Nous avons également montré que la réduction peut avoir lieu sans agent réducteur. En effet, l'amidon utilisé comme agent stabilisant participe également à la réduction de l'argent mais les nanoparticules d'argent sont alors de plus grandes tailles. La redispersion des nanoparticules d'argent dans une matrice amidon de pomme de terre plastifié par du glycérol est efficace et deux populations de taille des nanoparticules sont mises en évidence dans les films nanocomposites élaborés par voie *ex situ*. La première population est indépendante de la quantité de glucose avec un diamètre moyen de 5 nm alors que la seconde présente un diamètre moyen de 50 nm en absence de réducteur qui est diminué jusqu'à 20 nm avec un rapport molaire $\text{AgNO}_3/\text{glucose}$ 1:3. La quantité de réducteur est donc déterminante sur la taille des nanoparticules d'argent dans la voie *ex situ*. Une quantité croissante de glucose réducteur permet de diminuer le diamètre moyen des nanoparticules colloïdales. En présence des montmorillonites, aucune modification des deux populations de taille de ces nanoparticules d'argent préformées n'est observée mais les plus grosses nanoparticules ont tendance à s'agréger dans les amas de MMT.

La voie *in situ* se démarque de la voie *ex situ* par l'obtention de nanoparticules d'argent avec une taille moyenne plus réduite et homogène (une seule population de taille). De plus, aucune influence

significative du taux de glucose n'a été observée. Les diamètres moyens des nanoparticules obtenues en voie *in situ* sont bien plus petits que ceux observés en voie *ex situ* avec des valeurs comprises entre 6 et 15 ± 2 nm avant et après traitement thermique à 40 et 85°C. Nous avons également observé que la réduction du nitrate d'argent commence dès la formation du film par évaporation de l'eau. Nous avons ainsi validé la formation *in situ* des nanoparticules d'argent lors d'un conditionnement à température ambiante (23°C) avec une cinétique de réduction qui se déroule sur plusieurs mois tandis que la réduction est de l'ordre de quelques jours à 40 et 85°C. Le développement de la voie de génération *in situ* à différents temps et températures de traitement thermique a permis d'observer une légère augmentation de la taille avec le temps et la température mais le diamètre des nanoparticules d'argent n'excède jamais 20 nm. En présence des montmorillonites dans les films, la taille moyenne des nanoparticules d'argent est plus faible et n'excède pas 10 nm quelles que soient les conditions *in situ*. Enfin, les nanoparticules d'argent les plus petites de cette étude ont été obtenues en absence de plastifiant dans la matrice amidon avec un diamètre moyen limité à 4 ± 1 nm quelles que soient les conditions de traitement thermique.

La structure cristalline des nanoparticules est également dépendante de la voie de génération. Dans la voie *ex situ*, les nanoparticules d'argent synthétisées en solution sont amorphes tandis qu'elles peuvent être cristallines lorsqu'elles sont générées par voie *in situ*. Seule la température de traitement thermique *in situ* 85°C permet une cristallisation des nanoparticules d'argent que ce soit en présence ou en absence des montmorillonites. De cette particularité de structure, dépendent ensuite fortement les propriétés de transport des films nanocomposites à base d'argent.

En effet, lors de l'étude des propriétés de transport des films nanocomposites à base d'argent, seuls les films nanocomposites élaborés par voie *in situ* après traitement thermique à 85°C se démarquent avec de meilleures propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène tandis que les films nanocomposites élaborés par voie *ex situ* présentent globalement les mêmes propriétés de transport que les matrices amidon références. Il s'avère que les propriétés barrière des films amidon sont principalement améliorées d'une part par le traitement thermique et d'autre part par la présence des nanoparticules d'argent cristallines. Considérant la faible quantité volumique de ces nanocharges sphériques et imperméables, les lois géométriques ne permettent pas d'expliquer à elles seules les diminutions de 50 à 90% de la perméabilité à l'oxygène. Une interface cohésive charge/matrice est ainsi mise en évidence entre l'amidon et les nanoparticules d'argent cristallines uniquement obtenues à une température de 85°C et explique l'amélioration des propriétés barrière des films nanocomposites amidon/argent de la voie *in situ*.

Concernant les films nanocomposites amidon/argent/montmorillonites, une dispersion plus aboutie des montmorillonites est observée en présence de l'argent avec des feuillets majoritairement intercalés et exfoliés. Aucune différence du point de vue thermodynamique et cinétique de sorption d'eau n'a été observée en présence des charges lamellaires, quelle que soit la voie d'élaboration des films nanocomposites. En présence des MMT, une diminution supplémentaire de la perméabilité à l'oxygène d'environ 10% a été observée pour les films nanocomposites élaborés par voie *ex situ* et par voie *in situ* à 40°C. Même si les propriétés barrières à l'oxygène des montmorillonites n'ont pas été observées pour les films élaborés par voie *in situ* à 85°C, ces films présentent les meilleures propriétés barrière à l'oxygène grâce à l'interface cohésive des nanoparticules d'argent cristallines avec la matrice amidon glycérol. Par l'élaboration de ces films nanocomposites, nous avons ainsi réussi à obtenir des propriétés barrière particulièrement intéressantes avec une diminution jusqu'à 90% de la perméabilité à l'oxygène par rapport à un film amidon référence.

Pour finir, la voie *in situ* reste la voie de génération de nanocomposites amidon à base d'argent la plus performante et intéressante à développer notamment pour ses propriétés barrière améliorées. La cristallisation des nanoparticules d'argent à 85°C semble un élément nécessaire à la création de l'interface cohésive entre les nanocharges et la matrice amidon. Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude pour aider à la compréhension et le contrôle des interfaces, fondamental pour obtenir des propriétés barrière efficace. Optimiser le temps et la température de cristallisation pourrait aussi permettre une meilleure tenue mécanique des films nanocomposites. Cette dernière est en effet le principal challenge de la voie génération *in situ* des nanoparticules d'argent dans la matrice amidon plastifiée glycérol. C'est pourquoi le développement de la voie *in situ* avec une nouvelle matrice peut également s'avérer nécessaire et prometteur pour arriver jusqu'à une application emballage aboutie. Par ailleurs, une étude faisant varier le taux de nanoparticules d'argent permettrait d'observer plus précisément leur interface avec l'amidon et l'effet barrière correspondant.

Références bibliographiques

- (1) Rodríguez-Sánchez, L.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9683–9688.
- (2) Li, H. X.; Lin, M. Z.; Hou, J. G. Electrophoretic Deposition of Ligand-Stabilized Silver Nanoparticles Synthesized by the Process of Photochemical Reduction. *J. Cryst. Growth* **2000**, *212*, 222–226.
- (3) Cioffi, N.; Ditaranto, N.; Torsi, L.; Picca, R. A.; De Giglio, E.; Sabbatini, L.; Novello, L.; Tantillo, G.; Bleve-Zacheo, T.; Zambonin, P. G. Synthesis, Analytical Characterization and Bioactivity of Ag and Cu Nanoparticles Embedded in Poly-Vinyl-Methyl-Ketone Films. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 1912–1918.
- (4) Zhitomirsky, I.; Hashambhoy, A. Chitosan-Mediated Electrosynthesis of Organic–inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *191*, 68–72.
- (5) Jovanović, Ž.; Stojkowska, J.; Obradović, B.; Mišković-Stanković, V. Alginate Hydrogel Microbeads Incorporated with Ag Nanoparticles Obtained by Electrochemical Method. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *133*, 182–189.
- (6) Jia, M.; Wang, T.; Liang, F.; Hu, J. A Novel Process for the Fabrication of a Silver-Nanoparticle-Modified Electrode and Its Application in Nonenzymatic Glucose Sensing. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 1864–1868.
- (7) Rabinal, M. K.; Kalasad, M. N.; Praveenkumar, K.; Bharadi, V. R.; Bhikshavartimath, A. M. Electrochemical Synthesis and Optical Properties of Organically Capped Silver Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2013**, *562*, 43–47.
- (8) Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Lin, Y. Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *145*, 83–96.
- (9) Le, A.-T.; Huy, P. T.; Tam, P. D.; Huy, T. Q.; Cam, P. D.; Kudrinskiy, A. A.; Krutyakov, Y. A. Green Synthesis of Finely-Dispersed Highly Bactericidal Silver Nanoparticles via Modified Tollens Technique. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, 910–916.
- (10) Soukupová, J.; Kvítek, L.; Panáček, A.; Nevěčná, T.; Zbořil, R. Comprehensive Study on Surfactant Role on Silver Nanoparticles (NPs) Prepared via Modified Tollens Process. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111*, 77–81.
- (11) Vigneshwaran, N.; Nachane, R. P.; Balasubramanya, R. H.; Varadarajan, P. V. A Novel One-Pot “green” Synthesis of Stable Silver Nanoparticles Using Soluble Starch. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 2012–2018.
- (12) Valodkar, M.; Bhadoria, A.; Pohnerkar, J.; Mohan, M.; Thakore, S. Morphology and Antibacterial Activity of Carbohydrate-Stabilized Silver Nanoparticles. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 1767–1773.
- (13) Konwarh, R.; Karak, N.; Sawian, C. E.; Baruah, S.; Mandal, M. Effect of Sonication and Aging on the Templating Attribute of Starch for “green” Silver Nanoparticles and Their Interactions at Bio-Interface. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1245–1252.
- (14) Vasileva, P.; Donkova, B.; Karadjova, I.; Dushkin, C. Synthesis of Starch-Stabilized Silver Nanoparticles and Their Application as a Surface Plasmon Resonance-Based Sensor of Hydrogen Peroxide. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *382*, 203–210.
- (15) Nadagouda, M. N.; Speth, T. F.; Varma, R. S. Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanostructures. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 469–478.
- (16) Islam, M. R. Household Microwave-Mediated Carbohydrate-Based Production of Silver Nanomaterials. US2010154591 (A1), June 24, 2010.

- (17) Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L. A Simple and “green” Method for the Synthesis of Au, Ag, and Au–Ag Alloy Nanoparticles. *Green Chem.* **2006**, *8*, 34.
- (18) Zhao, X.; Xia, Y.; Li, Q.; Ma, X.; Quan, F.; Geng, C.; Han, Z. Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles Using Sodium Alginate and Their Antibacterial Activity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *444*, 180–188.
- (19) Daou, T. J. Synthèse et Fonctionnalisation de Nanoparticules D’oxydes de Fer Magnétiques, Université Louis Pasteur, Strasbourg I: Strasbourg, 2007.
- (20) Figlarz, M.; Fievet, F.; Lagier, J.-P. Process for Reducing Metallic Compounds Using Polyols, and Metallic Powders Produced Thereby. EP0113281 (A1), July 11, 1984.
- (21) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ion.* **1989**, *32*, 198–205.
- (22) Deschamps, A.; Lagier, J.-P.; Fievet, F.; Aeiyaeh, S.; Lacaze, P.-C. New Chemical One-Step Process for Preparing Fine Metallic Particles Embedded in a Polymer Matrix. *J Mater Chem* **1992**, *2*, 1213–1214.
- (23) Fievet, F.; Fievet-Vincent, F.; Lagier, J.-P.; Dumont, B.; Figlarz, M. Controlled Nucleation and Growth of Micrometre-Size Copper Particles Prepared by the Polyol Process. *J Mater Chem* **2003**, *3*, 627–632.
- (24) Brayner, R.; Vaulay, M.-J.; Fiévet, F.; Coradin, T. Alginate-Mediated Growth of Co, Ni, and CoNi Nanoparticles: Influence of the Biopolymer Structure. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1190–1198.
- (25) Poul, L.; Jouini, N.; Fiévet, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3123–3132.
- (26) MAMACA, N. Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques Pour l’Activation de La Molécule d’Eau : Application Dans Une Anode d’Électrolyseur de Type PEM, Université de Poitiers: Poitiers, 2011.
- (27) Elechiguerra, J. L.; Burt, J. L.; Morones, J. R.; Camacho-Bragado, A.; Gao, X.; Lara, H. H.; Yacaman, M. J. Interaction of Silver Nanoparticles with HIV-1. *J Nanobiotechnol* **2005**, *3*, 1–10.
- (28) Sangsuk, S. Preparation of High Surface Area Silver Powder via Tollens Process under Sonication. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 775–777.
- (29) Huang, H. H.; Ni, X. P.; Loy, G. L.; Chew, C. H.; Tan, K. L.; Loh, F. C.; Deng, J. F.; Xu, G. Q. Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-Vinylpyrrolidone). *Langmuir* **1996**, *12*, 909–912.
- (30) Spadaro, D.; Barletta, E.; Barreca, F.; Currò, G.; Neri, F. PMA Capped Silver Nanoparticles Produced by UV-Enhanced Chemical Process. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8403–8408.
- (31) Spadaro, D.; Barletta, E.; Barreca, F.; Currò, G.; Neri, F. Synthesis of PMA Stabilized Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Process under a Two-Step UV Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3812–3816.
- (32) Kora, A. J.; Manjusha, R.; Arunachalam, J. Superior Bactericidal Activity of SDS Capped Silver Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 2104–2109.
- (33) Yoksan, R.; Chirachanchai, S. Silver Nanoparticle-Loaded Chitosan–starch Based Films: Fabrication and Evaluation of Tensile, Barrier and Antimicrobial Properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2010**, *30*, 891–897.
- (34) Kassae, M. Z.; Akhavan, A.; Sheikh, N.; Beteshobabrud, R. Γ -Ray Synthesis of Starch-Stabilized Silver Nanoparticles with Antibacterial Activities. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 1074–1078.
- (35) Xu, X.; Yin, Y.; Ge, X.; Wu, H.; Zhang, Z. Γ -Radiation Synthesis of Poly (acrylic Acid)–metal Nanocomposites. *Mater. Lett.* **1998**, *37*, 354–358.
- (36) Mustatea, G.; Calinescu, I.; Diacon, A.; Balan, L. Photoinduced Synthesis of Silver/polymer Nanocomposites. *Rev. Mater. Plast.* **2014**, *51*.
- (37) Irvani, S. Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2638.

- (38) Klaus, T.; Joerger, R.; Olsson, E.; Granqvist, C.-G. Silver-Based Crystalline Nanoparticles, Microbially Fabricated. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, *96*, 13611–13614.
- (39) Shahverdi, A. R.; Minaeian, S.; Shahverdi, H. R.; Jamalifar, H.; Nohi, A.-A. Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatants of Enterobacteria: A Novel Biological Approach. *Process Biochem.* **2007**, *42*, 919–923.
- (40) Vigneshwaran, N.; Ashtaputre, N. M.; Varadarajan, P. V.; Nachane, R. P.; Paralikar, K. M.; Balasubramanya, R. H. Biological Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Fungus *Aspergillus Flavus*. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1413–1418.
- (41) Ghaseminezhad, S. M.; Hamed, S.; Shojaosadati, S. A. Green Synthesis of Silver Nanoparticles by a Novel Method: Comparative Study of Their Properties. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 467–472.
- (42) Henglein, A. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1873.
- (43) Domingos, J. B.; Fort, S. Preparation of Silver Nanoparticles Stabilized by Dextran and Oligosaccharides-Based Amphiphiles for Application in Catalysis and Sensors.
- (44) Evanoff, D. D.; Chumanov, G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1221–1231.
- (45) Eising, R. Preparation of Silver Nanoparticles Stabilized by Dextran and Oligosaccharide-based amphiphiles for Application in Catalysis and Sensors, Preparation of Silver Nanoparticles Stabilized by Dextran and Oligosaccharide-based amphiphiles for Application in Catalysis and Sensors, Université de Grenoble ; UNIVERSIDADE FEDERAL SANTA CATARINA UFSC, Université de Grenoble ; UNIVERSIDADE FEDERAL SANTA CATARINA UFSC, 2013.
- (46) Jovanović, Ž.; Radosavljević, A.; Šiljegović, M.; Bibić, N.; Mišković-Stanković, V.; Kačarević-Popović, Z. Structural and Optical Characteristics of silver/poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Nanosystems Synthesized by Γ -Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 1720–1728.
- (47) Huang, H.; Yang, X. Synthesis of Polysaccharide-Stabilized Gold and Silver Nanoparticles: A Green Method. *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 2627–2631.
- (48) Michna, A.; Adamczyk, Z.; Siwek, B.; Oćwieja, M. Silver Nanoparticle Monolayers on Poly(ethylene Imine) Covered Mica Produced by Colloidal Self-Assembly. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 187–193.
- (49) Morales-Sánchez, J. . Synthesis of Silver Nanoparticles Using Albumin as a Reducing Agent. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *02*, 578–581.
- (50) Mehta, S. K.; Chaudhary, S.; Gradzielski, M. Time Dependence of Nucleation and Growth of Silver Nanoparticles Generated by Sugar Reduction in Micellar Media. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343*, 447–453.
- (51) Kumar, D. V. R.; Kasture, M.; Prabhune, A. A.; Ramana, C. V.; Prasad, B. L. V.; Kulkarni, A. A. Continuous Flow Synthesis of Functionalized Silver Nanoparticles Using Bifunctional Biosurfactants. *Green Chem.* **2010**, *12*, 609.
- (52) Shervani, Z.; Ikushima, Y.; Sato, M.; Kawanami, H.; Hakuta, Y.; Yokoyama, T.; Nagase, T.; Kuneida, H.; Aramaki, K. Morphology and Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles in Aqueous Surfactant Polymer Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 403–410.
- (53) Shervani, Z.; Yamamoto, Y. Carbohydrate-Directed Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles: Effect of the Structure of Carbohydrates and Reducing Agents on the Size and Morphology of the Composites. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 651–658.
- (54) Michna, A.; Adamczyk, Z.; Oćwieja, M.; Bielańska, E. Kinetics of Silver Nanoparticle Deposition onto Poly(ethylene Imine) Modified Mica Determined by AFM and SEM Measurements. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *377*, 261–268.
- (55) Bankura, K. P.; Maity, D.; Mollick, M. M. R.; Mondal, D.; Bhowmick, B.; Bain, M. K.; Chakraborty, A.; Sarkar, J.; Acharya, K.; Chattopadhyay, D. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Dextran Stabilized Silver Nanoparticles in Aqueous Medium. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 1159–1165.

- (56) Bernabò, M.; Pucci, A.; Galembeck, F.; Leite, C. A. de P.; Ruggeri, G. Thermal- and Sun-Promoted Generation of Silver Nanoparticles Embedded into Poly(vinyl Alcohol) Films. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 256–264.
- (57) Gao, X.; Wei, L.; Yan, H.; Xu, B. Green Synthesis and Characteristic of Core-Shell Structure Silver/starch Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 2963–2965.
- (58) Valodkar, M.; Modi, S.; Pal, A.; Thakore, S. Synthesis and Anti-Bacterial Activity of Cu, Ag and Cu–Ag Alloy Nanoparticles: A Green Approach. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 384–389.
- (59) Fanta, G. F.; Kenar, J. A.; Felker, F. C.; Byars, J. A. Preparation of Starch-Stabilized Silver Nanoparticles from Amylose–sodium Palmitate Inclusion Complexes. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 260–268.
- (60) Tran, H. V.; Tran, L. D.; Ba, C. T.; Vu, H. D.; Nguyen, T. N.; Pham, D. G.; Nguyen, P. X. Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antiproliferative Activities of Monodisperse Chitosan-Based Silver Nanoparticles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *360*, 32–40.
- (61) Tanvir, S.; Oudet, F.; Pulvin, S.; Anderson, W. A. Coenzyme Based Synthesis of Silver Nanocrystals. *Enzyme Microb. Technol.* **2012**, *51*, 231–236.
- (62) Zhang, D.; Liu, X. Synthesis of Polymer-Stabilized Monometallic Cu and Bimetallic Cu/Ag Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1035*, 471–475.
- (63) Chairam, S.; Somsook, E. Starch Vermicelli Template for Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoclusters. *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 2039–2043.
- (64) Sarma, T. K.; Chattopadhyay, A. Starch-Mediated Shape-Selective Synthesis of Au Nanoparticles with Tunable Longitudinal Plasmon Resonance. *Langmuir* **2004**, *20*, 3520–3524.
- (65) Chang, P. R.; Yu, J.; Ma, X.; Anderson, D. P. Polysaccharides as Stabilizers for the Synthesis of Magnetic Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 640–644.
- (66) Eid, M. Gamma Radiation Synthesis and Characterization of Starch Based Polyelectrolyte Hydrogels Loaded Silver Nanoparticles. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2011**, *21*, 297–305.
- (67) Mbhele, Z. H.; Salemane, M. G.; Van Sittert, C.; Nedeljkovic, J. M.; Djokovic, V.; Luyt, A. S. Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl Alcohol Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 5019–5024.
- (68) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1067–1076.
- (69) Kanmani, P.; Rhim, J.-W. Physicochemical Properties of Gelatin/silver Nanoparticle Antimicrobial Composite Films. *Food Chem.* **2014**, *148*, 162–169.
- (70) Clémenson Simon, S. Nanostructuration de Membranes Polymère-Métal Pour Applications Fonctionnelles, Lyon 1, 2009.
- (71) Tröger, L.; Hünnefeld, H.; Nunes, S.; Oehring, M.; Fritsch, D. Structural Characterization of Catalytically Active Metal Nanoclusters in Poly(amide Imide) Films with High Metal Loading. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1279–1291.
- (72) Tian, D.; Hu, W.; Zheng, Z.; Liu, H.; Xie, H.-Q. Study on in Situ Synthesis of Konjac Glucomannan/silver Nanocomposites via Photochemical Reduction. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 1323–1327.
- (73) Panáček, A.; Kvítek, L.; Pucek, R.; Kolář, M.; Večeřová, R.; Pizúrová, N.; Sharma, V. K.; Nevěčná, T.; Zbořil, R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16248–16253.
- (74) Hartlieb, K. J.; Saunders, M.; Raston, C. L. Templating Silver Nanoparticle Growth Using Phosphonated Calixarenes. *Chem. Commun.* **2009**, 3074.
- (75) Bruneau, S.; Theveneau, H.; Cosandey, M. Potentiels Standards http://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Potentiels_standards (accessed Oct 15, 2014).
- (76) Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by *N,N*-Dimethylformamide. *Langmuir* **1999**, *15*, 948–951.

- (77) Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T. Ligand-Stabilized Metal Nanoparticles in Organic Solvent. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 333–352.
- (78) Xiong, J.; Wu, X.; Xue, Q. One-Step Route for the Synthesis of Monodisperse Aliphatic Amine-Stabilized Silver Nanoparticles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *423*, 89–97.
- (79) Vijayakumar, M.; Priya, K.; Nancy, F. T.; Noorlidah, A.; Ahmed, A. B. A. Biosynthesis, Characterisation and Anti-Bacterial Effect of Plant-Mediated Silver Nanoparticles Using *Artemisia Nilagirica*. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *41*, 235–240.
- (80) Zhang, Y.; Cheng, X.; Zhang, Y.; Xue, X.; Fu, Y. Biosynthesis of Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Aloe Leaf Extract and Antibacterial Properties. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *423*, 63–68.
- (81) Zeng, R.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Liang, H. C.; Zeng, H. M. Laser Ablation of Polymer-Based Silver Nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *187*, 239–247.
- (82) Anastas, P. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Édition : Reprint.; OUP USA: Oxford England; New York, 2000.
- (83) Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13940–13941.
- (84) Manno, D.; Filippo, E.; Di Giulio, M.; Serra, A. Synthesis and Characterization of Starch-Stabilized Ag Nanostructures for Sensors Applications. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 5515–5520.
- (85) Filippo, E.; Serra, A.; Buccolieri, A.; Manno, D. Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Sucrose and Maltose: Morphological and Structural Characterization. *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 344–350.
- (86) Lin, L.; Wang, W.; Huang, J.; Li, Q.; Sun, D.; Yang, X.; Wang, H.; He, N.; Wang, Y. Nature Factory of Silver Nanowires: Plant-Mediated Synthesis Using Broth of *Cassia Fistula* Leaf. *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 852–858.
- (87) Rajakumar, G.; Abdul Rahuman, A. Larvicidal Activity of Synthesized Silver Nanoparticles Using *Eclipta Prostrata* Leaf Extract against Filariasis and Malaria Vectors. *Acta Trop.* **2011**, *118*, 196–203.
- (88) Sangeetha, G.; Rajeshwari, S.; Venckatesh, R. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by *Aloe Barbadensis* Miller Leaf Extract: Structure and Optical Properties. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 2560–2566.
- (89) Arunachalam, R.; Dhanasingh, S.; Kalimuthu, B.; Uthirappan, M.; Rose, C.; Mandal, A. B. Phytosynthesis of Silver Nanoparticles Using *Coccinia Grandis* Leaf Extract and Its Application in the Photocatalytic Degradation. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *94*, 226–230.
- (90) Justin Packia Jacob, S.; Finub, J. S.; Narayanan, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Piper Longum* Leaf Extracts and Its Cytotoxic Activity against Hep-2 Cell Line. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *91*, 212–214.
- (91) Kaviya, S.; Santhanalakshmi, J.; Viswanathan, B. Biosynthesis of Silver Nano-Flakes by *Crossandra Infundibuliformis* Leaf Extract. *Mater. Lett.* **2012**, *67*, 64–66.
- (92) Khan, Z.; Hussain, J. I.; Hashmi, A. A. Shape-Directing Role of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Green Synthesis of Ag-Nanoparticles Using *Neem (Azadirachta Indica)* Leaf Extract. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *95*, 229–234.
- (93) Khan, Z.; Bashir, O.; Hussain, J. I.; Kumar, S.; Ahmad, R. Effects of Ionic Surfactants on the Morphology of Silver Nanoparticles Using *Paan (Piper Betel)* Leaf Petiole Extract. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *98*, 85–90.
- (94) Kouvaris, P.; Delimitis, A.; Zaspalis, V.; Papadopoulos, D.; Tsipas, S. A.; Michailidis, N. Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Produced Using *Arbutus Unedo* Leaf Extract. *Mater. Lett.* **2012**, *76*, 18–20.
- (95) Raja, K.; Saravanakumar, A.; Vijayakumar, R. Efficient Synthesis of Silver Nanoparticles from *Prosopis Juliflora* Leaf Extract and Its Antimicrobial Activity Using Sewage. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *97*, 490–494.

- (96) Saxena, A.; Tripathi, R. M.; Zafar, F.; Singh, P. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Solution of Ficus Benghalensis Leaf Extract and Characterization of Their Antibacterial Activity. *Mater. Lett.* **2012**, *67*, 91–94.
- (97) Shen, D. S.; Philip, D.; Mathew, J. Rapid Green Synthesis of Palladium Nanoparticles Using the Dried Leaf of Anacardium Occidentale. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *91*, 35–38.
- (98) Uddin, M. J.; Chaudhuri, B.; Pramanik, K.; Middya, T. R.; Chaudhuri, B. Black Tea Leaf Extract Derived Ag Nanoparticle-PVA Composite Film: Structural and Dielectric Properties. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 1741–1747.
- (99) Ashokkumar, S.; Ravi, S.; Velmurugan, S. Green Synthesis of Silver Nanoparticles from Gloriosa Superba L. Leaf Extract and Their Catalytic Activity. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *115*, 388–392.
- (100) Jagajjanani Rao, K.; Paria, S. Green Synthesis of Silver Nanoparticles from Aqueous Aegle Marmelos Leaf Extract. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 628–634.
- (101) Rao, A.; Mahajan, K.; Bankar, A.; Srikanth, R.; Kumar, A. R.; Gosavi, S.; Zinjarde, S. Facile Synthesis of Size-Tunable Gold Nanoparticles by Pomegranate (Punica Granatum) Leaf Extract: Applications in Arsenate Sensing. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1166–1173.
- (102) Tripathi, R. M.; Kumar, N.; Shrivastav, A.; Singh, P.; Shrivastav, B. R. Catalytic Activity of Biogenic Silver Nanoparticles Synthesized by Ficus Panda Leaf Extract. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2013**, *96*, 75–80.
- (103) Nazeruddin, G. M.; Prasad, N. R.; Waghmare, S. R.; Garadkar, K. M.; Mulla, I. S. Extracellular Biosynthesis of Silver Nanoparticle Using Azadirachta Indica Leaf Extract and Its Anti-Microbial Activity. *J. Alloys Compd.* **2014**, *583*, 272–277.
- (104) Sun, Q.; Cai, X.; Li, J.; Zheng, M.; Chen, Z.; Yu, C.-P. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Tea Leaf Extract and Evaluation of Their Stability and Antibacterial Activity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *444*, 226–231.
- (105) Wang, T.; Jin, X.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green Synthesis of Fe Nanoparticles Using Eucalyptus Leaf Extracts for Treatment of Eutrophic Wastewater. *Sci. Total Environ.* **2014**, *466-467*, 210–213.
- (106) Prathna, T. C.; Chandrasekaran, N.; Raichur, A. M.; Mukherjee, A. Biomimetic Synthesis of Silver Nanoparticles by Citrus Limon (lemon) Aqueous Extract and Theoretical Prediction of Particle Size. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2011**, *82*, 152–159.
- (107) Philip, D. Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Hibiscus Rosa Sinensis. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2010**, *42*, 1417–1424.
- (108) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (109) Nimrodh Ananth, A.; Umopathy, S.; Sophia, J.; Mathavan, T.; Mangalaraj, D. On the Optical and Thermal Properties of in Situ/ex Situ Reduced Ag NP's/PVA Composites and Its Role as a Simple SPR-Based Protein Sensor. *Appl. Nanosci.* **2011**, *1*, 87–96.
- (110) Saio, D.; Amaya, T.; Hirao, T. Synthesis of Polyaniline/Pd Nanoparticles via Ligand Exchange. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, *19*, 79–84.
- (111) Wang, Z.; Xin, L.; Zhao, X.; Qiu, Y.; Zhang, Z.; Baturina, O. A.; Li, W. Carbon Supported Ag Nanoparticles with Different Particle Size as Cathode Catalysts for Anion Exchange Membrane Direct Glycerol Fuel Cells. *Renew. Energy* **2014**, *62*, 556–562.
- (112) Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. Supported Gold Nanoparticles as Anode Catalyst for Anion-Exchange Membrane-Direct Glycerol Fuel Cell (AEM-DGFC). *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 9393–9401.
- (113) Putta, C. B.; Ghosh, S. Palladium Nanoparticles on Amphiphilic Carbon Spheres: A Green Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1889–1896.

- (114) Liu, H.; Bai, J.; Wang, S.; Li, C.; Guo, L.; Liang, H.; Xu, T.; Sun, W.; Li, H. The Preparation of Silver Nanoparticles/carbon Nanofibers as Catalyst in the Styrene Epoxidation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *448*, 154–159.
- (115) Vlčková, B.; Šmejkal, P.; Michl, M.; Procházka, M.; Mojzeš, P.; Lednický, F.; Pflieger, J. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Porphyrin and Metalloporphyrin Species in Systems with Ag Nanoparticles and Their Assemblies. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *79*, 295–300.
- (116) Egorova, E. M.; Revina, A. A. Synthesis of Metallic Nanoparticles in Reverse Micelles in the Presence of Quercetin. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *168*, 87–96.
- (117) Möller, M.; Spatz, J. P. Mineralization of Nanoparticles in Block Copolymer Micelles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 177–187.
- (118) Esumi, K.; Suzuki, A.; Yamahira, A.; Torigoe, K. Role of Poly(amidoamine) Dendrimers for Preparing Nanoparticles of Gold, Platinum, and Silver. *Langmuir* **2000**, *16*, 2604–2608.
- (119) Esumi, K.; Hosoya, T.; Suzuki, A.; Torigoe, K. Formation of Gold and Silver Nanoparticles in Aqueous Solution of Sugar-Persubstituted Poly(amidoamine) Dendrimers. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 346–352.
- (120) Dallas, P.; Sharma, V. K.; Zboril, R. Silver Polymeric Nanocomposites as Advanced Antimicrobial Agents: Classification, Synthetic Paths, Applications, and Perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**.
- (121) Hartlieb, K. J.; Saunders, M.; Jachuck, R. J. J.; Raston, C. L. Continuous Flow Synthesis of Small Silver Nanoparticles Involving Hydrogen as the Reducing Agent. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1012.
- (122) Huang, H.; Yuan, Q.; Yang, X. Preparation and Characterization of Metal–chitosan Nanocomposites. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2004**, *39*, 31–37.
- (123) Macken, A.; Byrne, H. J.; Thomas, K. V. Effects of Salinity on the Toxicity of Ionic Silver and Ag-PVP Nanoparticles to *Tisbe Battagliai* and *Cerameium Tenuicorne*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2012**, *86*, 101–110.
- (124) Zheng, M.; Gu, M.; Jin, Y.; Jin, G. Optical Properties of Silver-Dispersed PVP Thin Film. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 853–859.
- (125) Jovanović, Ž.; Krklješ, A.; Stojkowska, J.; Tomić, S.; Obradović, B.; Mišković-Stanković, V.; Kačarević-Popović, Z. Synthesis and Characterization of silver/poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Hydrogel Nanocomposite Obtained by in Situ Radiolytic Method. *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, *80*, 1208–1215.
- (126) Hartlieb, K. J.; Martin, A. D.; Saunders, M.; Raston, C. L. Photochemical Generation of Small Silver Nanoparticles Involving Multi-Functional Phosphonated Calixarenes. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1834.
- (127) Travan, A.; Pelillo, C.; Donati, I.; Marsich, E.; Benincasa, M.; Scarpa, T.; Semeraro, S.; Turco, G.; Gennaro, R.; Paoletti, S. Non-Cytotoxic Silver Nanoparticle-Polysaccharide Nanocomposites with Antimicrobial Activity. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1429–1435.
- (128) Murugadoss, A.; Chattopadhyay, A. A “green” Chitosan–silver Nanoparticle Composite as a Heterogeneous as Well as Micro-Heterogeneous Catalyst. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015603.
- (129) Kvitek, L.; Panacek, A.; Soukupova, J.; Kolar, M.; Vecerova, R.; Prucek, R.; Holecova, M.; Zboril, R. Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5825–5834.
- (130) Kvitek, L.; Prucek, R.; Panacek, A.; Novotny, R.; Hrbac, J.; Zboril, R. The Influence of Complexing Agent Concentration on Particle Size in the Process of SERS Active Silver Colloid Synthesis. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1099.
- (131) Bajpai, S. K.; Bajpai, M.; Gautam, D. *In Situ* Formation of Silver Nanoparticles in Regenerated Cellulose-Polyacrylic Acid (RC-PAAC) Hydrogels for Antibacterial Application. *J. Macromol. Sci. Part A* **2013**, *50*, 46–54.
- (132) Siiman, O.; Burshteyn, A. Preparation, Microscopy, and Flow Cytometry with Excitation into Surface Plasmon Resonance Bands of Gold or Silver Nanoparticles on Aminodextran-Coated Polystyrene Beads. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9795–9810.

- (133) Singh, J.; Lelane, C.; Stewart, R. B.; Singh, H. Formation of Starch Spherulites: Role of Amylose Content and Thermal Events. *Food Chem.* **2010**, *121*, 980–989.
- (134) Kakkar, R.; Sherly, E. D.; Madgula, K.; Devi, D. K.; Sreedhar, B. Synergetic Effect of Sodium Citrate and Starch in the Synthesis of Silver Nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, E154–E161.
- (135) Khan, Z.; Singh, T.; Hussain, J. I.; Obaid, A. Y.; AL-Thabaiti, S. A.; El-Mossalamy, E. H. Starch-Directed Green Synthesis, Characterization and Morphology of Silver Nanoparticles. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2013**, *102*, 578–584.
- (136) Zhang, W.; Qiao, X.; Chen, J. Synthesis of Silver nanoparticles—Effects of Concerned Parameters in Water/oil Microemulsion. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *142*, 1–15.
- (137) Yin, Y.; Xu, X.; Ge, X.; Zhang, Z. Preparation and Characterization of Polyacrylamide–silver Nanocomposites. *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, *53*, 567–570.
- (138) Hartlieb, K. J.; Raston, C. L.; Saunders, M. Controlled Scalable Synthesis of ZnO Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5453–5459.
- (139) Venkatpurwar, V.; Pokharkar, V. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Marine Polysaccharide: Study of in-Vitro Antibacterial Activity. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 999–1002.
- (140) El-Rafie, H. M.; El-Rafie, M. H.; Zahran, M. K. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Polysaccharides Extracted from Marine Macro Algae. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *96*, 403–410.
- (141) Ortega-Arroyo, L.; Martin-Martinez, E. S.; Aguilar-Mendez, M. A.; Cruz-Orea, A.; Hernandez-Pérez, I.; Glorieux, C. Green Synthesis Method of Silver Nanoparticles Using Starch as Capping Agent Applied the Methodology of Surface Response. *Starch-Stärke* **2013**, *65*, 814–821.
- (142) Fortunati, E.; Armentano, I.; Zhou, Q.; Iannoni, A.; Saino, E.; Visai, L.; Berglund, L. A.; Kenny, J. M. Multifunctional Bionanocomposite Films of Poly(lactic Acid), Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1596–1605.
- (143) Dirix, Y.; Bastiaansen, C.; Caseri, W.; Smith, P. Preparation, Structure and Properties of Uniaxially Oriented Polyethylene-Silver Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 3859–3866.
- (144) Akamatsu, K.; Takei, S.; Mizuhata, M.; Kajinami, A.; Deki, S.; Tareoka, S.; Fujii, M.; Hayashi, S.; Yamamoto, K. Preparation and Characterization of Polymer Thin Films Containing Silver and Silver Sulfide Nanoparticles. *Thin Solid Films* **2000**, *359*, 55–60.
- (145) Vimala, K.; Mohan, Y. M.; Sivudu, K. S.; Varaprasad, K.; Ravindra, S.; Reddy, N. N.; Padma, Y.; Sreedhar, B.; MohanaRaju, K. Fabrication of Porous Chitosan Films Impregnated with Silver Nanoparticles: A Facile Approach for Superior Antibacterial Application. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2010**, *76*, 248–258.
- (146) Murali Mohan, Y.; Lee, K.; Premkumar, T.; Geckeler, K. E. Hydrogel Networks as Nanoreactors: A Novel Approach to Silver Nanoparticles for Antibacterial Applications. *Polymer* **2007**, *48*, 158–164.
- (147) Murali Mohan, Y.; Vimala, K.; Thomas, V.; Varaprasad, K.; Sreedhar, B.; Bajpai, S. K.; Mohana Raju, K. Controlling of Silver Nanoparticles Structure by Hydrogel Networks. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 73–82.
- (148) Balan, L.; Malval, J.-P.; Schneider, R.; Le Nouen, D.; Loughnot, D.-J. In-Situ Fabrication of Polyacrylate–silver Nanocomposite through Photoinduced Tandem Reactions Involving Eosin Dye. *Polymer* **2010**, *51*, 1363–1369.
- (149) Zapata, P. A.; Tamayo, L.; Páez, M.; Cerda, E.; Azócar, I.; Rabagliati, F. M. Nanocomposites Based on Polyethylene and Nanosilver Particles Produced by Metallocenic “in Situ” Polymerization: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Behavior. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1541–1549.
- (150) Yang, Z.; Zhai, D.; Wang, X.; Wei, J. In Situ Synthesis of Highly Monodispersed Nonaqueous Small-Sized Silver Nano-Colloids and Silver/polymer Nanocomposites by Ultraviolet Photopolymerization. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *448*, 107–114.

- (151) Balan, L.; Schneider, R.; Lougnot, D. J. A New and Convenient Route to Polyacrylate/silver Nanocomposites by Light-Induced Cross-Linking Polymerization. *Prog. Org. Coat.* **2008**, *62*, 351–357.
- (152) VHosseini, S.; RFazeli, M. Synthesis and Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction Method. *DARU J. Pharm. Sci.* **2010**, *18*.
- (153) Varaprasad, K.; Mohan, Y. M.; Vimala, K.; Mohana Raju, K. Synthesis and Characterization of Hydrogel-Silver Nanoparticle-Curcumin Composites for Wound Dressing and Antibacterial Application. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 784–796.
- (154) Vimala, K.; Samba Sivudu, K.; Murali Mohan, Y.; Sreedhar, B.; Mohana Raju, K. Controlled Silver Nanoparticles Synthesis in Semi-Hydrogel Networks of Poly(acrylamide) and Carbohydrates: A Rational Methodology for Antibacterial Application. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 463–471.
- (155) Clémenson, S.; David, L.; Espuche, E. Structure and Morphology of Nanocomposite Films Prepared from Polyvinyl Alcohol and Silver Nitrate: Influence of Thermal Treatment. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2657–2672.
- (156) Zidan, H. M. Effect of AgNO₃ Filling and UV-Irradiation on the Structure and Morphology of PVA Films. *Polym. Test.* **1999**, *18*, 449–461.
- (157) Zhai, M.; Zhao, L.; Yoshii, F.; Kume, T. Study on Antibacterial Starch/chitosan Blend Film Formed under the Action of Irradiation. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57*, 83–88.
- (158) Lepifre, S.; Froment, M.; Cazaux, F.; Houot, S.; Lourdin, D.; Coqueret, X.; Lapiere, C.; Baumberger, S. Lignin Incorporation Combined with Electron-Beam Irradiation Improves the Surface Water Resistance of Starch Films. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1678–1686.
- (159) Singh, S.; Singh, N.; Ezekiel, R.; Kaur, A. Effects of Gamma-Irradiation on the Morphological, Structural, Thermal and Rheological Properties of Potato Starches. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1521–1528.
- (160) Karthikeyan, B. Spectroscopic Studies on Ag–polyvinyl Alcohol Nanocomposite Films. *Phys. B Condens. Matter* **2005**, *364*, 328–332.
- (161) Rozenberg, B. A.; Tenne, R. Polymer-Assisted Fabrication of Nanoparticles and Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 40–112.
- (162) Clémenson, S.; Espuche, E.; David, L.; Léonard, D. Nanocomposite Membranes of Polyetherimide Nanostructured with Palladium Particles: Processing Route, Morphology and Functional Properties. *J. Membr. Sci.* **2010**, *361*, 167–175.
- (163) Carotenuto, G.; Palomba, M.; De Nicola, S. A New High-Soluble Precursor for in Situ Silver Nanoparticle Generation in Polymers. *E-Polym.* **2012**.
- (164) Ramesh, G. V.; Porel, S.; Radhakrishnan, T. P. Polymer Thin Films Embedded with in Situ Grown Metal Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2646.
- (165) Porel, S.; Singh, S.; Harsha, S. S.; Rao, D. N.; Radhakrishnan, T. P. Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 9–12.
- (166) Clémenson, S.; Léonard, D.; Sage, D.; David, L.; Espuche, E. Metal Nanocomposite Films Prepared in Situ from PVA and Silver Nitrate. Study of the Nanostructuring Process and Morphology as a Function of Their In Situ Routes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2062–2071.
- (167) Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Synthesis of Thermally Stable Carboxymethyl Cellulose/Metal Biodegradable Nanocomposites for Potential Biological Applications. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2762–2767.
- (168) Francis, L.; Giunco, F.; Balakrishnan, A.; Marsano, E. Synthesis, Characterization and Mechanical Properties of Nylon–silver Composite Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, 1005–1008.
- (169) Radheshkumar, C.; Münstedt, H. Morphology and Mechanical Properties of Antimicrobial Polyamide/silver Composites. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1949–1953.

- (170) Neshet, G.; Marom, G.; Avnir, D. Metal–Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Polyaniline and Other Polymer@Silver Compositions. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4425–4432.
- (171) Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18–52.
- (172) Deng, Y.; Sun, Y.; Wang, P.; Zhang, D.; Ming, H.; Zhang, Q. In Situ Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Ag Nanocomposite Polymer Films. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2008**, *40*, 911–914.
- (173) Zhou, H. S.; Wada, T.; Sasabe, H.; Komiyama, H. Synthesis and Optical Properties of Nanocomposite Silver—polydiacetylene. *Synth. Met.* **1996**, *81*, 129–132.
- (174) White, R. J.; Budarin, V. L.; Moir, J. W. B.; Clark, J. H. A Sweet Killer: Mesoporous Polysaccharide Confined Silver Nanoparticles for Antibacterial Applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 5782–5796.
- (175) Wei, D.; Sun, W.; Qian, W.; Ye, Y.; Ma, X. The Synthesis of Chitosan-Based Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2375–2382.
- (176) Varaprasad, K.; Vimala, K.; Ravindra, S.; Narayana Reddy, N.; Venkata Subba Reddy, G.; Mohana Raju, K. Fabrication of Silver Nanocomposite Films Impregnated with Curcumin for Superior Antibacterial Applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2011**, *22*, 1863–1872.
- (177) Charifou, R. Optimisation Des Propriétés Barrière de Matériaux Polymères Par Association Avec Des Composés Inorganiques Pour Des Applications Biomédicales : Influence Des Approches Nanocomposites et Dépôts de Couches Minces Siliciées, Université Claude Bernard-Lyon I, 2013.
- (178) Simon, S.; Alcouffe, P.; Espuche, E. Hybrid Films of Polyetherimide Containing in Situ Grown Ag, Pd, and AgPd Alloy Nanoparticles: Synthesis Route, Morphology, and Gas Transport Properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52*, 1211–1220.
- (179) Compton, J.; Thompson, D.; Kranbuehl, D.; Ohl, S.; Gain, O.; David, L.; Espuche, E. Hybrid Films of Polyimide Containing in Situ Generated Silver or Palladium Nanoparticles: Effect of the Particle Precursor and of the Processing Conditions on the Morphology and the Gas Permeability. *Polymer* **2006**, *47*, 5303–5313.
- (180) An, J.; Luo, Q.; Yuan, X.; Wang, D.; Li, X. Preparation and Characterization of Silver-Chitosan Nanocomposite Particles with Antimicrobial Activity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 3180–3189.
- (181) Vodnik, V. V.; Vuković, J. V.; Nedeljković, J. M. Synthesis and Characterization of Silver—poly(methylmethacrylate) Nanocomposites. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 847–851.
- (182) Compton, J.; Kranbuehl, D.; Martin, G.; Espuche, E.; David, L. In Situ Formation of a Uniform Distribution of Silver Nanoparticles in PVDF: Kinetics of Formation and Resulting Properties. *Macromol. Symp.* **2007**, *247*, 182–189.
- (183) Singh, N.; Khanna, P. K. In Situ Synthesis of Silver Nano-Particles in Polymethylmethacrylate. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 367–372.
- (184) Božanić, D. K.; Djoković, V.; Blanuša, J.; Nair, P. S.; Georges, M. K.; Radhakrishnan, T. Preparation and Properties of Nano-Sized Ag and Ag₂S Particles in Biopolymer Matrix. *Eur. Phys. J. E* **2007**, *22*, 51–59.
- (185) Rinaldi, S.; Fortunati, E.; Taddei, M.; Kenny, J. M.; Armentano, I.; Latterini, L. Integrated PLGA-Ag Nanocomposite Systems to Control the Degradation Rate and Antibacterial Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 1185–1193.
- (186) Rhim, J. W.; Wang, L. F.; Hong, S. I. Preparation and Characterization of Agar/silver Nanoparticles Composite Films with Antimicrobial Activity. *Food Hydrocoll.* **2013**, *33*, 327–335.
- (187) Klasen, H. J. Historical Review of the Use of Silver in the Treatment of Burns. I. Early Uses. *Burns* **2000**, *26*, 117–130.
- (188) L'argent colloïdal antibiotique interdit <http://www.alternativesante.fr/antibiotiques/l-argent-colloidal-antibiotique-interdit> (accessed Jul 5, 2014).

- (189) Jain, J.; Arora, S.; Rajwade, J. M.; Omay, P.; Khandelwal, S.; Paknikar, K. M. Silver Nanoparticles in Therapeutics: Development of an Antimicrobial Gel Formulation for Topical Use. *Mol. Pharm.* **2009**, *6*, 1388–1401.
- (190) Cho, K.-H.; Park, J.-E.; Osaka, T.; Park, S.-G. The Study of Antimicrobial Activity and Preservative Effects of Nanosilver Ingredient. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 956–960.
- (191) Lok, C.-N.; Ho, C.-M.; Chen, R.; He, Q.-Y.; Yu, W.-Y.; Sun, H.; Tam, P. K.-H.; Chiu, J.-F.; Che, C.-M. Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles. *J. Proteome Res.* **2006**, *5*, 916–924.
- (192) Rodríguez-Argüelles, M. C.; Siero, C.; Cao, R.; Nasi, L. Chitosan and Silver Nanoparticles as Pudding with Raisins with Antimicrobial Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *364*, 80–84.
- (193) Coma, V. Bioactive Packaging Technologies for Extended Shelf Life of Meat-Based Products. *Meat Sci.* **2008**, *78*, 90–103.
- (194) Thomas, V.; Namdeo, M.; Murali Mohan, Y.; Bajpai, S. K.; Bajpai, M. Review on Polymer, Hydrogel and Microgel Metal Nanocomposites: A Facile Nanotechnological Approach. *J. Macromol. Sci. Part A* **2007**, *45*, 107–119.
- (195) Picard, E.; Gérard, J.-F.; Espuche, E. Water Transport Properties of Polyamide 6 Based Nanocomposites Prepared by Melt Blending: On the Importance of the Clay Dispersion State on the Water Transport Properties at High Water Activity. *J. Membr. Sci.* **2008**, *313*, 284–295.
- (196) Fortunati, E.; Peltzer, M.; Armentano, I.; Jiménez, A.; Kenny, J. M. Combined Effects of Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles on the Barrier and Migration Properties of PLA Nano-Biocomposites. *J. Food Eng.* **2013**, *118*, 117–124.
- (197) Kanmani, P.; Rhim, J.-W. Physical, Mechanical and Antimicrobial Properties of Gelatin Based Active Nanocomposite Films Containing AgNPs and Nanoclay. *Food Hydrocoll.* **2014**, *35*, 644–652.
- (198) Podsiadlo, P.; Paternel, S.; Rouillard, J.-M.; Zhang, Z.; Lee, J.; Lee, J.-W.; Gulari, E.; Kotov, N. A. Layer-by-Layer Assembly of Nacre-like Nanostructured Composites with Antimicrobial Properties. *Langmuir* **2005**, *21*, 11915–11921.
- (199) Hwang, J.-J.; Ma, T.-W. Preparation, Morphology, and Antibacterial Properties of Polyacrylonitrile/montmorillonite/silver Nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 613–623.
- (200) Busolo, M. A.; Fernandez, P.; Ocio, M. J.; Lagaron, J. M. Novel Silver-Based Nanoclay as an Antimicrobial in Polylactic Acid Food Packaging Coatings. *Food Addit. Contam. Part A* **2010**, *27*, 1617–1626.
- (201) Chiou, B.-S.; Wood, D.; Yee, E.; Imam, S. H.; Glenn, G. M.; Orts, W. J. Extruded Starch–nanoclay Nanocomposites: Effects of Glycerol and Nanoclay Concentration. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1898–1904.
- (202) Zeppa, C.; Gouanvé, F.; Espuche, E. Effect of a Plasticizer on the Structure of Biodegradable Starch/clay Nanocomposites: Thermal, Water-Sorption, and Oxygen-Barrier Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 2044–2056.
- (203) Picard, E.; Espuche, E.; Fulchiron, R. Effect of an Organo-Modified Montmorillonite on PLA Crystallization and Gas Barrier Properties. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53*, 58–65.
- (204) Picard, E.; Gauthier, H.; Gérard, J.-F.; Espuche, E. Influence of the Intercalated Cations on the Surface Energy of Montmorillonites: Consequences for the Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene/montmorillonites Nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *307*, 364–376.
- (205) Sabard, M.; Gouanvé, F.; Espuche, E.; Fulchiron, R.; Fillot, L.-A.; Trouillet-Fonti, L. Erasure of the Processing Effects in Polyamide 6 Based Cast Films by the Introduction of Montmorillonite: Effect on Water and Oxygen Transport Properties. *J. Membr. Sci.* **2014**, *456*, 11–20.
- (206) Perotti, G. F.; Auras, R.; Constantino, V. R. L. Bionanocomposites of Cassava Starch and Synthetic Clay. *J. Carbohydr. Chem.* **2013**, *32*, 483–501.

- (207) Pandey, J. K.; Singh, R. P. Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-Filled Starch. *STARCH - STÄRKE* **2005**, *57*, 8–15.
- (208) Chivrac, F.; Angellier-Coussy, H.; Guillard, V.; Pollet, E.; Avérous, L. How Does Water Diffuse in Starch/montmorillonite Nano-Biocomposite Materials? *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 128–135.
- (209) Kampeerappun, P.; Aht-ong Duangdao; Pentrakoon, D.; Srikulkit, K. Preparation of Cassava Starch/montmorillonite Composite Film. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67*, 155–163.
- (210) Tang, X.; Alavi, S.; Herald, T. J. Effects of Plasticizers on the Structure and Properties of Starch–clay Nanocomposite Films. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74*, 552–558.
- (211) Masclaux, C.; Gouanvé, F.; Espuche, E. Experimental and Modelling Studies of Transport in Starch Nanocomposite Films as Affected by Relative Humidity. *J. Membr. Sci.* **2010**, *363*, 221–231.
- (212) Lourdin, D. Matériaux À Base D’amidon : État Des Connaissances et Perspectives, 2011.
- (213) BOURSIER, B. Amidons Natifs et Amidons Modifiés Alimentaires. *Tech. Ing. Adjuv. Aliment.* **2014**, TIB426DUO.
- (214) Alves, V. D.; Mali, S.; Beléia, A.; Grossmann, M. V. E. Effect of Glycerol and Amylose Enrichment on Cassava Starch Film Properties. *J. Food Eng.* **2007**, *78*, 941–946.
- (215) Farahnaky, A.; Saberi, B.; Majzoubi, M. Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films: Glycerol on Properties of Wheat Starch Films. *J. Texture Stud.* **2013**, *44*, 176–186.
- (216) Lourdin, D.; Colonna, P.; Ring, S. G. Volumetric Behaviour of Maltose–water, Maltose–glycerol and Starch–sorbitol–water Systems Mixtures in Relation to Structural Relaxation. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 2883–2887.
- (217) Müller, C. M. O.; Yamashita, F.; Laurindo, J. B. Evaluation of the Effects of Glycerol and Sorbitol Concentration and Water Activity on the Water Barrier Properties of Cassava Starch Films through a Solubility Approach. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 82–87.
- (218) Xiaofei, M.; Jiugao, Y.; Jin, F. Urea and Formamide as a Mixed Plasticizer for Thermoplastic Starch. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1780–1785.
- (219) Lum, Y. H.; Shaaban, A.; Mitan, N. M. M.; Dimin, M. F.; Mohamad, N.; Hamid, N.; Se, S. M. Characterization of Urea Encapsulated by Biodegradable Starch-PVA-Glycerol. *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 1083–1087.
- (220) Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, H.; Colonna, P. Influence of Equilibrium Relative Humidity and Plasticizer Concentration on the Water Content and Glass Transition of Starch Materials. *Polymer* **1997**, *38*, 5401–5406.
- (221) DUCHET-RUMEAU, J.; DUPUIS, D.; MATHIEU, O.; BOUCARD, S.; JEOL, S. Nanocomposites À Nanocharges Lamellaires. *Tech. Ing. Adjuv. Plast.* **2014**, base documentaire : TIB138DUO.
- (222) LEFEBVRE, J.-M.; GLOAGUEN, J.-M. Nanocomposites Polymères/silicates En Feuilletés. *Tech. Ing. Matér. Compos. Présent. Renforts* **2014**, base documentaire : TIB142DUO.
- (223) Giannelis, E. P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. In *Polymers in Confined Environments*; Granick, S.; Binder, K.; Gennes, P.-G. de; Giannelis, E. P.; Grest, G. S.; Hvet, H.; Krishnamoorti, R.; Léger, L.; Manias, E.; Raphaël, E.; et al., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 1999; pp. 107–147.
- (224) Kaempfe, M.; Hofmeister, H.; Hopfe, S.; Seifert, G.; Graener, H. Morphological Changes of Silver Nanoparticle Distributions in Glass Induced by Ultrashort Laser Pulses. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11847–11852.
- (225) Sun, Q.; Fan, H.; Xiong, L. Preparation and Characterization of Starch Nanoparticles through Ultrasonic-Assisted Oxidation Methods. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106*, 359–364.
- (226) Averous, L.; Fauconnier, N.; Moro, L.; Fringant, C. Blends of Thermoplastic Starch and Polyesteramide: Processing and Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1117–1128.

- (227) Petersson, L.; Oksman, K. Biopolymer Based Nanocomposites: Comparing Layered Silicates and Microcrystalline Cellulose as Nanoreinforcement. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 2187–2196.
- (228) Hartman, J.; Albertsson, A.-C.; Lindblad, M. S.; Sjöberg, J. Oxygen Barrier Materials from Renewable Sources: Material Properties of Softwood Hemicellulose-Based Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2985–2991.
- (229) Wang, P.-H.; Wu, Y.-Z.; Zhu, Q.-R. Polymer Metal Composite Particles: Polymer Core and Metal Shell. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 1825–1828.
- (230) Sanpui, P.; Murugadoss, A.; Prasad, P.; Ghosh, S.; Chattopadhyay, A. The Antibacterial Properties of a Novel chitosan–Ag-Nanoparticle Composite. *Int. J. Food Microbiol.* **2008**, *124*, 142–146.
- (231) Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* **2001**, *294*, 1901–1903.
- (232) Duan, X.; Huang, Y.; Cui, Y.; Wang, J.; Lieber, C. M. Indium Phosphide Nanowires as Building Blocks for Nanoscale Electronic and Optoelectronic Devices. *Nature* **2001**, *409*, 66–69.
- (233) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663–12676.
- (234) Lahav, M.; Gabriel, T.; Shipway, A. N.; Willner, I. Assembly of a Zn(II)-Porphyrin–Bipyridinium Dyad and Au-Nanoparticle Superstructures on Conductive Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 258–259.
- (235) Heilmann, A.; Werner, J. In Situ Observation of Microstructural Changes of Embedded Silver Particles. *Thin Solid Films* **1998**, *317*, 21–26.
- (236) Chen, C.-W.; Chen, M.-Q.; Serizawa, T.; Akashi, M. In-Situ Formation of Silver Nanoparticles on Poly(N-Isopropylacrylamide)-Coated Polystyrene Microspheres. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1122–1126.
- (237) Božanić, D. K.; Djoković, V.; Dimitrijević-Branković, S.; Krsmanović, R.; McPherson, M.; Nair, P. S.; Georges, M. K.; Radhakrishnan, T. Inhibition of Microbial Growth by Silver–Starch Nanocomposite Thin Films. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2011**, *22*, 2343–2355.
- (238) Djoković, V.; Krsmanović, R.; Božanić, D. K.; McPherson, M.; Van Tendeloo, G.; Nair, P. S.; Georges, M. K.; Radhakrishnan, T. Adsorption of Sulfur onto a Surface of Silver Nanoparticles Stabilized with Sago Starch Biopolymer. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2009**, *73*, 30–35.
- (239) Lim, M. H.; Ast, D. G. Free Standing Thin Films Containing Hexagonally Organized Silver Nanocrystals in a Polymer Matrix. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 718–721.
- (240) Merga, G.; Wilson, R.; Lynn, G.; Milosavljevic, B. H.; Meisel, D. Redox Catalysis on “Naked” Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12220–12226.
- (241) Wang, W.; Efrima, S.; Regev, O. Directing Oleate Stabilized Nanosized Silver Colloids into Organic Phases. *Langmuir* **1998**, *14*, 602–610.
- (242) Bright, R. M.; Musick, M. D.; Natan, M. J. Preparation and Characterization of Ag Colloid Monolayers. *Langmuir* **1998**, *14*, 5695–5701.
- (243) Panigrahi, S.; Kundu, S.; Ghosh, S.; Nath, S.; Pal, T. General Method of Synthesis for Metal Nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2004**, *6*, 411–414.
- (244) Shameli, K.; Bin Ahmad, M.; Jazayeri, S. D.; Sedaghat, S.; Shabanzadeh, P.; Jahangirian, H.; Mahdavi, M.; Abdollahi, Y. Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 6639–6650.
- (245) Aguilar-Méndez, M. A.; San Martín-Martínez, E.; Ortega-Arroyo, L.; Cobián-Portillo, G.; Sánchez-Espíndola, E. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles: Effect on Phytopathogen Colletotrichum Gloesporioides. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13*, 2525–2532.
- (246) Singh, M.; Sinha, I.; Mandal, R. K. Role of pH in the Green Synthesis of Silver Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 425–427.

- (247) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- (248) Rafeq, A.; Shrivastava, K. B. L.; Iqbal, S. A.; Khan, Z. Growth of Ag-Nanoparticles Using Aspartic Acid in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 190–195.
- (249) Harada, M.; Inada, Y.; Nomura, M. In Situ Time-Resolved XAFS Analysis of Silver Particle Formation by Photoreduction in Polymer Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 427–438.
- (250) Patakfalvi, R.; Virányi, Z.; Dóczy, I. Kinetics of Silver Nanoparticle Growth in Aqueous Polymer Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *283*, 299–305.
- (251) Fornasiero, D.; Grieser, F. The Kinetics of Electrolyte Induced Aggregation of Carey Lea Silver Colloids. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *141*, 168–179.
- (252) Khan, Z.; Al-Thabaiti, S. A.; Al-Nowaiser, F. M.; Obaid, A. Y.; Al-Youbi, A. O.; Malik, M. A. Kinetics of Silver Nanoparticle Growth in Aqueous Polymer Solutions. *Arab. J. Chem.* **2012**, *5*, 453–459.
- (253) Liu, S.; Huang, W.; Chen, S.; Avivi, S.; Gedanken, A. Synthesis of X-Ray Amorphous Silver Nanoparticles by the Pulse Sonochemical Method. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *283*, 231–236.
- (254) Salkar, R. A.; Jeevanandam, P.; Aruna, S. T.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. The Sonochemical Preparation of Amorphous Silver Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1333–1335.
- (255) Liu, F.-K.; Hsieh, S.-Y.; Ko, F.-H.; Chu, T.-C.; Dai, B.-T. Synthesis of Nanometer-Sized Poly (methyl Methacrylate) Polymer Network by Gold Nanoparticle Template. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 4147.
- (256) Khanna, P. K.; Singh, N.; Charan, S.; Viswanath, A. K. Synthesis of Ag/polyaniline Nanocomposite via an in Situ Photo-Redox Mechanism. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 214–219.
- (257) Luo, C.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Zeng, Y.; Wang, Y. The Role of Poly(ethylene Glycol) in the Formation of Silver Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 444–448.
- (258) Valmikanathan, O. P.; Ostroverkhova, O.; Mulla, I. S.; Vijayamohan, K.; Atre, S. V. The Effect of Synthesis Procedure on the Structure and Properties of Palladium/polycarbonate Nanocomposites. *Polymer* **2008**, *49*, 3413–3418.
- (259) Yilmaz, G.; Jongboom, R. O. J.; Van Soest, J. J. G.; Feil, H. Effect of Glycerol on the Morphology of Starch–sunflower Oil Composites. *Carbohydr. Polym.* **1999**, *38*, 33–39.
- (260) Garcia, M. A.; Martino, M. N.; Zartzyk, N. E. Plasticized Starch-Based Coatings to Improve Strawberry (*Fragaria* × *Ananassa*) Quality and Stability. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 3758–3767.
- (261) García-Alonso, A.; Jiménez-Escrig, A.; Martín-Carrón, N.; Bravo, L.; Saura-Calixto, F. Assessment of Some Parameters Involved in the Gelatinization and Retrogradation of Starch. *Food Chem.* **1999**, *66*, 181–187.
- (262) Gautam, A.; Ram, S. Synthesis, Mechanical and *I - V* Characteristics of Ag-PVA Nanocomposite Films. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 1471–1477.
- (263) Fritzsche, W.; Porwol, H.; Wiegand, A.; Bornmann, S.; Köhler, J. M. In-Situ Formation of Ag-Containing Nanoparticles in Thin Polymer Films. *Nanostructured Mater.* **1998**, *10*, 89–97.
- (264) Cheviron, P.; Gouanvé, F.; Espuche, E. Green Synthesis of Colloid Silver Nanoparticles and Resulting Biodegradable Starch/silver Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *108*, 291–298.
- (265) Lim, S.-T.; Chang, E.-H.; Chung, H.-J. Thermal Transition Characteristics of Heat–moisture Treated Corn and Potato Starches. *Carbohydr. Polym.* **2001**, *46*, 107–115.
- (266) Zobel, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke* **1988**, *40*, 44–50.
- (267) Johnson, L.; Thielemans, W.; Walsh, D. A. Nanocomposite Oxygen Reduction Electrocatalysts Formed Using Bioderived Reducing Agents. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1737.

- (268) Yang, J.-H.; Yu, J.-G.; Ma, X.-F. Preparation and Properties of Ethylenebisformamide Plasticized Potato Starch (EPTPS). *Carbohydr. Polym.* **2006**, *63*, 218–223.
- (269) Magoń, A.; Pyda, M. Melting, Glass Transition, and Apparent Heat Capacity of A-D-Glucose by Thermal Analysis. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 2558–2566.
- (270) Cyras, V. P.; Tolosa Zenklusen, M. C.; Vazquez, A. Relationship between Structure and Properties of Modified Potato Starch Biodegradable Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4313–4319.
- (271) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
- (272) Labes, M. M. *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*; Volume 2 edition.; Wiley, 1965.
- (273) Hellman, N. N.; Boesch, T. F.; Melvin, E. H. Starch Granule Swelling in Water Vapor Sorption. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 348–350.
- (274) Gocho, H.; Shimizu, H.; Tanioka, A.; Chou, T.-J.; Nakajima, T. Effect of Polymer Chain End on Sorption Isotherm of Water by Chitosan. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *41*, 87–90.
- (275) Gouanvé, F.; Marais, S.; Bessadok, A.; Langevin, D.; Morvan, C.; Métayer, M. Study of Water Sorption in Modified Flax Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4281–4289.
- (276) Bessadok, A.; Langevin, D.; Gouanvé, F.; Chappey, C.; Roudesli, S.; Marais, S. Study of Water Sorption on Modified Agave Fibres. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 74–85.
- (277) Talja, R. A.; Helén, H.; Roos, Y. H.; Jouppila, K. Effect of Various Polyols and Polyol Contents on Physical and Mechanical Properties of Potato Starch-Based Films. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67*, 288–295.
- (278) Gaudin, S.; Lourdin, D.; Le Botlan, D.; Ilari, J. L.; Colonna, P. Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films. *J. Cereal Sci.* **1999**, *29*, 273–284.
- (279) Gaudin, S.; Lourdin, D.; Forssell, P. M.; Colonna, P. Antiplasticisation and Oxygen Permeability of Starch-sorbitol Films. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 33–37.
- (280) Bertuzzi, M. A.; Castro Vidaurre, E. F.; Armada, M.; Gottifredi, J. C. Water Vapor Permeability of Edible Starch Based Films. *J. Food Eng.* **2007**, *80*, 972–978.
- (281) Simon, S.; Espuche, E. Effect of Different Metal in Situ Growing Routes on the Morphology and Gas Separation Properties of Polyetherimide/palladium Nanocomposite Asymmetric Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *129*, 41–49.
- (282) Garcia, M. A.; Pinotti, A.; Zaritzky, N. E. Physicochemical, Water Vapor Barrier and Mechanical Properties of Corn Starch and Chitosan Composite Films. *Starch - Stärke* **2006**, *58*, 453–463.
- (283) Cervera, M. F.; Heinämäki, J.; Krogars, K.; Jörgensen, A. C.; Karjalainen, M.; Colarte, A. I.; Yliruusi, J. Solid-State and Mechanical Properties of Aqueous Chitosan-Amylose Starch Films Plasticized with Polyols. *Aaps Pharmscitech* **2004**, *5*, 109–114.
- (284) Masclaux, C. *Etude de La Structuration Spontanée de Films Polymères En Nano-Impression Thermique*; Grenoble, 2012.

I. Bases des phénomènes de transport

I.A. Transport de petites molécules dans les films polymères denses

I.A.1. Mécanismes de transport : généralités

La première étude sur le transport de gaz à travers une membrane a été mise en œuvre par Thomas Graham qui en 1829, a observé le gonflement d'une vessie de porc placée dans une atmosphère dioxyde de carbone. En 1831, J.K. Mitchell étudie cette fois le transport de différents gaz à travers des ballons en caoutchouc naturel. ¹ C'est finalement en 1866 que Graham propose le premier modèle de transport de gaz à travers une membrane. ²

Le transport de petites molécules telles que les gaz ou l'eau à travers un film polymère dense (c'est-à-dire homogène, d'épaisseur constante et non poreux) se fait par un mécanisme de « dissolution-diffusion » ^{3,4} en trois étapes :

- Adsorption des molécules de soluté sur la face amont de la membrane polymère
- Dissolution et diffusion du perméant au sein de la matrice polymère
- Désorption des molécules à l'aval du film.

La première étape traduit l'affinité physique ou chimique du soluté pour le substrat polymère. L'étape de diffusion, quant à elle, reflète la mobilité du perméant au sein de la membrane polymère.

La force motrice des phénomènes de diffusion est l'existence d'un gradient de concentration en molécules diffusantes qui s'exerce entre les deux faces de la membrane ; les molécules de soluté vont diffuser des points de forte concentration vers ceux de plus faible concentration de façon à ce qu'il y ait in fine un équilibre de part et d'autre de la membrane. Dans un transport Fickien, les étapes d'adsorption et de désorption sont considérées comme instantanées, et c'est alors l'étape de dissolution/diffusion au sein de la membrane qui devient l'étape gouvernant le transport.

Le transport moléculaire peut être expliqué par la théorie du volume libre. ⁵⁻⁸ Il faut rappeler qu'un matériau polymère est un agencement plus ou moins ordonné et compact de chaînes macromoléculaires présentant une certaine mobilité les unes par rapport aux autres, mais également en leur sein même au niveau des segments de chaînes. Au sein du matériau, il existe du volume libre que l'on peut définir comme la différence entre le volume réellement occupé par le matériau et celui occupé par les atomes et les liaisons. Ces volumes libres sont, selon cette théorie, des sites d'accueil potentiels pour les petites molécules dissoutes, qui peuvent se déplacer au sein du polymère par une succession de sauts activés d'un vide à l'autre. La diffusion, est ainsi contrôlée par les déplacements par sauts et par la redistribution potentielle du volume libre au sein du système (relaxation des chaînes). La taille du pénétrant et des vides élémentaires a donc une influence sur la diffusion. Puisque les mécanismes de transport au sein d'un polymère sont en partie conditionnés par la mobilité des chaînes macromoléculaires, tout facteur ayant une influence sur ces mouvements, comme la température par exemple, pourra jouer un rôle quant au transport. Selon l'état (caoutchoutique ou vitreux) du polymère, selon sa structure (amorphe ou semi-cristalline), ou selon

sa composition chimique notamment en termes de polarité, on pourra observer des comportements différents.

I.A.2. Lois de Fick et mécanismes de diffusion

Généralement, le transport de petites molécules à travers une membrane polymère est régi par les lois de Fick établies en 1855 qui décrivent le transfert de matière et qui ont été inspirées des équations de Fourier concernant les transferts de chaleur dans un matériau. ^{3,9}

La première loi de Fick établit une relation linéaire entre le flux de matière J traversant la membrane et le gradient de concentration existant. Dans le cas d'un film mince où l'on considère une seule direction de l'espace pour la diffusion (direction x allant de la face amont à la face aval de la membrane), cette première loi s'écrit :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Équation I - 1 : 1^{ère} loi de Fick

Avec :

J : Flux d'espèces diffusantes par unité de temps et par unité de surface ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

c : Concentration volumique locale de l'espèce diffusante (cm^3_{STP})

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

La seconde loi de Fick décrit les phénomènes ayant lieu en un point donné au cours du temps :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Équation I - 2 : 2^{nde} loi de Fick

Dans de nombreux cas, D dépend de la concentration en soluté, et la seconde loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Équation I - 3 : 2^{nde} loi de Fick lorsque D dépend de c

I.A.3. Grandeurs caractéristiques décrivant les phénomènes de transport

Les trois paramètres caractéristiques du transport de petites molécules dans un film dense sont les coefficients de perméabilité P , de diffusion D , et de solubilité S . Dans le cas d'un transport Fickien, ces trois paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$P = D \times S$$

Équation I - 4 : Relation entre P , D et S

I.A.3.a. Coefficient de perméabilité

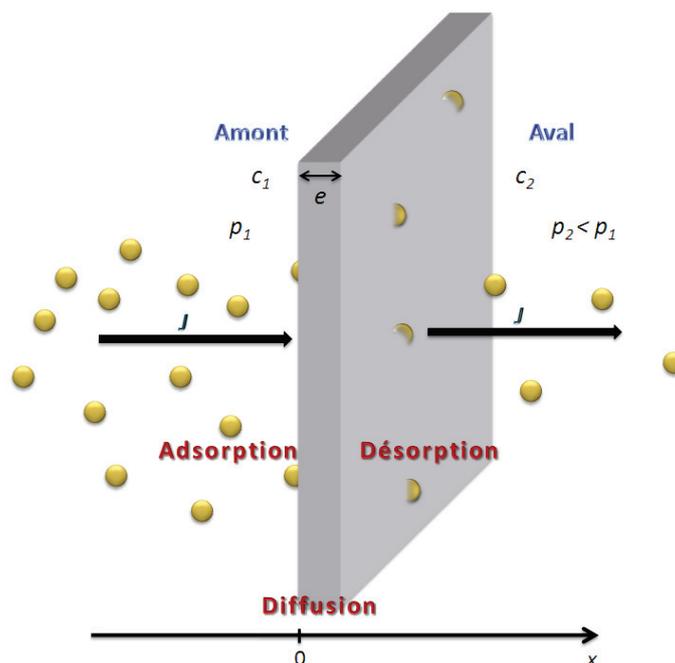


Figure I - 1 : Schéma du mécanisme de diffusion unidirectionnelle à travers une membrane polymère

Si l'on considère le transport de petites molécules de gaz ou de vapeur à travers une membrane d'épaisseur e soumise à un gradient de pression (pression p_1 en amont et p_2 en aval) (Figure I - 1), on peut définir le coefficient de perméabilité P à partir du flux d'espèces diffusantes J et du gradient de pression par l'équation suivante :

$$P = \frac{e \times J}{(p_1 - p_2)}$$

Équation I - 5

Le coefficient de perméabilité P caractérise donc la facilité avec laquelle le gaz traverse une membrane quand celle-ci est soumise à un gradient de pression. Il dépend de la nature du polymère, du type de gaz étudié et de la température. C'est une grandeur intrinsèque pour un polymère si sa morphologie est maintenue constante.

L'unité la plus couramment utilisée pour l'exprimer est le Barrer.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3_{STP} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} = 3,348 \cdot 10^{-19} \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

I.A.3.b. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D caractérise la vitesse de déplacement aléatoire des molécules au sein de la membrane ; il s'exprime en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Il traduit l'aptitude du perméant à se déplacer dans le polymère.

Si l'on considère le transport de petites molécules à travers une membrane d'épaisseur e soumise à un gradient de concentration (concentrations c_1 en amont et c_2 en aval) et à une variation linéaire de la concentration dans l'épaisseur du film (Figure I - 1), on peut, en régime stationnaire, par intégration de la première loi de Fick (Équation I - 1), exprimer la valeur de D grâce au flux J selon l'équation suivante :

$$D = \frac{J \times e}{(c_1 - c_2)}$$

Équation I - 6

I.A.3.c. Coefficient de solubilité

Le coefficient de solubilité S traduit l'affinité du pénétrant pour le film polymère, c'est un paramètre thermodynamique. A une température donnée, la concentration c d'espèces dissoutes à l'équilibre dans un polymère est reliée à la pression p selon l'équation suivante :

$$S = \frac{c}{p}$$

Équation I - 7

On exprime S en $\frac{\text{cm}^3_{STP}}{\text{cm}^3.\text{cm}_{Hg}}$

Le coefficient de solubilité S n'est pas toujours une constante. Grâce à des expériences de sorption, il est possible de déterminer le coefficient S en traçant l'évolution de la concentration de molécules sorbées à l'équilibre à différentes pressions. Cette représentation est appelée « Isotherme de sorption », de par le fait que les mesures expérimentales s'effectuent à température constante.

Il existe pour les matériaux polymères, différents types de comportement, selon les interactions entre la molécule diffusante et le polymère (Tableau I - 1).^{4,10}

Tableau I - 1 : Différents modes de sorption rencontrés dans les polymères et interactions associées^{4,10}

Mode de sorption	Interactions
Henry	polymère – polymère
Langmuir	polymère – pénétrant
Dual mode	combinaison des modes de Henry et Langmuir
Flory-Huggins (BET III)	pénétrant – pénétrant
BET II	combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins

I.A.3.c.i. Isotherme de type Henry

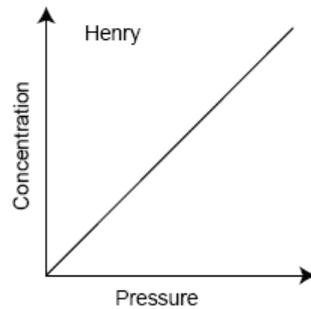


Figure I - 2 : Isotherme de type Henry

Ce mode de sorption est le plus simple ; il est rencontré dans le cas idéal où les interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant-polymère sont faibles. Il y a peu d'interactions entre le soluté et la matrice polymère, et la concentration c est une fonction linéaire de la pression p :

$$c = k_D \times p$$

Équation I - 8

Le coefficient de solubilité S est une constante égale dans ce cas au coefficient directeur k_D de l'isotherme (k_D est la constante de Henry).

Cette isotherme décrit assez bien le comportement aux gaz des polymères à l'état caoutchoutique.

I.A.3.c.ii. Isotherme de type Langmuir

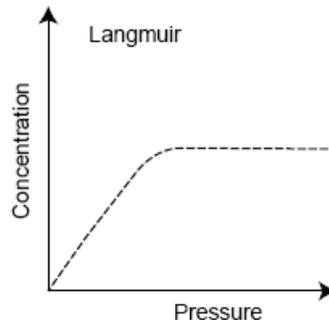


Figure I - 3 : Isotherme de type Langmuir

Ce type de sorption a lieu lorsque les interactions pénétrant-polymère sont prédominantes. La sorption a lieu en des sites spécifiques du matériau. Lorsque tous les sites sont occupés, il y a saturation et un palier est alors atteint.

La concentration c de molécules sorbées est donnée par la relation suivante :

$$c = \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Équation I - 9

Avec:

c'_H : Constante de saturation des sites

b : Constante d'affinité des molécules de perméant pour les sites

p : Pression

I.A.3.c.iii. Isotherme de type « Dual-mode » ¹¹

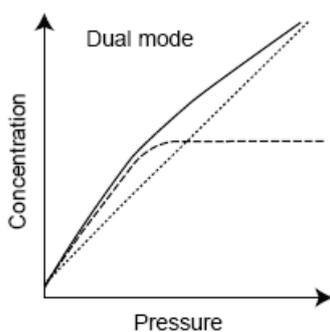


Figure I - 4 : Isotherme de type « Dual-mode »

Dans ce modèle, la concentration totale de molécules sorbées c est égale à la somme des modes de Henry et de Langmuir :

$$c = k_D \cdot p + \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Équation I - 10

Le coefficient de solubilité dépend dans ce cas de la pression : S diminue lorsque p augmente. Ce modèle est très souvent utilisé pour décrire la sorption des gaz dans les polymères vitreux. ¹²

I.A.3.c.iv. Isotherme de type Flory-Huggins (ou BET III) ^{13,14}

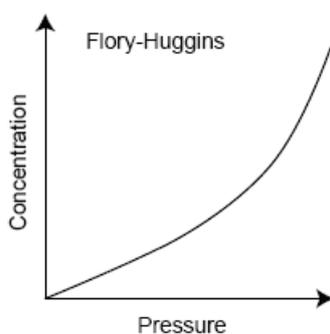


Figure I - 5 : Isotherme de type Flory Huggins

Ce modèle de sorption intervient lorsque les interactions pénétrant-pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant-polymère et en général lorsque le polymère peut présenter une certaine

capacité de gonflement. Ces interactions induisent une augmentation exponentielle du coefficient de solubilité avec la pression et une déviation positive à la loi de Henry.

La loi de Flory-Huggins, qui est essentiellement utilisée pour décrire ce phénomène, est donnée par l'équation suivante :

$$\ln a_w = \ln \frac{p}{p_{sat}} = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2$$

Équation I - 11

Avec :

a_w : Activité

p : Pression

p_{sat} : Pression de vapeur saturante

ϕ : Fraction volumique du pénétrant dans le polymère

χ : Paramètre d'interaction entre le polymère et le soluté

Cette isotherme peut être rencontrée lors de l'absorption de vapeurs organiques dans des polymères caoutchoutiques. ¹⁵

I.A.3.c.v Isotherme de type BET II

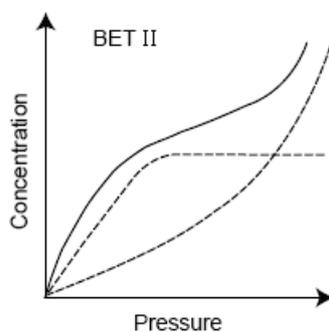


Figure I - 6 : Isotherme de type BET II

Cette isotherme présente une forme sigmoïdale et résulte de l'additivité des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. Les interactions entre le soluté et le polymère étant fortes, la matrice polymère doit présenter des sites de sorption spécifiques et être capable de gonflement.

La théorie multicouches BET a été utilisée pour décrire cette forme d'isotherme en supposant une immobilisation des molécules sorbées sur des sites préférentiels et la formation de multicouches. ¹⁶

Cette forme d'isotherme est très souvent rencontrée dans le cas de la sorption d'eau dans les polymères hydrophiles tels que le polyamide ou les matériaux cellulosiques. ^{17,18} Les modèles de Park et GAB sont les équations les plus utilisées pour décrire au mieux les isothermes de sorption. ¹⁷⁻²²

Dans le cas où le perméant est un gaz, deux modèles sont généralement utilisés pour décrire les phénomènes de solubilité :

- La dissolution de Henry
- Le double mode de sorption.

Pour la vapeur d'eau, les trois types d'isothermes rencontrés sont :

- La dissolution de Henry
- Le modèle de Flory-Huggins (encore appelé BET III)
- Le modèle BET II.

I.A.4. Paramètres influençant les propriétés de transport

Il existe de nombreux facteurs ayant une influence sur le transport de petites molécules au sein d'une matrice polymère. On rappelle que la perméabilité dépend de deux paramètres : la diffusion et la solubilité. Tout facteur ayant une incidence sur l'un de ces deux phénomènes influencera donc les propriétés de transport.

Tout d'abord les paramètres dits « environnementaux » tels que la température, la pression, la concentration...peuvent jouer un rôle non négligeable sur le transport. La perméabilité augmente avec la température selon une loi de type Arrhénius. ⁴ Les effets de pression ont été discutés auparavant sur la sorption pour des gammes de pression modérées, ce qui sera le cas de nos études. Nous reviendrons plus en détails sur le rôle de la concentration sur la diffusion à la fin de ce paragraphe.

D'autres paramètres à prendre en compte sont relatifs au polymère, comme le volume libre, le taux de cristallinité, l'orientation des chaînes et des cristallites, la température de transition vitreuse, la présence de plastifiants... La structure chimique du matériau, notamment sa polarité, peut jouer un rôle prépondérant sur le transport et ce selon la nature polaire ou non des molécules diffusantes.

Selon l'état des polymères, on peut observer des différences au niveau de la diffusion. En effet, celle-ci est beaucoup plus rapide quand les polymères sont à l'état caoutchoutique que quand ils sont à l'état vitreux, du fait de la mobilité moléculaire plus importante lorsqu'on est au-dessus de la température de transition vitreuse T_g .

Comme on vient de le mentionner, la morphologie du matériau a une grande importance sur les propriétés de transport. On rappelle qu'un polymère peut être amorphe ou semi-cristallin.

Les chaînes macromoléculaires peuvent s'organiser sous forme de petits cristaux qu'on appelle lamelles cristallines. Ces dernières peuvent s'assembler sous forme de super-structures généralement sphériques appelées sphérolites, structures les plus couramment retrouvées dans les polymères semi-cristallins non orientés mis en œuvre par voie fondu.

Du point de vue du transport, les polymères semi-cristallins sont considérés comme des matériaux biphasés constitués d'une phase amorphe perméable et d'une phase cristalline généralement assimilée à des entités imperméables du fait de sa cohésion et de sa densité plus élevée que celle de la phase amorphe. ²³ Ainsi, la diffusion et la sorption ne se produisent que par l'intermédiaire des volumes libres des régions amorphes. Les zones cristallines agiraient comme des obstacles,

augmenteraient la longueur des chemins de diffusion par un effet de tortuosité et réduiraient parfois aussi la mobilité des chaînes des parties amorphes.²⁴⁻²⁷

La solubilité d'une espèce dans un polymère semi-cristallin est donc directement proportionnelle à la fraction volumique de la phase amorphe :

$$S = S_a \times \phi_a$$

Équation I - 12

Avec :

S : Coefficient de solubilité du polymère semi-cristallin

S_a : Coefficient de solubilité de la phase amorphe

ϕ_a : Fraction volumique de la phase amorphe

En présence de zones cristallines imperméables, la diffusion est ralentie notamment du fait du contournement des zones cristallines et on peut l'exprimer par l'équation suivante²⁵ :

$$D = \frac{D_a}{\tau \cdot \beta}$$

Équation I - 13

Avec :

D : Coefficient de diffusion du polymère semi-cristallin

D_a : Coefficient de diffusion de la phase amorphe

τ : Facteur de tortuosité

β : Facteur d'immobilisation des chaînes de la phase amorphe du fait de la présence des zones cristallines

Le facteur β exprime l'effet des contraintes sur les segments appartenant à la fois aux zones amorphes et aux zones cristallines conduisant à la réduction de mobilité de ces dernières. Néanmoins, β est souvent considéré égal à 1.^{24,25}

Des études sur le transport d'hélium dans des membranes de polyéthylène ont permis de relier le facteur de tortuosité τ et la fraction volumique de phase amorphe^{24,25} :

$$\tau = \phi_a^{-n}$$

Équation I - 14

Avec :

τ : Facteur de tortuosité

ϕ_a : Fraction volumique de la phase amorphe

n : Constante. Pour les polymères non orientés, on a : $1 < n < 2$

En posant $\beta = 1$, on a la relation suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D = D_a \times \phi_a^n$$

Équation I - 15

Avec :

D : Coefficient de diffusion du polymère semi-cristallin

D_a : Coefficient de diffusion de la phase amorphe

ϕ_a : Fraction volumique de la phase amorphe

n : Constante

La nature, la taille et la forme des molécules diffusantes sont également des éléments jouant un rôle important sur le coefficient de perméabilité.

Lorsque le pénétrant est un gaz, la solubilité est liée à la température critique du gaz T_{critique} (température au-dessus de laquelle un gaz ne peut plus être liquéfié par compression). Ainsi, plus la température critique d'un gaz est élevée, plus il est condensable, et plus sa solubilité sera forte. Le tableau suivant regroupe les températures critiques de différents gaz (Tableau I - 2).

Tableau I - 2 : Températures critiques de différents gaz ²⁸

Gaz	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
T_{critique} (°C)	-267,9	-240	-146,9	-118,6	-82,7	31,1

Le coefficient de diffusion dépend de la taille et de la géométrie de la molécule diffusante, de la quantité et de la taille des volumes libres ainsi que de la mobilité moléculaire du polymère. Les molécules volumineuses auront besoin de volumes libres et d'une mobilité de chaînes plus importants pour diffuser. Le tableau ci-après récapitule les diamètres cinétiques des gaz couramment rencontrés (Tableau I - 3).

Tableau I - 3 : Diamètres cinétiques de différents gaz ²⁸⁻³⁰

Gaz	He	H ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
Diamètre cinétique (Å)	2,65	2,34	2,92	3,23	3,64	3,80	2,65

Lorsque la concentration en espèce dissoute dans la matrice est suffisante pour rompre les interactions entre les chaînes macromoléculaires, il peut y avoir un phénomène de plastification qui entraîne une augmentation du volume libre et donc de la mobilité des segments de chaînes. La diffusion des molécules de pénétrant est alors facilitée. L'Équation I - 16 décrit la loi traduisant le phénomène de plastification :

$$D = D_{c_0} \cdot e^{\gamma_p \cdot c}$$

Équation I - 16 : Loi de plastification

Avec :

D : Coefficient de diffusion

D_{c_0} : Coefficient de diffusion à concentration nulle

γ_p : Coefficient de plastification

c : Concentration

Pour améliorer les propriétés barrière d'un polymère, on peut avoir recours à différentes approches, comme par exemple l'association à d'autres polymères notamment sous forme de structures multicouches polymères. Cette méthode est couramment utilisée dans l'emballage alimentaire, où l'on cherche une meilleure conservation des produits et une protection optimale vis-à-vis d'espèces de polarité différente en tirant bénéfice des propriétés de chacune des couches. Néanmoins, selon les associations, on n'obtient pas toujours des matériaux transparents.

Une autre voie intéressante en termes de propriétés barrière est d'associer la phase organique polymère à une phase inorganique reconnue pour avoir de meilleures propriétés barrière intrinsèques que les polymères. La dispersion de charges inorganiques au sein des matrices polymères conduit généralement à une meilleure imperméabilité du fait de la création d'un phénomène de tortuosité. De plus l'utilisation de renforts de taille nanométrique lorsque ceux-ci sont bien dispersés dans le polymère, n'affecte pas la transparence du matériau. L'intérêt d'associer une phase inorganique à un matériau polymère peut également être montré pour le dépôt de couches minces à la surface de substrats polymères. En effet, la présence d'un revêtement inorganique à hautes propriétés barrière sur une matrice organique peut renforcer de façon importante ses propriétés tout en conservant la transparence.

La partie suivante consiste à montrer de façon plus précise les intérêts et limites des systèmes associant une phase organique et une autre inorganique à partir des lois théoriques du transport et de leur confrontation avec des résultats de la littérature recensés sur ces types de systèmes.

I.B. Transport dans les systèmes complexes : matériaux hétérogènes

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier les propriétés de transport de petites molécules dans des matériaux polymères hétérogènes, constitués d'une phase polymère de perméabilité donnée dans laquelle sont dispersées des entités imperméables. Les entités imperméables seront des charges pouvant jouer le rôle de barrière imperméable et nous verrons que le raisonnement est assez similaire à celui déjà détaillé pour les phases cristallines.

En effet, par un effet de tortuosité défini dans le paragraphe suivant, la présence de ces éléments imperméables, permet en théorie l'obtention de meilleures propriétés barrière.

I.B.a. Notion de tortuosité

Les éléments imperméables contenus dans la matrice jouent le rôle de barrière de diffusion : les molécules pénétrantes doivent les contourner lors de la diffusion, ce qui allonge leur chemin de diffusion par un effet de tortuosité (Figure I - 7).^{31,32}

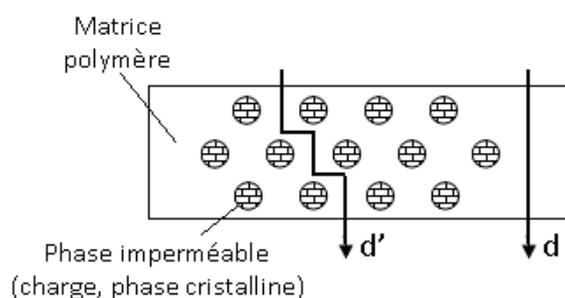


Figure I - 7 : Notion de tortuosité

On définit le facteur de tortuosité τ comme le rapport de la distance d' rallongée du fait de la présence d'éléments imperméables sur la distance d parcourue dans le polymère seul.

$$\tau = \frac{d'}{d}$$

Équation I - 17

Si l'on considère un système binaire idéal (caractéristiques locales de la matrice non modifiées par la présence ou l'ajout d'éléments imperméables, interactions entre ces éléments et la matrice suffisamment fortes pour éviter la formation de microvides qui pourraient créer des chemins diffusionnels du perméant à l'interface et suffisamment faibles pour ne pas engendrer la formation d'une interphase faiblement diffusive), alors on peut considérer que le gaz ne se solubilise que dans la matrice polymère et diffuse avec le coefficient de diffusion qu'il aurait eu dans la matrice en masse :

$$S = (1 - \phi_v) \cdot S_0$$

Équation I - 18

Avec :

S : Coefficient de solubilité du système polymère+éléments imperméables

S_0 : Coefficient de solubilité du polymère seul

ϕ_v : Fraction volumique des entités imperméables

Le coefficient de diffusion s'exprime en fonction de τ :

$$D = \frac{D_0}{\tau}$$

Équation I - 19

Avec :

D : Coefficient de diffusion du pénétrant dans le système polymère+éléments imperméables

D_0 : Coefficient de diffusion du pénétrant dans le polymère seul

En considérant que l'Équation I - 4 : $P = D \times S$ reste valable dans le cas de matériaux hétérogènes, on peut en combinant l'Équation I - 18 et l'Équation I - 19, déterminer le coefficient de perméabilité pour un système polymère+éléments imperméables :

$$P = \frac{(1 - \phi_v)}{\tau} \cdot P_0$$

Équation I - 20

Avec :

P : Coefficient de perméabilité dans le système polymère + éléments imperméables

P_0 : Coefficient de perméabilité dans le polymère seul

τ : Facteur de tortuosité

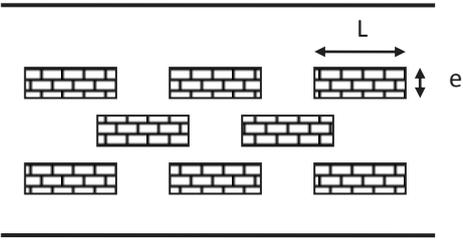
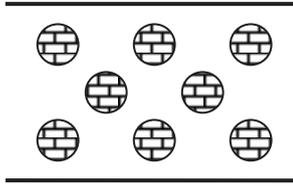
Cette équation assez similaire à celle obtenue pour les polymères semi-cristallins montre que la présence d'éléments imperméables doit conduire pour un système binaire idéal à la diminution de la perméabilité.

I.B.b. Influence de la forme des éléments imperméables dispersés

La géométrie et la fraction volumique des entités imperméables ϕ_v présentes vont jouer un rôle sur le renforcement des propriétés barrière. Le tableau suivant présente l'expression de la perméabilité

relative (P/P_0) pour un système binaire idéal selon que les éléments dispersés sont lamellaires ou sphériques (Tableau I - 4). Pour les éléments lamellaires, on considère dans le Tableau I - 4 que les lamelles sont perpendiculaires au flux gazeux.

Tableau I - 4 : Morphologie des éléments imperméables et lois géométriques associées

Morphologie		
Facteur de forme f	L/e	1
Perméabilité relative P/P_0	$\frac{1 - \phi_v}{1 + f \cdot \frac{\phi_v}{2}}$ Équation I - 21 : Loi de Nielsen ³³	$\frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{\phi_v}{2}}$ Équation I - 22 : Loi de Maxwell ³⁴

L'évolution de la perméabilité relative de matériaux hétérogènes en fonction de la fraction volumique d'entités imperméables pour différents facteurs de forme a été représentée sur la figure suivante.

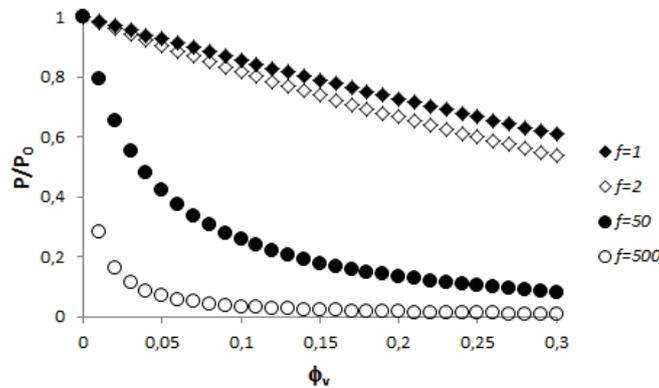


Figure I - 8 : Evolution de la perméabilité relative de matériaux hétérogènes en fonction de la fraction volumique d'entités imperméables pour différents facteurs de forme – Loi de Nielsen

Nous pouvons observer une nette augmentation des propriétés barrière pour des facteurs de forme f élevés, d'où l'intérêt d'utiliser des nanocharges lamellaires qui permettent de par l'épaisseur des lamelles élémentaires de l'ordre du nanomètre, d'accéder à des facteurs de forme élevés.

Pour obtenir les propriétés barrière optimales, il faut parfaitement contrôler la dispersion et la distribution des entités. La Figure I - 9 montre que lorsque la distribution et la dispersion sont

optimisées, le phénomène de tortuosité augmente, et les propriétés barrière seront donc améliorées.

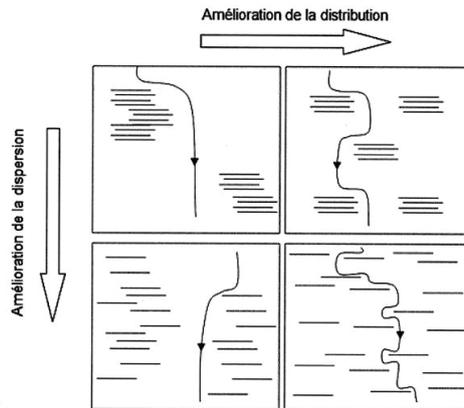


Figure I - 9 : Représentation du chemin de diffusion en fonction de l'état de dispersion et de la distribution des charges lamellaires dans une matrice polymère ³⁵

Selon l'ensemble des lois du transport développées en considérant des approches géométriques, il est préférable d'avoir des charges orientées perpendiculairement au flux gazeux et à haut facteur de forme pour améliorer les propriétés barrière. Par ailleurs, il est important que ces charges développent des interactions suffisantes avec la matrice pour éviter des défauts de dispersion et la formation d'interfaces diffusives. En effet, dans la zone située autour de la charge, les propriétés de diffusion peuvent être différentes de celles de la matrice.

Waché ³⁶ propose de tenir compte de la zone interfaciale en considérant que la vitesse dans cette interface v_i puisse être différente de celle au sein du polymère v_p (Figure I - 10).

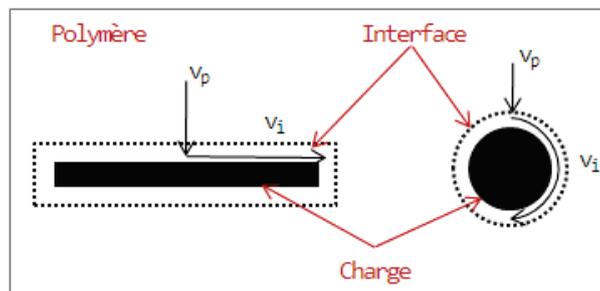


Figure I - 10 : Phénomènes de diffusion à l'interface charge/matrice – Vitesses de diffusion

Il exprime alors le facteur de tortuosité τ par la relation suivante :

$$\tau = 1 + \phi_v \cdot \left[\left(1 + \frac{f}{3} \right) \cdot \frac{v_p}{v_i} - 1 \right]$$

Équation I - 23 ³⁶

Avec :

ϕ_v : Fraction volumique des entités imperméables

f : Facteur de forme

v_p : Vitesse de diffusion dans le polymère

v_i : Vitesse de diffusion à l'interface charge/matrice

Lorsque le rapport des vitesses de diffusion est supérieur à 1, on a affaire à une interface forte où les molécules sont ralenties. A contrario, si ce rapport est inférieur à 1, les molécules diffuseront plus vite et l'interface sera défavorable aux propriétés barrière.

Ainsi, l'augmentation des propriétés barrière induite par la tortuosité créée par les charges peut être contrebalancée par un effet antagoniste d'interfaces diffusives si les interactions charges/matrice ne sont pas assez fortes.

Picard *et al.*³⁷ ont travaillé sur des nanocomposites à base de poly(éthylène). Après ajout d'un agent compatibilisant, il a été observé que les propriétés barrière ne sont pas seulement liées à la qualité de la dispersion des charges dans la matrice, mais également à l'affinité charges/matrice.

Les travaux d'Alexandre *et al.*³⁸ montrent l'importance des zones interfaciales sur les propriétés de transport du toluène dans des films nanocomposites à base de poly(amide). La perméabilité augmente avec l'augmentation du pourcentage volumique de montmorillonite introduit, traduisant le fait que ce n'est pas la tortuosité qui régit les propriétés de transport mais les zones de diffusion préférentielles situées aux interfaces.

Références bibliographiques de l'annexe

- 1 Stannett, V. The transport of gases in synthetic polymeric membranes - An historic perspective. *Journal of Membrane Science* **3**, 97-115 (1978).
- 2 Graham, T. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **156**, 399-439 (1866).
- 3 Crank, J. & Park, G. S. *Diffusion in Polymers*. (Academic Press, 1968).
- 4 Klopffer, M. H. & Flaconnèche, B. Transport properties of gases in polymers : bibliographic review. *Oil and Gas Science and Technology - Rev.IFP* **56**, 223-244 (2001).
- 5 Cohen, M. H. & Turnbull, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics* **31**, 1164-1169 (1959).
- 6 Kumins, C. A. & Kwei, T. K. in *Diffusion in Polymers* (eds J. Crank & G.S. Park) Ch. 4, 107-140 (Academic Press, 1968).
- 7 Vrentas, J. S. et al. Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. I. Conceptual differences in theories. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **23**, 275-288 (1985).
- 8 Vrentas, J. S. et al. Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. II. Predictive capabilities. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **23**, 289-304 (1985).
- 9 Fick, A. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik* **170**, 59-86 (1855).
- 10 Gouanvé, F. *Comportement à l'eau d'un composite à matrice polyester insaturé renforcé par des fibres de lin*, Université de Rouen, (2005).
- 11 Paul, D. R. & Koros, W. J. Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **14**, 675-685 (1976).
- 12 Petropoulos, J. H. Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **8**, 1797-1801 (1970).
- 13 Flory, P. J. *Polymer Chemistry*. (Cornell University Press, 1953).
- 14 Naylor, T. V. in *Comprehensive Polymer Science* Vol. 2 (eds C. Booth & C. Price) 643-668 (Pergamon Press, 1989).
- 15 Sobolev, I. et al. Permeation, Diffusion, and Solubility of Methyl Bromide and Isobutene in Polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry* **49**, 441-444 (1957).
- 16 Barrie, J. A. in *Diffusion in Polymers* (eds J. Crank & G.S. Park) Ch. 8, 259-313 (Academic Press, 1968).
- 17 Jonquière, A. & Fane, A. Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality. *Journal of Applied Polymer Science* **67**, 1415-1430 (1998).
- 18 Debeaufort, F. et al. Water vapor permeability and diffusivity through methylcellulose edible films. *Journal of Membrane Science* **91**, 125-133 (1994).
- 19 Guggenheim, E. A. *Applications of statistical mechanics*. (Clarendon P., 1966).
- 20 Anderson, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. *Journal of the American Chemical Society* **68**, 686-691 (1946).
- 21 Boer, J. H. *The dynamical character of adsorption*. (Clarendon Press, 1953).
- 22 Timmermann, E. O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **220**, 235-260 (2003).

- 23 D'Aniello, C. et al. Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene. *Polymer* **41**, 2515-2519 (2000).
- 24 Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Solubility of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science* **50**, 393-412 (1961).
- 25 Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Flow of gases through polyethylene. *Journal of Polymer Science* **50**, 413-439 (1961).
- 26 Peterlin, A. Dependence of diffusive transport on morphology of crystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **11**, 57-87 (1975).
- 27 Hedenqvist, M. & Gedde, U. W. Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science* **21**, 299-333 (1996).
- 28 Picard, E. *Etude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2007).
- 29 Bueche, F. Segmental Mobility of Polymers Near Their Glass Temperature. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1850-1855 (1953).
- 30 Ivanova, E. & Karsheva, M. Ethanol vapours adsorption on natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **42**, 391-398 (2007).
- 31 Barrer, R. M. & Petropoulos, J. H. Diffusion in heterogeneous media: lattices of parallelepipeds in a continuous phase. *British Journal of Applied Physics* **12**, 691 (1961).
- 32 Barrer, R. M. in *Diffusion in Polymers* (eds J. Crank & G.S. Park) Ch. 6, 165-217 (Academic Press, 1968).
- 33 Nielsen, L. E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1**, 929-942 (1967).
- 34 Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Vol. 1 (Clarendon Press, 1873).
- 35 Dal Pont, K. *Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP: Influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2011).
- 36 Waché, R. *Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles : Propriétés barrière des nanocomposites obtenus*, Université de Bretagne Occidentale, (2004).
- 37 Picard, E. et al. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **46**, 2593-2604 (2008).
- 38 Alexandre, B. et al. Transport Mechanisms of Small Molecules through Polyamide 12/Montmorillonite Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 8827-8837 (2010).
- * Charifou, R. *Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : Influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées*, Université Claude Bernard Lyon 1, (2013)