



HAL
open science

Nanoparticules d'amidon : préparation, pouvoir renfortant et utilisation comme agent de stabilisation

Sihem Ben Haj

► **To cite this version:**

Sihem Ben Haj. Nanoparticules d'amidon : préparation, pouvoir renfortant et utilisation comme agent de stabilisation. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2015. Français. NNT : 2015GREAI027 . tel-01213056

HAL Id: tel-01213056

<https://theses.hal.science/tel-01213056v1>

Submitted on 7 Oct 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.



UNIVERSITÉ
GRENOBLE
ALPES

THÈSE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES :

Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique** Arrêté ministériel : 7 août 2006

ET DE L'UNIVERSITÉ DE SFAX

Spécialité : **Chimie**

Présentée par : **Sihem BEN HAJ**

Thèse dirigée par : **Albert MAGNIN** et **Sami BOUFI**

Préparée au sein du :

Laboratoires de Rhéologie et Procédés dans l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique. (Université de Grenoble)

Laboratoire des Sciences des Matériaux et Environnement dans l'École Doctorale de Chimie. (Université de Sfax)

Nanoparticules d'amidon : Préparation, Pouvoir renforçant et Utilisation comme agent de stabilisation

Thèse soutenue publiquement le « **15 Juin 2015** »,

devant le jury composé de :

M. Abdelhamid BEN SALAH

Professeur de l'Université de Sfax (Tunisie), Président

M. Hamid KADDAMI

Professeur de l'Université de Marrakech (Maroc), Rapporteur

M. Lazhar BENYAHIA

Professeur de l'Université du Mans (France), Rapporteur

M. Hatem MAJDOUB

Maître de Conférences de l'Université de Monastir (Tunisie), Membre

M. Albert MAGNIN

Directeur de Recherche au CNRS (France), Membre

M. Sami BOUFI

Professeur de l'Université de Sfax (Tunisie), Membre



« Pas de patience, pas de science ... »

Jean-Pierre Jarroux

Remerciements

Cette thèse a été menée dans le cadre d'une collaboration (co-tutelle) entre le Laboratoire des Sciences des Matériaux et d'Environnement de la faculté des sciences de Sfax (Tunisie) et le laboratoire de Rhéologie et Procédés Grenoble de l'Université Joseph Fourier de Grenoble (France).

La thèse a été menée sous la direction conjointe de M. Sami BOUFI, professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, Mr. Albert Magnin directeur de recherche et Mr. Christian Pétrier professeur à l'Université de Savoie.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements au Professeur **Sami Boufi**, pour son encadrement efficace, sa présence continuelle, son soutien et ses conseils qui ont contribué à mener à terme ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à **M. Albert Magnin**, directeur de recherche au Laboratoire de Rhéologie et Procédés de Grenoble (France) pour son soutien, son suivi des travaux et son accueil chaleureux. Mes remerciements s'adressent également au Professeur **Christian Pétrier**, pour son soutien.*

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mon travail et toutes les remarques intéressantes qu'ils ont pu faire lors de la soutenance.

*Je voudrais remercier M. **Hamid Kaddami**, Professeur à la Faculté des sciences et technologie de Marrakech- Maroc, ainsi que M. **Lazhar Benyahia**, Professeur à l'Université du Mans, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, et M. **Hatem Majdoub**, Maître de conférences à l'Université de Monastir en tant qu'examinateur. Leurs remarques et suggestions m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de mon rapport.*

*J'exprime mes remerciements à M. **Abdelhamid Ben Salah**, Professeur de l'Université de Sfax, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

Ce travail n'aurait jamais pu être mené à bien sans la contribution de nombreuses personnes que nous tenons à remercier vivement. Je veux citer Frédéric Huguenell, et Hélène Galliard les deux ingénieurs de recherche au Rhéologie avec qui j'ai discuté pendant de longues heures les détails techniques et la manipulation des appareils, notamment le

rhéomètre et la DSC. Un grand merci à tous les techniciens, thésards, post-docs et assimilés que j'ai rencontré au laboratoire de Rhéologie au cours de ces trois années.

C'est avec beaucoup d'égards que je n'oublierai pas de remercier M. Gérard Mortha professeur à LGP2 et Mme. Marianne Impéror-Clerc directrice de recherche au CNRS (laboratoire de physique des solides à Orsay (Paris)) pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Merci pour leur aide, pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Je tiens de remercier M. Wim Thielemans Professeur à la Faculté des sciences de l'ingénieur de Belgique qui nous a fourni les nanocristaux d'amidon.

Je terminerai par mes plus vifs remerciements à toute l'équipe de notre laboratoire des Sciences de Matériaux et d'Environnement (MESLAB), ainsi qu'aux techniciens du département de chimie de la Faculté des Sciences de Sfax.

Dédicaces

Du plus profond de mon cœur et avec tout le respect que je leurs dois,

je dédis sincèrement ce travail :

A mes chers parents pour leur affection et soutien,

A mes chères sœurs et belles sœurs,

A mes chers frères et beaux frères,

A mon cher "Aymen"

A tous ceux que nous aimons et surtout qui nous aiment...

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I. : Travaux antérieurs

A. L'AMIDON	6
I. Un bio-polymère largement utilisé	6
II. Procédé d'extraction de l'amidon	8
➤ Nettoyage	9
➤ Trempage	9
➤ Broyage et séparation des germes.....	9
➤ Raffinage.....	9
➤ Déshydratation et séchage	9
III. Organisation structurale des grains d'amidon.....	10
1. Morphologie et orientation moléculaire.....	10
2. Composition moléculaire	11
a. Amylose	12
b. Amylopectine.....	14
c. Autres constituants glucidiques	15
3. Type cristallin d'amidon des amidons natifs	16
a. Structure moléculaire des allomorphes A et B.....	17
b. Structure moléculaire de l'amylopectine	17
4. Organisation ultra-structurale des grains d'amidon	19
5. Organisation de la structure cristalline	22
IV. Propriétés hygrothermiques des grains d'amidon.....	25
1. Gélatinisation	26
a. Phénomène et conditions d'occurrence.....	26
b. Mécanisme de gélatinisation.....	27
2. Transition vitreuse et phénomène de relaxation	30
a. Phénomène et conditions d'occurrence.....	30
b. Modification induites par la transition vitreuse et la relaxation	31
3. Rétrogradation- gélification	31
4. Formation des complexes amylose-lipides	33
a. Phénomène et conditions d'occurrence.....	33
b. Modifications induites par la formation des complexes amylose-lipides.....	34
B. Nanocristaux d'amidon (NCA).....	35
I. Préparation des nanocristaux d'amidon (NCA).....	36
1. Hydrolyse acide	36
a. Mécanisme et conditions.....	36
b. Protocoles de préparation des NCA	40
2. Hydrolyse enzymatique	41
II. Domaines d'application des NCA	42
1. Nanocomposites et applications.....	42
a. Généralité sur les nanocomposites	42
b. Procédés d'élaboration des nanocomposites.....	44
2. Propriétés des polymères renforcés par des NCA.....	45
a. Les propriétés mécaniques	45
b. Les propriétés de barrière.....	48
3. Utilisation des NCA comme agent de stabilisation	50
C. Nanoparticules d'amidon (NPA)	51
D. Ultrason.....	53

I. Généralité	53
II. Phénomène de fragmentation par effet des ultrasons	56
Conclusion..	59
Références.....	61

CHAPITRE II. Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

Introduction.....	80
A. Matériaux	80
I. Les nanoplaquettes d'amidon	80
II. Produits chimiques.....	81
B. Techniques de caractérisations et appareillages	81
I. Granulométrie Laser	81
1. Généralité.....	81
2. Appareillage.....	83
II. Mesure de potentiel Zêta.....	84
1. Principe et mobilité électrophorétique	84
2. Préparation de l'échantillon	85
III. Mesures de tension de surface	85
IV. Détermination de la couverture de surface des particules de polymère par des NCA	85
V. Mesure de l'extrait sec	87
VI. Mesure de l'angle de contact	88
1. Principe	88
2. Appareillage.....	89
VII. Analyses morphologiques et structurales.....	89
1. Microscopie électronique en transmission (MET).....	89
2. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM)	90
3. Diffraction des rayons X (DRX).....	91
4. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS de l'anglais : Small Angle X-rays scattering).....	92
a. Principe	92
b. Appareillage.....	93
5. Spectroscopie de diffusion Raman.....	94
a. Principe	94
b. Appareillage.....	95
VIII. Analyse thermique	96
IX. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography)	97
1. Principe	97
2. Appareillage.....	99
X. Analyse mécanique dynamique (DMA)	99
• Appareillage.....	102
XI. Propriétés optiques.....	103

CHAPITRE III. Préparation des NPA par traitement aux Ultrasons

Introduction.....	106
I. Préparation des nanoparticules	108
1. Procédés expérimentale	108
2. Essais préliminaires	108
II. Caractérisation des NPA issues de la sonification.....	109
1. Evolution de la distribution de taille en fonction de la durée de sonification.....	110
2. Aspect optique	112
3. Changement de la morphologie : étude microscopique.....	114
4. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	117
5. Caractérisation par analyse thermique différentielle DSC.....	119
• Comportement thermique des amidons natifs.....	120
• Comportement thermique des NPA	121
6. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman	124
7. Caractérisation par chromatographie à exclusion stérique (SEC)	128
a. Analyse SEC des NPA sèches.....	128
b. Analyse SEC des suspensions des NPA filtrées	130
8. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	131
• Courbe de diffusion.....	134
• Facteur de forme $P(q)$	135
• Cas d'amidon dans la littérature	137
• Analyse des amidons natifs et leurs nanoparticules issues par traitement aux ultrasons.....	137
Conclusion	142
Références.....	143

Chapitre IV. Préparation des nanocomposites à base de NCA par polymérisation en miniémulsion

Introduction.....	148
I. Nanocristaux d'amidon (NCA).....	150
1. Préparation des NCA	150
2. Caractérisation des NCA.....	150
II. Polymérisation en miniémulsion.....	151
1. Généralité.....	151
2. Procédure expérimentale.....	154
3. Essais préliminaires	155
4. Préparation des nanocomposites à base des NCA	160
III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites	164
1. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des NCA.....	164
2. Influence de l'extrait sec.....	165
3. Evolution de la taille des particules et leur distribution.....	166
4. Etude électrocinétique.....	171
a. Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse des NCA en fonction du taux du tensioactif.....	171
b. Evolution du potentiel ζ de la dispersion de nanocomposites en fonction du taux des NC.....	174
5. Mécanisme de la polymérisation en mini-émulsion en présence des NCA.....	175
6. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique en transmission (MET).....	176
IV. Caractérisation des films nanocomposites	177
1. Analyse thermique	178
2. Analyse mécanique dynamique	179
3. Propriétés optiques.....	185
Conclusion	188
Références.....	190

Chapitre V. Préparation des nanocomposites à base de NCA par polymérisation en émulsion

Introduction.....	193
I. Préparation des nanocristaux d'amidon.....	195
1. Hydrolyse par acide sulfurique.....	195
2. Hydrolyse par acide chlorhydrique.....	195
II. Polymérisation en émulsion de Pickering.....	196
1. Généralité.....	196
2. Procédure expérimentale.....	200
3. Etudes préliminaires.....	200
4. Préparation des dispersions de polymère à base des NCA.....	203
III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites.....	206
1. Polymérisation en émulsion de Pickering en présence de NCA : influence des paramètres gouvernant la stabilité.....	207
a. Effet du taux de NCA.....	207
b. Etude électrocinétique.....	212
c. Effet du taux de KPS.....	215
2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NCA.....	217
3. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique.....	220
IV. Caractérisation des films nanocomposites.....	221
1. Analyse mécanique dynamique des films nanocomposites.....	222
2. Propriétés optiques.....	227
Conclusion.....	230
Références.....	231

Chapitre VI. Préparation des nanocomposites à base de NPA par polymérisation en émulsion

Introduction.....	235
I. Nanoparticules d'amidon (NPA) : préparation et caractérisation.....	237
1. Préparation des NPA par traitement aux Ultrasons	237
2. Caractérisation des NPA.....	237
a. Etude granulométrique.....	237
b. Etude électrocinétique.....	239
c. Caractérisation des propriétés de surface des NPA : Angle de contact	240
d. Etude morphologique : Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM).....	241
II. Polymérisation en émulsion de Pickering.....	242
1. Procédure expérimentale.....	242
2. Etudes préliminaires.....	242
3. Préparation des dispersions de polymère à base des NPA.....	244
III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites	246
1. Stabilité colloïdale des dispersions nanocomposites	246
a. Effet du taux des NPA.....	246
b. Etude électrocinétique.....	249
2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NPA.....	251
3. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique.....	253
IV. Caractérisation des films nanocomposites	254
1. Propriétés mécaniques	255
2. Propriétés optiques.....	258
Conclusion	261
Références.....	262

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

- NCA : nanocristaux d'amidon
- NPA : nanoparticules d'amidon
- AFM : Microscopie à force atomique
- AIBN : 2,2-azobis(isobutyronitrile)
- DPC: Chlorure de dodécyl pyridinium
- DOSS: Dioctylsulfano succinate de sodium
- KPS: Persulfate de potassium
- A As: Acide ascorbique
- DSC : Calorimétrie à balayage différentielle
- DMA : Analyse mécanique dynamique
- FE-SEM : microscope électronique à émission de champ
- MET : Microscopie Electronique en Transmission
- DLS : Diffusion dynamique de la lumière (Granulométrie)
- T : température
- Eq : Equation

Introduction générale

Les nanocomposites s'imposent comme une classe de matériaux à part entière et sont à l'origine d'une activité scientifique importante en raison des immenses potentiels d'application innovante dans divers domaines technologiques des matériaux. Bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment eu égard à la nature de la matrice et à la chimie du renfort, les dimensions nanométriques des nanoparticules introduites font émerger des nouvelles propriétés.

Alors que les composites traditionnels utilisent des renforts à l'échelle macroscopique, les nanocomposites font appel à des nanoparticules dont la dimension est inférieure à 100 nm. La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une augmentation importante de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nanocomposites. L'énorme aire interfaciale nanoparticule-matrice permet de modifier les propriétés de la matrice dans une fraction significative du volume totale, sans nécessité d'incorporer un taux de nanorenfort élevé.

Bien que les nanoparticules de renfort les plus utilisées sont les nanoparticules minérales comme la silice et les nanoparticules de carbone (noire de carbone), les nanoparticules issues de la biomasse et en particulier des polysaccharides suscitent beaucoup d'intérêts en raison des avantages qu'elles procurent, en particulier leur faible densité, leur caractère biodégradable, l'absence de tout risque de toxicité et leur innocuité vis-à-vis de l'environnement. Même si les nanocristaux et les nanofibres de cellulose sont les plus connus et les plus étudiées de ces nanoparticules, des nouvelles familles de nanoparticules issues de biopolymères suscitent beaucoup d'intérêt. C'est notamment le cas des nanoparticules d'amidon. La production de nanoparticules ou de nanocristaux d'amidon est une thématique assez récente et le champ de travaux aussi bien au niveau de la production des nanoparticules à partir de l'amidon, que l'utilisation de ces nanoparticules dans le domaine des nanocomposites est vaste. Les premiers travaux qui relatent la production de nanocristaux d'amidon remontent seulement à 2002 et jusqu'à début 2015 et se référant à ISI-Web of knowledge, seule 75 articles ont été reportés. Par ailleurs, la majeure partie des travaux cités font appel à la voie d'hydrolyse acide comme moyen pour produire des nanocristaux d'amidon. Le développement d'une voie verte, ne faisant pas intervenir des réactifs chimiques serait ainsi d'une grande utilité. Par ailleurs, compte tenu de son caractère biodégradable et de sa structure saccharidique, les nanoparticules d'amidon, comme leur homologue les nanocristaux de cellulose ne sont pas nocifs ni toxiques pour l'organisme vivant.

L'amidon est, après la cellulose, la principale substance glucidique synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. C'est un biopolymère produit par différentes plantes et se trouve dans les graines, les racines, les tubercules du maïs, du blé, de pomme de terre, du tapioca. En dehors de son utilisation dans l'alimentation de base des êtres vivants, l'amidon est largement utilisé industriellement pour des applications alimentaires et non alimentaires. 50 % de l'amidon produit industriellement est destiné à la consommation humaine. Sous la forme d'empois d'amidon, il est employé comme épaississant, gélifiant ou liant. Après hydrolyse (acide ou enzymatique), l'amidon produit une matière sucrante largement utilisée, le sirop de glucose.

L'extraction des nanoparticules d'amidon (NPA) et des nanocristaux d'amidon (NCA) a été largement étudiée. L'hydrolyse acide est l'une des principales méthodes d'extractions des NCA. En effet, l'hydrolyse acide des grains natifs d'amidon permet d'obtenir un résidu insoluble très cristallin constitué des particules plaquettaires parallélépipédiques ultrafines de taille comprise entre 1 et 100 nanomètre. Ces nanocristaux ont un pouvoir renforçant exceptionnel et forment un réseau rigide particulièrement efficace, notamment à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice. Ainsi, la précipitation est l'une des principales méthodes d'élaboration des NPA. Cependant, ces voies sont limitées par deux aspects : la longue durée et le faible rendement massique des NPA.

Le premier objectif de la thèse a donc été de préparer une suspension stable de NPA d'amidon à partir de grains d'amidon de maïs (cireux et standard), en moins de temps et avec un rendement massique plus élevé en faisant appel à une technique purement physique (l'Ultrasonification) et sans le recours à aucun produit chimique. Le résidu, a été caractérisé de point de vue moléculaire et structural. Les NPA obtenues présentent la morphologie plaquettaire analogue à celle des NCA issus de l'hydrolyse acide.

Le deuxième objectif de la thèse a été d'utiliser les NCA et les NPA comme agents de renforts dans une matrice polymérique et d'explorer les propriétés thermiques, mécaniques et optiques des matériaux nanocomposites résultants. Dans ce contexte, on va s'intéresser à préparer des dispersions de nanocomposites avec une teneur en nanoparticules qui varie de 10 à 2% en masse. Pour ce faire, nous allons adopter la polymérisation hétérogène in situ (mimiémulsion et émulsion de Pickering) comme procédé de polymérisation. Dans le cas de la mimiémulsion, la polymérisation aura lieu au sein des microgouttelettes qui sont initialement formées par sonification du mélange monomère-eau et stabilisées par un

tensioactif et en présence d'agent hydrophobe permettant de limiter le processus de mûrissement d'Oswald. Cependant, dans le cas l'émulsion de Pickering les NPA jouent le rôle des particules solides en tant que le seul stabilisant où le mécanisme de formation des particules de polymère a été bien détaillé. Ces procédés permettent d'obtenir, en un seul pot, des dispersions nanocomposites capables de subir un processus de filmification après évaporation de l'eau et coalescence des particules.

Le manuscrit présenté ici comporte six chapitres. Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est d'abord abordée, où on a présenté la structure et les propriétés des amidons natifs, ainsi que les principales méthodes permettant l'élaboration des nanocristaux et nanoparticules d'amidon en citant leurs principales applications (élaboration des nanocomposites).

Dans le deuxième chapitre, les différents matériaux, produits chimiques, les méthodes expérimentales ainsi les principales techniques de caractérisation utilisés ont été menées.

Le troisième chapitre est consacré à caractériser les nanoparticules d'amidon issues du traitement de sonification en suivant en détailles les modifications de la morphologie et la taille des particules d'amidon. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées telles que la granulométrie, zétamétrie, la microscopie électronique à balayage à effet de champ, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)...

Dans le quatrième chapitre nous allons préparer des dispersions stables de nanocomposites à base de polymère acryliques et de nanocristaux d'amidon en adoptant la polymérisation en mimiémulsion comme voie de préparation en présence d'un tensioactif cationique. L'effet de l'incorporation des nanocristaux sur la stabilité colloïdale des dispersions obtenues, en termes d'évolution de la taille des particules de polymère et leur potentiel zêta, a été étudié. Après cette phase d'élaboration, des films de nanocomposites solides, obtenus à partir de ces dispersions, seront prêts pour caractériser leurs propriétés morphologiques, optiques et mécaniques en recourant à diverses techniques d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage, l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la spectroscopie UV-vis.

Dans le cinquième et le sixième chapitre, une nouvelle approche de préparation des dispersions stables de nanocomposites à matrice polyméthacrylate de butyle et à base des

NCA et des NPA respectivement a été adoptée. Dans cette approche, la technique de polymérisation en émulsion de Pickering a été menée, en présence des NPA et NCA comme les seuls stabilisants et sans le recours à aucun agent tensioactif. Nous intéressons, en premier lieu, à une caractérisation complète des dispersions obtenues en utilisant différentes techniques de caractérisations physico-chimiques. En particulier, le recours au microscope électronique à effet de champs a permis de pouvoir observer les NCA et les NPA et de montrer clairement leur disposition par rapport aux particules de polymère. En deuxième lieu, nous reporterons les résultats de la caractérisation mécanique et optique des films de nanocomposites obtenus en citant une étude comparative du potentiel renforçant apporté par les NCA et celui par les NPA.

Chapitre I : Travaux antérieurs

A.	L'AMIDON	6
I.	Un bio-polymère largement utilisé	6
II.	Procédé d'extraction de l'amidon	8
	➤ Nettoyage	9
	➤ Trempage	9
	➤ Broyage et séparation des germes	9
	➤ Raffinage	9
	➤ Déshydratation et séchage	9
III.	Organisation structurale des grains d'amidon	10
1.	Morphologie et orientation moléculaire	10
2.	Composition moléculaire	11
	a. Amylose	12
	b. Amylopectine	14
	c. Autres constituants glucidiques	15
3.	Type cristallin d'amidon des amidons natifs	16
	a. Structure moléculaire des allomorphes A et B	17
	b. Structure moléculaire de l'amylopectine	17
4.	Organisation ultra-structurale des grains d'amidon	19
5.	Organisation de la structure cristalline	22
IV.	Propriétés hygrothermiques des grains d'amidon	25
1.	Gélatinisation	26
	a. Phénomène et conditions d'occurrence	26
	b. Mécanisme de gélatinisation	27
2.	Transition vitreuse et phénomène de relaxation	30
	a. Phénomène et conditions d'occurrence	30
	b. Modifications induites par la transition vitreuse et la relaxation	31
3.	Rétrogradation- gélification	31
4.	Formation des complexes amylose-lipides	33
	a. Phénomène et conditions d'occurrence	33
	b. Modifications induites par la formation des complexes amylose-lipides	34
B.	Nanocristaux d'amidon (NCA)	35
I.	Préparation des nanocristaux d'amidon (NCA)	36
1.	Hydrolyse acide	36
	a. Mécanisme et conditions	36
	b. Protocoles de préparation des NCA	40
2.	Hydrolyse enzymatique	41
II.	Domaines d'application des NCA	42
1.	Nanocomposites et applications	42
	a. Généralité sur les nanocomposites	42
	b. Procédés d'élaboration des nanocomposites	44
2.	Propriétés des polymères renforcés par des NCA	45
	a. Les propriétés mécaniques	45
	b. Les propriétés de barrière	48
3.	Utilisation des NCA comme agent de stabilisation	50
C.	Nanoparticules d'amidon (NPA)	51
D.	Ultrason	53
I.	Généralité	53
II.	Phénomène de fragmentation par effet des ultrasons	56
	Conclusion	59
	Références	61

A. L'AMIDON

I. Un bio polymère largement utilisé :

L'amidon est un polymère naturel, renouvelable et biodégradable synthétisé par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il est l'un des matériaux de biomasse les plus abondants dans la nature, et il constitue une source énergétique indispensable à l'alimentation des êtres vivants et de l'homme en particulier. On le trouve dans les organes de réserves des plantes telle que les céréales (30-80% de la matière sèche (ms)), les tubercules (60-90% ms), et les légumineuses (25-50 ms). Dans le monde entier les principales sources d'amidon sont le maïs (82%), le blé (8%), les pommes de terre (5%) et le manioc (5%) à partir de laquelle l'amidon de tapioca est dérivé. En 2010, le marché de l'amidon du monde a été estimé à 68 millions de tonnes.¹

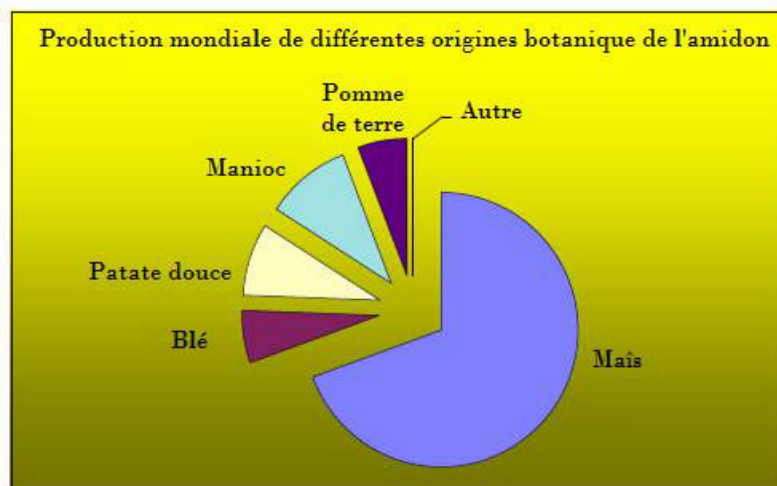


Figure A.I.1: Origine botanique de l'amidon d'après International Starch Institute (2004).

L'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui se trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant et matières sucrantes. Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications, plus au moins développées dans ces dernières années, dans les secteurs suivants : adhésifs et colles (fabrication des cartons ondulés, ...), textiles (préparation des chaînes de tissage et d'impression des tissus), industrie chimique (substrat de fermentation, liant...), et quelques applications pharmaceutiques et cosmétiques, et il est devenu une matière première intéressante pour la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables.²

Aujourd'hui, les principales utilisations de l'amidon n'ont pas beaucoup changé, avec près de 60% utilisé pour la nourriture et 40% pour les applications industrielles (comme décrit dans la figure A.I.2).

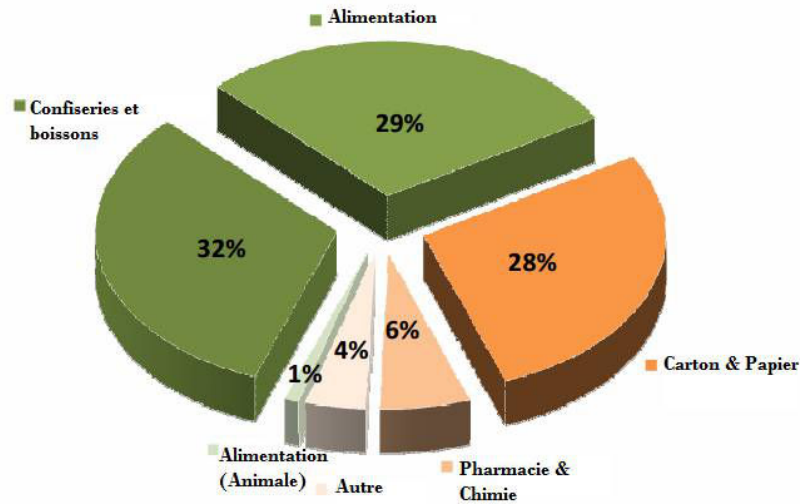


Figure A.I.2 : Secteur d'application de l'amidon (exprimé en % par rapport à la réserve totale d'amidon). Association des Amidonniers et Féculiers, *The markets: Sectors of application of starch products*. <http://www.aaf-eu.org/html/markets.php>, 2009, Access (July 9th 2011).

L'amidon peut être utilisé comme extrait de la plante et est appelé «amidon natif», ou bien il subit une ou plusieurs modifications chimiques pour atteindre des propriétés spécifiques et est appelé «amidon modifié». Cependant, la plupart des amidons dans leur forme native ont des limitations qui les rendent moins idéaux pour la diversité des applications souhaitées. Pour cette raison, souvent l'amidon granulaire utilisé dans des applications alimentaires ou industrielles est d'abord modifié³ chimiquement et / ou physiquement pour accentuer leurs caractéristiques positives, diminuer leurs qualités indésirables (tels que la haute viscosité, la sensibilité à la rétrogradation, le manque de tolérance de processus), ou ajouter de nouveaux attributs (rétention, la formation du film, digestibilité, solubilité,...), tout dépend de leur utilisation finale prévue. Les principales propriétés et applications des amidons modifiés sont rassemblées dans le tableau A.I.1.

Tableau A.I.1 : Propriétés et applications des amidons physiquement et chimiquement modifiés.⁴

<i>Type de modification</i>	<i>Propriétés</i>	<i>Applications</i>
<i>Modifié par un acide</i>	<i>Diminution de la viscosité à chaud par rapport aux amidons non modifiés</i>	<i>Agent de collage en Textile, Liant dans le carton de décision</i>
<i>Réticulation</i>	<i>Pic de viscosité réduite, une stabilité accrue de la pâte</i>	<i>Ingrédients dans les antisudorifiques et pâte d'impression textile; boue de forage de puits de pétrole, de l'encre d'impression, des liants charbons de briquettes, fibre de verre et de dimensionnement du textile</i>
<i>Acétylation (ester)</i>	<i>Une excellente stabilité de la pâte, bonne stabilité en conditions de gel / dégel, caractère hydrophobe pour un degré de substitution (DS) important</i>	<i>Faible DS : agent de surface en papeterie, dans les colles et adhésifs. Haut DS : moulage de thermoplastiques et plastifiants</i>
<i>Estérification (par Mono-esters de phosphate)</i>	<i>Température de gélatinisation réduite, rétrogradation réduite</i>	<i>Additifs dans la fabrication du papier, épaississants dans les encres d'impression sur textile</i>
<i>Modifié par Hydroxypropylé (éther)</i>	<i>Clarté accrue de la pâte, une rétrogradation réduite, une bonne stabilité au gel-dégel</i>	<i>Agent de surface dans la fabrication du papier; DS faible: comme enveloppe de dimensionnement dans le textile</i>

Cependant, pour les deux dernières décennies, la demande sociale et gouvernementale croissante des biomatériaux et de l'énergie a changé la façon dont nous considérons l'amidon et de son industrie. Il doit maintenant confronter à l'augmentation spectaculaire des coûts des matières premières ainsi que le biocarburant controversé, et l'essor de biomatériaux et autres défis de l'industrie. Frost et Sullivan ⁵ ont déclaré que la nourriture sur le marché de l'amidon de l'Europe a été caractérisée par la poursuite de la consolidation en 2007.

II. Procédé d'extraction de l'amidon :

La technologie d'extraction de l'amidon est un ensemble d'opérations unitaires, à savoir : le lavage, broyage par voie humide, le tamisage, la décantation et le séchage.

Pour l'amidon de maïs, le processus de production est détaillé comme indique la figure A.II.1.

Les principales étapes sont:

- **Nettoyage** pour éliminer les contaminants des lots tels que le maïs concassé, pierres, poussières et grains étrangers.
- **Trempage** à 50°C, pour 40-50 heures et à un pH acide par addition de l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique puis traité avec du dioxyde de soufre afin d'obtenir le relâchement de la matrice de protéines et la libération de la conséquence soluble, le gonflement des grains par l'absorption d'eau (teneur en eau augmente de 15 à 45%), est commandé par la fermentation des bactéries lactiques. La croissance des bactéries lactiques empêche également le développement des micro-organismes indésirables.
- **Broyage et séparation de germes** (dégermination).
- **Séparation de gluten** à partir de lait d'amidon par des séparateurs centrifuges continus et successifs.
- **Raffinage** d'amidon avec hydrocyclone qui est un dispositif qui utilise la force centrifuge pour séparer les particules plus lourdes que l'eau.
- **Déshydratation et séchage** avec un Sèche Flash. L'humidité de résidu de durée de vie optimale ne doit pas dépasser 14 %.

Les méthodes d'extraction sont à peu près similaires pour les autres amidons bien que certains pourraient différer légèrement par leurs désignations pour s'adapter au produit donné. Pour l'amidon de pomme de terre, par exemple, le trempage est remplacé par le "râpage" (empâtage de pommes de terre), et la séparation du gluten par extraction à l'eau des fruits (qui a une teneur élevée en protéines).

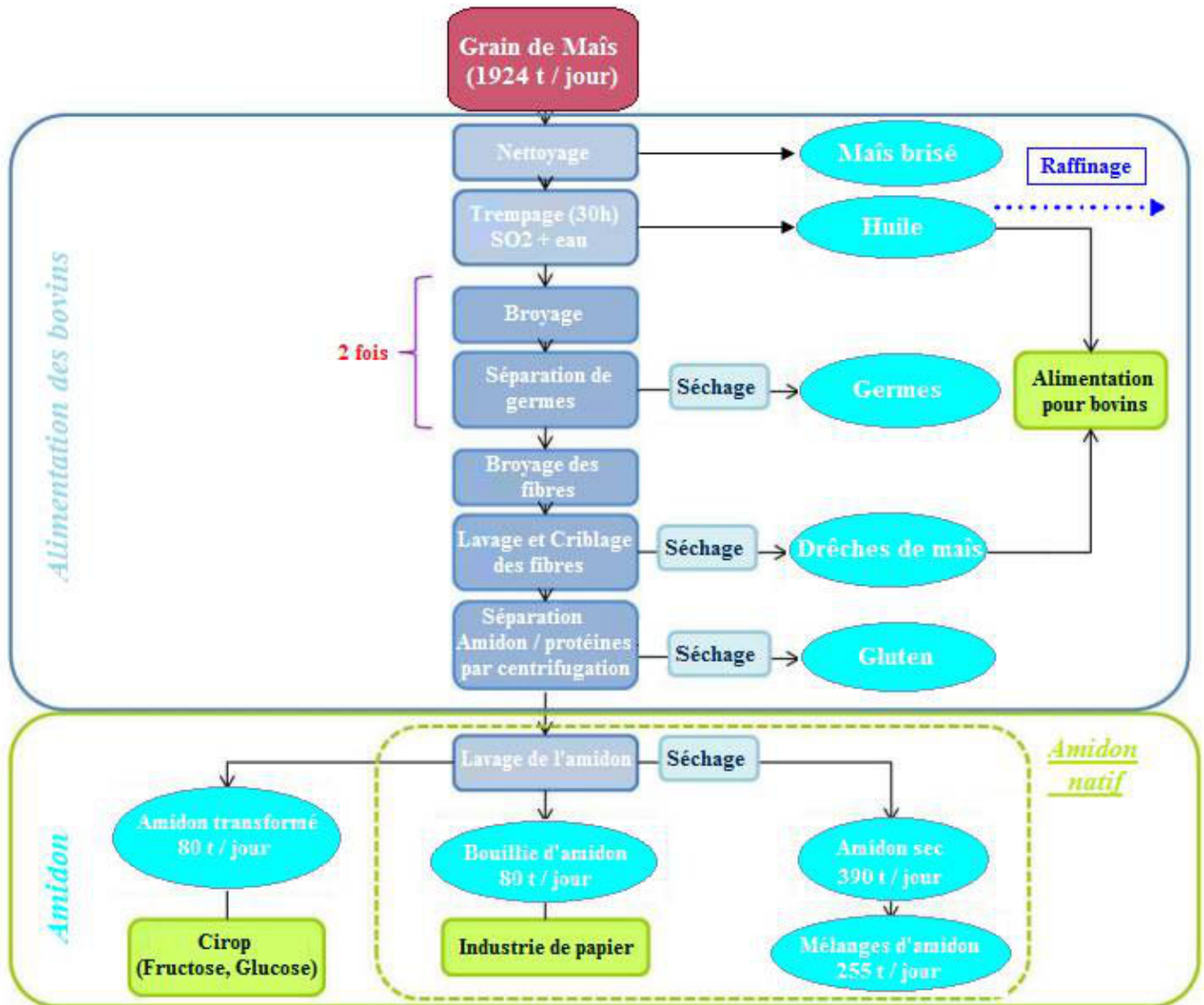


Figure A.II.1 : Processus d'extraction d'amidon de maïs.

III. Organisation structurale des grains d'amidon:

1. Morphologie et orientation moléculaire

L'amidon, après extraction des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification, se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée d'entités microscopiques, nommées grain d'amidon, de 2 à 100 μm de diamètre selon l'origine botanique ⁶. Les grains d'amidon sont constitués d'anneaux de croissance concentriques. Le centre commun des anneaux, considéré comme le point de départ de la croissance des macromolécules, est appelé hile.

L'observation par microscopie optique en lumière polarisée révèle que le grain se comporte comme un sphérocrystal biréfringent : les zones d'extinction forment une croix sombre appelée croix de Malte⁷. Le grain a une biréfringence positive, ce qui indique que les chaînes macromoléculaires ont une orientation radiale⁸.

2. Composition moléculaire

L'amidon est un polysaccharide dont le monomère est le glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, présent sous sa forme cyclique appelée D-glucopyranose (ou D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation chaise qui est la plus stable où les groupements hydroxyles C2, C3, C4 et C6 sont en position équatoriale (Figure A.III.2.1). Les unités monomériques de glucose sont liées par des liaisons de type éther, appelées glycosidiques, en conformation α .

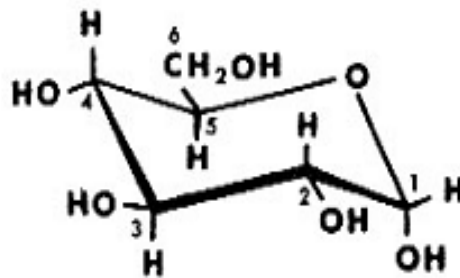


Figure A.III.2.1: Structure chimique du D-glucopyranose.

La composition d'amidon a été déterminée en étudiant le résidu de son hydrolyse acide totale^{9, 10, 11}. L'amidon est composé principalement jusqu'à 98-99% de deux homopolymères de glucose : l'amylose et l'amylopectine. Ils ne diffèrent que par le nombre de branchements α -1,6 présents et par leur structure primaire. L'amylose est une macromolécule « linéaire » tandis que l'amylopectine est ramifiée.

Par ailleurs, selon l'origine botanique de l'échantillon d'amidon étudié, on ne retrouve pas le même ratio amylose/amylopectine. En effet, on trouve, d'une part, les amidons dits "cireux" (waxy) qui sont principalement constitués d'amylopectine et de seulement 0% à 8% d'amylose. D'autre part, on trouve les amidons "standards", qui contiennent environ 75% d'amylopectine et 25% d'amylose, ainsi que les amidons dits "riches en amylose"

contiennent de 40 à 70% d'amylose. L'amidon, selon son origine botanique, contient également un troisième homopolymère de glucose et des composants non glucidiques représentant 0,1 à 2 %, et qui sont susceptibles de modifier ses propriétés physico-chimiques. Ces constituants mineurs sont principalement des lipides, protéines et minéraux localisés aussi bien à la surface qu'à l'intérieur. (Tableau A.III.2.1)

Tableau A.III. 1 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche.¹²

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

a. Amylose:

L'amylose est une macromolécule essentiellement linéaire constituée d'unités D-anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type α -1,4 (Figure A.III.2.2). Cette molécule peut présenter quelques points de branchement (liaisons α -1,6) qui ne dépassent pas le 1%. Les deux extrémités d'amylose n'ont pas la même fonctionnalité: l'extrémité non réductrice est en position C4, alors que l'extrémité réductrice, due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal, est en position C1.

L'amylose native contient 500 à 6000 unités glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre de 500 ¹³. Selon

l'origine botanique et les techniques d'extraction utilisées, l'indice de polydispersité est compris entre 1,3 et 2,1¹⁴.

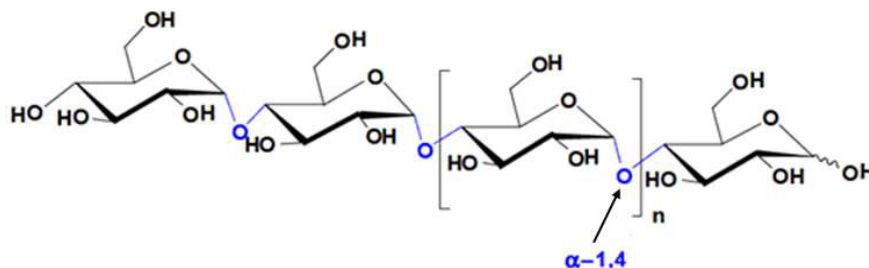


Figure A.III.2.2: Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.

Les chaînes d'amylose adoptent une conformation en simple ou double hélice par rotation autour de la liaison α -(1,4) (figure A.III.2.3). L'hélice ainsi formée est constituée de six motifs glucosidiques conduisant à la formation d'une cavité hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5 Å. Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice. Cette structure est stabilisée par des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ces doubles hélices s'organisent pour former des cristallites.^{15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23}

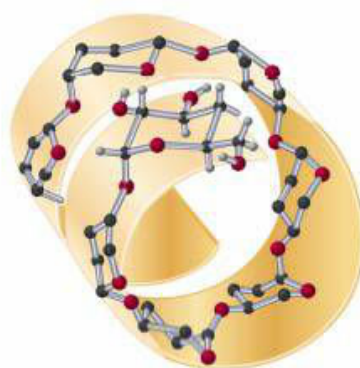


Figure A.III.2.3: Structure hélicoïdale gauche de l'amylose.

Du fait de son caractère essentiellement linéaire et de la présence de liaisons de type α (1-4), l'amylose est susceptible de former des complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques ou minérales, comme l'iode, les acides gras libres, les lipides monoacylés et

certaines molécules aromatiques. Dans ces complexes, l'amylose a une conformation hélicoïdale (6 unités glucose/tour), dans laquelle tous les groupements hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur²³. Dans le cas de l'iode (Figure A.III.2.4), la formation du complexe conduit au développement d'une coloration bleue (absorption maximale à 640 nm) caractéristique, propriété utilisée pour mesurer la quantité d'amylose dans l'amidon. Les solutions d'amylose ne sont pas très stables en raison de la forte tendance à former des liaisons hydrogène intramoléculaires, donnant lieu à une transition pelote statistique double hélice, et à une forte tendance à la cristallisation par entassement de chaînes (première étape du phénomène appelé "rétrogradation")^{24, 25}.

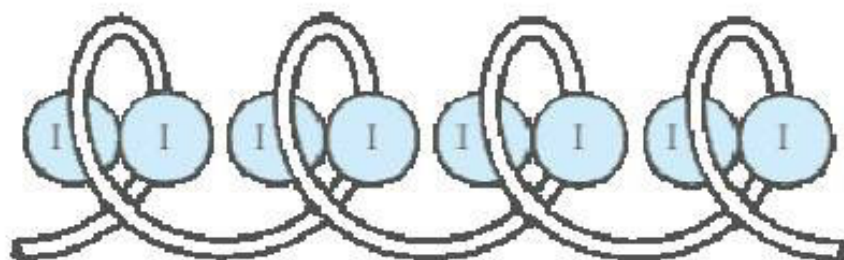


Figure A.III.2.4: Structure en hélice formée par le complexe amylose-iodine.²⁶

b. Amylopectine

L'amylopectine est un homopolymère extrêmement ramifié, formé par l'association de dizaines de milliers d'unités glucose (sous la forme D-glucopyranose) reliées entre eux par des liaisons α (1-4) en chaînes linéaires et comportant des zones de ramification résultants de la formation de liaisons α (1-6). Le taux de branchement est d'environ 4-5%.

Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine se répartissent en chaînes A, internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen (DP = 15-20) et en chaînes B internes avec un degré de polymérisation d'environ 45 (Figure A.III.2.5).

La masse moléculaire moyenne de l'amylopectine est assez élevée, les valeurs les plus souvent citées dans la littérature se situent entre 107 et 108 g/mole).

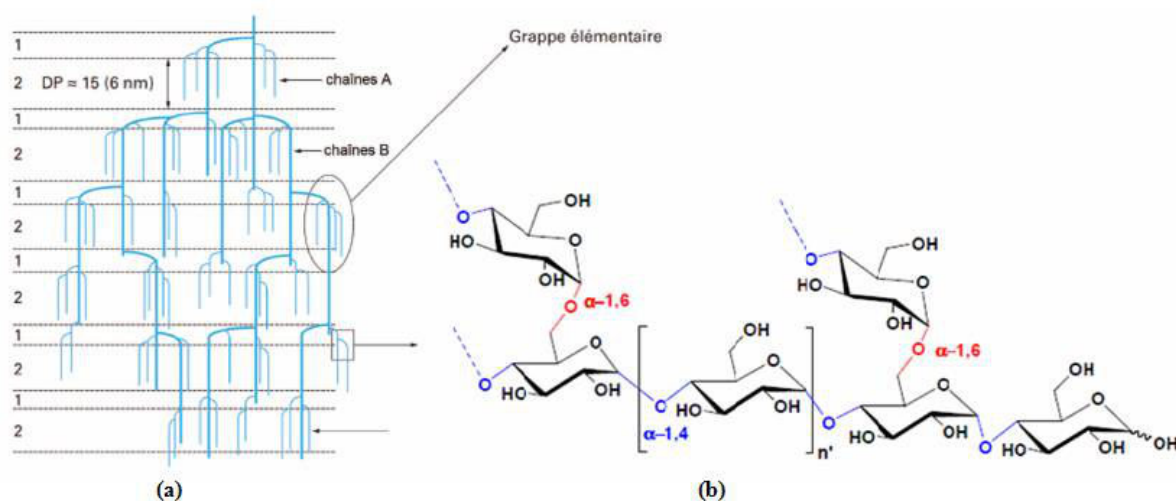


Figure A.III.2.5 : Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (a) [(1) régions amorphes (2) régions cristallines]²⁷ et (b): structure chimique de l'amylopectine²⁴.

L'amylopectine se complexe également avec l'iode pour donner une couleur variant du rouge au violet (et non pas bleue comme dans le cas de l'amylose) car la complexation de l'iode se fait seulement sur les chaînes externes de l'amylopectine. Le haut degré de ramification de l'amylopectine ne lui permet pas de rétrograder rapidement comme dans le cas de l'amylose. Cependant, on attribue à l'amylopectine la propriété de pouvoir gélifier très lentement.

c. Autres constituants glucidiques

Banks et Greenwood²⁸ ont cité l'existence d'un matériel intermédiaire (structure intermédiaire entre celle de l'amylose et de l'amylopectine), dont, le type et la quantité dépendent de l'origine botanique et du degré de maturité du grain d'amidon. Il semble que la teneur en matériel intermédiaire soit liée à celle en amylose. Les espèces botaniques à teneur en amylose normale (20-30%) telles que les céréales ou la pomme de terre en contiennent de faibles quantités, 5 à 7 %. Il est en revanche beaucoup plus abondant pour les amidons riches en amylose. Ces molécules correspondraient à des formes imparfaites d'amylopectine, créées par dysfonctionnement des mécanismes de biosynthèse de l'amylopectine.

3. Type cristallin des amidons natifs :

La structure semi-cristalline de l'amidon a été mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX) ²⁹. Selon le type de diagramme de diffraction, les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes (Figure A.III.3.1): A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

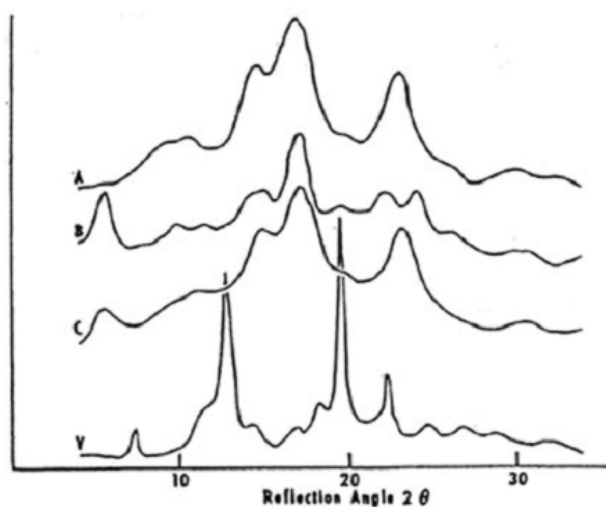


Figure A.III.3.1: Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V. ¹⁸

La formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexante (cyclohexane, alcools, iode, acides gras...) résulte la formation de type V de l'allemand "Verkleiterung".

L'allure du spectre de diffraction des rayons X de grain d'amidon présente des pics larges et une contribution amorphe importante tout dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure. Il est connu que l'eau fait partie intégrante de la structure cristalline des amidons de type A et de type B. Plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectre s'affinent jusqu'à une certaine limite. Au dessous de 10 % de teneur en eau la détermination de la cristallinité de l'amidon est très délicate étant donné l'effet de la teneur en eau et l'absence d'étalon 100% cristallin. Elle varie de 15% à 45% selon l'origine botanique de l'amidon ^{18, 30}.

a. Structure moléculaire des allomorphes A et B

Etant donnée la difficulté d'interprétation des diagrammes de diffraction des amidons natifs (faible cristallinité de l'amidon et complexité de la structure moléculaire), des modèles structuraux ont été établis à partir d'amylose recristallisée. Il a été démontré que pour les types cristallins A et B, les chaînes linéaires d' α -glucose s'organisent en doubles hélices comportant 2x6 unités glycosyl par tour (Figure A.III.3.2). Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice. Cette structure est stabilisée par des interactions Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ces doubles hélices s'organisent pour former des cristallites.^{16, 17, 18, 22, 23}



Figure A.III.3.2: Modèle de la double hélice d'amylose recristallisée.¹⁸

Du point de vue structural, la différence entre les allomorphes de type A et B réside dans l'empilement des doubles hélices et dans la quantité d'eau présente entre les doubles hélices. Le type B se caractérise par une maille hexagonale ($a = b = 1,85$ nm, $c = 1,04$ nm et $\gamma = 120^\circ$). Chaque double hélice a trois voisines. Les hélices sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient des molécules d'eau (36 par maille). Alors que le type A se caractérise par une maille monoclinique ($a = 2,124$ nm, $b = 1,172$ nm, $c = 1,069$ nm, et $\gamma = 123,5^\circ$), chaque double hélice a six voisines, formant ainsi une structure plus dense. La compacité de la structure ne permet l'hydratation que par 4 molécules d'eau par maille.

b. Structure moléculaire de l'amylopectine

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

Plusieurs modèles ont été proposés pour schématiser la macromolécule d'amylopectine ³¹. Actuellement, le modèle généralement accepté est le modèle en grappes établi par Kainuma et French ³², revu par Robin et al. ³³ et Hizukuri ³⁴ (Figure A.III.3.3). Dans tous ces modèles, on distingue trois types de chaînes:

- Les chaînes A, de DP 15-20, sont celles qui sont liées au reste de la molécule uniquement par leur extrémité réductrice.
- Les chaînes B, de DP 40-45, sont celles qui sont d'une part liées au reste de la molécule par une extrémité réductrice et d'autre part, branchées à une autre chaîne par une liaison α (1-6).
- La chaîne C, de DP > 60, est la chaîne qui porte l'extrémité réductrice de la macromolécule d'amylopectine.

Dans le modèle en grappes, les chaînes B forment l'ossature de la macromolécule et supportent les "grappes" constituées par les chaînes A. Les différences de structure fine existant entre les molécules d'amylopectine de diverses origines botaniques sont essentiellement dues à leur taux de ramification. D'une manière générale, le rapport A/B en nombre est de 5-6 pour les amylopectines de tubercules et de 8-10 pour les amylopectines de céréales. Depuis, de nombreux travaux ont porté sur l'étude de la distribution de la longueur des chaînes constituant l'amylopectine pour diverses origines botaniques. ^{35, 36, 37, 38, 39}

L'analyse enzymatique et la modélisation moléculaire montrent que les points de branchement ne sont pas distribués de manière aléatoire dans le grain ^{40, 41, 42}. La distance entre deux liaisons α (1-6) ainsi que la densité de points de branchement seraient des facteurs déterminants pour le développement du type cristallin et de la cristallinité des amidons. Lorsque les clusters sont composés de nombreuses courtes chaînes et que la distance entre deux chaînes successives dans l'amylopectine est petite, on obtient des structures compactes qui cristallisent selon le type A. A l'inverse, lorsque les clusters contiennent moins de chaînes, mais des chaînes plus longues et que la distance entre deux points de branchement est grande, les structures cristallisent selon le type B.

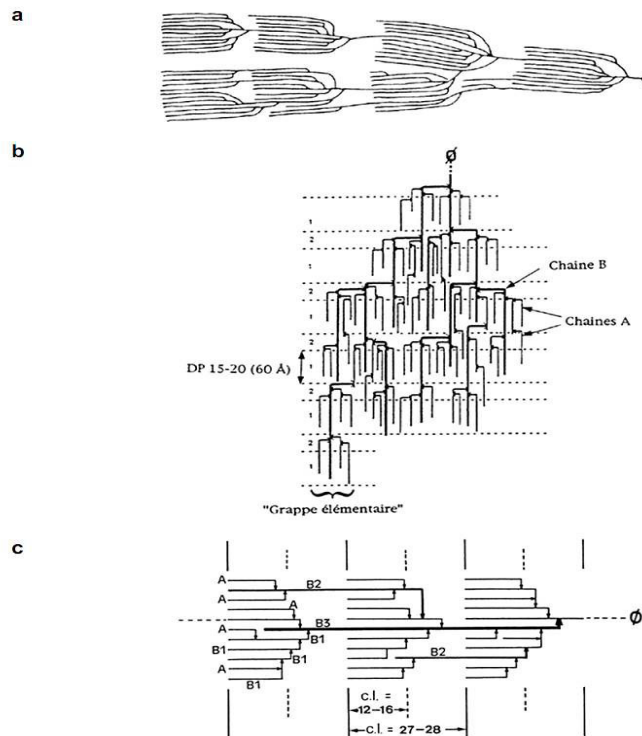


Figure A.III.3.3: Modèles de structure en grappes proposés par (a) ⁸ (b) ³³, (c) ³⁴.

4. Organisation ultra-structurale des grains d'amidon

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

L'observation en microscopie électronique en transmission (MET) de coupes ultrafines de grains ayant subi une hydrolyse acide ou enzymatique montre une structure multi-échelle de granules d'amidon qui met en évidence une organisation de type "oignon" formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines. Ces couches correspondraient aux anneaux de croissance du grain d'épaisseur variant de 120 à 400 nm ⁴³. La figure A.III.4.1 présente une illustration schématisée des couches cristallines et amorphes organisées en alternance au sein des anneaux de croissance.

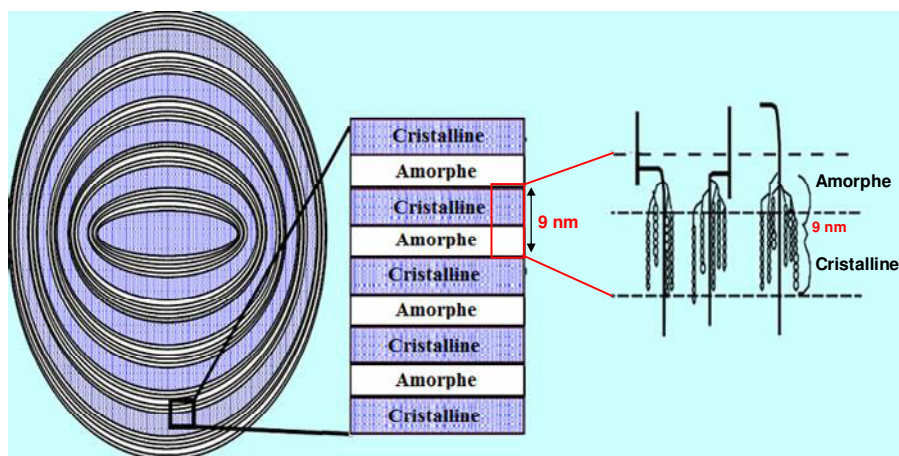


Figure A.III.4.1: Illustration schématique des couches cristallines et amorphes organisées en alternance au sein des anneaux de croissance.

Les couches semi-cristallines de l'amylopectine possèdent elles-mêmes une structure lamellaire^{43, 44, 45}. Ces lamelles sont tangentes à la fois aux anneaux de croissance et à la surface de granule et elles auraient une longueur de plusieurs centaines d'angströms. Les lamelles sont de plus en plus apparentes et leur orientation devient irrégulière au fur et à mesure de l'hydrolyse. Plus on se rapproche de la surface du grain, plus les anneaux de croissance sont étroits et l'orientation des lamelles est régulière. L'observation microscopique à force atomique (AFM) de coupes de grains d'amidon de maïs montre une organisation radiale des macromolécules et une augmentation du désordre vers le hile du grain⁴⁶.

La structure lamellaire et la façon dont les lamelles sont organisées dans le grain d'amidon sont encore un sujet d'investigation. Gallant et al.⁴⁷ ont proposé un modèle où les lamelles seraient organisées au sein de blocs sphériques ("blocklets") ayant un diamètre variant de 20 à 100 nm selon l'origine botanique et leur localisation dans le grain d'amidon (Figure A.III.4.2).

La formation de ces blocs aurait lieu lorsque les anneaux de croissance se cassent sous l'effet du gonflement des canaux radiaux. Ce concept a été développé à partir d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB), MET et AFM. Baker et al. ont montré par AFM

que les blocs ont une taille de 400-500 nm dans l'amidon natif de maïs et de 10-30 nm pour des grains partiellement linternés⁴⁶.

Au cours d'une hydrolyse enzymatique, les grains sont dégradés non seulement au niveau des anneaux concentriques, mais aussi au niveau de canaux radiaux⁴⁸. Ces canaux sont mis en évidence en observant par MEB la surface de grains de manioc subissant un phénomène de gélatinisation. Au fur et à mesure du gonflement du grain, on observe l'amylose qui sort par les pores de la surface⁴⁷.

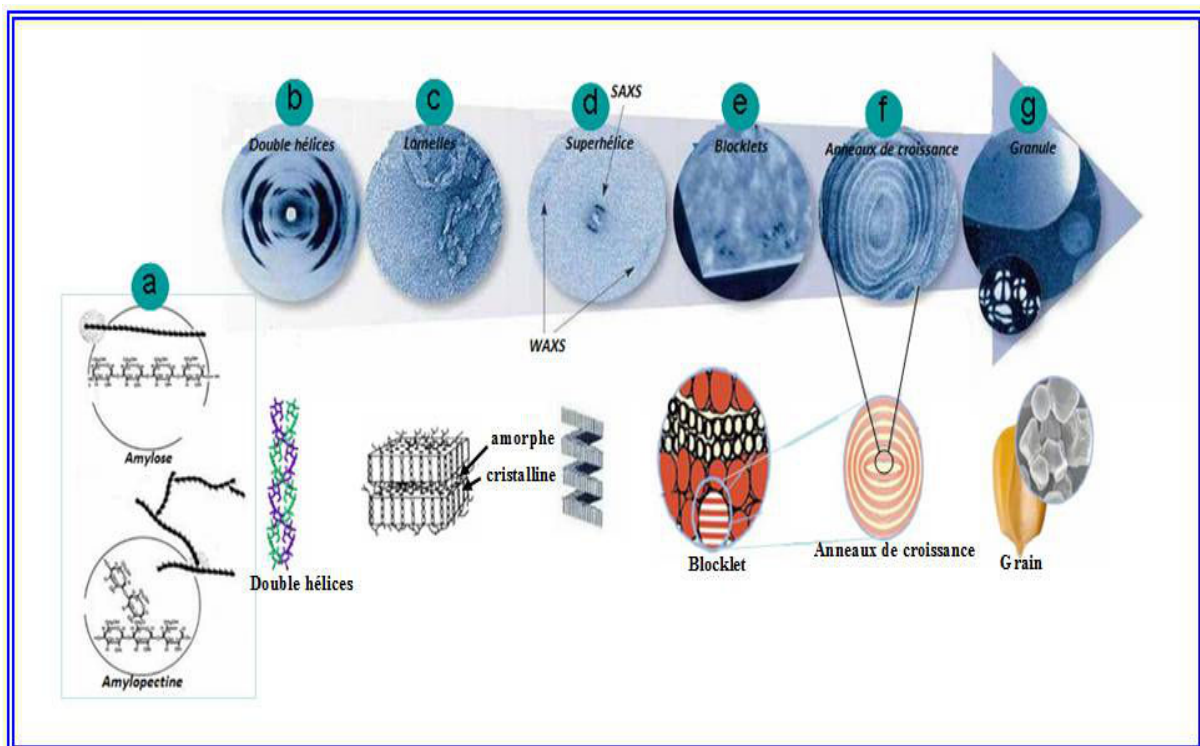


Figure A.III.4.2: (a) structure moléculaire de l'amylopectine, et structure moléculaire de l'amylose (0,1 à 1 nm), (b) structure d'amylopectine: doubles hélices formant les lamelles cristallines des blocklets, (c) lamelles amorphes et cristallines (9 nm), (d) le modèle de structure superhélice (avec une hauteur de 9 nm et un diamètre de 18 nm), (e) blocklets (20 à 100 nm) constituant une unité des anneaux de croissance, (f) les anneaux de croissance semi-cristallins et amorphes (120 à 500 nm), (g) les granules d'amidon à partir de maïs normale (30 μm).^{30, 49}

5. Organisation de la structure cristalline :

L'amylopectine constituerait le support des structures cristallines. La cristallisation ou la formation de doubles hélices peut avoir lieu soit dans le même groupe de branche de l'amylopectine ou entre les groupes adjacents, en trois dimensions et est appelé la structure superhélicoïdale proposée par Oostergetel et al.⁵⁰. Elle est décrite sur la figure A.III.5.1.

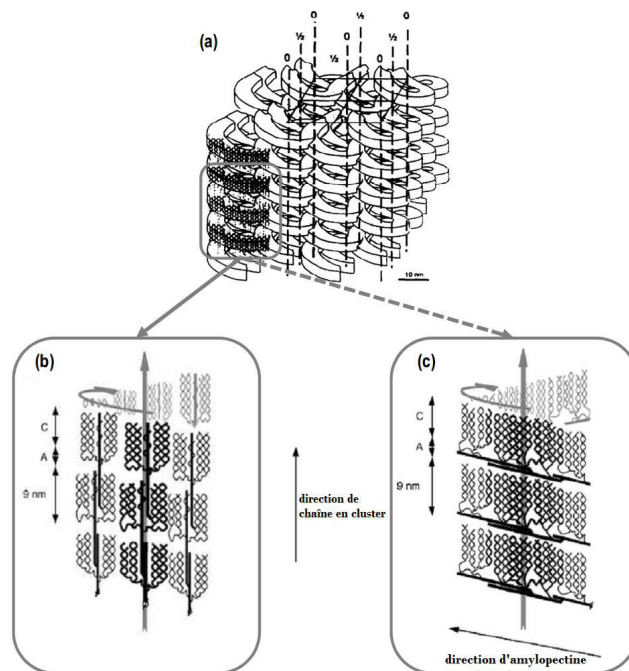


Figure A.III.5.1 : Modèle schématique pour l'arrangement de l'amylopectine dans l'amidon de pomme de terre montrant la structure «super-hélice» et les zones amorphes à l'intérieur de l'organisation cristalline.^{50, 51}

Les courtes chaînes d'amylopectine ont un DP suffisant pour former des doubles hélices, elles-mêmes associées parallèlement pour former des grappes (Figure A.III.5.2.a). Les grappes s'organisent pour former des lamelles d'environ 7-9 nm d'épaisseur, caractérisées par l'alternance de régions cristallines (doubles hélices) et amorphes (points de branchement).^{33, 52, 53, 54, 55}

Cette épaisseur (somme d'une lamelle amorphe et d'une lamelle cristalline) est la caractéristique universelle des grains d'amidon de différentes origines botaniques⁵⁵.

L'épaisseur des lamelles cristallines ne serait cependant pas la même pour tous les amidons : celle-ci serait plus faible pour les amidons cireux et les amidons de type A⁵⁶. Cette variation dans l'épaisseur de lamelle est vraisemblablement liée à une différence dans le DP des chaînes amylopectine au niveau de la double hélice. Cette hypothèse a été suggérée sur la base d'une étude par chromatographie à exclusion stérique menée sur les résidus issus de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon par les actions combinées et successives de deux enzymes spécifiques, la pullulanase et la β -amylase. Cette étude a mis en évidence deux populations de chaînes acido-résistantes, de DP apparents invariables et respectivement voisins de 13 et 25¹⁷. La première population correspondrait à des chaînes linéaires, et la deuxième, à des chaînes uni-ramifiées constituées de deux chaînes de longueur identique branchées près de l'extrémité réductrice.

La possibilité d'une co-cristallisation de l'amylose et de l'amylopectine n'est pas exclue^{57,58}.
(Figure A.III.5.2.b)

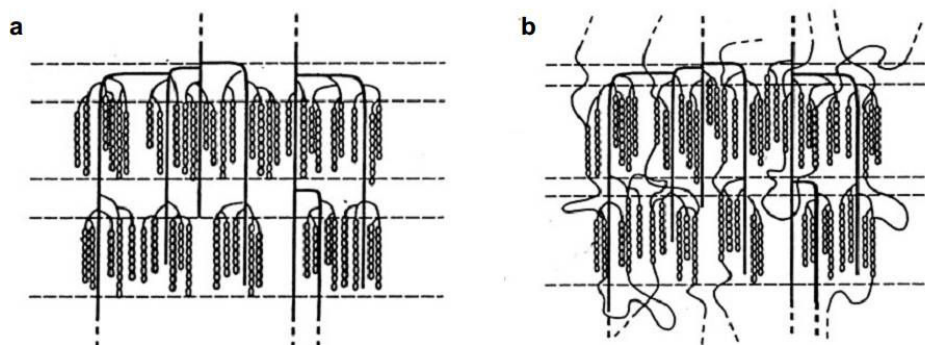


Figure A.III.5.2 : Modèles d'une cristallite d'amidon : (a) cristallisation de l'amylopectine en clusters et (b) co-cristallisation de l'amylopectine et de l'amylose.⁵⁸

Une confirmation supplémentaire de la variation de l'épaisseur de lamelle selon l'origine a été également apportée par des observations par MET de résidus de grains d'amidon cireux ayant subi une hydrolyse acide (2,2N HCl à 35°C) (Figure A.III.5.3.a). Les suspensions obtenues présentent une structure de lamelle dont l'épaisseur varie de 7-9 nm. (Figure A.III.5.3.b) Les structures ainsi obtenues correspondent en fait à des plaquettes cristallines d'amidon appelées nanocristaux d'amidon⁵⁹. (Figure A.III.5.4)

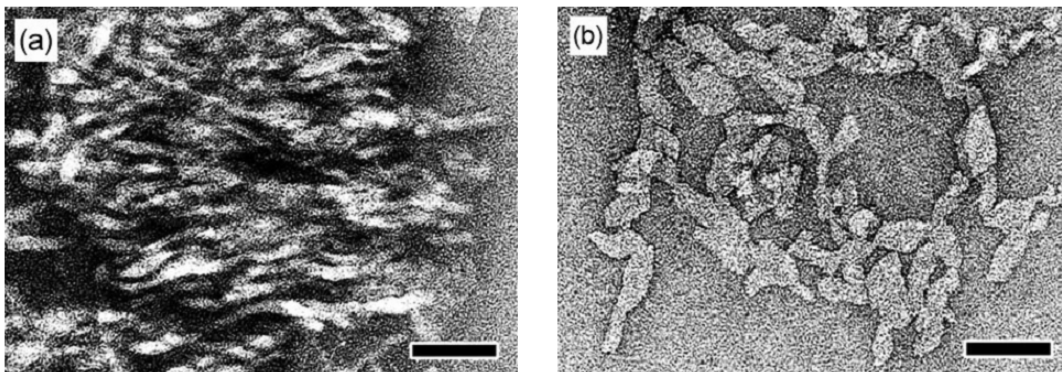


Figure A.III.5.3: Observation par MET de résidus insolubles de l'hydrolyse HCl 2,2N à 35°C de grains d'amidon de maïs cireux : (a) organisation lamellaire présentant les plaquettes parallèles au faisceau d'électrons après 2 semaines d'hydrolyse et (b) nanocristaux pratiquement individualisés obtenus après 6 semaines d'hydrolyse.⁵⁹ Barres d'échelle : 50 nm.

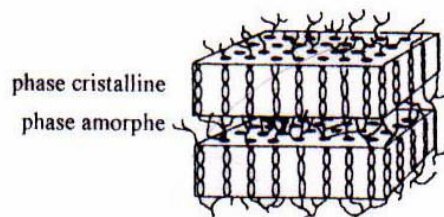


Figure A.III.5.4 : Cristallite d'amidon.⁴⁷

Concernant les points de branchements de l'amylopectine, qui correspondent en fait aux points d'enchaînement 1-6, ne sont pas uniquement localisés dans les zones amorphes des lamelles et leur répartition serait différente selon le type cristallin A ou B⁶⁰. Ainsi, dans les amidons de type A, on trouve des points de branchement à la fois dans les zones cristallines et amorphes, alors que dans le cas des amidons de type B, les points de branchements sont concentrés au niveau des zones amorphes. Cette hypothèse sur la localisation des points de branchement selon le type cristallin de l'amidon a récemment été confirmée. Gérard et al⁶¹ montrent que les points de branchement sont plus nombreux dans les résidus de l'hydrolyse acide HCl 2,2N d'amidon de type A que dans ceux des amidons de type B. Dans le même contexte Imberty et al.^{19, 20} ont proposé le modèle de configuration de doubles hélices pour expliquer la différence entre les amidons de type A et de type B en proposant qu'au niveau de la structure de type A, les molécules d'eau sont intercalées entre les doubles hélices alors

qu'au niveau des structures de type B les molécules d'eau sont localisées dans la cavité centrale formée par six doubles hélices comme le montre la figure A.III.5.5.

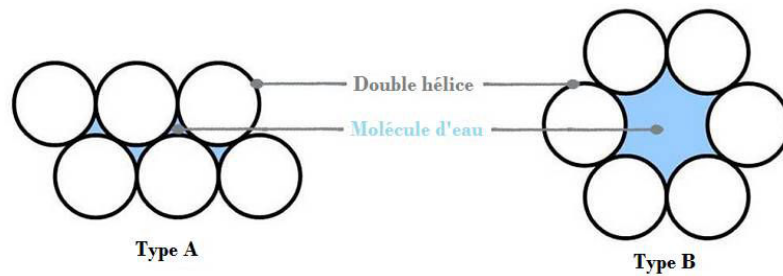


Figure A.III.5.5: Configuration des doubles hélices selon le type cristallin.

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

IV. Propriétés hygrothermiques des grains d'amidon

Il est connu que les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau à une température ambiante. Cependant, à une température supérieure à 60 °C et en présence d'un excès d'eau, le grain d'amidon passe successivement par trois états (Figure A.VI.1) : gonflement, gélatinisation et solubilisation. Au cours du refroidissement, un gel physique se forme, c'est la rétrogradation.

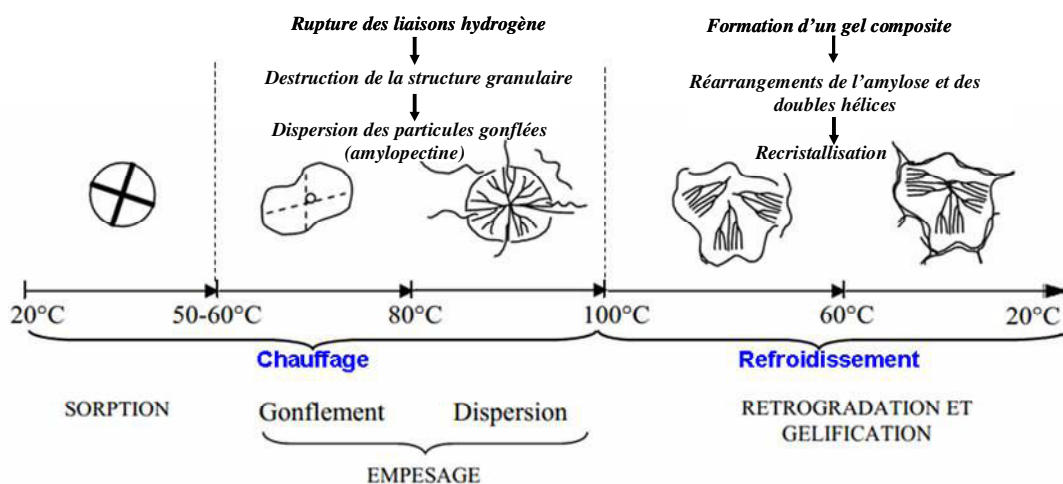


Figure A.VI.1: Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température.

1. Gélatinisation

a. Phénomène et conditions d'occurrence

La gélatinisation est la transformation la plus remarquable que subissent les amidons pendant leurs traitements thermiques en milieu aqueux. Elle est caractérisée par la modification irréversible de plusieurs paramètres dans la taille et la cristallinité des granules ⁶². (Figure A.VI.1.1). Du point de vue macroscopique, elle se traduit par la modification de la viscosité et de la texture des empois d'amidon ^{63, 64, 65}. Tous ces changements sont liés à une évolution de la structure macromoléculaire au niveau de la graine de l'amidon.

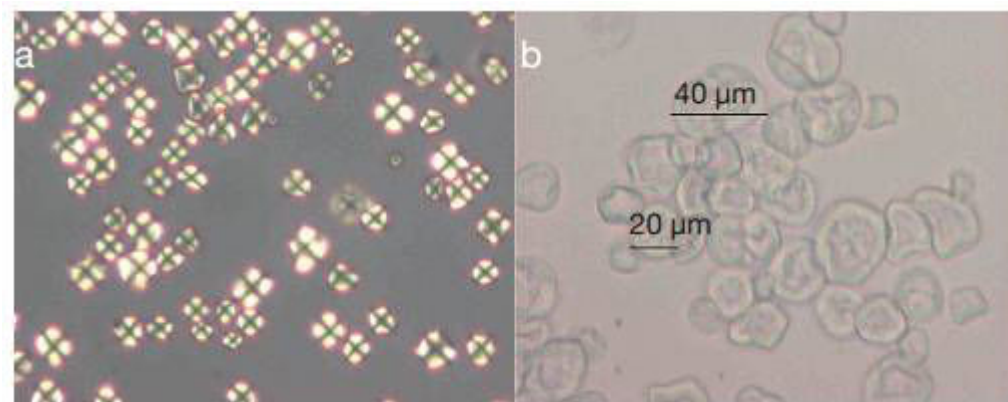


Figure A.VI.1.1: Vue microscopique sous lumière polarisée de granules de l'amidon de maïs à l'état natif (a) et gélatinisé à 70 °C (b) en présence d'un excès d'eau.

La gélatinisation nécessite la présence d'eau en quantité suffisante dans le milieu. Spigno et al. ⁶⁶ ont montré que les énergies d'activation de la gélatinisation diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau, pour se stabiliser à partir de 60 % d'eau. Donovan ⁶⁷, Biliaderis et al. ⁶⁸ et Malumba et al. ⁶⁹ ont montré qu'à des faibles teneurs en eau, les amidons gélatinisent à des températures beaucoup plus élevées. Zhong et al. ⁷⁰ ont montré par analyse calorimétrique différentielle (DSC), qu'aux teneurs en eau inférieures à 29,5 %, l'endotherme de gélatinisation se déporte à des températures élevées et se dédouble. (Figure A.VI.1.2)

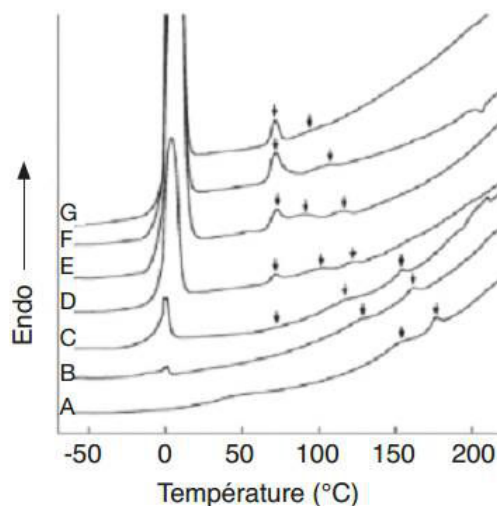


Figure A.VI.1.2 : Thermogrammes d'amidon de maïs à différentes teneurs en eau.⁷⁰ (A: 18,5% ; B: 24,0% ; C: 29,5 % ; D: 39,3% ; E: 49,1 % ; F: 59,5% ; G: 75,9%).

La gélatinisation est également affectée par les prétraitements physiques et thermiques auxquels l'amidon est soumis. Maache-Rezzoug et al.⁷¹ ont montré que les températures de gélatinisation des amidons prétraités par Détente Instantanée Contrôlée (DIC) augmentent avec la pression appliquée lors de ce prétraitement.

b. Mécanismes de gélatinisation

La gélatinisation est avant tout un phénomène impliquant la fusion des phases cristallines, constituées par l'empilement ordonné des doubles hélices d'amylopectine structurées en lamelles et une solubilisation de l'amylose préalablement dispersée dans les phases amorphes des granules.^{72, 73, 74, 75, 76, 77}

Waigh et al.⁷⁷ ont suggéré un scénario de gélatinisation en milieu aqueux durant lequel la disparition de l'arrangement lamellaire des doubles hélices d'amylopectine, associée à la perte de la cristallinité des granules, et la disparition de la structure en double hélice des chaînes d'amylopectine interviennent simultanément.

Les études de la cristallinité des granules par diffraction des rayons X, de la structure en double hélice d'amylopectine par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, ainsi que les enthalpies de gélatinisation des amidons ont été faites en trois cas distincts selon la teneur en eau.

➤ En présence d'un excès d'eau (> 60%), Cooke et al.⁷⁶ ont observé la concomitance de la perte de la cristallinité et de la disparition de la structure en double hélice d'amylopectine. Ces auteurs attribuent l'enthalpie de gélatinisation observée à la disparition de la structure en double hélice des amylopectines (dédoublage des chaînes d'amylopectines dans les parties cristallines du granule). (Figure A.VI.1.3.a)

➤ Dans un environnement où la teneur en eau est intermédiaire (30-60%) (Figure A.VI.1.3.b), Waigh et al.⁷⁷ ont proposé un autre modèle décomposant la gélatinisation des amidons en deux étapes distinctes. La perte de l'arrangement lamellaire (perte de la cristallinité) fait intervenir deux étapes différentes selon le type d'amidon. Au cours de ces étapes il a été suggéré que la structure de type cristaux-liquides subissent un réarrangement morphologique. Dans le cas d'amidon de type B, on assiste à un passage d'une phase smectique à une phase intermédiaire nématique qui sera suivie par la déstructuration et le dédoublage des brins d'amylopectine initialement présents dans les doubles hélices qui se traduit par la perte de l'ordre moléculaire aux températures plus élevées. En revanche dans le cas d'amidon de type A la phase intermédiaire est isotrope et subit par la suite le même phénomène de déstructuration.

➤ Pour une teneur en eau très faible (<30%), le processus de gélatinisation s'effectue en une seule étape pour les deux types d'amidon A et B qui se traduit par une transforme de l'état nématique vitreux à l'état amorphe. (Figure A.VI.1.3.c).

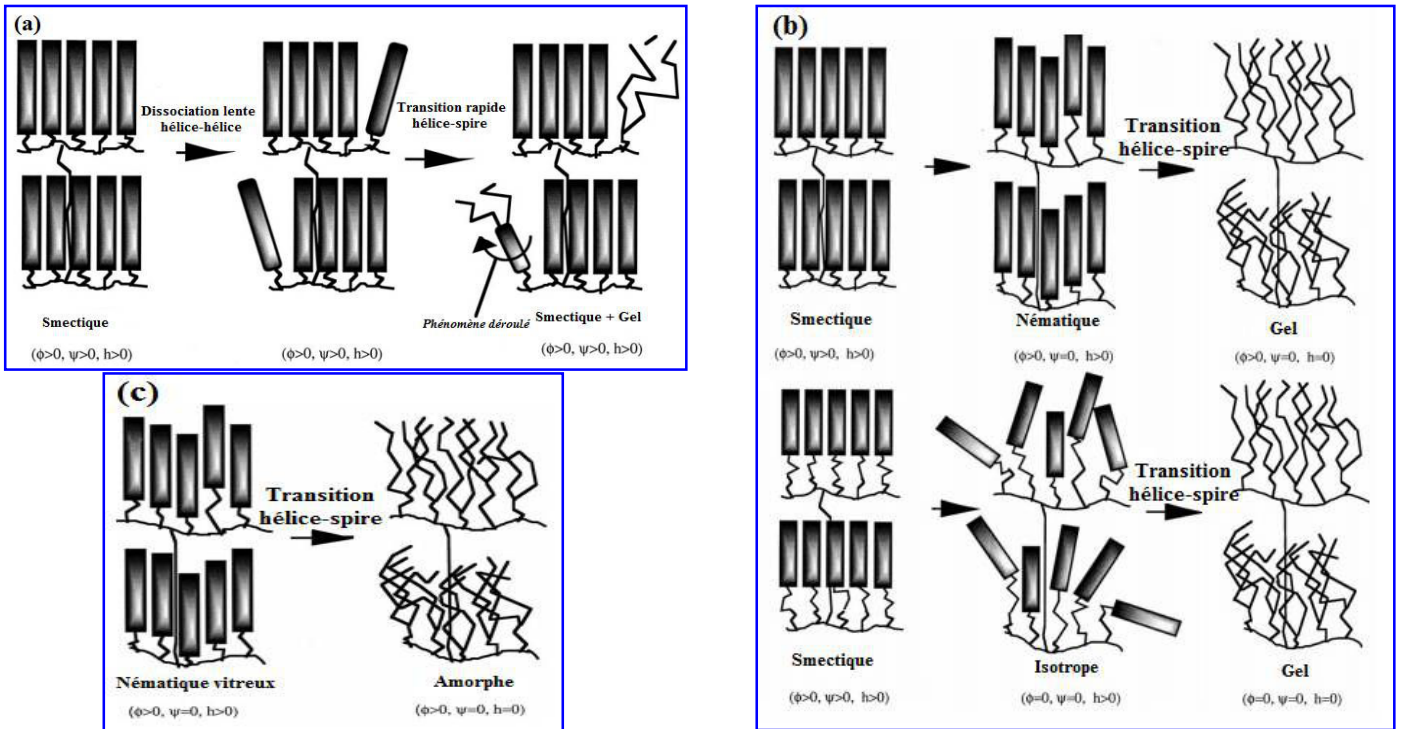


Figure A.VI.1.3 : Processus impliqués dans la gélatinisation de l'amidon :(a) avec un excès d'eau, (b) teneur en eau limitée : deux procédés différents sont présentés selon le type d'amidon: pour le type B la phase intermédiaire est nématique, et pour le type A la phase intermédiaire est isotrope; et (c) avec une très faible teneur en eau. La phase intermédiaire est déterminée par la longueur des doubles hélices d'amylopectine, Φ rend compte de l'orientation radiale, Ψ rend compte de l'existence de la structure lamellaire, h rend compte de l'hélicité des chaînes d'amylopectine. ⁷⁷

Ce modèle permet d'expliquer le dédoublement des pics observé en DSC des amidons en présence d'eau en quantité réduite, ainsi que la disparition précoce de la cristallinité des granules, bien avant leur complète gélatinisation. ^{78, 79, 80}

Le phénomène de gélatinisation peut également avoir lieu à une température ambiante par ajout de solutions aqueuses contenant des réactifs qui provoquent le gonflement du grain, comme le chlorure de calcium ou le nitrate d'ammonium.

2. La transition vitreuse et phénomène de relaxation

La transition vitreuse est un phénomène dont l'importance technologique est reconnue depuis de très nombreuses années. Elle affecte principalement les substances amorphes ou les zones amorphes des matériaux partiellement cristallins.⁸¹

a. Phénomènes et conditions d'occurrence

Aux basses températures, les molécules qui constituent les phases amorphes des granules d'amidon sont peu mobiles et figées dans un état vitreux.⁸² Lorsque la température des granules augmente, la mobilité des composants des phases amorphes s'accroît, rendant ces phases plus flexibles (visco-élastiques).⁸³ Le passage des solides amorphes d'un état vitreux à un état caoutchoutique sous l'effet de la chaleur est une caractéristique de tous les polymères thermoplastiques et constitue la transition vitreuse.⁸⁴ Cette transition se traduit par une variation de la chaleur spécifique mesurable par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)⁸².

Les transitions vitreuses ne sont pas faciles à mettre en évidence chez l'amidon. En effet, les températures auxquelles elles apparaissent varient avec le degré de polymérisation des constituants des phases amorphes et avec la teneur en eau du produit^{83, 85, 86, 87}. L'hétérogénéité de la longueur des chaînes d'amylose de la phase amorphe¹³, les chevauchements des transitions thermiques, les variations des conditions d'analyse et la sensibilité limitée des appareils disponibles sont les facteurs qui expliquent que l'identification des températures de transition vitreuse des amidons soit aussi malaisée. Chanvrier et al.⁸⁸ ont observé deux pics de transition vitreuse d'amidon de maïs à 10 % de teneur en eau, respectivement à 55 °C et 110 °C. Lim et al.⁸⁰ ont observé une transition vitreuse des amidons de maïs à 15 % de teneur en eau intervenant à 52,3 °C, alors qu'en présence d'un excès d'eau, les mêmes échantillons présentent des transitions vitreuses aux températures de l'ordre de -9,3 °C. Outre l'existence des transitions vitreuses de l'amidon, de nombreux auteurs ont mis en évidence par DSC la présence d'un pic endothermique à des températures légèrement inférieures à celle des transitions vitreuses des amidons^{80, 89, 90}. Ce pic, attribué au phénomène de relaxation de la phase amorphe des granules à l'état vitreux, résulte des réarrangements ayant lieu dans le solide amorphe figé dans un état métastable⁸⁰. Les phénomènes de relaxation traduisent une évolution du matériau vitreux vers un équilibre, sans

nécessairement donner lieu à une augmentation significative de la mobilité moléculaire de la phase amorphe.

b. Modifications induites par les transitions vitreuses et la relaxation

Les transitions vitreuses, quoique n'induisant pas de modifications majeures des phases cristallines des granules, jouent cependant un rôle non négligeable dans la définition des propriétés de mise en œuvre des amidons ⁹¹. Au-delà de la simple restructuration des constituants de la phase amorphe, les transitions vitreuses peuvent modifier le comportement des amidons pendant la gélatinisation ^{85, 92, 93}. Ces modifications sont principalement dues aux interactions que les chaînes d'amylose, présentes dans les phases amorphes, peuvent établir entre elles et avec les composés des phases cristallines du granule. Marchant et al. ⁹⁴ ont été les premiers auteurs à proposer une théorie « d'interdépendance des énergies » qui gouverne la stabilité des cristallites d'amidon et la conformation moléculaire de l'amylose dans les phases amorphes des granules.

D'après cette théorie, les transitions vitreuses, ainsi que les phénomènes de relaxation, en modifiant la conformation moléculaire des polymères présents dans les phases amorphes des granules, affectent également la stabilité des cristallites à travers des entrelacements des chaînes d'amyloses avec les extrémités d'amylopectine qui constituent les cristallites. En retour, les phases cristallines, en subissant la fusion pendant la gélatinisation, augmentent la proportion des constituants amorphes au sein des granules et influencent ainsi la mobilité moléculaire dans ces phases. L'interdépendance des modifications de structures des phases amorphes et des phases cristallines sont probablement à la base des modifications des propriétés thermiques des amidons prétraités, soit à des teneurs en eau réduites, soit à des températures n'induisant pas une complète gélatinisation en milieu saturé en eau ⁹⁵.

3. Rétrogradation-gélification

Les empois d'amidon obtenus à la suite d'un traitement thermique au-delà de 100 °C, en présence d'un excès d'eau, sont instables à température ambiante. Au cours du refroidissement de l'amidon gélatinisé, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent et tendent à adopter un nouvel équilibre conformationnel, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation qui conduit à la formation d'un gel composite. Les réarrangements de l'amylose semblent être à la base des modifications qui ont eu lieu au cours du

refroidissement des empois juste après la gélatinisation. Ces réarrangements sont responsables du développement de la texture du gel, qui sera d'autant plus rigide que la concentration en amylose sera importante ⁹⁶. Il est à noter que la gélification de l'amylose est un processus cinétique dont la rapidité va dépendre de la concentration en amidon ainsi que de sa teneur en amylose.

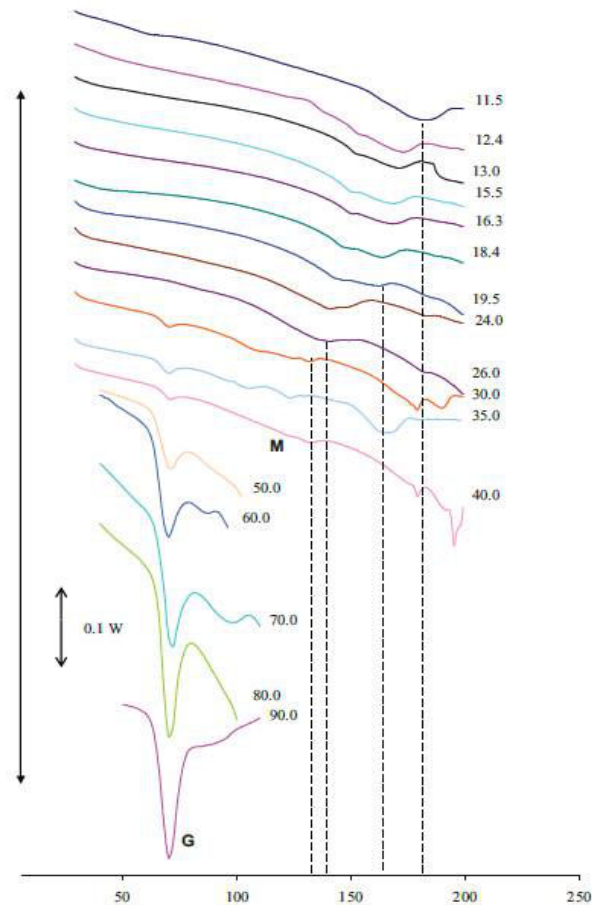


Figure A.IV.3.1 : Endothermes de fusion-gélatinisation de l'amidon de maïs standard à différentes teneurs en eau. ⁷¹

La rétrogradation dépend de la teneur en eau et de la température. Le maximum de recristallisation (exprimé par l'enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylose ou d'amylopectine) est contrôlé par la teneur en eau pendant le stockage, et non pas, par la teneur en eau présente pendant la gélatinisation. Pour un mélange amidon-eau à température ambiante, la recristallisation est maximale pour des teneurs en eau allant de 40 à 50% ⁹⁷. Aussi, la rétrogradation est très sensible à la température ^{98, 99}.

La cristallisation des polymères est un mécanisme faisant intervenir deux phénomènes ; la nucléation qui initie la mise en place de structures ordonnées, et la propagation qui permet la croissance des cristaux. La vitesse de ces deux étapes dépend de la température de conservation. La cristallisation ne peut se produire que dans un intervalle compris entre deux températures limites, qui sont la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion des cristaux T_f ¹⁰⁰. Dans cet intervalle, les polymères amorphes ou semi-cristallins sont à l'état caoutchoutique, et ont une mobilité suffisante pour former des cristaux¹⁰¹. Lorsque $T < T_g$, la mobilité moléculaire est trop faible. La nucléation est favorisée quand T est proche de T_g , alors que la croissance des cristaux est d'autant plus rapide lorsque T est proche de T_f .

4. Formation de complexe amylose-lipides

a. Phénomènes et conditions d'occurrence

En présence de lipides, le comportement thermique des amidons se modifie, avec apparition d'un endotherme réversible qui résulte de la formation d'un complexe attribué à l'amylose et aux acides gras. Schoch et al.¹⁰² ont montré que les acides gras précipitent l'amylose en milieu aqueux sous la forme d'un complexe microcristallin. Mikus et al.¹⁰³ ont précisé la nature hélicoïdale de ces complexes, avec le positionnement interne de la partie apolaire des acides gras dans le complexe formé.

Les lipides se trouvent aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des grains d'amidon. Les lipides de surface, les amidons de céréales, sont principalement composés de triglycérides. Les lysophospholipides et les acides gras représentent la majeure partie des lipides internes. Cette fraction lipidique varie selon l'origine botanique de l'amidon. L'amidon de maïs comprend environ 62% d'acides gras libres et une proportion plus faible de lysophospholipides (38%)¹⁰⁴.

L'utilisation du couplage AED/diffraction des rayons X, utilisant le rayonnement synchrotron, a permis de montrer que le deuxième endotherme observé vers 90°C, au cours de la gélatinisation des amidons contenant des lipides, correspond à la fusion de complexes amylose lipides formés au cours du chauffage¹⁰⁵, alors que le premier traduit la fusion de la structure cristalline initiale. D'autres auteurs ont observé par diffraction des rayons X la forme cristalline de type V de ces complexes hélicoïdaux et ont montré que ceux-ci ont été induits

par le traitement thermique de l'amidon en présence d'acides gras^{71,72}. Selon Malumba et al.¹⁰² la complexation de l'amylose par les lipides dépend du degré de polymérisation de celui-ci, de la longueur des acides gras mis en œuvre et des températures de complexation. Les longues chaînes d'amylose induisent la formation de beaucoup plus de complexes amylose-lipides et améliorent leur thermostabilité¹⁰⁶. La structure des complexes formés varie cependant en fonction de la température à laquelle la complexation se réalise¹⁰⁷. Aussi, les traitements thermiques des produits riches en amidon en présence des lipides, comme c'est le cas au séchage du maïs, peuvent générer des modifications des propriétés technofonctionnelles attribuables à la formation des complexes amylose-lipides.

b. Modifications induites par la formation des complexes amylose-lipides

De nombreux auteurs associent plusieurs modifications des amidons soumis aux traitements thermiques à la formation des complexes amylose-lipides. Hoover et al.¹⁰⁸, Kaur et al.¹⁰⁹, Nakazawa et al.¹¹⁰, Olayinka et al.¹¹¹ et Raphaelides et al.¹¹² expliquent la diminution de la solubilité et de l'aptitude au gonflement des granules d'amidons par la formation de ces complexes.

D'après Lim et al.⁸⁰ les traitements thermiques des amidons de maïs induisent une formation des complexes amylose-lipides supplémentaires, qui se traduit par l'augmentation des enthalpies de fusion de ces complexes à l'ACD. Donovan et al.⁷⁹ ont attribué également l'augmentation des températures de gélatinisation des amidons prétraités thermiquement à la synthèse des complexes amylose-lipides supplémentaires. Le mécanisme de formation de ces complexes lors des traitements thermiques et leur implication dans la modification des propriétés des amidons demeurent encore mal compris. Ce qui est actuellement admis est la formation accrue de ces complexes dans les amidons riches en amylose¹¹³ et en lipides¹¹⁰, ainsi que l'amplification du caractère résistant des amidons riches en ces composés lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques en milieu à faible teneur en eau^{114, 115, 116}.

B. Nanocristaux d'amidon (NCA)

Tout d'abord, il est important de clarifier les termes couramment utilisés. Amidon cristallin, amidon nanocristallin, amidon microcristallin et l'amidon hydrolysé se réfèrent tous à la partie cristalline de l'amidon obtenue par hydrolyse, mais à des taux différents (de plus élevé au

moins élevé). Les nanocristaux d'amidon (NCA) doivent être distingués des nanoparticules d'amidon, présentées plus tard, qui peuvent être amorphes.

Le premier intérêt des NCA a été étudié par analogie avec les whiskers de cellulose à être utilisés comme des nanocharges de renforcement dans une matrice. En 1996, Dufresne et al.¹¹⁷ ont rapporté un procédé de préparation des nanocristaux d'amidon, ce qu'ils ont appelé à l'époque " amidon microcristallin " obtenu sous forme des agrégats des particules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. La procédure consiste à hydrolyser l'amidon (5% en poids) dans une suspension de 2,2 N HCl pendant 15 jours. Contrairement aux nanocristaux de cellulose les nanocristaux d'amidon ne sont pas totalement (100%) cristallins, mais plutôt 45% cristallins avec des variations selon de l'origine botanique comme il a été récemment montré par Le Corre et al.¹¹⁸.

Etant donné, que les modèles classiques pour les polymères contenant des particules sphériques ne pouvaient pas expliquer l'effet de renforcement de microcristaux, d'autres études sur la morphologie de ces microcristaux ont été menées par Dufresne et Cavailé¹¹⁹ à la lumière de la formation des agrégats et le concept de percolation.

En 2003, Putaux et al.⁵⁹ ont révélé la morphologie des "nanocristaux" résultants de l'hydrolyse acide des granules de l'amidon de maïs cireux. Après 6 semaines de l'hydrolyse, les observations de TEM (figure B.1) montrent: (a) une vue longitudinale de fragments lamellaires constitué par un empilement d'éléments allongés, avec une largeur de 5-7 nm et (b) une vue en plan de plaquettes individualisées après hydrolyse. Les formes et les dimensions latérales sont dérivées à partir de l'observation des plaquettes individuelles dans une vue en plan qui ont montré, à des angles aigus de 60-65°, la présence des blocs parallélépipédiques d'une longueur de 20 à 40 nm et une largeur de 15 à 30 nm.

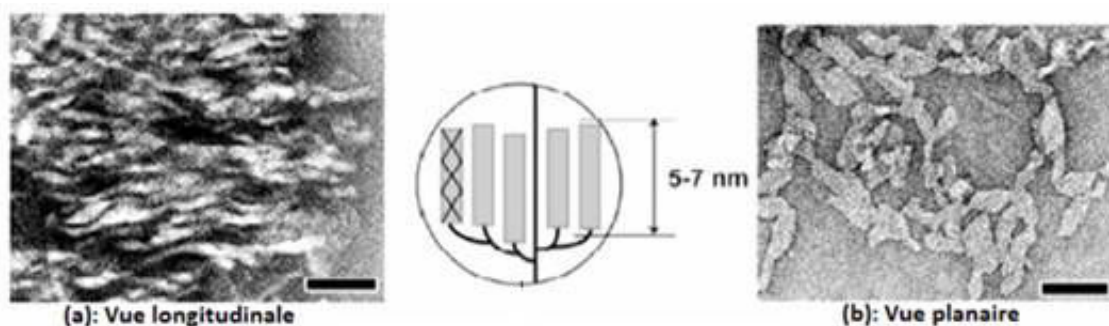


Figure B.1 : Observations de TEM de NCA: (a) vue longitudinale et (b) vue en plan.⁵⁹

Cependant, des publications plus récentes rapportent des dimensions plus grandes des nanocristaux d'amidon telles que (de 40-70nm pour les NCA de pomme de terre¹²⁰ ; environ

30-80 nm¹²¹ et 60-150 nm^{122, 123} pour les NCA de pois; et 50 nm¹²⁴ et 70-100 nm¹²⁵ pour les nanocristaux de l'amidon cireux). On pourrait expliquer l'hétérogénéité dans la taille de particule par l'hétérogénéité des types d'amidon, mais aussi par la difficulté d'obtenir et définir des photographies de nanocristaux non agrégés.

I. Préparation des nanocristaux d'amidon (NCA)

Compte tenu de la structure hiérarchique semi cristalline de l'amidon, il est possible d'extraire des nanocristaux et des nanoparticules d'amidon en utilisant différents procédés d'élaborations. Les nanocristaux d'amidon sont issus de la partie cristalline de granule formée essentiellement des doubles hélices de l'amylopectine. L'approche principale adoptée pour produire des nanocristaux d'amidon est basée sur l'utilisation d'une hydrolyse acide pour dissoudre les régions amorphes et para cristalline des granules d'amidon¹²⁶.

1. Hydrolyse acide

a. Mécanisme et conditions :

L'hydrolyse acide est un moyen typique pour préparer des nanocristaux d'amidon¹²⁷ qui sont présents sous forme de nanoplaquettes isolées de 20 à 40 nm de longueur moyenne et de 5 à 7 nm d'épaisseur moyenne⁵⁹.

Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide d'un polysaccharide est le mécanisme de "l'ion cyclique", au cours duquel a lieu la scission d'une liaison glycosidique suite à la protonation de l'oxygène de la liaison glycosidique (Figure B.I.1.1). La liaison glycosidique est en effet plus accessible que celle du cycle (moins d'encombrement stérique). L'acide est un catalyseur. Dans un premier temps, un acétal protoné apparaît sur la liaison glycosidique. Sa rupture conduit à la formation d'un alcool secondaire en C4 et d'un ion oxycarbonium en C1 (cas de la rupture de la liaison α (1-4)). Cet ion instable libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice.

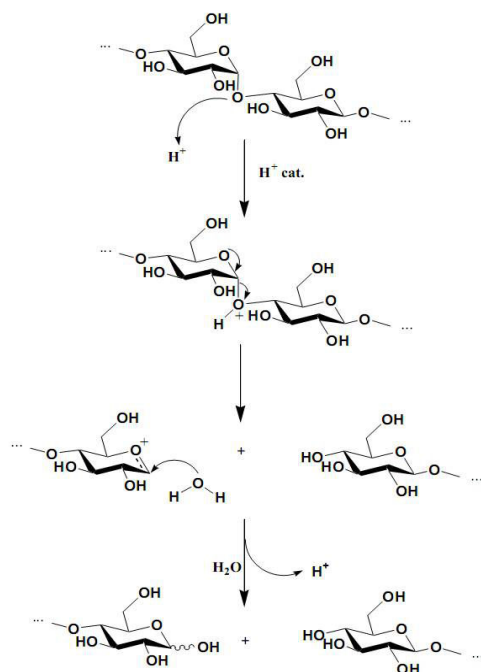


Figure B.I.1.1 : Mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon, cas de la liaison α (1-4).¹²⁸

Dufresne et al¹¹⁷ ainsi que Angellier et al¹ ont optimisé le processus d'hydrolyse en utilisant respectivement l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Généralement, l'hydrolyse acide est réalisée à des concentrations élevées en amidon (30-36%) à des températures de 40-60°C avec 8% d'acide chlorhydrique ou 15% d'acide sulfurique sur une durée qui s'étale sur quelques jours¹²⁹. La cinétique d'hydrolyse peut être décomposée en deux phases distinctes qui caractérisent l'action de l'acide sur deux fractions différentes. La première phase correspond à l'hydrolyse rapide de la fraction la plus amorphe de l'amidon. La seconde, beaucoup plus lente, correspond à l'hydrolyse de la partie cristalline et d'un amorphe plus dense situé au voisinage des "cristallites" de l'amidon¹³⁰. L'hydrolyse acide des grains d'amidon et sa cinétique dépendent de nombreux facteurs. Elles dépendent, tout d'abord des paramètres propres à l'hydrolyse, à savoir le type et la concentration de l'acide, la concentration en amidon, la température, la durée d'hydrolyse et l'agitation¹³⁰. (tableau B.I.1.1).

L'acide sulfurique semble agir plus lentement que l'acide chlorhydrique¹³¹. Angellier et al¹ ont obtenu un rendement plus faible en présence de l'acide sulfurique, par rapport à l'acide chlorhydrique, pour la production de nanocristaux. Par contre, ils ont montré que les

suspensions finales sont plus stables avec H_2SO_4 en raison de la présence de groupes sulfates à la surface des nanocristaux. (Figure B.I.1.2)

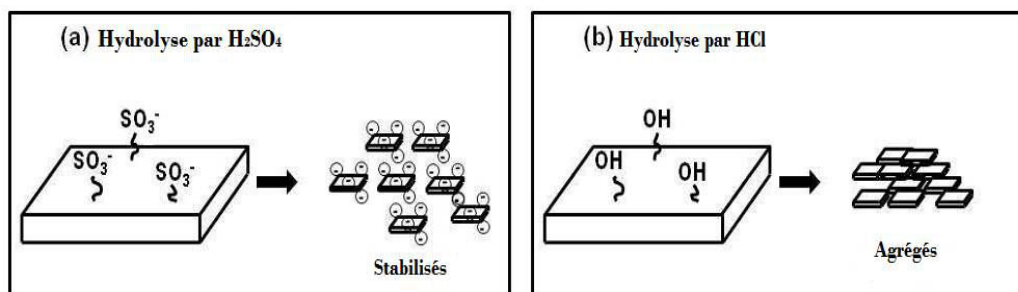


Figure B.I.1.2: Comparaison entre NCA préparés avec (a) H_2SO_4 et (b) HCl .

La différence dans le taux de cristallinité et le rendement de l'hydrolyse de l'amidon dépend, également, de l'origine botanique de l'amidon (c'est-à-dire du type cristallin), de la morphologie des grains (forme, taille, état de surface) et de la teneur en amylose et amylopectine¹³². Par ailleurs, selon la nature de l'acide utilisé les groupements à la surface des nanocristaux diffèrent. En présence de l'acide sulfurique des groupements sulfates se forment qui vont donner naissance à des charges négatives favorables pour la stabilité des suspensions des nanocristaux dans l'eau. En présence de l'acide HCl les nanocristaux ne présentent pratiquement aucune charge à la surface.

Cependant, Biliaderis et Grant¹³³ ont pensé que l'organisation granulaire avait probablement plus d'influence. Jayakody et Hoover¹³⁴ ont étudié plus la sensibilité des différents amidons de céréales à l'hydrolyse. Le degré d'hydrolyse a été plus prononcé pour le maïs cireux que pour l'avoine, le riz, le maïs normal, amylomais V (50 à 60% d'amylose) et d'amylomais VII (70% d'amylose), des amidons.

Ils ont conclu que :

- ❖ La première étape d'hydrolyse (régions amorphes) est influencée par la taille des granules, les pores sur la surface, la teneur en amylose et la quantité de chaînes d'amylose complexées aux lipides.

❖ La seconde étape d'hydrolyse (zone cristalline) est influencée par la teneur en amylopectine, le mode de distribution des branches α (1-6) entre les régions amorphes et les régions cristallines, et le degré de tassement des doubles hélices à l'intérieur des cristallites (c'est à dire les paramètres influençant également la cristallinité).

Wang et al.¹³⁵ ont observé aussi que la vitesse d'hydrolyse augmente lorsqu'on augmente la concentration d'acide tandis que la température a été maintenue à 50 °C. Angellier et al.¹, dans l'intention de produire les nanocristaux d'amidon, ont étudié l'influence de ces paramètres à l'aide d'une méthodologie de réponse de surface. Ils ont conclu qu'à la fois la concentration de l'acide et la température ne doivent pas être trop élevées: la concentration de l'acide est maintenue à 3.16M et la température à 40 °C. Dufresne et al.¹¹⁷ ont utilisé le processus d'hydrolyse par l'acide chlorhydrique HCl.

Tableau B.I.1.1: Des études antérieures concernant les effets des différentes conditions d'hydrolyse et de l'origine botanique d'amidon sur la taille des nanocristaux d'amidon.

Amidon Référence	Concentration d'acide	Température	Durée	Paramètres structuraux	Caractérisation	
	2,2 mol/L H ₂ SO ₄	36°C	40 jours	L=20-40 nm W=15-30 nm	TEM	59
Maïs cireux	3,6 mol/L H ₂ SO ₄	40°C	5 jours	E=5-7 nm L=40-60 nm W=15-30 nm	TEM	1, 136
	3,6 mol/L H ₂ SO ₄	40°C	5 jours	E=6-8 nm L=70-100 nm	TEM	125
Maïs standard	2.87 mol/L H ₂ SO ₄	45°C	7 jours	L = 50 nm	SEM	137
Pois	3.16 mol/L H ₂ SO ₄	40°C	5 jours	L = 60–150 nm W = 15–30 nm	TEM	122, 123
	3.16 mol/L H ₂ SO ₄	40°C	5 jours	L = 30–80 nm	TEM	121
120	3.16 mol/L H ₂ SO ₄	40°C	5 jours	L = 40–70 nm W = 10–20 nm	TEM	
Pomme de terre	2.2 mol/L HCl	35°C	15 jours	—	TEM	138

L : longueur, W : largeur et E : épaisseur de nanocristaux d'amidon.

b. Protocoles de préparation de NCA:

Putaux et al.⁵⁹ et Angellier et al.¹ ont étudié l'optimisation des conditions d'hydrolyse pour l'extraction des nanocristaux d'amidon avec les acides HCl et H₂SO₄ respectivement et leurs effets sur la morphologie et le rendement des NCA. Le procédé amélioré pour l'extraction de nanocristaux d'amidon par hydrolyse acide suivie d'une conservation est illustré sur la figure B.I.1.3.

Bien que l'hydrolyse par l'acide HCl produise des nanoplaquettes d'amidon individualisées, le long temps de traitement et le faible rendement inhibent leur application en tant que nanocharges au sein des nanomatériaux.

Angellier et al.¹ ont optimisé le processus en utilisant l'acide sulfurique H₂SO₄ comme suit : une quantité donnée de grains d'amidon (14,69% en poids / l'acide) a été mélangée avec un volume donné de 3.16M de H₂SO₄ mol/L dans un Erlenmeyer et on l'agite constamment à 100 tours par minute tout en maintenant la température à 40°C. Après 5 jours, la suspension a été lavée par centrifugations successives avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité à l'aide d'une centrifugeuse SIGMA 6K15, pendant 10 min à 10000 tours par minute. La suspension a été ensuite soumise à un traitement mécanique avec homogénéisateur Ultra Turrax pendant 2 min à 13000 tours par minute, pour disperser les agrégats et obtenir une suspension "stable". Il convient de souligner que le procédé d'hydrolyse à l'acide sulfurique H₂SO₄, bien que les groupes sulfates sur la surface des nanocristaux d'amidon contribuent à la dispersion et la stabilité en solution aqueuse, ils réduisent également la stabilité thermique des nanocristaux. Pour résoudre ce problème, une petite quantité d'ammoniac (0,5% en poids) a été ajoutée à la suspension des nanocristaux d'amidon avant des centrifugations successives.¹ Le produit résultant a la même forme que celui obtenu après 6 semaines d'une hydrolyse par l'acide HCl, mais le rendement est amélioré de manière significative (de 0,5% en poids à 15,7% en poids), tandis que le temps d'hydrolyse a été réduit à 5 jours.

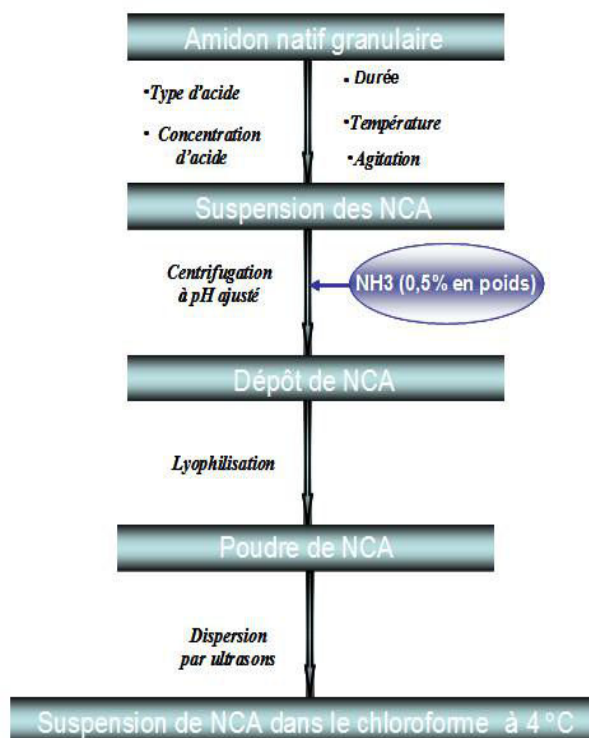


Figure B.I.1.3: procédure d'extraction et méthode de conservation des nanocristaux d'amidon.

2. Hydrolyse enzymatique

En se basant sur les données de la littérature, aucun travail sur un procédé d'hydrolyse purement enzymatique pour produire des NCA n'a été rapporté¹. Cependant, Kim et Lim¹³⁹ ont rapporté une méthode d'hydrolyse enzymatique conduisant à des amas de nanoplaquettes d'amidon sous forme de blocklets d'environ 500 nm de taille¹³⁹. Des publications très récentes rapportent l'utilisation du traitement enzymatique pour la caractérisation des NCA et l'évaluation de degrés de polymérisation DP des chaînes de polymère par Chromatographie d'exclusion stérique. En outre, la molécule complexe d'amidon peut être simplifiée en molécules de glucose par une hydrolyse enzymatique. Différentes enzymes hydrolysent la macromolécule. On trouve, d'une part, les α amylases, appelées endoamylases, scindent les liaisons α (1-4) à l'intérieur des chaînes non ramifiées. Elles peuvent avoir plusieurs sources : animale (amylases salivaires et pancréatiques), végétale ou microbienne. D'autre part, les α (1-6) glucosidases, appelées enzymes débranchantes ou déramifiantes, provoquent l'hydrolyse des liaisons α (1-6). Elles sont présentes dans les tissus animaux (muqueuse intestinale) et végétaux.

II. Domaines d'applications des NCA

Le développement et la préparation des NCA sont relativement récents, puisque la première publication relatant la production des NCA date vers 1996 ¹¹⁷. La réduction de la taille de particules d'amidon à des dimensions nanométriques ouvre la voie à des nombreuses possibilités d'applications dans le domaine des nanomatériaux. Toutefois, en se référant à la littérature, il apparaît que l'utilisation des NCA comme nanorenforts pour l'élaboration des nanocomposites est l'application la plus rapportée.

1. Nanocomposites et applications

Les nanocomposites s'imposent comme une classe de matériaux à part entière et sont à l'origine d'une activité scientifique importante en raison des immenses potentiels d'applications innovantes dans divers domaines technologiques des matériaux. Bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment eu égard à la nature chimique de la matrice et du renfort, les dimensions nanométriques des nanoparticules introduites vont émerger des nouvelles propriétés.

a. Généralité sur les nanocomposites

Les matériaux composites résultent habituellement de l'association d'au moins deux phases non miscibles dont les propriétés se combinent. La première, appelée renfort, assure, d'une part, la tenue mécanique (résistance à la rupture et rigidité) et d'autre part améliore les propriétés physiques (résistance au feu et à l'abrasion) et la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température). La deuxième phase "matrice", qui joue le rôle de liant, assure la cohésion du matériau et répartit les efforts. Les propriétés mécaniques des composites matrice/renfort ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques de chaque constituant élémentaire, mais également du choix de la nature du renfort et de sa géométrie ainsi que de la nature des liaisons entre la charge et la matrice qui contrôlent le mécanisme de transfert de contrainte à l'interface.

Les composites traditionnels utilisent des renforts à l'échelle macroscopique, alors que les nanocomposites font appel à des nanoparticules dont la dimension est inférieure à 100 nm. La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une augmentation très importante de la surface des interfaces dans le composite. Précisément c'est cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie

des propriétés singulières des nanocomposites. L'énorme aire interfaciale nanoparticule-matrice permet de modifier les propriétés de la matrice dans une fraction significative du volume total, sans nécessité d'incorporer un taux de nanorenfort élevé. On ne disperse plus des inclusions très rigides et denses dans une matrice plus molle pour faire un mélange relativement rigide et relativement léger, mais on se sert plutôt de l'interface inclusion-matrice pour modifier les propriétés de la matrice et la rendre plus rigide, sans modifier sa densité. En d'autres termes, on a remplacé une matrice à propriétés volumétriques par une matrice à propriétés presque entièrement interfaciales.

Ces effets vont se traduire par une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre d'une façon significative la ductilité du matériau, puisque la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes^{140, 141}. Par ailleurs, comme les dimensions des nanoparticules sont inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (400-800 nm), les effets de diffusion de la lumière seront faibles ce qui permettrait de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

Toutefois le développement des nanocomposites est actuellement handicapé par trois limitations :

❖ La première concerne la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice qui confèrent au matériau ses propriétés spécifiques : en effet si c'est les dimensions nanométriques qui sont à l'origine de l'exaltation des propriétés des nanocomposite, c'est également ce paramètre qui rend difficile la dispersion homogène à l'échelle de la particule élémentaire des nanoparticules au sein de la matrice. La surface spécifique élevée favorise également les effets d'agrégation des nanoparticules, entraînant ainsi une perte des propriétés spécifiques des nanocomposites cités précédemment. De même dans le cas des nanocristaux d'amidon la présence des groupements OH à la surface va favoriser d'avantage les risques d'agrégation par interaction par ponts hydrogène. Ces limitations vont rendre quasi-impossible la préparation des nanocomposite par mélange à l'état fondu.

❖ Les préoccupations environnementales et de sécurité liées à la taille nanométriques des particules qui soulèvent de nouveaux soucis pour la santé humaine pourraient générer des nouveaux risques pour la santé en raison de la grande aptitude des nanoparticules à pénétrer dans l'organisme humain. Toutefois, ce problème ne se pose pas dans le cas des

nanoparticules de type polysaccharide (nanocristaux d'amidon, nanocristaux de cellulose) dont les études récentes ont révélé le caractère inoffensif.

❖ Le coût relativement élevé de la production des nanoparticules lié au mode de synthèse et de purification pour les amener à être utilisé dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

b. Procédés d'élaboration des nanocomposites

Comme les nanoparticules d'amidon se présentent sous forme d'une suspension dans l'eau, la voie la plus facile pour l'élaboration des nanocomposites consiste à mélanger la suspension de NCA avec des polymères sous formes de dispersions aqueuses ou hydrosoluble. Cette approche permet de préserver l'état de dispersion des nanoparticules d'amidon. Adoptant cette méthodologie, trois approches de préparation des films de nanocomposites ont été rapportées.

La première voie concerne les polymères hydrosolubles. Dans cette approche, on mélange une solution de polymère avec une suspension de nanocristaux. C'est le cas surtout de matrice de type amidon (maïs cireux, cassava), le pullulane (obtenu par la fermentation de l'amidon), l'alcool polyvinylique (PVA) et l'hémicellulose^{121, 123, 124, 141}. La deuxième voie concerne les systèmes d'émulsion. Dans ce cas, on mélange un latex synthétisé avec une suspension de nanocristaux. Une fois étalée en films, ces dispersions conduisent à un film homogène après évaporation de l'eau et coalescence des particules^{121, 123}. Ces deux procédures permettent, d'une part, de mieux contrôler l'homogénéité du film de nanocomposite, et, d'autre part, d'avoir un degré d'interaction nanoplaquettes/matrice très élevé. Ces études ont révélé que l'incorporation des nanoparticules d'amidon améliore les propriétés mécaniques des nanocomposites. Cet effet a été expliqué d'une part par la taille nanométrique des particules, et d'autre part par la possibilité des NCA d'établir un réseau percolant, à partir d'un seuil critique dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes entre les NCA. Toutefois, ces deux procédures présentent de nombreux inconvénients à savoir l'utilisation de grandes quantités de solvant et la durée de séchage élevée ce qui limite l'épaisseur du film.

La troisième voie concerne le polymère non hydrosoluble par mélange en solution ou à l'état fondu. Toutefois, le caractère hydrophile des NCA va empêcher leur dispersion homogène au sein de la matrice. Pour contourner cette limitation une modification de surface

s'impose. Plusieurs stratégies ont été adoptées parmi lesquelles on peut citer le greffage d'isocyanate, ou du chlorure d'acide. Même si ces approches ont contribué à améliorer la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice, l'effet de renforcement s'est avéré extrêmement faible. Ce résultat a été expliqué par l'impossibilité des particules d'établir des liaisons hydrogène après la modification, en raison de la présence de chaînes alkyles qui vont masquer les groupements OH.

2. Propriétés des polymères renforcés par des NCA

a. Propriétés mécaniques

Le potentiel de renforcement des NCA utilisés comme des nanocharges au sein d'une matrice polymère a été évalué de point de vue mécanique à la fois dans la gamme non linéaire (par des essais de traction) et la gamme linéaire (par une analyse mécanique dynamique DMA).

Dans leurs premiers travaux sur les NCA, Dufresne et Cavaillé¹¹⁹ ont constaté que ces nanocristaux ont un grand effet de renforcement en particulier dans la région du plateau caoutchoutique, c'est à dire pour des températures supérieures à la température de la transition vitreuse T_g de la matrice. Cet effet a été confirmé par la plupart des auteurs. Angellier et al.^{126, 136, 142} ont rapporté, d'une part, une augmentation du module de conservation (E'), à 25°C, des films nanocomposites à une matrice de caoutchouc naturel chargés avec 10, 20 et 30% en poids de nanocristaux, de 10, 75 et 200 fois respectivement par rapport à ceux non chargés comme il est présenté dans la figure B.II.2.1. Ils ont également signalé une augmentation du module vitreux jusqu'à 3GPa à 30% en poids du contenu en nanocristaux. D'autre part, ils ont rapporté une diminution de la température T_α et l'intensité I_α du pic de la tangente δ associés à la relaxation principale α des films de nanocomposites lors de l'addition des NCA. En effet, la diminution de T_α devient significative à partir d'un taux de charge de 20% en poids (de -56°C à -61°C), ce qui est lié à la diminution de la température du début de la transition vitreuse lors de l'ajout de NCA, et à un effet classique de couplage mécanique. (Tableau B.II.2.1)

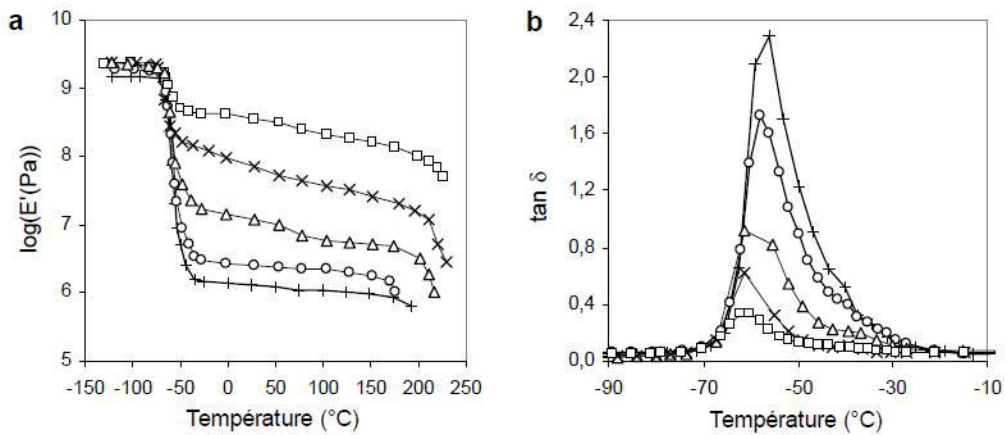


Figure B.II.2.1: Evolution (a) du logarithme du module de conservation E' et (b) de $\tan \delta$ en fonction de la température à 1 Hz pour L100 (+), L95 (o), L90 (A), L80 (x), et L70 (□).

Tableau B.II.2.1 : Module de conservation caoutchoutique à 25 $^{\circ}\text{C}$ (E'_{C25}), température (T_{α}) et intensité (I_{α}) du pic de $\tan \delta$ associé à la relaxation principale α des matériaux nanocomposites (CN)/nanocristaux d'amidon en fonction de la fraction massique de nanocristaux (w_S).

w_S (wt%)	E'_{C25} (MPa)	T_{α} ($^{\circ}\text{C}$)	I_{α}
0	1,28	-56	2,28
5	2,48	-58	1,73
10	12,3	-58	1,10
20	96,0	-61	0,62
30	257	-61	0,34

D'autres auteurs ont signalé le même effet de renforcement d'une matrice de pullulane (un polysaccharide constitué d'unités de maltotriose, aussi connu comme l' α -1,4; α -1,6 glucane)¹⁴³ et d'une matrice de sorbitol (ou glucitol est un polyol naturel, au pouvoir sucrant deux fois plus faible que le saccharose) de l'amidon plastifié^{124, 144, 145} avec une augmentation du module de conservation à 100 $^{\circ}\text{C}$ de 2 et 9 fois, respectivement, pour 5% et 30% en poids de NCA dans le pullulane et une augmentation de plus de 2 fois pour 15 % en poids dans une matrice plastifié de sorbitol. L'effet de renforcement est plus faible dans le cas de pullulane que dans le cas de l'amidon thermoplastique, mais il est comparable à celui rapporté par le caoutchouc naturel¹²⁴. Les auteurs ont également signalé une augmentation de la Tg en

augmentant la teneur en charge attribuée à l'existence d'une interphase de matrice immobilisée en contact avec la surface des particules amenant probablement à une Tg plus élevée^{143, 144}.

Tableau B.II.2.2: Rapport des données des essais de traction des nanocomposites renforcés par des NCA (E : module de Young, σ_b : résistance à la rupture et ϵ_b : allongement à la rupture).

Les échantillons sont marqués comme suit: Matrix - contenu en plastifiant (%) - le contenu en charge (%) avec les abréviations suivantes: CN = caoutchouc naturel; ATP = amidon thermoplastique; PVA = Poly (alcool vinylique); IPS = isolat de protéine de soja; G = glycérol; S = sorbitol.

Echantillons	Amidon	RH(%)	E_R (MPa)	$\sigma_{b,R}$ (MPa)	$\epsilon_{b,R}$ (%)	Réf	
CN-5%	Cireux	0	1.6	1.95	0.91	136	
CN-10%	Cireux	0	2.5	2.97	0.9		
CN-20%	Cireux	0	5	3.89	0.76		
CN-5%	Cireux	43	2.5	2	0.9	146	
CN-10%	Cireux	43	7.5	3	0.9		
CN-20%	Cireux	43	19.2	3.1	0.8		
ATP-G25-5%	Cireux	43	7.3	3.6	0.3		
ATP- G25-10%	Cireux	43	7.5	4.2	0.2		
ATP-G25-20%	Cireux	43	22	9.8	0.007		
ATP-S25-6%	Cireux	11	1.08	0.96	0.73		143
ATP-S25-20%	Cireux	11	1.08	0.58	0.34		
ATP-S25-40%	Cireux	11	0.98	0.42	0.24		
ATP-S25-6%	Cireux	43	1.3	1.11	0.94		
ATP-S25-20%	Cireux	43	2.18	1.75	0.66		
ATP-S25-40%	Cireux	43	2.99	1.65	0.04		
ATP-S25-6%	Cireux	53	2.51	1.68	0.5		
ATP-S25-20%	Cireux	53	8.58	2.9	0.21		
ATP-S25-40%	Cireux	53	15.52	5.1	0.06		
ATP-S25-20%	Cireux	75	7.74	2.12	0.56		
ATP-S25-40%	Cireux	75	35.46	4.01	0.26		
ATP-S25-5%	Cireux	43	2.13	2.61	0.90	144	
ATP-S25-10%	Cireux	43	2.23	3.61	0.92		
ATP-S25-15%	Cireux	43	2.69	4.18	0.65		
ATP-S35-5%	Cireux	43	1.65	2.61	0.86		
ATP-S35-10%	Cireux	43	3.12	6.06	0.60		
ATP-S35-15%	Cireux	43	7.06	12.33	0.42		
PVA-G2-5%	Pois	43	-	1.11	1.04	121	
PVA-G2-10%	Pois	43	-	1.08	1.03		
PVA-G2-15%	Pois	43	-	0.97	1.00		
IPS-G30-1%	Pois	-	2.36	1.37	0.38	123	
IPS-G30-2%	Pois	-	2.91	1.52	-		

Pour la plupart des auteurs,^{136, 146, 126, 120, 144, 147} l'introduction de nanocharges donne lieu à une augmentation, à la fois, du module d'élasticité et de la résistance à la traction du composite avec une diminution de l'allongement à la rupture.

Les valeurs du module rapportées dans les tests de traction sont inférieures à celles rapportées dans les tests de DMA puisque l'adhésion entre la charge et la matrice est plus impliquée pendant des expériences de haute contrainte. Le taux de renforcement est plus élevé au-dessus de 10% en poids de la teneur en charge. Le module de traction a augmenté de façon exponentielle avec la teneur en NCA et la contrainte maximale a été obtenue pour 20% en poids de NCA^{136, 143}. Comme prévu, l'augmentation de l'humidité relative (RH) a un impact négatif fort sur l'effet de renforcement.

L'utilisation des matrices récentes comme le PVA ou les protéines de soja avec des nanocristaux d'amidon de pois conduit à des comportements imprévisibles. Concernant l'utilisation de PVA en tant que matrice, Chen et al.¹²¹ ont rapporté un faible effet de renforcement avec une légère amélioration de propriétés quand le contenu en NCA était inférieur à 10 % en poids et une diminution, à la fois, de la résistance et l'allongement à la rupture lorsque la teneur en nanocristaux est plus élevée que 10% en poids. Zheng et al.¹²³ ont rapporté une augmentation de la résistance et du module de Young, avec une diminution dans l'allongement à la rupture, pour un faible taux en NCA de pois (< à 2% en poids) dans une matrice de protéines de soja (IPS). Pour des contenus en charge élevés, les auteurs estiment que l'auto-agrégation des nanocristaux va diminuer la surface des interactions avec la matrice d'IPS, et détruire la structure ordonnée. Cela conduit à une diminution de la résistance et du module pour une teneur en charge de 40% en poids à des valeurs proches de celles obtenues pour la matrice non chargée.

L'effet de renforcement des NCA est plus important dans l'amidon thermoplastique que dans le caoutchouc naturel, résultant des fortes interactions entre la charge et les chaînes d'amylopectine et de la possibilité de cristallisation à l'interface charge/matrice¹⁴⁶. Aussi, l'effet de renforcement de NCA dans une matrice d'amidon thermoplastique était plus haut que dans la tunicine des whiskers de cellulose¹⁴⁸.

b. Les propriétés de barrière

Vu leur morphologie plaquettaire, les NCA ont été soupçonnés, comme les nanoargiles, de créer une voie de diffusion tortueuse (figure B.II.2.2) pour que la vapeur d'eau et les molécules d'oxygène passent à travers. Cependant, très peu d'études ont été faites pour examiner les propriétés de barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau, vraisemblablement à cause de la nature hydrophile des NCA qui rend difficile la création d'une voie de l'amidon continue qui permettrait la diffusion de l'eau. Tous les auteurs ont signalé une diminution de

la perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) en augmentant le contenu en NCA de maïs. Les méthodes d'essai et les valeurs de PVE sont rapportées dans le tableau B.II.2.3.

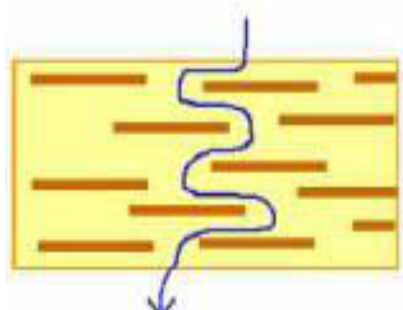


Figure B.II.2.2 : La voie de diffusion tortueuse créée par les NCA.

Angellier et al. ¹²⁶ ont observé une diminution constante de la perméabilité lors de l'addition des nanocristaux d'amidon, tandis que Kristo et al. ¹⁴³ ont signalé qu'aucune différence significative dans la PVE entre les films non chargés et ceux contenant jusqu'à 20% en poids de nanocristaux. L'ajout de 30% et 40% en poids de NCA conduit à une diminution significative de la PVE. Cette observation a été expliquée par la présence d'une concentration minimale nécessaire pour créer une voie tortueuse réelle. Cependant, Garcia et al. ¹²⁴ ont rapporté une diminution de 40% de PVE pour une matrice d'amidon de manioc plastifié renforcée avec seulement 2,5% en poids de nanoparticules d'amidon.

Tableau B.II.2.3: Mesure de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) des films nanocomposites renforcés par des NCA de maïs.

Matrice	Charge (%)	T (°C)	RH (%)	Epaisseur (µm)	Méthode d'analyse	PVE [10 ¹⁰ g/(m.s.Pa)]	Réf
<i>Caoutchouc Naturel</i>	0	25	50	600	ISO 2528-1974F	3,41	126
	5	25	50	600		2,41	
	10	25	50	600		2,36	
	20	25	50	600		1,88	
<i>Pullulan + 30% sorbitol</i>	0	25		70	ASTM E96-63T	12	126
	3	25		75		12,4	
	6	25		70		12,5	
	10	25		75		12,5	
	15	25		72		12,8	
	20	25		69		12,6	
	30	25		73		9,6	
40	25		73	9,3			
<i>Cassava + 50% glycerol</i>	0	25	0/58		ASTM	4,5	124
	3	25	0/58		E96-00	2,7	

<i>Waxy maize+</i> <i>33% glycerol</i> (NPC)	0	25	0/58	200-300	ASTM	3,8	149
	2,5	25	0/58	200-300	E96-00ASTM	6,8	
<i>Pea Starch+</i> <i>30% glycerol</i> (NPA)	0	25	75	500		4,75	150
	1	25	75	500		3,2	
	2	25	75	500	ASTM	3,1	
	3	25	75	500	E96 (1996)	2,9	
	4	25	75	500		2,75	

NPA: nanoparticules d'amidon, NCA: nanocristaux d'amidon.

Angellier et al.¹²⁶ ont également signalé la réduction de la perméabilité à l'oxygène PO des films de nanocomposites avec l'augmentation de la teneur en charge. Cette réduction est due à la faible perméabilité à l'oxygène de la structure plaquettaire des NCA. Des mesures de la perméabilité à l'oxygène ont été effectuées sur des films de nanocomposites à base de NCA de maïs cireux, rassemblées dans le tableau B.II.2.4.

Tableau B.II.2.4: Valeurs de perméabilité à l'oxygène PO des films de nanocomposites renforcés par des NCA de maïs cireux.

Matrice	Charge(%)	T (°C)	PO($cm^3 \mu m / jour.m^2.Pa$)	Réf
Caoutchouc naturel	0	25	29,53	126
	5	25	24,2	
	10	25	19,3	
	20	25	10,22	

3. Utilisation des nanocristaux d'amidon comme agent de stabilisation

Les émulsions stabilisées par des particules solides, généralement appelées émulsions de Pickering, ont suscité un intérêt considérable de recherche dans la dernière décennie en raison de leurs propriétés uniques.^{151, 152, 153}

Récemment, le recours aux nanoparticules naturelles de type polysaccharide utilisées comme agent d'émulsification suscitent beaucoup d'intérêt. Ainsi, des nanocristaux de cellulose¹⁵⁴ ou de chitine^{155, 156} ont donné lieu à des émulsions de type eau dans huile stables sans

l'addition d'aucun surfactant. Cependant dans le cas des NCA un seul article a été récemment publié concernant l'utilisation des nanocristaux d'amidon, obtenus par une hydrolyse à l'acide sulfurique, comme des stabilisants d'une émulsion huile-eau¹⁵⁷. Des émulsions huile-eau stables avec 50% en volume d'huile de paraffine et en présence de nanocristaux d'amidon à une concentration massique supérieure à 0,02% en poids (par rapport à l'eau). Les auteurs ont montré que l'accroissement de la concentration des NCA entraîne une réduction de la taille des gouttelettes, en favorisant la stabilité contre la coalescence durant des mois et la diminution du crémage de l'émulsion. Une étude par micrographie optique (figure B.II.3.1) montre la diminution de taille des gouttelettes d'émulsion de 33 nm à 13 nm, en augmentant la concentration en nanocristaux d'amidon de 0,02% à 6% en poids à la même échelle d'observation.

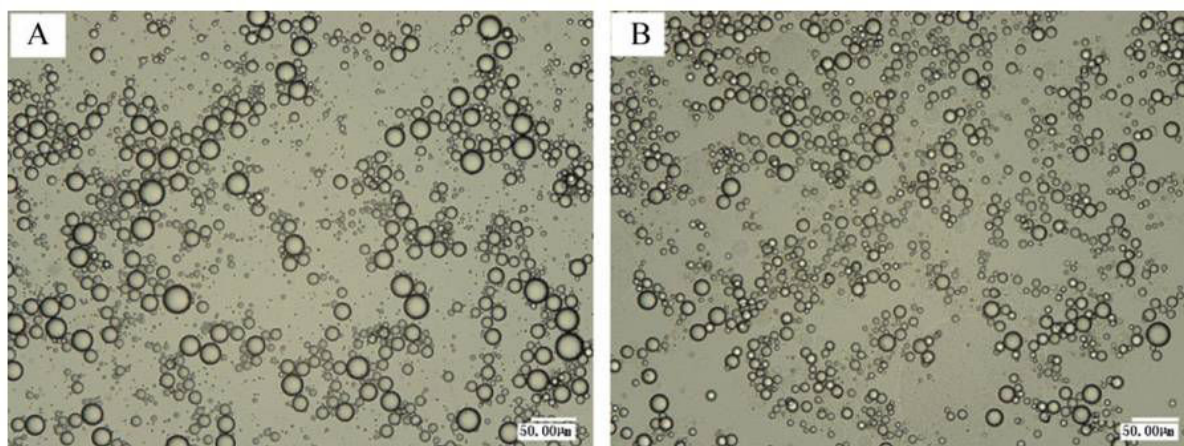


Figure B.II.3.1 : Micrographie optique de l'émulsion (A) contenant 0,02% en poids et (B) 6,0% en poids de nanocristaux d'amidon (barre d'échelle de 50 µm).¹⁵⁷

C. Nanoparticule d'amidon

La production des nanoparticules d'amidon par des voies autres que l'hydrolyse acide a fait l'objet d'un certain nombre de publication. L'idée est de produire des particules nanométriques d'amidon en faisant appel à une voie physique (top-down approach) pour réduire la taille de particules sans le recours à aucun réactif chimique, ou à travers des approches de complexations spécifiques. Au niveau de la voie « Top-down », la désintégration par homogénéisation à haute pression a été testée. Ainsi, en faisant passer une suspension de 5% d'amidon de maïs, à teneur élevé en amylose, à travers un microfluidiseur durant plusieurs passages (jusqu'à 30 passages), une réduction substantielle de taille de particules d'amidon a été observée. Ainsi, après ce traitement, les tailles ont passé d'environ

10 μm à moins de 100 nm de diamètre et la suspension obtenue peut rester stable pendant plus d'un mois. Au cours de ce traitement, la stabilité thermique n'a pas été affectée car aucune dégradation chimique ni thermique ne s'est produite au cours du traitement, et le rendement a été presque de 100%. Cependant, aucune indication sur la forme des nanoparticules n'a été indiquée.¹⁵⁸

Une autre voie physique faisant appel à une approche de précipitation a été également rapportée. Le principe repose sur la formation des complexes d'inclusion entre les chaînes d'amidon et les molécules de butanol qui seront par la suite séparées par centrifugation. Cependant, le complexe contient une partie importante de la phase amorphe de telle sorte qu'une élimination sélective par hydrolyse enzymatique est nécessaire. Enfin, Les nanoparticules d'amidon obtenues ont une forme sphérique ou ovale, avec des diamètres variant de 10 à 20 nm¹⁵⁹ (figure C.1).

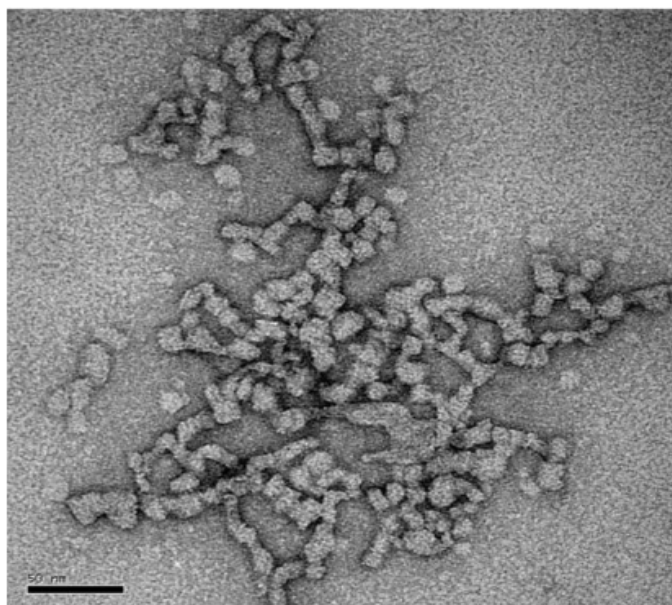


Figure C.1 : Micrographie des NPA obtenues par traitement enzymatique suite à une complexation de l'Amylo-maïs avec le n- butanol.¹⁵⁹

Les différents procédés d'élaboration des nanoparticules d'amidon ont été rassemblés dans le tableau C.1.

Tableau C.1: Principaux procédés de préparation des nanoparticules d'amidon.

Type d'amidon	Traitement	Propriétés des nanoparticules issues			Références
		Type	Taille (nm)	Rendement (%)	
Maïs	Hydrolyse acide chlorhydrique	Cristallines	-	-	59
Maïs cireux	Hydrolyse acide sulfurique	Cristallines	20-50	15	1
Riz	Traitement enzymatique + ultrason	Cristallines	500	5-6	139
Maïs	Précipitation à l'éthanol de l'amidon cuit	Amorphes	50-300	-	150
Amylo- maïs	Complexation n-butanol + hydrolyse enzymatique	-	10-20	1	149
Maïs	Précipitation dans l'acétone	Amorphes	50-100	-	160
Maïs	Traitement mécanique (microfluidiseur)	-	10-20	100	158
Maïs cireux	Prétraitement enzymatique + hydrolyse acide sulfurique	Cristallines	20-50	15	161
Maïs cireux	Hydrolyse acide à froid + ultrason	Cristallines	50-90	78	162
Maïs cireux	Traitement aux ultrasons au cours de l'hydrolyse acide	Cristallines	70-100	5	163
Maïs cireux	Oxydation (NaClO ou Ttempo) + ultrasons	Amorphes	30-60	-	164

D. Ultrasons

I. Généralité

Les ultrasons sont des ondes mécaniques sinusoïdales qui se propagent dans la même direction que la vibration et dont la fréquence est variable. L'onde ultrasonore est une variation de pression qui se propage dans un milieu élastique. Sa propagation nécessite d'être dans un milieu matériel, à la différence de l'onde électromagnétique qui peut se propager dans le vide. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpressions et de dépressions. Les particules constitutives du milieu sont alors animées d'un mouvement de va-et-vient dans l'axe de déplacement des ultrasons. L'interaction entre ces ondes de pression et un milieu liquide peut générer des changements physiques et chimiques dus au phénomène de cavitation acoustique, au delà d'un certain seuil

de puissance. La cavitation acoustique se définit comme la formation et l'évolution d'une bulle sous l'action des fluctuations d'un champ de pression périodique. La bulle est un objet instable qui peut s'effondrer en générant des températures et des pressions importantes (5000° K, 2000 atm) auxquelles sont associées des diffusions d'ondes de choc. Dans ces conditions particulières :

- ❖ les phénomènes de diffusion au sein du liquide ou à l'interface de solides sont altérés.
- ❖ les molécules du liquide et les molécules dissoutes peuvent être excitées et conduire à la formations d'entités chimiques nouvelles.
- ❖ les surfaces solides et les particules qui entrent en collision sous l'agitation intense du milieu peuvent être altérées dans leur structure (érosion, fragmentation, fonctionnalisation) ou être décapées d'une couche de recouvrement.

Lorsque l'onde ultrasonore augmente, il peut arriver que la dépression au sein du liquide soit assez grande pour provoquer la formation de cavités qui se transformeront en bulles de taille millimétrique voire micrométrique.

Ces bulles peuvent être de trois types :

- cavités vides (en théorie, mais difficile dans la pratique),
- bulles gazeuses (cavités remplies d'un gaz dissout dans le liquide),
- bulles contenant la vapeur du liquide constituant le milieu.

L'apparition de la cavitation dépend d'un grand nombre de paramètres :

- la puissance et la forme de l'onde acoustique,
- la température, la viscosité et la pression intérieure du milieu,
- la présence d'impuretés et/ou de gaz dissout.

L'application d'ultrasons provoque dans le liquide des tensions cycliques et des compressions, et si la dépression atteint une valeur suffisamment élevée dans le liquide non sonifié, les bulles formées peuvent croître jusqu'à une dimension maximale, puis imploser violemment.

On distingue usuellement deux types de cavitation :

- La cavitation stable ($P_a < P_{\text{Blake}}$)
- La cavitation instable, aussi appelée transitoire ($P_a > P_{\text{Blake}}$)

Le passage entre ces deux types de cavitation correspond à une variation de pression acoustique qui passe d'une pression limite P_a jusqu'à atteindre une pression seuil de Blake P_{Blake} .

Les ultrasons à haute puissance améliorent les changements chimiques et physiques dans un milieu liquide à travers la génération et la destruction ultérieure des bulles de cavitation. À une puissance suffisamment forte, le cycle de détentes peut dépasser les forces d'attraction des

molécules du liquide et des bulles de cavitation se forment. La cavitation stable a lieu pour des intensités acoustiques faibles, de 1 à 3 W.cm^{-2} . Elle correspond à des oscillations non linéaires de la bulle autour d'un rayon d'équilibre. Du fait de ces oscillations, et via le phénomène de diffusion rectifiée, la bulle peut alors grossir jusqu'à ce qu'apparaissent des instabilités de surface, qui vont l'amener à se fragmenter. Elle donne ensuite naissance à d'autres bulles qui s'éparpillent, coalescent ou croissent par diffusion rectifiée pour donner une bulle qui va se refragmenter, et ainsi de suite. Le nombre de bulles se multiplie dans le liquide, formant un champ de bulles relativement dense.

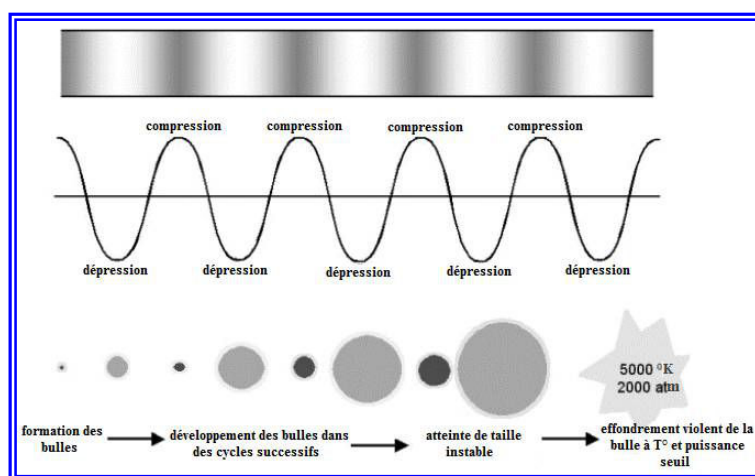


Figure D.1.1. : Cycle de génération acoustique d'une bulle de cavitation.

En 1967, Le Bras¹⁶⁵ a étudié l'influence des différentes variables expérimentales qui peuvent avoir une action notable sur les effets de la cavitation au sein de solutions aqueuses. Il a noté ainsi que :

- ❖ L'intensité des ultrasons doit être nécessairement supérieure au seuil de cavitation acoustique. Généralement, la vitesse de réaction croît avec l'intensité appliquée, jusqu'à un maximum, puis diminue de nouveau ;
- ❖ La pression statique du liquide sonifié peut empêcher l'apparition du phénomène de cavitation ;
- ❖ Le rendement d'une réaction sonochimique croît avec le temps de sonification ;
- ❖ La nature et les caractéristiques de la solution conditionnent le phénomène de cavitation acoustique.

Toute réaction chimique provoquée par ultrasons ne peut avoir lieu qu'en présence d'eau. Par contre les réactions produites par effet mécanique des ultrasons peuvent également se

développer en milieu non-aqueux. La nature même de la solution dépend du corps dissous (sa nature, sa concentration, etc.), du volume de la solution sonifiée et du pH.

Les deux éléments les plus courants qui sont utilisés pour la génération de la cavitation acoustique dans le laboratoire sont le bain à ultrasons et le système de sonde plus puissant ¹⁶⁶ (Figure D.I.2).

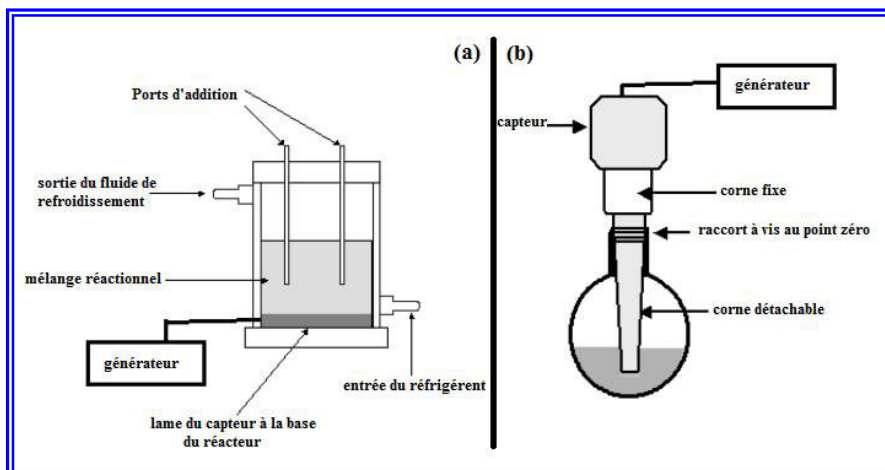


Figure D.I.2 : Appareils d'ultrasons (a) bain et (b) sonde.

II. Phénomène de fragmentation par effet d'ultrasons

Ratsimba et al. ¹⁶⁷ ont montré que, dans certains cas, les ultrasons peuvent contribuer à l'agglomération mais souvent ils réduisent les effets d'agglomération.

La fragmentation des poudres agglomérées sous l'effet des ultrasons a été rapportée par Kusters et al. ¹⁶⁸. Ils ont supposé que l'implosion des bulles de cavitation rompt les agglomérats en suspension dans les liquides, et ils ont proposé une expression représentant le taux de fragmentation comme étant une fonction de la puissance ultrasonique et de la taille des agglomérats. Pour cela, un modèle de fragmentation pour simuler l'évolution de la distribution de tailles des particules pour des poudres de titane en suspension dans de l'eau a été utilisé.

Le phénomène de fragmentation a été un point d'intérêt pour plusieurs auteurs depuis plusieurs années. Klink et al. ¹⁶⁹ ont supposé que la fragmentation des particules a été le résultat des collisions provoquées par l'agitation au cours de la sonification. Alors que, Fridman ¹⁷⁰ et Dooher et al. ¹⁷¹ ont pensé que les agglomérations sont brisées par leurs interactions avec les cavités collapsantes. Suslick et Doktycz ¹⁷² ont montré plus tard, que la fragmentation des agglomérats résulte des interactions avec les bulles de cavitation formées

dans le liquide, et que les particules elles-mêmes peuvent être se désintégrer par collisions entre elles. Les ultrasons doivent fournir une énergie suffisante pour casser les agglomérats, et la vitesse de ce phénomène de fragmentation est liée à la puissance d'ultrason : plus on augmente la puissance de sonification plus on limite le temps nécessaire pour la fragmentation.

L'utilisation de l'ultrasonification pour la désagglomération des particules a été recommandée dans la plupart des cas faisant l'objet de publications¹⁷³. Des modèles ont été développés pour décrire la désagglomération des clusters sous l'effet du traitement ultrasonique^{174, 168}. L'éclatement d'agglomérat ou sa fragmentation, soit par rupture soit par érosion, se produisent tout en fonction de l'intensité des ultrasons appliqués et de la force des liaisons qui caractérisent la cohésion des particules dans les clusters^{174, 175} (Figure D.II.1).

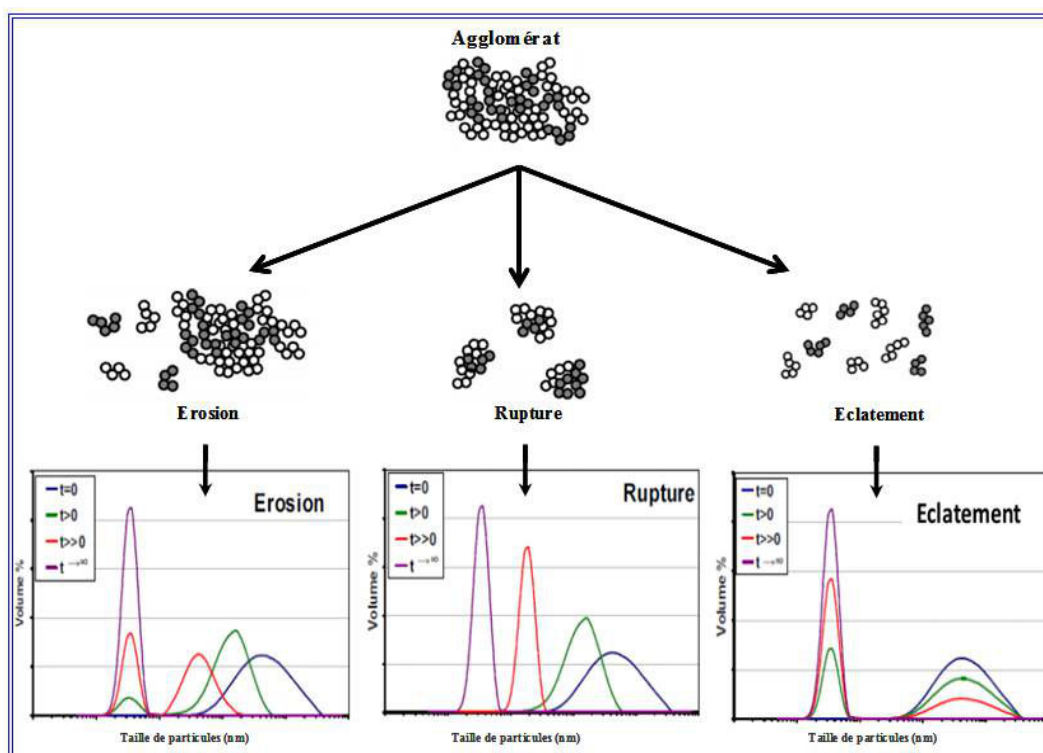


Figure D.II.1 : Représentation schématique et distribution de taille des particules des différents modèles de fragmentation.¹⁷⁵

L'érosion due à la réduction de la taille des gros clusters ou des agglomérats qui résulte de la perte progressive de petits fragments alors que la rupture se produit quand un gros agglomérat se divise en plusieurs fragments de tailles comparables. La rupture nécessite une énergie de fragmentation plus élevée que celle de l'érosion. Lorsque l'énergie est très importante,

l'éclatement peut se produire conduisant à une désintégration de l'agglomérat en plusieurs petits fragments (des agrégats ou des particules primaires).

Le tableau D.II.1 présente les principaux effets du traitement aux ultrasons sur les propriétés physico-chimiques des amidons.

Tableau D.II.1: Principaux effets du traitement aux ultrasons sur les propriétés de l'amidon.

<i>Effet du traitement aux ultrasons</i>	<i>Références</i>
Amélioration de la solubilité de l'amidon dans l'eau	176
Amélioration du pouvoir gonflant de l'amidon dans l'eau	177, 178
Réduction du poids moléculaire	179
Dégradations des granules d'amidon	180
Fragmentation du résidu de l'hydrolyse acide sulfurique pour donner des nanoparticules	162
Fragmentation et réduction de la taille des particules du résidu de l'hydrolyse enzymatique	139
Fragmentation et réduction de la taille des particules du résidu de l'oxydation des granules d'amidon	164

Conclusion

Dans une première partie ont été présentés quelques travaux antérieurs sur l'amidon. Nous avons vu que l'amidon présente une structure semi-cristalline dont tous les niveaux d'organisation ne sont pas élucidés. Il est universellement admis que l'amidon est constitué d'une alternance d'anneaux de croissance amorphes et semi-cristallins. Ces derniers sont eux mêmes formés d'une alternance de lamelles amorphes et cristallines, correspondant majoritairement et respectivement aux points de branchement de l'amylopectine et d'amylose et à une organisation en doubles hélices des chaînes latérales de l'amylopectine. L'épaisseur cumulée d'une lamelle amorphe et d'une lamelle cristalline est de 9 nm. Les propriétés hygrothermiques de l'amidon ont été ainsi étudiées en présentant les différentes transitions thermiques possibles de l'amidon en présence de l'eau.

La deuxième partie a été consacrée à étudier les différents procédés d'élaboration des nanocristaux d'amidon (principalement l'hydrolyse acide et enzymatique) et des nanoparticules d'amidon (précipitation, complexation, traitement mécanique...) en citant des travaux ultérieurs sur ces traitements chimiques et mécaniques. Les nanocristaux ou nanoparticules issus ont été caractérisés de point de vue morphologie, taille et rendement.

Dans la troisième partie nous avons vu les principales applications des nanocristaux d'amidon en citant principalement l'élaboration des matériaux nanocomposites. Dans tout matériau nanocomposite, la matrice et le nanorenfort doivent être compatibles et avoir des propriétés complémentaires. En effet, Lorsque la dispersion des nanocharges est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes modifie les propriétés de la matrice polymère sur une distance de quelques nanomètres. En conséquence le comportement du nanocomposite est considérablement affecté. Ainsi, le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçante, et permet des améliorations des propriétés mécaniques.

La dernière partie a été consacrée à présenter l'Ultrason qui est une technique purement physique utilisée dans différents domaines. Les ultrasons sont des ondes mécaniques sinusoïdales qui se propagent dans la même direction que la vibration et dont la fréquence est variable. La fragmentation a été le principal effet étudié par plusieurs auteurs en utilisant la

technique d'ultrason. Dans ce cadre on va utiliser la technique d'ultrason pour la production des nanoparticules d'amidon dans le troisième chapitre. Cette technique n'exige aucun autre traitement de purification des nanoparticules isolées, ainsi aucun traitement chimique n'est nécessaire d'avance.

Les autres chapitres vont être consacrés à la préparation des matériaux nanocomposites à base des nanocristaux ou nanoparticules d'amidon en adoptant la voie d'une polymérisation in-situ.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Angellier. H, Choisnard. L, Molina-Boisseau.S, Ozil. P, Dufresne. A, Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1545-1551.
- ² Rabetafika. H. N, Paquot. M, Dubois. P, Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique”, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, **2006**, 10 (3), 185 – 196.
- ³ Huber. K. C, BeMiller. J. N, Modified starch: Chemistry and Properties. In *Starches: Characterization, Properties and Applications*, Bertolini, A. C., Ed. CRC Press: Boca Raton, **2010**, 145-203.
- ⁴ Daniel. J. R, Whistler. R. L, Röper. H, Starch. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007*, Wiley, Ed. VCH Verlag GmbH & Co: **2000**.
- ⁵ Flexnews, Starch – An 'Indispensable' Food Ingredient Faced With Market Challenges.<http://www.flexnewsfood.com/console/PageViewer.aspx?page=13882&str=China%20MSG>, **2008**, Access (July 9th 2011).
- ⁶ Buléon. A, Colonna. P, Planchot. V, Ball. S, Starch granules: structure and biosynthesis, *International Journal of Biological Macromolecules*, **1998**, 23, (2), 85-112.
- ⁷ Biot. J. B, Note sur les phénomènes de polarisation produits à travers les globules féculacés, *C. R. Hebd. Scéances Ac. Sci.*, **1844**, 18, 795-797.
- ⁸ French. A.D, “Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules, *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **1972**, 19, 8-25.
- ⁹ De Saussure. T, Sur la conversion de l'amidon, *Bull. Pharm.*, **1814**, 6, 499-504.
- ¹⁰ Staudinger. H, *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*, Kautschuk und Cellulose, Berlin, Germany, **1932**, 105-123.

- ¹¹ Carothers W.H, "Collected papers on W. H. Carothers on high polymers." New York, Interscience publisher, **1940**.
- ¹² Guilbot. A, Mercier. C, Starch, In The polysaccharides, Edited by Gerald O. Aspinal, New York, Academic Press, **1985**, 3, 209-282.
- ¹³ Hizukuri. S, Takeda. Y, Yasuda. M, Multibranched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydrate Research*, **1981**, 94(2), 205-213.
- ¹⁴ Colonna. P, Mercier. C, Macromolecular structure of wrinkled- and smooth-pea starch components, *Carbohydrate Research*, **1984**, 126(2), 233-247.
- ¹⁵ Wu. H.C.H, Sarko. A, The crystal structure of A-starch, *Carbohydr. Res.*, **1977**, 54, 3-6.
- ¹⁶ Wu. H.C.H, Sarko. A, The double-helical molecular structure of B-amylose, *Carbohydr. Res.*, **1978a**, 61, 7-25.
- ¹⁷ Wu H.C.H, Sarko. A, The double-helical molecular structure of A-amylose, *Carbohydr. Res.*, **1978b**, 61, 27-40.
- ¹⁸ Zobel. H.F, Starch crystal transformations and their industrial importance, *Starch/Stärke*, **1988**, 40(1), 1-7.
- ¹⁹ Imberty. A, Chanzy. H, Perez. S, Buleon. A, Tran. V, New three-dimensional structure for A-starch, *Macromolecules*, **1987**, 20(10), 2634-2636.
- ²⁰ Imberty. A, Perez. S, A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch, *Biopolymers*, **1988a**, 27(8), 1205-1221.
- ²¹ Imberty. A, Chanzy. H, Perez. S, Buleon. A, Tran. V, The double-helical nature of A-starch, *J. Mol. Biol.*, **1988b**, 201(2), 365-378.
- ²² Imberty. A, Buleon. A, Tran. V, Perez. S, Recent advances in knowledge of starch structure, *Starch/Stärke*, **1991**, 43(10), 375-384.

- ²³ Buleon. A, Gerard. C, Rieke. C, Vuong. R, Chanzy. H, Details of the crystalline ultrastructure of C-starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping, *Macromolecules*, **1998b**, 31(19), 6605-6610.
- ²⁴ Buléon. A, Colonna. P, Leloup. V, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales, *IAA*, **1990**, 515–532.
- ²⁵ Eliasson. A. C, Larsson. K, *Cereals in Breadmaking: A molecular Colloïd Approach*, Marcel Dekker: New York, **1993**, 431–503.
- ²⁶ Boursier. B, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**, 78, 145- 155.
- ²⁷ Robin. J. P, Mercier. C, Charbonnières. R, Guilbot. A, Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*, **1974**, 51, 389–406.
- ²⁸ Banks. W, Greenwood. C.T, *Starch and its components*, Edinburgh University Press, **1975**, 6, 487-507.
- ²⁹ Katz. J, Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes, *Z. Physik. Chem.*, **1930**, 150, 37-59.
- ³⁰ Zobel. H.F, Senti. F.R, Program of the annual meeting of american association of cereal chemists, **1960**, 40.
- ³¹ Manners. D.J, Recent developments in our understanding of amylopectin structure, *Carbohydr. Polym.*, **1989**, 11(2), 87-112.
- ³² Kainuma. K, French. D, Nägeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. II. Role of water in crystallization of B-starch, *Biopolymers*, **1972**, 11, 2241-2250.
- ³³ Robin. J.P, Mercier. C, Duprat. F, Charbonnière. R, Guibot. A, Amidons linnésés. Etudes chromatographique et enzymatique des résidus insolubles provenant de l'hydrolyse

chlorhydrique d'amidons de céréales, en particulier de maïs cireux, *Die Stärke*, **1975**, 27(2), 36-45.

³⁴ Hizukuri. S, Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance, *Carbohydr. Res.*, **1986**, 147, 342-347.

³⁵ Koizumi. K, Fukuda. M, Hizukuri. S, Estimation of the distributions of chain length of amylopectins by high-performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection, *J. Chromatography*, **1991**, 585, 233-238.

³⁶ Bertoft. E, Investigation of the fine structure of alpha-dextrins derived from amylopectin and their relation to the structure of waxy-maize starch, *Carbohydr. Res.*, **1991**, 212, 229-244.

³⁷ Hanashiro. I, Abe. J.I, Hizukuri. S, A periodic distribution of chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography, *Carbohydr. Res.*, **1996**, 283, 151-159.

³⁸ Koch. K, Andersson. R, Aman. P, Quantitative analysis of amylopectin unit chains by means of high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, *J. Chromatography, A*, **1998**, 800(2), 199-206.

³⁹ Bertoft. E, Lintnerisation of two amylose-free starches of A- and B-crystalline types, respectively, *Starch/Stärke*, **2004**, 56(5), 167-180.

⁴⁰ O'Sullivan. A. C, Perez. S, The relationship between internal chain length of amylopectin and crystallinity in starch, *Biopolym.*, **1999**, 50(4), 381-390.

⁴¹ Thompson. D.B, On the non-random nature of amylopectin branching, *Carbohydr. Polym.*, **2000**, 43(3), 223-239.

⁴² Gerard. C, Planchot. V, Colonna. P, Bertoft. E, Relationship between branching density and crystalline structure of A- and B-type maize mutant starches, *Carbohydr. Res.*, **2000**, 326(2), 130-144.

⁴³ Yamaguchi. M, Kainuma. K, French. D, Electron microscopic observations of waxy maize starch, *J. Ultrastructure Res.*, **1979**, 69, 249-261.

- ⁴⁴ Kassenbeck. P, Elektronenmikroskopischer Beitrag zur Kenntnis der Feinstruktur der Weizenstärke, *Die Stärke*, **1975**, 7, 217-226.
- ⁴⁵ Kassenbeck. P, Beitrag zur Kenntnis der Verteilung von Amylose und Amylopectin in Stärkekörnern, *Starch/Stärke*, **1978**, 2, 40-46.
- ⁴⁶ Baker. A.A, Miles. M.J, Helbert. W, Internal structure of the starch granule revealed by AFM, *Carbohydr. Res.*, **2001**, 330(2), 249-256.
- ⁴⁷ Gallant. D, Bouchet. B, Baldwin. P.M, Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization, *Carbohydr. Polym.*, **1997**, 32(4), 177-191.
- ⁴⁸ Planchot. V, Colonna. P, Gallant. D.J, Bouchet. B, Extensive degradation of native starch granules by alpha-amylase from *Aspergillus Fumigatus*, *J. Cereal Sci.*, **1995**, 21(2), 163-171.
- ⁴⁹ Tang. H, Mitsunaga. T, Kawamura. Y, Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture, *Carbohydr. Polym.*, **2006**, 63 (4), 555-560.
- ⁵⁰ Oostergetel. G. T, van Bruggen. E. F. J, The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion, *Carbohydrate Polymers*, **1993**, 21, (1), 7-12.
- ⁵¹ Bertoft. E, On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model, *Carbohydrate Polymers*, **2004**, 57, (2), 211-224.
- ⁵² Umeki. K, Kainuma. K, Fine structure of năgeli amylopectin obtained by acid treatment of defatted waxy-maize starch - structural evidence to support the double-helix hypothesis, *Carbohydr. Res.*, **1981**, 96, 143-159.
- ⁵³ French. A. D, Organisation of the starch granules", in *Starch: Chemistry and Technology*, R. L. Whistler, J. N. Bemiller and E. F. Paschall, **1984**, 183-247.
- ⁵⁴ Oostergetel. G. T, Van Bruggen. E. F. J, On the origin of a low angle spacing in starch, *Starch/Stärke*, **1989**, 41, 9, 331-335.

- ⁵⁵ Jenkins. P. J, Cameron. R. E, Donald. A. M, A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources, *Starch/Stärke*, **1993**, 45, 12, 417-420.
- ⁵⁶ Vermeylen. R, Goderis. B, Reynaers. H, Delcour. J. A, Amylopectin molecular structure relected in macromolecular organization of granular starch, *Biomacromolecules*, **2004**, 5(5), 1775-1786.
- ⁵⁷ Blanshard. J. M. V, Starch granule structure and function: a physicochemical approach, *Critical Reports on Applied Chemistry*, **1987**, 13, 16-54.
- ⁵⁸ Jenkins. P. J, Donald. A. M, The influence of amylose on starch granule structure, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1995**, 17(6), 6, 315-321.
- ⁵⁹ Putaux. J. L, Molina-Boisseau. S, Momaur. T, Dufresne. A, Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis, *Biomacromolecules*, **2003**, 4(5), 1198-1202.
- ⁶⁰ Jane. J, Wong. K, Mcpherson. A, Branch-structure difference in starches of A and B-type X-ray patterns revealed by their Nägeli dextrans, *Carbohydr. Res.*, **1997**, 300, 219-227.
- ⁶¹ Gerard. C, Colonna. P, Buleon. A, Planchot. V, Order in maize mutant starches revealed by mild acid hydrolysis, *Carbohydr. Polym.*, **2002**, 48(2), 131-141.
- ⁶² Atwell. W. A, Hood. L. F, Lineback. D. R, Varriano-Marston. E, Zobel. H. F, The terminology and methodology associated and basic starch phenomena, *Cereal Foods World*, **1988**, 33(3):306-311.
- ⁶³ Doublier. J. L, Llamas. G, Le Meur. M. A, Rheological investigation of cereal starch pastes and gels, Effect of pasting procedures, *Carbohydr. Polym.*, **1987**, 7, 251-257.
- ⁶⁴ Mabit. J, Loisel. C, Fayolle. F, Legrand. J, Determination of volume fraction submitted to high shear in a scrapped surface heat exchanger, *J. Food Eng.*, **2003**, 57, 165-172.

- ⁶⁵ Lu. T. J, Duh. C. S, Lin. J. H, Chang. Y. H, Effect of granular characteristics on the viscoelastic properties of composites of amylose and waxy starches, *Food Hydrocolloids*, **2007**, 22, 164-173.
- ⁶⁶ Spigno. G, De Faveri. D. M, Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate, *J. Food Eng.*, **2004**, 62, 337-344.
- ⁶⁷ Donovan. J. W, Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, **1979**, 18, 263-275.
- ⁶⁸ Biliaderis. C. G, Maurice. T. J, Vose. J. R, Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry, *J. Food Sci.*, **1980**, 45, 1669-1680.
- ⁶⁹ Malumba. P, Janasa. S, Roiseuxa. O, Sinnaevec. G, Masimangob. T, Sindica. M, Deroannea. C, Béraa. F, Comparative study of the effect of drying temperatures and heat-moisture treatment on the physicochemical and functional properties of corn starch, *Carbohydr. Polym.*, **2010**, **79**, 633-641.
- ⁷⁰ Zhong. Z, Sun. S, Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry, *J. Food Eng.*, **2005**, 69, 453-459.
- ⁷¹ Maache-Rezzoug. Z, Zarguili. I, Loisel. C, Queveau. D, Buleon. A, Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. hydrothermal treatment, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, 74(4), 802-812.
- ⁷² Zobel. H.F, Young. S.N, Rocca. L.A, Starch gelatinization: an X-ray diffraction study, *Cereal Chem.*, **1988**, 65(6), 443-446.
- ⁷³ Tester. R, Morrison. W. R, Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids, *Cereal Chem.*, **1990**, **67**, 551-557.
- ⁷⁴ Jenkins. P. J, Donalds A. M, Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study, *Carbohydr. Res.*, **1998**, 308, 133-147.

- ⁷⁵ Jane. J, Chen. Y. Y, Lee. L. F, McPherson. A. E, Wong. K. S, Radosavljevic. S, Kasemsuwan. T, Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting of starch, *Cereal Chem.*, **1999**, 76(5), 629-637.
- ⁷⁶ Cook. E. R, Bird. T, Peterson. M, Barbetti. M, Buckley. B, D'Arrigo. R, Francey. R, Climatic change over the last millennium in Tasmania reconstructed from tree rings, *The Holocene*, **1992**, 2(3):205-217.
- ⁷⁷ Waigh. T. A, Gidley. M. J, Komanshek. B. U, Donald. A. M, The phase transitions in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach, *Carbohydr. Res.*, **2000**, 328, 165-176.
- ⁷⁸ Svensson. E, Eliasson. A. C, Crystalline changes in native wheat and potato starches at intermediate water levels during gelatinization, *Carbohydr. Polym.*, **1995**, 26, 171-176.
- ⁷⁹ Donovan .W, Lorenz. K, Kulp. K, Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches, *Cereal Chem.*, **1983**, 60 (5), 381-387.
- ⁸⁰ 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.
- ⁸¹ Le Meste. M, Simatos. D, La transition vitreuse : incidences en technologie alimentaire, *Ind. Aliment. Agric.*, **1990**, 107, 5-11.
- ⁸² Zeleznak. K. J, Hoseney. R. C, The glass transition in starch, *Cereal Chem.*, **1987**, 64 (2), 121-124.
- ⁸³ Roos. Y, Characterization of food polymers using state diagrams, *J. Food Eng.*, **1995**, 24, 339-360.
- ⁸⁴ Flory. P, *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, NY, USA; London: Cornell University Press, **1971**.

⁸⁵ Slade. L, Levine. H, Non-equilibrium melting granular starch: Part I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches, *Carbohydr. Polym.*, **1988**, 8, 183-208.

⁸⁶ Slade. L, Levine. H, Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **1991**, 30, 115-360.

⁸⁷ Simatos. D, Propriétés de l'eau dans les produits alimentaires : activité de l'eau, diagrammes de phase et d'états. In : Le Meste M., Simatos D. & Lorient D., eds. *L'eau dans les aliments*, Paris : Lavoisier, **2002**, 49-83.

⁸⁸ Chanvrier. H, Colonna. P, Della Valle. D, Lourdin. D, Structure and mechanical behavior of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state, *Carbohydr. Polym.*, **2005**, 59, 109-119.

⁸⁹ Kalichevsky. A, et al, The glass transition of amylopectine measured by DSC, DMTA and NMR, *Carbohydr. Polym.*, **1992**, 18, 77-88.

⁹⁰ Shogren. R. L, Effect of moisture-content on the melting and subsequent physical aging of corn starch, *Carbohydr. Polym.*, **1992**, 19, 83-90.

⁹¹ Della Valle. G, Colonna. P, Vergnes. B, Texturation des biopolymères en milieux concentrés, In : Colonna P. & Della Valle G., eds. *Mise en œuvre des matières agroalimentaires*, **2006**, 2, 113-166.

⁹² Yost. D. A, Hosney. R. C, Annealing and glass transition of starch, *Starch*, **1986**, 38, 9, 289-292.

⁹³ Kweon. M, Slade. L, Levine. H, Role of glassy and crystalline transitions in the responses of corn starches to heat and high pressure treatments: prediction of solute-induced barostability from solute-induced thermostability, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, 72, 293-299.

- ⁹⁴ Marchant. J. L, Blanshard. M. V, Studies of the dynamics of the gelatinization of starch granules employing a small angle light scattering system. *Starch*, **1978**, 30, 8, 257-264.
- ⁹⁵ Jacobs. H, Delcour. J. A, Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review, *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, 46, 8, 2895–2905.
- ⁹⁶ Malumba. P, Janas. S, Deroanne. C, Masimango. Bera. F, Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2011**, 15, 2, 315-326.
- ⁹⁷ Zeleznak. K. J, Hoseney. R. C, The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb, *Cereal Chemistry*, **1986**, 63, 407–411.
- ⁹⁸ Biliaderis. C. G, Zawistowski. J, Viscoelastic behavior of aging starch-waterprobe interactions, *Carbohydrate Polymers*, **1990**, 7, 51–70.
- ⁹⁹ Eliasson. A. C, Retrogradation of starch as measured by differential scanning calorimetry. *New Approaches to research on cereal Carbohydrates*, R. D. Hill, and L. Munck, eds. Elsevier Applied science: London, **1985**, 93.
- ¹⁰⁰ Levine. H, Slade. L, Influence of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural proprieties of doughs and baked products, *Dough Rheology and Baked product Texture*. H. Faridi, and J. M. Faubion, eds. Van Nostrand Reinhold: New York, **1990**, 157.
- ¹⁰¹ Morris. V. J, Starch gelation and retrogradation, *Food science and technology*, **1990**, 7, 2–6.
- ¹⁰² Schoch. T, Williams. C, Adsorption of fatty acid by the linear component of corn starch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1232.
- ¹⁰³ Mikus. F. F, Hixon. R. M, Rundle. R. E, The complexes of fatty acids with amylase, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, **68**, 1115-1123.

- ¹⁰⁴ Hublin. L, Influence des caractéristiques structurales des amidons natifs sur leur réactivité chimique, PhD dissertation, Université de Nantes, France, **1994**.
- ¹⁰⁵ Le Bail. P, Bizot. H, Ollivon. M, Keller. G, Bourgaux. C, Buléon. A, Monitoring the crystallization of amylose-lipid complexes during maize starch melting using synchrotron X-ray diffraction, *Biopolymers*, **1999**, 50, 99–110.
- ¹⁰⁶ Gelders. G. G, Vanderstuken. T. C, Goesaert. H, Delcour. J. A, Amylose-lipid complexation: a new fractionation method, *Carbohydr. Polym.*, **2004**, 56, 447-458.
- ¹⁰⁷ Gelders. G, Structure and properties of maltodextrins and their lipid inclusion complexes, PhD thesis: Katholieke Universiteit Leuven (Belgium), **2005**.
- ¹⁰⁸ Hoover. R, Manuel. H, The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize V starches, *J. Cereal Sci.*, **1996**, 23, 153-162.
- ¹⁰⁹ Kaur. K, Singh. N, Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour, *Food Chem.*, **2000**, 71, 511-517.
- ¹¹⁰ Nakazawa. Y, Wang. Y. J, Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction, *Carbohydr. Polym.*, **2004**, 57, 327-335.
- ¹¹¹ Olayinka. O. O, Adebowale. K. O, Olu-Owolabi. B. I, Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch, *Food Hydrocolloids*, **2008**, 22, 2, 225-230.
- ¹¹² Raphaelides. S, Georgiadis. N, Effect of fatty acids on the rheological behaviour of amylo maize starch dispersions during heating, *Food Res. Int.*, **2008**, 41, 75-88.
- ¹¹³ Blazek. J, Copeland. L, Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, 71, 380-387.
- ¹¹⁴ Ito. T, Saito. K, Sugawara. M, Mochida. K, Nakakuki. T, Effect of raw and heat-moisture-treated high-amylose corn starches on the process of digestion in the rat digestive tract, *J. Sci. Food Agric.*, **1999**, 79, 1203-1207.

- ¹¹⁵ Kishida. T, Nogami. H, Himeno. S, Ebihara. K, Heat-moisture treatment of high amylose cornstarch increases its resistant starch content but not its physiologic effects in rats, *J. Nutr.*, **2001**, 131, 2716-2721.
- ¹¹⁶ Liu. X, Ogawa. H, Ando. R, Nakakuki. T, Kishida. T, Ebihara. K, Heat-moisture treatment of high-amylose corn starch increases dietary fiber content and lowers plasma cholesterol in ovariectomized rats, *J. Food Sci.*, **2007**, 72, 9, 652-658.
- ¹¹⁷ Dufresne. A, Cavaille. J. Y, Helbert. W, New nanocomposite materials: Microcrystalline starch reinforced thermoplastic, *Macromolecules*, **1996**, 29, 23, 7624-7626.
- ¹¹⁸ Le Corre. D, Bras. J, Dufresne. A, Starch Nanoparticles for eco-efficient packaging: influence of botanic origin, In 2nd International Conference on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites (BIOPOL 2009), Jimenez, A., Ed. Alicante, Spain, **2009**.
- ¹¹⁹ Dufresne. A, Cavailé. J. Y, Clustering and percolation effects in microcrystalline starch-reinforced thermoplastic, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1998**, 36, 12, 2211-2224.
- ¹²⁰ Chen. G, Wei. M, Chen. J, Huang. J, Dufresne. A, Chang. P. R, Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals, *Polymer*, **2008**, 49, 7, 1860-1870.
- ¹²¹ Chen. Y, Cao. X, Chang. P. R, Huneault. M. A, Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch, *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 73, 1, 8-17.
- ¹²² Yu. J, Ai. F, Dufresne. A, Gao. S, Huang. J, Chang. P. R, Structure and mechanical properties of poly(lactic acid) filled with (starch nanocrystal)-graft-poly(ϵ -caprolactone), *Macromolecular Materials and Engineering*, **2008**, 293, 9, 763-770.
- ¹²³ Zheng. H, Ai. F, Chang. P. R, Huang. J, Dufresne. A, Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics, *Polymer Composites*, **2009**, 30, 4, 474-480.

- ¹²⁴ García. N. L, Ribba. L, Dufresne. A, Aranguren. M. I, Goyanes. S, Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2009**, 294, 3, 169-177.
- ¹²⁵ Namazi. H, Dadkhah. A, Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, 3, 731-737.
- ¹²⁶ Angellier. H, Molina-Boisseau. S, Lebrun. L, Dufresne. A, Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber, *Macromolecules*, **2005**, 38, 9, 3783-3792.
- ¹²⁷ Dufresne. A, Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites, *Canadian Journal of Chemistry*, **2008**, 86, 484-494.
- ¹²⁸ BEMILLER. J. N, Acid hydrolysis and other lytic reactions of starch, *Starch: Chemistry and Technology*, R. L. Whistler, New York, Academic Press, **1965**, 1, 495-516.
- ¹²⁹ Wurzburg. O. B, Modified starches, In A.M.Stephen. *Food polysaccharides and their applications*, New York: Marcel Dekker Inc, **1995**, 67-97.
- ¹³⁰ BEMILLER. J.N, Acid-catalyzed hydrolysis of glycosides. 5. Hydrolysis of polysaccharides, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1967**, 22, 85-108.
- ¹³¹ MUHR. A. H, BLANSHARD. J. M. V, BATES. D. R, The effect of lintnerisation on wheat and potato starch granules, *Carbohydr. Polym.*, **1984**, 4(6), 399-425.
- ¹³² Singh. V, Ali. S. Z, Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type, *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 41, 191-195.
- ¹³³ Biliaderis. C. G, Grant. D. R, Vose. J. R, Structural characterization of legume starches I. Studies on amylose, amylopectin, and beta-limit dextrins, *Cereal Chem.*, **1981**, 58, 496-502.
- ¹³⁴ Jayakody. L, Hoover. R, The effect of lintnerization on cereal starch granules, *Food Research International*, **2002**, 35, 7, 665-680.

- ¹³⁵ Wang. Y. J, Truong. V. D, Wang. L, Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis, *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 52, 3, 327-333.
- ¹³⁶ Angellier. H, Molina-Boisseau. S, Dufresne. A, Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber, *Macromolecules*, **2005**, 38, 22, 9161–9170.
- ¹³⁷ Song. S, Wang. C, Pan. Z, Wang. X, Preparation and characterization of amphiphilic starch nanocrystals, *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 107, 1, 418–422.
- ¹³⁸ Namazi. H, Dadkhah. A, Surface modification of starch nanocrystals through ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and investigation of their microstructures, *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 110, 4, 2405–2412.
- ¹³⁹ Kim. J. Y, Park. D. J, Lim. S. T, Fragmentation of Waxy Rice Starch Granules by Enzymatic Hydrolysis, *Cereal Chemistry*, **2008**, 85, 2, 182-187.
- ¹⁴⁰ Novak. B.M, Hybrid Nanocomposite Materials between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 422.
- ¹⁴¹ Mark. J.E, Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics, *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, 36, 2905-2920.
- ¹⁴² Angellier. H, Molina-Boisseau. S, Dufresne. A, Waxy maize starch nanocrystals as filler in natural rubber, *Macromolecular Symposia*, **2006**, 233, 1, 132-136
- ¹⁴³ Kristo. E, Biliaderis. C. G, Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films, *Carbohydrate Polymers*, **2007**, 68, 1, 146-158.
- ¹⁴⁴ Viguié. J, Molina-Boisseau. S, Dufresne. A, Processing and Characterization of Waxy Maize Starch Films Plasticized by Sorbitol and Reinforced with Starch Nanocrystals, *Macromolecular Bioscience*, **2007**, 7, 11, 1206-1216.
- ¹⁴⁵ Roohani. M, Habibi. Y, Belgacem. M.N, Ebrahim. G, Karimi. A.N, Dufresne. A, Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 2489-2498.

- ¹⁴⁶ Angellier. H, Molina-Boisseau. S, Dole. P, Dufresne. A, Thermoplastic Starch-Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites, *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 2, 531-539.
- ¹⁴⁷ Jiahui. Yu, Ai. F, Dufresne. A, Gao. S, Huang. J, Chang. P. R, Structure and Mechanical Properties of Poly (lactic acid) Filled with (Starch nanocrystal)-graft-poly(e-caprolactone), *Macromolecular Materials and Engineering*, **2008**, 293, 9, 763-770.
- ¹⁴⁸ Angles. M. N, Dufresne. A, Plasticized Starch / Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. *Macromolecules*, **2000**, 33, 22, 8344-8353.
- ¹⁴⁹ Garcia. N. L, Ribba. L, Dufresne. A, Aranguren. M, Goyanes. S, Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 84, 1, 203-210.
- ¹⁵⁰ Ma. X, Jian. R, Chang. P. R, Yu. J, Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites, *Biomacromolecules*, **2008**, 9, 11, 3314–3320.
- ¹⁵¹ Leal-Calderon. F, Schmitt. V, Solid-stabilized emulsion, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 13, 217–227.
- ¹⁵² Tcholakova. S, Denkov. N. D, Lips. A, Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 1608–1627.
- ¹⁵³ Hunter. T. N, Pugh. R. J, Franks. G. V, Jameson. G. J, The role of particles in stabilising foams and emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 137, 57–81.
- ¹⁵⁴ Wege. H, Kim. S, Paunov. V. N, Zhong. Q et al, Long-term stabilization of foams and emulsions with in-situ formed microparticles from hydrophobic cellulose, *Langmuir*, **2008**, 24, 9245–9253.
- ¹⁵⁵ Tzoumaki. M. V, Moschakis. T, Kiosseoglou. V, Biliaderis. C. G, Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles, *Food Hydrocolloids*, **2011**, 25, 1521-1529.

- ¹⁵⁶ Kargar. M, Fayazmanesh. K, Alavi. M, Spyropoulos. F, Norton. I. T, Investigation into the potential ability of Pickering emulsions (food-grade particles) to enhance the oxidative stability of oil-in-water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 366, 1, 209-215.
- ¹⁵⁷ Chen. L, Peidong. S, Cheng. Y, Emulsion stabilized by starch nanocrystals, *Starch*, **2012**, 64, 497–502.
- ¹⁵⁸ Liu. D, Wu. Q, Chen. H, Chang. P. R, Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro- to nanometer, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 339, 1, 117-124.
- ¹⁵⁹ Kim. J.Y, Lim. S.T, Preparation of nano-sized starch particles by complex formation with n-butanol, *Carbohydrate Polymers*, In Press, Corrected Proof, **2009**, 76, 1, 110–116.
- ¹⁶⁰ Tan. Y, Xu. K, Li. L, Liu. C, Song. C, Wang. P, Fabrication of size-controlled starch-based nanospheres by nanoprecipitation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 4, 956–959.
- ¹⁶¹ LeCorre. D, Vahanian. E, Dufresne. A, Bras. J, Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals, *Biomacromolecules*, **2012**, 13, 132–137.
- ¹⁶² Hee-Young. K, Dong June. P. B, Jong-Yea. Kimc, Seung-Taik. Lim, Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication, *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 98, 295–301.
- ¹⁶³ Hee-Young. K, Jung-Ah. H, Dong-Keon. K, Jong-Dae. P, Seung-Taik. Lim, Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch, *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 93, 582-588.
- ¹⁶⁴ Sun. Q, Fan. H, Xiong. L, Preparation and characterization of starch nanoparticles through ultrasonic-assisted oxidation methods, *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 106, 359-364.
- ¹⁶⁵ Le Bras. A, Action des ultrasons sur les processus chimiques et physico-chimiques, *Revue de chimie minérale*, **1967**, 4, 283-315.
- ¹⁶⁶ Mason. T. J, Sonochemistry, Oxford University Primer Series No 70, Oxford University Press, UK, **1999**.

- ¹⁶⁷ Ratsimba. B, Biscans. B, Delmas. H, Jenck. J, Sonocrystallisation: The End of Empiricism. A review on the fundamental investigations and the industrial developments, *KONA*, **1999**, 17.
- ¹⁶⁸ Kusters. K. A, Pratsinis. S. E, Thoma. S. G, Smith. D. M, Ultrasonic Fragmentation of Agglomerate Powders, *Chemical Engineering Science*, **1993**, 48 (24), 4119-4127.
- ¹⁶⁹ Klink. A, Midler. M, Allegretti. J. A, study of crystal cleavage by sonifier action, *Chem. Engng. Proc. Symp. Ser.*, **1971**, 67, 74-80.
- ¹⁷⁰ Friedman. V. M, the intersection mechanism between cavitation bubbles and particles of the solid and liquid phases, *Ultrasonics*, **1972**, 10, 162-172.
- ¹⁷¹ Dooher. J, Lippman. R, Morrone. T, Pohle. H, Wright. D, Ultrasonic disintegration of particles, *Ultrasonic Symposium Proceedings*, **1977**, 11-16.
- ¹⁷² Suslick. K, Doktycz. S, Sounding out new chemistry, *New Scientist*, **1990**, 3, 50-53.
- ¹⁷³ Jilavenkatesa. A, Kelly. J. F, Nanopowder Characterization: Challenges and Future Directions, *Journal of Nanoparticle Research*, **2002**, 4, 5, 463-468.
- ¹⁷⁴ Kusters. K. A, Pratsinis. S. E, Thoma. S. G, Smith. D. M, Energy-size reduction laws for ultrasonic fragmentation, *Powder Technology*, **1994**, 80, 3, 253-263.
- ¹⁷⁵ Ozcan-Taskin. N. G, Padron. G, Voelkel. A, Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters, *Chemical engineering research & design*, **2009**, 87, 4, 468-473.
- ¹⁷⁶ Izidoro. D. R, Sierakowski. M. R, Haminiuk. C. W. I, De Souza. C. F, De Paul Scheer. A, Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried green banana (*Musa cavendish*) starch, *Journal of Food Engineering*, **2011**, 104, 639–648.
- ¹⁷⁷ Luo. Z. G, Fu. X. O, He. X. W, Luo. F. X, Gao. Q. Y, Yu. S. J, Effect of ultra-sonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content, *Starch/Starke*, **2008**, 60, 646–653.

¹⁷⁸ Jambrak. A. R, Herceg. Z, Subaric. D, Brncic. J, Brncic. S. R, Bosiljkov. T, Ultrasound effect on physical properties of corn starch, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, 91–100.

¹⁷⁹ Gallant. D, Sterling. C, Guilbot. A, Degrois. M, Microscopic effects of ultrasound on structure of potato starch – preliminary study, *Starch/Starke*, **1972**, 24, 116–123.

¹⁸⁰ Degrois. M, Gallant. D. P, Baldo. P, Guilbot. A, Effects of ultrasound on starch grains, *Ultrasonics*, **1974**, 12, 129–131.

Chapitre II : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

Introduction	80
A. Matériaux.....	80
I. Les nanoplaquettes d'amidon	80
II. Produits chimiques.....	80
B. Techniques de caractérisations et appareillages	80
I. Granulométrie Laser	80
1. Généralité	80
2. Appareillage	82
II. Mesure de potentiel Zêta	83
1. Principe et mobilité électrophorétique	83
2. Préparation de l'échantillon.....	84
III. Mesures de tension de surface	84
IV. Détermination de la couverture de surface des particules de polymère par des NCA	84
V. Mesure de l'extrait sec	86
VI. Mesure de l'angle de contact	87
1. Principe.....	87
2. Appareillage	88
VII. Analyses morphologiques et structurales	88
1. Microscopie électronique en transmission (MET).....	88
2. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM)	89
3. Diffraction des rayons X (DRX).....	90
4. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS de l'anglais : Small Angle X-rays scattering).....	91
a. Principe	91
b. Appareillage.....	92
5. Spectroscopie de diffusion Raman	93
a. Principe	93
b. Appareillage.....	94
VIII. Analyse thermique	95
IX. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography)	96
1. Principe.....	96
2. Appareillage	98
X. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	98
• Appareillage.....	101
XI. Propriétés optiques.....	102

Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation des produits utilisés dans ce travail et leurs caractéristiques et aux techniques d'analyse aux quelles on a recouru pour la caractérisation des nanoplaquettes d'amidon, des dispersions et des films de nanocomposites préparés.

A. Matériaux

I. Les nanoplaquettes d'amidon

Deux types de nanoplaquettes d'amidon sont utilisés dans ce travail : les nanocristaux d'amidon et les nanoparticules d'amidon. Les nanocristaux d'amidon sont obtenus à partir de l'amidon de maïs cireux par une hydrolyse acide, soit par l'acide sulfurique soit par l'acide chlorhydrique, qui élimine les parties amorphes. Le protocole expérimental adopté pour la préparation des nanocristaux ainsi que leurs caractérisations seront décrits dans les chapitres IV et V. Les nanoparticules d'amidon sont aussi issues de l'amidon de maïs par un traitement purement physique d'ultrasonification à haute puissance, dont la procédure expérimentale de préparation ainsi leurs caractérisations seront bien détaillées dans le chapitre III. Les amidons natifs (amidon de maïs cireux et amidon de maïs standard), fournis par la société Roquette Frères S.A (Lestrem, France), ont été utilisés comme matière première pour la préparation de nanocristaux et de nanoparticules. Les propriétés ainsi la composition des deux amidons natifs ont été présentées dans le tableau A.I.1.

Tableau A.I.1 : Caractéristiques des amidons natifs utilisés selon la fiche technique de la société Roquette Frères S.A (Lestrem, France)

	Amidon cireux	Amidon standard
Amylopectine (%)	99,2	76
Amylose (%)	0,8	24
pH en solution	5,1	5,4
Teneur en protéines (%)	< 0,15	< 0,40
Perte à la dessiccation (%)	12,3	12,5

II. Produits chimiques

Différents produits chimiques de haut degré de pureté (>99%), fournis par Aldrich, ont été utilisés dans ce travail.

- Méthacrylate de butyle (BMA) : monomère,
- Poly (éthylène glycol) méthyle éther méthacrylate (MPEG550MA) : comonomère
- Hécadécane : agent hydrophobe,
- Dioctylsulfano succinate de sodium (DOSS): tensioactif anionique,
- Chlorure de dodécyl pyridinium (C12-Cl) (DPC): tensioactif cationique,
- 2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) : amorceur,
- Persulfate de potassium (KPS) : amorceur,
- Acide ascorbique (AAs): amorceur ;
- Peroxyde d'hydrogène (Eau oxygénée :H₂O₂): amorceur ;
- Alcool isopropylique : solvant,

B. Techniques de caractérisations et appareillages

I. *Granulométrie laser*

1. Généralité

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes :

- On considère des particules sphériques non poreuses et non opaques,
- Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde,
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire,
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelque soit leur taille.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des images de diffraction. Selon Fraunhofer (Figure B.I.1 et B.I.2), l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation par rapport de propagation sera faible.

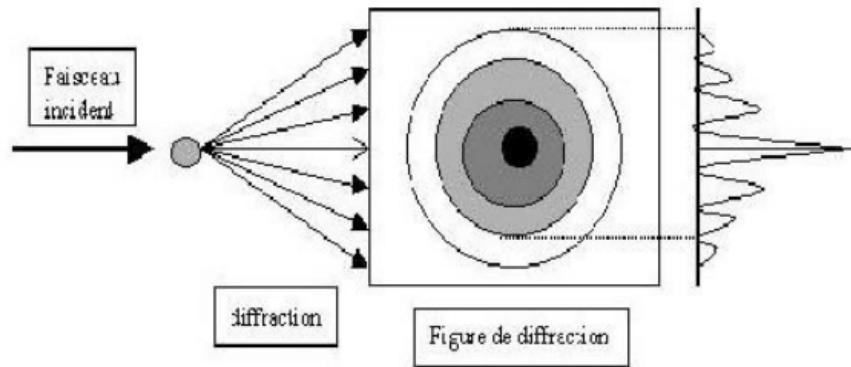


Figure B.I.1: Principe de la théorie de Fraunhofer

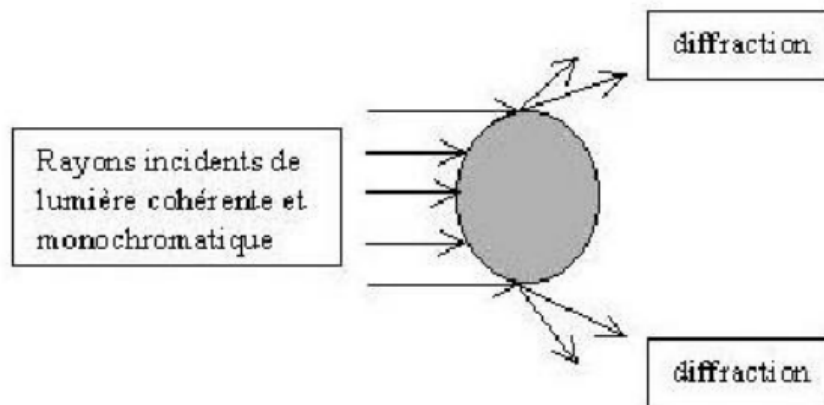


Figure B.I.2: Diffraction de la lumière par une particule

La théorie ci-dessus est cependant limitée, elle ne s'applique qu'à des particules de taille supérieures à la longueur d'onde. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie, qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé comme illustré en figure B.I.3. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation. Cette

variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de la dispersion.

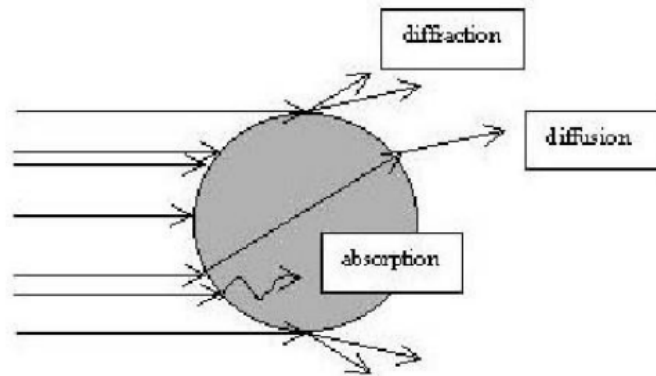


Figure B.I.3: Diffraction et diffusion de la lumière par une particule

2. Appareillage :

La taille des particules a été déterminée à l'aide d'une granulométrie laser (Malvern Zetasizer Nano S, Malvern Instruments, Malvern, UK). Cette technique est équipée d'un faisceau laser de 18 mm de diamètre qui est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium Néon. Ce tube laser émet une lumière rouge de faible puissance. Les suspensions de particules qui doivent être analysées sont d'abord diluées, avec une solution de KCl 10^{-3} M, puis mises en circulation (cisaillement continu) dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par la lumière laser dévient la lumière de son axe principale. Les intensités reçues aux différents angles par photodiodes en silicium sont numérisées puis analysées par calcul des matrices inverses.

Le résultat de calcul est représenté sous forme d'histogramme et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser.

II. Mesure du potentiel zêta

1. Principe et mobilité électrophorétique

Le potentiel zêta a été déterminé par mesure de la mobilité électrophorétique en utilisant la technique d'électrophorèse laser Doppler.

Quand un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules en suspension, possédant une charge électrique, sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces de frottement subies par les particules tendent à s'opposer à ce mouvement. Quand l'équilibre entre ces deux forces opposées est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. Connaissant cette vitesse, ainsi que l'intensité du champ électrique appliqué, on peut déterminer la mobilité électrophorétique de la particule en suspension, moyennant la relation suivante :

$$U_E = \frac{V}{E} \quad (\text{Eq.1})$$

U_E : mobilité électrophorétique de la particule en suspension,

V : vitesse de la particule en suspension,

E : intensité du champ électrique appliqué.

La mesure de la mobilité électrophorétique U_E permet d'accéder à la valeur du potentiel zêta moyennant la relation d'Henry.

Etant donné que chaque particule en suspension est entourée d'un nuage d'ions et de contre ions formant la double couche électrique, la relation (1) peut s'écrire :

$$\frac{V}{E} = U_E = \frac{Q}{6\pi a \eta} \quad (\text{I})$$

Q : charge effective sur la particule,

a : rayon de la particule,

η : viscosité du milieu.

La charge effective résulte à la fois de la charge à la surface et de la charge dans la double couche électrique. Si $1/K$ désigne l'épaisseur de la double couche électrique, alors le nombre

$K.a = a / (1/K)$ mesure effectivement la proportion de la taille de la particule par rapport à l'épaisseur de la double couche. C'est un nombre sans unité et dépend également de la forme des particules. Ceci implique que la charge effective Q peut être estimée moyennant quelques approximations. En effet, pour des potentiels zêta inférieurs à 30 mV, la relation (2) peut s'écrire :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f (Ka)}{6\pi\eta} \quad (\text{II}) \quad \text{Loi de Henry}$$

ζ : potentiel zêta,

U_E : mobilité électrophorétique,

f : Constante diélectrique,

η : viscosité.

2. Préparation de l'échantillon

On prépare une suspension extrêmement diluée en particules (de l'ordre de 0,01% en poids), pour qu'elles puissent éviter la présence de leurs plus proches voisines. Les mesures ont été effectuées à une force ionique de 5.10^{-3} M. Cette condition est nécessaire afin de maintenir la force ionique sensiblement la même durant les mesures.

III. Mesures de tension de surface :

La tension superficielle a été mesurée en utilisant un tensiomètre K12 Prozessor (Krüss, Allemagne) équipé d'un anneau de platine iridié (Pt-Ir). Les mesures ont été réalisées en utilisant le mode de traction. Les résultats sont les valeurs moyennes de cinq mesures répétitives.

IV. Détermination de la couverture de surface des particules de polymère avec des

NCA:

Si nous supposons ce qui suit:

- Les Nanoplaquettes d'amidon (nanocristaux d'amidon NCA) ont une forme parallélépipédique de dimensions moyennes de 20 x 30 x 4 nm (en accord avec les résultats de la TEM et les travaux antérieurs). [13, 14]
- Les particules de polymère dispersées sont monodisperses et sphériques,
- Les NCA reposent sur la surface des particules de polymère dispersées,
- Tous les NCA sont attachées à la particule de polymère et en une couche,

On peut donc calculer la couverture de surface des gouttelettes de la dispersion avec des nanoplaquettes en utilisant la méthode suivante: la zone interfaciale d'une gouttelette de monomère (ou particule de polymère) est égal à :

$$S_p = \pi D_p^2 \quad (1)$$

La zone effectivement couverte par un NCA est donnée par:

$$S_{NCA} = ab \quad (2)$$

Avec a et b étant les dimensions de la section transversale de NCA (20 et 30 nm respectivement).

Le nombre total de particules de monomère ou de polymère peut être exprimée comme suit:

$$N_p = \frac{6m_p}{\rho_p \pi D_p^3} \quad (3)$$

Où le nombre total de particules de NCA peut être exprimée comme suit:

$$N_{NCA} = \frac{m_{NCA}}{\rho_{NCA} abh} \quad (4)$$

La couverture de la surface C est alors donnée par le rapport de la surface théorique maximale qui peut être couverte par les NCA disponibles (S_{NCA}) et la surface totale affichée par le monomère ou les gouttelettes de polymère (S_p):

$$C = \frac{S_{NCA}}{S_p} \quad (5)$$

Alors que :

$$S_{NCA} = N_{NCA} ab = \frac{m_{NCA}}{h\rho_{NCA}} \quad (6)$$

Et :

$$S_p = N_p \pi D_p^2 = \frac{6m_p}{D_p \rho_p} \quad (7)$$

Lorsqu'on suppose que les NCA solides couvrent une fraction de particules de polymère, la relation suivante est vérifiée: $S_{NCA} = C C_S P$, ce qui donne la relation suivante entre le diamètre des particules de polymère et le contenu en NCA:

$$D_p = 6C_c \left(\frac{m_p}{m_{NCA}} \right) \left(\frac{\rho_{NCA}}{\rho_p} \right) h \quad (8)$$

Ce qui résulte une expression de C:

$$C = \frac{1}{6} \left(\frac{m_{NCA}}{m_p} \right) \left(\frac{\rho_p}{\rho_{NCA}} \right) \left(\frac{D_p}{h} \right) \quad (9)$$

Où ρ_{NCA} est la densité du NCA et h est l'épaisseur du NCA.

V. Mesure de l'extrait sec

L'extrait sec correspond à la teneur en matière active non volatile. Sa détermination permet de vérifier que la polymérisation a été ou non menée jusqu'à son terme. L'extrait sec du latex est déterminé automatiquement à l'aide d'un dessiccateur halogène. Le principe de cet appareil consiste à chauffer à l'aide d'une lampe halogène l'échantillon de latex et de suivre en

continue la perte en poids. L'essai s'arrête quand le poids ne change plus au bout d'un certain temps.

VI. Mesure des angles de contact

La mesure des angles de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. La technique de mesure des angles de contact permet d'accéder à l'énergie de surface des solides.

1. Principe

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, elle adopte la forme d'une calotte sphérique afin de minimiser son énergie libre (figure B.VI.1). En effet, compte tenu de la dissymétrie du champ d'interaction intermoléculaire au niveau de molécules en surface, ces dernières sont constamment davantage attirées vers l'intérieur. L'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.

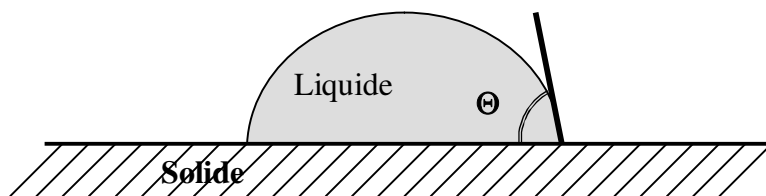


Figure B.VI.1 : Contact liquide-solide : Modèle de Young

La mesure des angles de contact permet d'accéder d'une part au caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface donnée en utilisant l'eau comme liquide et d'autre part à déterminer l'énergie de surface en recourant à diverses sondes liquides.

2. Appareillage

En pratique, une goutte calibrée de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé pour les mesures des angles de contact est constitué d'un goniomètre équipé d'une caméra CCD, couplée à un programme d'analyse d'image. Une caméra rapide (capable de délivrer 50 images de 100 à 320 pixels par seconde) est utilisée pour suivre l'évolution de la forme de la goutte toutes les 30 ms. Les données sont ensuite traitées directement d'une manière informatisée à l'aide d'un programme spécifique de traitement d'image qui permet de remonter à l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de mesure (figure B.VI.2).

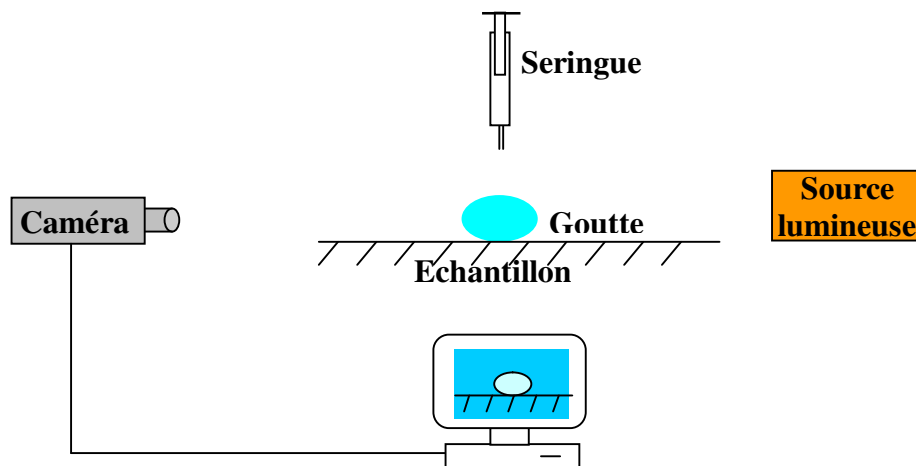


Figure B.VI.2 : Appareil de mesure des angles de contact

VII. Analyses morphologiques et structurales

1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à observer à fort grossissement des spécimens minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et transparents aux électrons. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse l'échantillon. Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image très agrandie des objets sur un écran. Les images montrent le volume projeté de l'objet.

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

L'observation par MET a été effectuée à l'aide MET cryogénique sur un microscope JEOL 2100F avec un canon à électrons à émission de champ fonctionnant à 100 kV et équipées d'une Caméra Orius Gatan (4k x 2.6k).

2. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM)

Cette technique consiste à balayer un élément de surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure B.VII.1) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon à analyser par l'intermédiaire de bobines magnétiques. L'interaction de ce faisceau avec la surface à observer induit l'émission d'électrons secondaires, qui après détection de manière synchrone avec le balayage du faisceau d'électrons primaires, permet de photographier la surface analysée.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La

profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. Chaque type d'électrons fournit une information particulière sur le système.

Les électrons secondaires permettent d'obtenir la morphologie de la surface de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés donnent des indications sur la nature chimique des éléments présents, et les rayonnements X permettent entre autre de déterminer la structure cristallographique de l'échantillon.

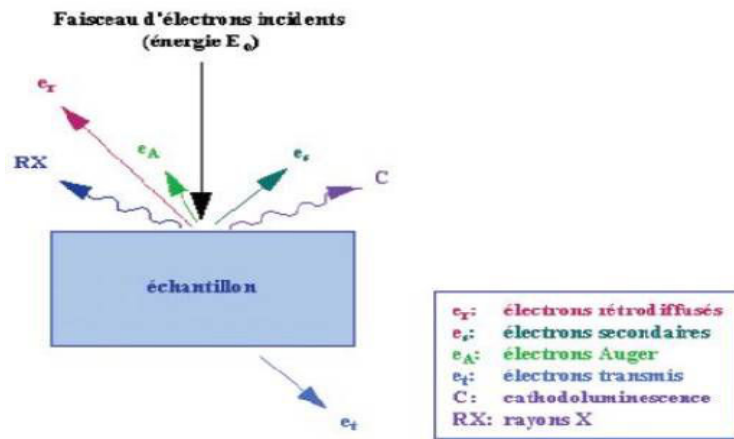


Figure B.VII.1: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

3. Diffraction des rayons X (DRX)

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

L'analyse par diffraction des Grand-angle de rayons X a été réalisée sur deux poudres obtenues à partir de l'amidon natif et les suspensions de nanoparticules d'amidon lyophilisées. Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre PANalytical, X'Pert MPD PRO équipé d'un détecteur X'Celerator.

Les conditions opératoires pour le réfractomètre étaient les suivantes: un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, 2θ entre 4 et 44° , taille du pas est $0,084^\circ$, temps de pas est: 250 s.

4. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS de l'anglais : *Small Angle X-rays Scattering*)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique expérimentale qui permet d'étudier les propriétés structurales des matériaux à une échelle allant de 1 à 100 nm. Cette technique se base sur l'interaction élastique des photons avec les nuages électroniques. Les photons sont diffusés en traversant l'échantillon et fournissent des informations sur la fluctuation des densités électroniques dans la matière hétérogène.

a. Principe

Le rayonnement monochromatique incident de vecteur d'onde K_i traverse l'échantillon. L'intensité diffusée est collectée en fonction de l'angle de diffusion θ . Les interactions élastiques sont caractérisées par un transfert d'énergie nul si bien que le module du vecteur d'onde diffusé K_f est égal au module du vecteur d'onde incident $|K_i| = |K_f|$. L'intensité diffusée est fonction du vecteur de diffusion $q = |K_i - K_f|$ défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Où θ est l'angle de diffusion et λ est la longueur d'onde du faisceau incident. L'intensité diffusée $I(q)$ est mesurée à des angles très petits ce qui permet d'étudier les tailles caractéristiques allant des distances cristallographiques (quelques angströms) aux distances colloïdales (0,1 microns).

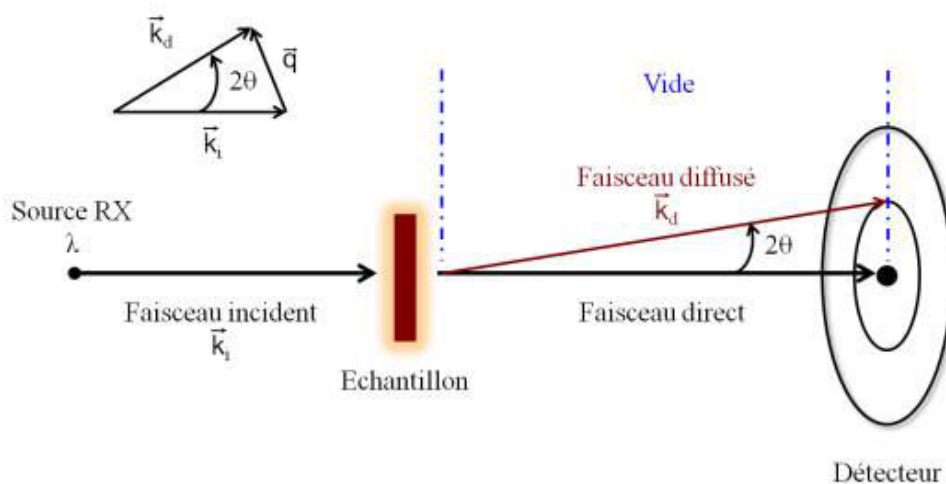


Figure B.VII.2: Principe des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles

L'intensité d'une solution de particules est donnée par :

$$I(q) = \Delta\rho^2 \phi_v V_p P(q) S(q)$$

Où $\Delta\rho^2$ est le contraste, ϕ_v est la fraction volumique des particules et V_p est le volume d'une particule sèche. $P(q)$ est le facteur de forme de la particule et ne dépend que de sa géométrie. $S(q)$ est le facteur de structure et décrit les corrélations entre particules ; ce terme intervient lorsque les molécules sont ordonnées par exemple.

b. Appareillage

Le montage de SAXS utilisé dans le présent travail est celui du laboratoire de physique des solides-UMR 8502 (LPS). Les éléments du montage sont les suivants :

- Anode tournante au Cuivre Rigaku RU-200BEH (1985)
- Optique focalisante 2D multicouches Ni/C Osmic (2006)
- 3 systèmes de fentes
- Distance de détection variable : 20 – 140 cm
- Détecteurs : image-plate (1995) et caméra CCD (2000, 2007)



Figure B.VII.3 : Montage SAXS du LPS

5. Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée.

a. Principe

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Elle s'appuie sur un phénomène de diffusion d'une lumière monochromatique sur un échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée.

Le processus mis en jeu est le suivant : l'interaction entre l'onde incidente et les vibrations thermiques des atomes de l'échantillon amène à une diffusion avec de nouvelles pulsations et de nouveaux vecteurs d'onde : il s'agit donc d'une diffusion inélastique. Les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié. Le processus mis en jeu peut être schématisé de la manière suivante (figure B.VII.2). Un cristal est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique. Une partie de cette lumière incidente est diffusée par l'échantillon. Si on analyse cette dernière par un système de réseau et de détecteur de type CCD on observe que la lumière incidente après interaction avec le cristal a perdu ou gagné de l'énergie. Ceci se traduit par un spectre présentant des pics (Raies Stokes et anti-Stokes). Ces gains ou pertes d'énergie résultent de l'interaction de la lumière incidente avec les vibrations des atomes dans le matériau. Ils sont caractéristiques du matériau et en sont en quelque sorte une fiche d'identité.

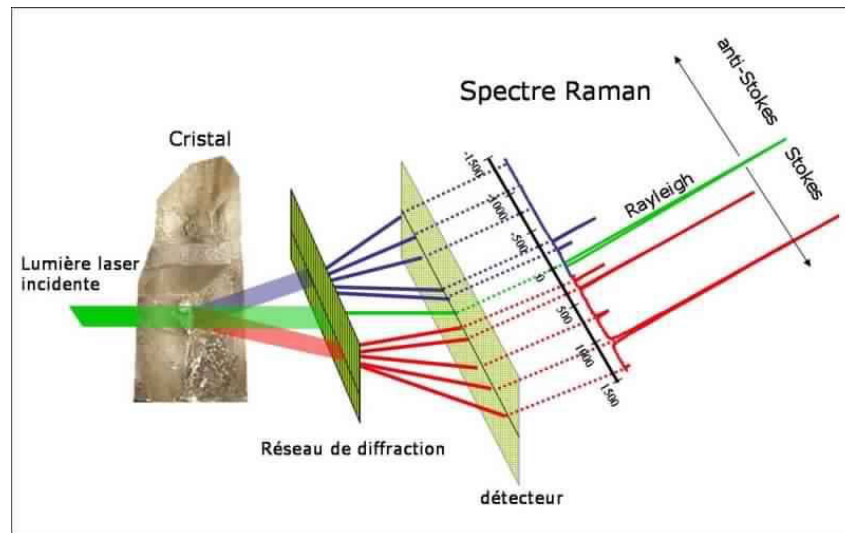


Figure B.VII.4 : Principe de la spectroscopie de diffusion Raman

b. Appareillage

De point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope. Un système confocal permet de sélectionner.

L'intensité lumineuse diffusée par une faible profondeur de l'échantillon, situé dans le plan focal, et le volume analysé est de l'ordre du micromètre cube (μm^3). La lumière est ensuite envoyée dans un pré monochromateur, puis dans le spectromètre et enfin son intensité est mesurée par un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. L'appareil est représenté dans la figure B.VII.3.



Figure B.VII.5: LAB-RAM HR 800

L'ensemble des spectres Raman a été enregistré à 514,532 nm (avec une puissance de 300mW), en mode triple soustractif (1800 traits/mm), avec un trou confocal de 100 μm .

VIII. Analyse thermique

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique très utilisée dans la caractérisation des matériaux polymères. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (la température de transition vitreuse, température de fusion et de cristallisation) des matériaux macromoléculaires. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique C_p au cours de la transition vitreuse.

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon (E) et la référence (R) inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme.

Le bilan des échanges s'écrit donc :

$$Q = mC_p\Delta T$$

Q : quantité de chaleur échangée en joule (J) ;

m : masse de l'échantillon en gramme (g) ;

ΔT : différence de température en Kelvin (K).

C_p : capacité calorifique (J/g.K)

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés avec l'appareil PYRIS™ Diamond DSC (Perkin-Elmer, Waltham, MA).

Les conditions opératoires suivies pour nos essais sont :

- Rampe de température de 10°C/min,
- Gamme de température : -30 °C à 100 °C,
- Courant de balayage : Azote (N₂),

Masse de l'échantillon : 2 à 5 mg.

Un logiciel d'analyse fourni avec l'appareil permet d'analyser et de traiter les données obtenues afin d'en déterminer les grandeurs Thermodynamiques liées aux différentes transitions.

IX. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography)

La SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée pour faire l'étude de polymères.

Suivant la nature des deux phases en présence, elle est encore désignée par chromatographie sur gel perméable (GPC pour Gel Permeation Chromatography) ou par filtration sur gel (GFC pour Gel Filtration Chromatography).

1. Principe

Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité (comme l'High Performance Liquid Chromatography), le principal phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais idéalement sur la taille des macromolécules en solution (leur volume hydrodynamique). (Figure B.IX.1)

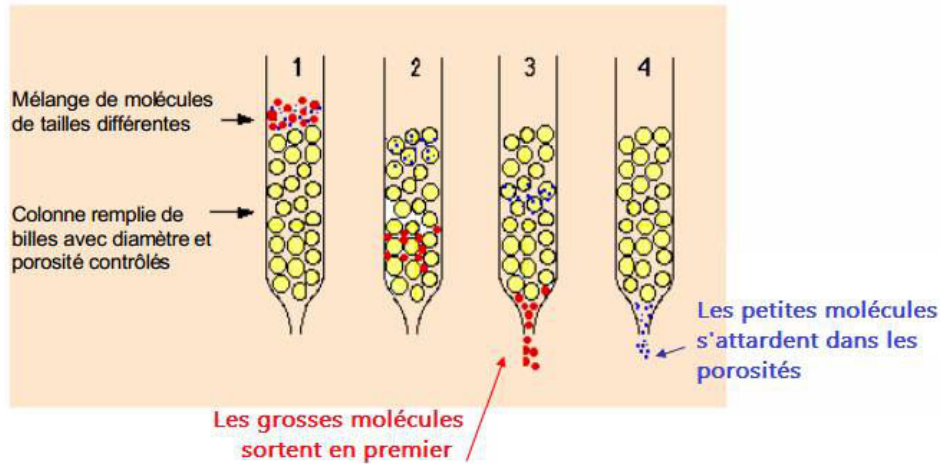


Figure B.IX.1 : Schéma du principe de rétention

En réalité, ces deux mécanismes de séparation sont continuellement en compétition au sein de la colonne; les conditions expérimentales sont alors établies pour minimiser les mécanismes enthalpiques d'affinité au profit de ceux entropiques d'exclusion stérique. Le mécanisme d'exclusion stérique est fondé sur l'équilibre thermodynamique entre deux phases, le solvant interstitiel dans le volume mort V_0 et le solvant contenu dans le volume poreux V_p . Si K est le coefficient de partage, le volume d'élué V_e d'une macromolécule est défini par :

$$V_e = V_0 + K V_p$$

L'évolution du coefficient de partage K en fonction, d'une part de la taille de la chaîne macromoléculaire et de sa topologie, d'autre part de la distribution de la taille des pores, a une origine purement entropique. La fonction de partage d'une chaîne de taille donnée, à l'intérieur d'un pore de volume V_p dont la paroi est impénétrable, peut être obtenue par l'énumération de toutes les conformations possibles prises au hasard. Suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer dans les pores de la phase stationnaire. Ainsi, les molécules les plus petites sont davantage retenues que les plus grosses, d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. Chaque colonne possède un domaine de séparation spécifique: les macromolécules dont le volume hydrodynamique est trop important éluent dans le volume mort, tandis que celles trop petites éluent avec l'éluant en fin d'injection. L'analyse de données hors de ce domaine de séparation n'apporte donc aucune information. En sortie de colonne, des détecteurs (réfractomètre, diffusion de lumière, viscosimètre) fournissent des données relatives aux macromolécules sortant de la colonne à un instant donné.

2. Appareillage

L'appareillage de SEC est un appareillage semblable à ceux utilisés en HPLC classique et est très largement disponible auprès de nombreux fournisseurs. La SEC est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonnes et de détecteurs disposés en sortie de colonne.

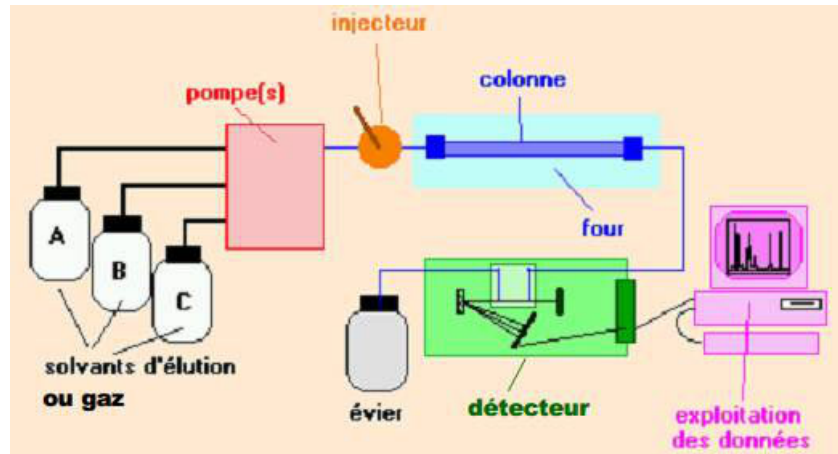


Figure B.IX.2 : Schéma d'un système chromatographique

Les conditions expérimentales appliquées pour l'analyse SEC sont les suivantes :

- Système chromatographique: Viscotek-Malvern GPCmax couplé à multi-détecteurs LALS-RALS-RI; Longueur d'onde laser (détecteur LS): 670 nm
- étalonnage (système et détecteurs): norme PEO, 19 K dans l'eau pure
- Type de colonne: colonne de retard non séparative emballée avec des billes d'acier fines
- Température 35 ° C (détecteurs)
- éluant: eau pure à 1 ml / min
- L'indice de réfraction de l'eau pure à 35 ° C: 1,332
- Injection: 100 µl de l'échantillon non dilué
- réfraction valeur d'incrément d'index (dn / dc): PEO dans l'eau 0,151 ml / g; amidon dans l'eau 0,146 ml / g (choisi selon la Référence1)

X. Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique est une technique de caractérisation qui consiste à soumettre un matériau à une contrainte dynamique de faible amplitude et à mesurer sa réponse. La

contrainte dynamique remplace la contrainte statique souvent utilisée dans les tests de traction simple.

Elle permet d'analyser des phénomènes :

- de relaxation primaire associée à des mouvements délocalisés et donc à la transition vitreuse,
- de relaxation secondaire associée à des mouvements localisés.

Les composantes élastiques et viscoélastiques de la déformation peuvent alors être enregistrées en fonction de la température à une fréquence fixe ou vice versa.

Généralement, les données accessibles sont les modules de conservation (E' , G') et de perte (E'' , G'') ainsi que le rapport de ces deux grandeurs, à savoir la tangente de l'angle de perte mécanique $\tan \delta$. Ce paramètre, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Dans cette expérience, le matériau viscoélastique est soumis à une déformation périodique variant sinusoïdalement avec le temps :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t, \text{ avec } \omega \text{ est la pulsation, Eq I.1}$$

Pour des déformations de faible amplitude, cette contrainte est engendrée par une contrainte variant également sinusoïdalement, de même période, mais déphasée dans le temps d'un angle δ :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta), \text{ Eq I.2}$$

Le développement de la contrainte sinusoïdale permet d'accéder aux différents modules caractéristiques du matériau :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta, \text{ Eq I.3}$$

La contrainte se décompose en deux termes dont l'un est en phase avec la déformation et l'autre en quadrature de phase. La composante en phase régit la partie élastique du matériau considéré. L'autre composante décrit le comportement visqueux. Le module de Young est déterminé par le rapport contrainte/déformation traduisant la loi de Hooke :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \text{ Eq I.4}$$

On peut ainsi déterminer les modules de conservation et de perte en posant :

Module de conservation :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, \text{ Eq I.5}$$

Module de perte :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta, \text{ Eq I.6}$$

Et par conséquent la tangente de l'angle de perte :

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{E''}{E'}, \text{ Eq I.7}$$

Ainsi, la contrainte s'exprime par :

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t + E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t, \text{ Eq I.8}$$

On utilise généralement des notations complexes :

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}, \text{ Eq I.9}$$

par conséquent la déformation est du même type :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t}, \text{ Eq I.10}$$

Le module de Young est complexe et s'exprime donc par :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) = E' + i \cdot E'', \text{ Eq I.11}$$

Le module de Young du matériau peut se calculer par la relation :

$$E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}, \text{ Eq I.12}$$

En DMA, on distingue différentes zones qui permettent de caractériser ou d'identifier les matériaux polymères. Ainsi :

- A température basse ($T \ll T_g$), le matériau est sous forme d'un solide vitreux avec un module élevé de l'ordre du GPa.
- En continuant à chauffer, des relaxations secondaires correspondant à des mouvements locaux des unités constitutives des chaînes principales peuvent être observées. Ce sont les transitions β et γ qui se manifestent souvent par une légère chute du module.
- Lorsqu'on approche la transition vitreuse, on observe la transition α ou relaxation principale du matériau. Elle se manifeste par une baisse considérable du module de conservation (de quelques GPa à quelques MPa pour un polymère amorphe). Du fait de l'élévation de la température, le matériau passe d'une zone où la mobilité des chaînes est réduite à un domaine où toutes les molécules peuvent se mouvoir activement.
- Au delà de T_g , la déformation du matériau est d'origine entropique. C'est l'état caoutchoutique et le module dépend de la température. Les macromolécules commencent à se désenchevêtrer. Dans cette gamme de température, il est possible de différencier les familles de polymères (thermoplastiques amorphes ou semicristallins et thermodurcissables).
- En continuant à chauffer le matériau ($T \gg T_g$), deux phénomènes peuvent se manifester selon la présence ou non de nœuds de réticulation chimique :
 - pas de nœuds de réticulation chimique, le matériau passe à l'état fluide (écoulement) : c'est le cas des thermoplastiques ;
 - avec des nœuds de réticulation, le matériau ne s'écoule pas et le module reste à peu près stable jusqu'à la dégradation du matériau.

Appareillage :

L'analyse mécanique dynamique est aussi une méthode d'analyse thermique qui permet de déterminer les grandeurs thermomécaniques des matériaux. L'appareil utilisé est le «PYRISTM Diamond DMA (Perkin-Elmer, Waltham, MA)». L'acquisition des données est effectuée avec un logiciel fourni avec l'appareil. Les conditions de mesures sont :

- Pourcentage de déformation appliquée : 0,01 %,
- Vitesse de chauffe : 2 C/min,
- Gamme de température : - 30 – 100°C,
- Courant de balayage : Air et Azote,
- Fréquence : 1 Hz,
- Mode de traction.

XI. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des suspensions d'amidon ainsi des films nanocomposites ont été évaluées par mesures de transmittance dans le domaine visible (λ varie de 400 à 800 nm). L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé *spectrophotomètre UV-visible*. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).

Le rapport $\frac{I}{I_0}$, appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%).

L'absorbance A , est exprimée à partir de la transmittance :

$$A = -\log T$$

L'absorbance A est aussi en relation directe avec la concentration de la solution analysée par la loi de Beer-Lamber :

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

où $\frac{I}{I_0}$ est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ε est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée et s'exprime en $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}$ ou parfois en $\text{AU}/\text{M}\cdot\text{cm}$. l est la

longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm). C est la concentration molaire de la solution (en mol.l^{-1}). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur. La source de radiation est parfois un filament de tungstène (émettant dans la zone 350-1 700 nm), une lampe à arc au deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190-400 nm), et plus récemment des lampes à arc au xénon utilisables dans toute la région UV-VIS et des diodes électro-luminescentes (DEL) pour les longueurs d'ondes du visible. Le détecteur est typiquement une photodiode, un photomultiplicateur ou un CCD. Les photodiodes sont utilisées avec des monochromateurs, qui sélectionnent une seule longueur d'onde perçue par le détecteur. Mais on utilise de plus en plus souvent les CCD et barrettes de photodiodes qui peuvent enregistrer le spectre complet en un temps très court (de l'ordre de quelques millisecondes).

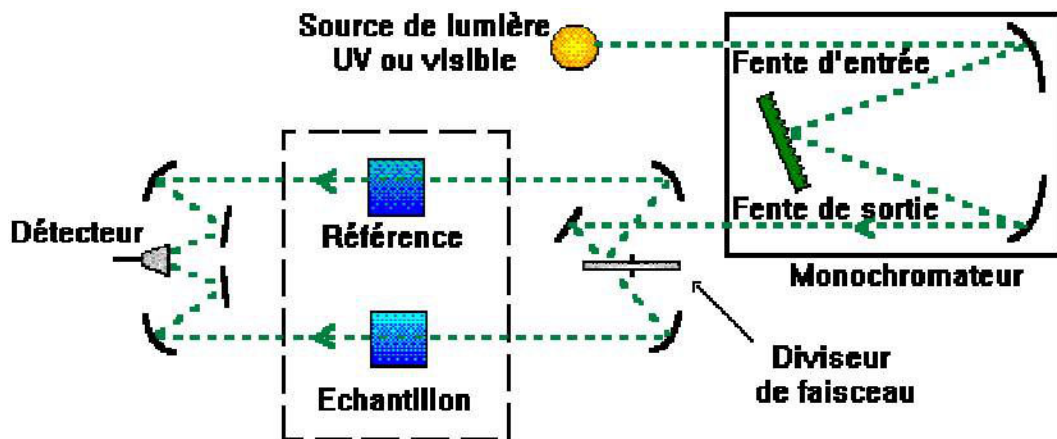


Figure XI.1 : Schéma du principe d'un Spectrophotomètre

Chapitre III : Préparation des NPA par traitement aux ultrasons

Introduction	106
I. Préparation des nanoparticules	108
1. Procédés expérimentale.....	108
2. Essais préliminaires	108
II. Caractérisation des NPA issues de la sonification.....	109
1. Evolution de la distribution de taille en fonction de la durée de sonification	110
2. Aspect optique	112
3. Changement de la morphologie : étude microscopique	114
4. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	117
5. Caractérisation par analyse thermique différentielle DSC	119
• Comportement thermique des amidons natifs	120
• Comportement thermique des NPA	121
6. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman	124
7. Caractérisation par chromatographie à exclusion stérique (SEC)	128
a. Analyse SEC des NPA sèches	128
b. Analyse SEC des suspensions des NPA filtrées	130
8. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	131
• Courbe de diffusion.....	134
• Facteur de forme P(q).....	135
• Cas d'amidon dans la littérature	137
• Analyse des amidons natifs et leurs nanoparticules issues par traitement aux ultrasons.....	137
Conclusion	141
Références	142

Introduction

L'intérêt croissant pour les nanomatériaux d'origine naturelle et leurs propriétés uniques conduisent à une recherche intensive dans le domaine des nanoparticules de polymères de polysaccharides naturels comme la cellulose¹, la chitine² et l'amidon³. En particulier, l'extraction des particules nanométriques à partir de ces polysaccharides naturels fait l'objet d'intenses recherches au cours de la dernière décennie.^{4, 5, 6, 7}

Parmi ces polysaccharides naturels, les nanocristaux d'amidon dont leur synthèse et leur utilisation ont fait l'objet de nombreuses études. L'approche principale adoptée pour produire des nanocristaux d'amidon est basée sur l'utilisation d'une hydrolyse acide pour dissoudre les régions amorphes et paracrystallines des granules d'amidon.^{8, 9}

D'autres études ont été effectuées pour produire des nanoparticules d'amidon (NPA) à l'aide de traitements physiques et/ou mécaniques :

- L'isolement des NPA en utilisant l'homogénéisation à haute pression a été rapporté par Liu et al.¹⁰. Cette technique conduit à des microparticules cristallines qui vont se transformer en nanoparticules de moins de 100 nm à partir de 10 passages.
- Chin et al.¹¹ ont rapporté la synthèse des nanoparticules d'amidon par précipitation de la solution d'amidon dissous dans l'éthanol absolu dans des conditions contrôlées.
- D'autres auteurs utilisent un procédé basé sur l'extrusion réactive de l'amidon réticulé plastifié suivie d'un broyage et dispersion à grande vitesse dans l'eau.¹²

Parmi les traitements physiques et mécaniques, nous allons nous focaliser sur l'utilisation des ultrasons. L'effet du traitement par ultrasons sur les propriétés physiques des suspensions d'amidon a fait l'objet de nombreuses études. Izidoro et al.¹³ ont montré une amélioration de la solubilité de l'amidon, du pouvoir gonflant et de la capacité d'absorption de l'eau après traitement par ultrasons (24 W de puissance avec une amplitude de 40% à une fréquence de 20 kHz) pendant 1 heure.

La même tendance a été notée par Luo et al.¹⁴ et Jambrak et al.¹⁵, qui ont montré que le traitement par ultrasons résulte une diminution de l'indice de viscosité de cohérence, et de l'enthalpie de gélatinisation. Ils ont conclu que le traitement par ultrasons a abouti à la distorsion de la région cristalline, favorisant le pouvoir gonflant de l'amidon traité.

Biskupa et al.¹⁶ ont signalé que l'échographie à 360 kHz sur des solutions aqueuses d'amidon à la température ambiante et jusqu'à 3 heures conduit à une baisse du poids moléculaire provoquée par la scission de chaîne de macromolécules d'amidon. Galant et al.¹⁷

et Degrois et al.¹⁸ ont été les premiers à signaler que le traitement par ultrasons de l'amidon a causé la dégradation physique des granules d'amidon.

Zhu et al.¹⁹ ont étudié l'effet du traitement par ultrasons des granules d'amidon de pommes de terre dans un excès d'eau sur les changements dans la structure supramoléculaire. Les résultats ont montré que le traitement par ultrasons (puissance inférieure à 155 W) pendant 30 min à des températures allant de 20 à 30 ° C a affecté la structure de grappe, en particulier la région cristalline, avec une réduction de l'ordre moléculaire au niveau des lamelles cristallines. L'érosion de surface et la formation de rainure a été notée après 30 min d'ultrasonification à une puissance de 155 W, mais aucune fragmentation des granules d'amidon, ni aucune réduction de la taille des particules a été souligné.

Récemment, Yue, Zuo, Hébraud, Hemar et Ashokkumar²⁰ ont étudié l'impact du traitement par ultrasons sur des granules d'amidon de pomme de terre dans des dispersions aqueuses à une faible température de l'ordre de 5°C. L'étude a montré que le traitement de suspensions aqueuses de granules d'amidon par ultrason à haute intensité et à basse fréquence pour un maximum de 30 min a causé des dommages à la surface de l'amidon et, dans certains cas, a causé l'éclatement des granules.

D'après un examen critique de la littérature publiée, la plupart des études se sont concentrées principalement sur l'évolution de la gélatinisation et les propriétés de solubilité de l'amidon suivant un traitement aux ultrasons. En outre, la plupart des niveaux d'intensité ultrasons ne dépasse pas 30 min et le traitement de sonification a été réalisé à la température ambiante.

Dans le but de contribuer à l'élaboration d'une approche simple de la chimie verte et respectueuse de l'environnement pour la préparation de nanoparticules d'amidon (NPA), nous avons étudié l'isolement et la caractérisation des NPA en utilisant l'ultrason de haute intensité sans des traitements chimiques supplémentaires et à une basse température de 8-10 °C, afin d'éviter la plastification à l'eau et d'orienter l'effet sur la réduction de la taille des particules au maximum.

I. Préparation des nanoparticules d'amidon :

1. Procédé expérimental:

Un sonificateur numérique Branson S-450D (Allemagne) à 20 KHz couplé avec une corne (diamètre de pointe de 13 mm) a été utilisé pour traiter les dispersions d'amidon. La puissance ultrasonique dissipée de 170 W a été évaluée par la méthode calorimétrique.²¹

Le traitement aux ultrasons de la suspension d'amidon a été effectué de la manière suivante : 100 ml de la suspension d'amidon (dans l'eau ou dans un mélange eau- isopropanol (50%-50% V/V)) avec 1,5% en poids de granules d'amidon natif. Le mélange, maintenu dans une cuve en verre, est émergé dans un bain d'eau à une température contrôlée de 8-10 °C, et traité par ultrasons durant 90 min. Des échantillons de la suspension d'amidon ont été retirés à des intervalles différents pour des mesures de la taille des particules et de transmittance optique.

La température, non optimisée, a été choisie car à 20 kHz, la température la plus basse augmente l'activité sonochimique^{22, 23} et avec plus de 80% de puissance (170 W), il a été constaté que l'activité de cavitation augmente fortement la coalescence entre les bulles, en réduisant l'efficacité des effets chimiques et physiques.²³

2. Essais préliminaires

Compte tenu de l'énergie considérable capable d'être générée localement, en utilisant une tige d'ultrason, nous comptons exploiter cette énergie pour fragmenter la graine d'amidon et atteindre sa structure ultime.

Afin de sélectionner les conditions les plus appropriées pour obtenir des particules d'amidon de tailles nanométriques, une série d'essais préliminaires avec deux types d'amidon de maïs : de l'amidon standard (composé de d'amylose et d'amylopectine) et de l'amidon cireux (composé essentiellement d'amylopectine), fournis par la société Roquette Frères S.A (Lestrem, France. (Tableau I.1)

Tableau I.1 : Essais préliminaires d'ultrasonification des amidons natifs de maïs

	1	2	3	4	5	6
Temps de sonification (mn)	20	20	40	40	40	60
Solvant : -eau -isopropanol	100 % -	100 % -	100 % -	50 % 50 %	25 % 75 %	- 100 %
Amidon : -Cireux -Standard	1,5% -	- 1,5%	- 1,5%	1,5% -	1,5% -	- 1,5%
Taille (nm)	570	583	380	240	1400	1400

A l'examen du tableau I.1, nous avons observé qu'en soumettant une suspension d'amidon dans l'eau à un traitement d'ultrason puissant, durant 20 à 40 minutes et à une température de 8-10°C, nous observons une chute progressive de la taille des particules d'amidon qui finissent par atteindre des dimensions nanométrique au bout de 40 minutes d'ultrasonification. L'origine de ce phénomène de fragmentation est vraisemblablement la cavitation acoustique englobant une succession de phase de nucléation, de croissance et d'implosion de bulles de gaz dans les liquides soumis à un champ ultrasonore, qui va transmettre une énergie considérable au grain et provoquer son éclatement progressive. Pour la sonification dans l'isopropanol, on a constaté que la présence de l'eau est nécessaire pour procéder au même phénomène de réduction de la taille de particules et l'isolation des particules de petite taille avec une teneur minimale de 50% par rapport au volume totale du solvant. En effet, au dessus de cette teneur on n'a détecté aucune variation significative de la taille de particules, pour un mélange de solvant 25% eau-75% alcool et pour 100% d'isopropanol. Nous reviendrons plus en détails par la suite sur le phénomène ayant lieu lors du processus de fragmentation.

II. Caractérisation des NPA issues lors de la sonification

Ayant observé une évolution de la taille lors d'une sonification intense, nous allons procéder à une étude plus approfondie sur l'évolution des tailles et des propriétés physiques de l'amidon soumis à des durées croissantes d'irradiation puissante par ultrason. Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques seront utilisées afin de bien caractériser les particules obtenues et mieux comprendre le processus d'interaction amidon-ultrason.

1. Evolution de la distribution de taille en fonction de la durée de sonification

Afin d'étudier l'évolution de la distribution de taille de particule lors de la sonification, une analyse granulométrique par diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été menée sur des échantillons prélevés en cours de sonification.

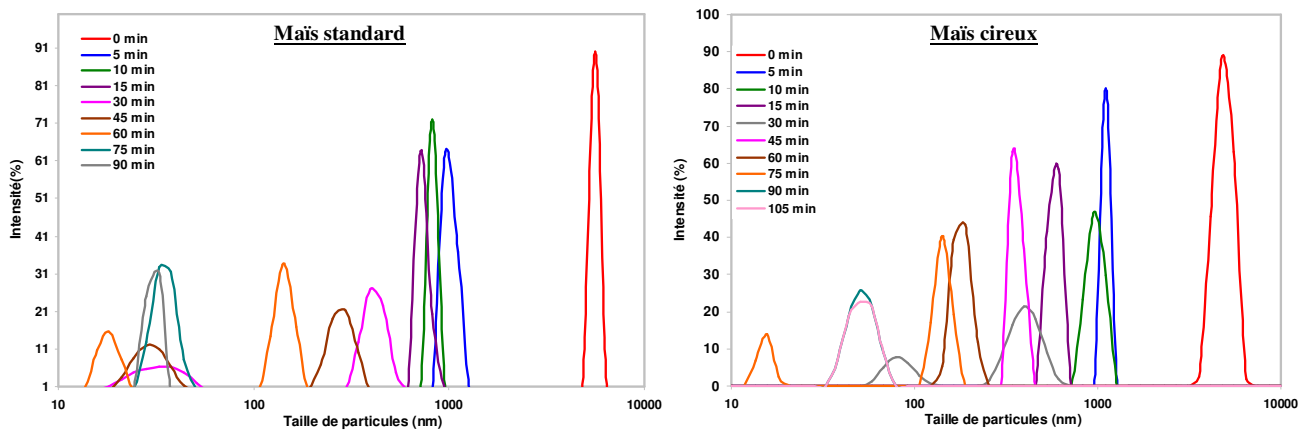


Figure II.1.1 : Variation de la distribution de la taille des particules des suspensions d'amidon de maïs cireux et standard dans l'eau, après différents temps d'ultrasonification

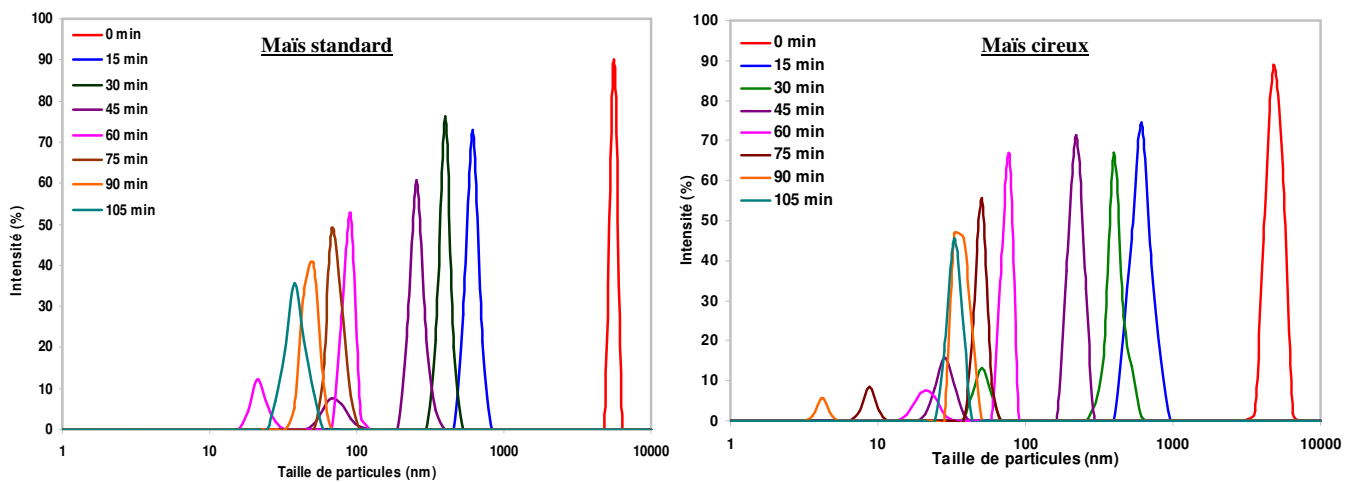


Figure II.1.2: Variation de la distribution de la taille des particules des suspensions d'amidon de maïs cireux et standard dans le mélange eau-isopropanol, après différents temps d'ultrasonification

Comme le montre les figures II.1.1 et II.1.2, une évolution de la distribution des tailles de particules est observée sous l'effet du traitement de sonification. Les courbes de distribution se déplacent vers des tailles plus faibles au fur et à mesure que la durée de sonification augmente. Afin de mieux mettre en évidence cette évolution, l'évolution de la taille moyenne en nombre a été représentée en fonction de la durée de sonification. (Figure II.1.3)

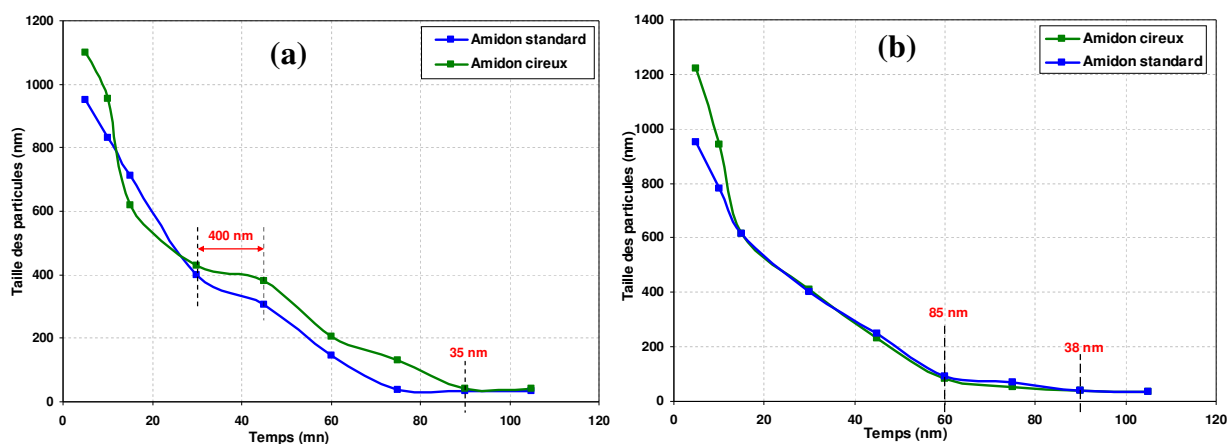


Figure II.1.3 : Evolution de la taille moyenne des particules d'amidon en fonction du temps du traitement aux ultrasons dans (a) l'eau, (b) eau-isopropanol

Les résultats de cette étude montrent que les tailles de particules de deux types d'amidon deviennent plus petites en augmentant le temps de sonification, en passant de plusieurs μm pour les échantillons natifs vers environ quelques dizaines de nm pour ceux dans l'eau et ceux dans le mélange eau-isopropanol (50%-50%) après 90 minutes du traitement aux ultrasons de haute puissance à 24 kHz. En effet, pour l'amidon cireux la taille des particules passe d'environ 4,8 et 5,5 μm à environ 42 et 35 nm pour les amidons de maïs cireux et standard respectivement après 90 minutes de sonification dans l'eau. De même, après 90 mn de traitement aux ultrasons dans le mélange eau-isopropanol, la taille des particules passe de 4,8 et 5,5 μm à environ 34 et 38 nm pour les amidons cireux et standard respectivement.

Si on considère l'eau comme milieu de dispersion on remarque qu'aussi bien pour l'amidon cireux que l'amidon standard, la taille des particules diminue fortement au cours des

20 premières minutes, pour atteindre environ 500 nm, puis continue à diminuer plus lentement pour atteindre un plateau à environ 400 nm après 40 min de sonification. En continuant la sonification, la taille des particules continue à diminuer, en donnant naissance à des nanoparticules dont la dimension est inférieure à 50 nm. Après 1,5 h de sonification la taille des particules se stabilise à environ 42 nm, et n'évolue plus même avec une sonification plus poussée. Une tendance pratiquement similaire est observée avec l'amidon standard dont la composition est constituée d'un mélange amylose et amylopectine.

Dans le but de remplacer l'eau par un solvant plus volatil et plus facile à éliminer, l'isopropanol (isop) a été utilisé. Seul, ce solvant n'entraîne aucune évolution de la taille des particules ni de l'aspect de la suspension d'amidon qui reste telle quelle, même après 1h de sonification. Des quantités croissantes d'eau ont été alors ajoutées dans le but d'ajuster le pouvoir solvant. A partir d'un mélange 50-50V/V (eau-isop), une réduction de la taille de particules est observée, et la suspension devient transparente après 1,5 h de sonification. L'évolution de la taille des particules en fonction du temps (figure II.1.3.b) fait apparaître une première chute rapide de la taille de particules durant les 15 premières minutes, suivie d'une chute moins raide, qui se poursuit jusqu'à 1h de sonification, puis la taille se stabilise vers 38 nm. Cette tendance est similaire pour les deux types d'amidon. Il est important de noter que contrairement à l'eau le mélange eau-isop (50-50) n'est pas capable de dissoudre l'amidon même après chauffage prolongé durant quelques heures.

2. Aspect optique

S'agissant de nanoparticules dont la dimension est inférieure à 50 nm, l'aspect optique de la suspension est une propriété importante qui va donner des indications sur la stabilité colloïdale des suspensions des nanoparticules. En effet, en se référant à la théorie de la diffusion de la lumière, les particules dont la taille est inférieure à 50 nm ne devraient pas contribuer notablement aux effets de diffusion, et doivent donc donner une suspension transparente. En outre, lorsque la lumière traverse un milieu contenant des particules dispersées de façon aléatoire, elle est diffusée par eux, en provoquant une diminution de la transparence selon la loi de Rayleigh et Mie.²⁴ En effet, la perte de diffusion le long du chemin optique est fortement dépendante de la taille relative de la phase dispersée (d/λ), et de l'indice de réfraction de la phase dispersée par rapport à l'indice de réfraction du milieu environnant.

Compte tenu de la différence entre l'indice de réfraction de l'eau (1,33) et celui de l'amidon (1,58), la taille de particules de la phase dispersée va contrôler la transparence de la suspension. Par conséquent, pour des particules de taille inférieure à $\lambda_{\min}/10$ du domaine visible (environ 40 nm), la diffusion de la lumière ne se produit plus, et la suspension devient transparente.

Pour analyser le degré de diffusion des nanoparticules d'amidon, nous avons réalisé des mesures de transmittance dans le domaine visible. L'évolution de la transmittance à différentes durées de sonification de suspensions d'amidon a été réalisée. (Figure II.2.1)

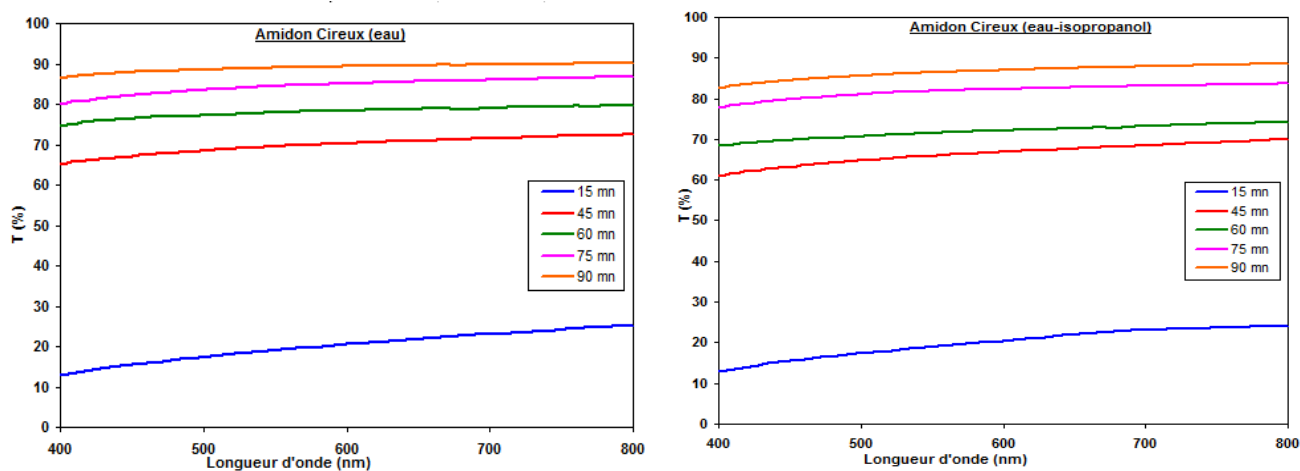


Figure II.2.1 : Spectres de transmission UV-vis des suspensions d'amidon maïs cireux (1% en poids) à différents temps d'ultrasonification après un repos de 48 heures à température ambiante

La figure II.2.1 montre une augmentation continue de la transmittance avec l'accroissement de la durée de sonification, notamment après 60 mn de sonification où les courbes de transmittance deviennent assez proches. Après 90 mn de sonification la transmittance atteint plus de 85% indiquant que la suspension devient pratiquement transparente.

Pour montrer cette évolution des photos de la suspension à différentes durées de sonification (0 mn, 60 mn et 90 mn) sont montrées sur la figure II.2.2. Alors que la suspension initiale est blanchâtre (due à la taille micronique des particules d'amidon), la suspension après 1h est assez translucide, et devient transparente après 90 mn de sonification.

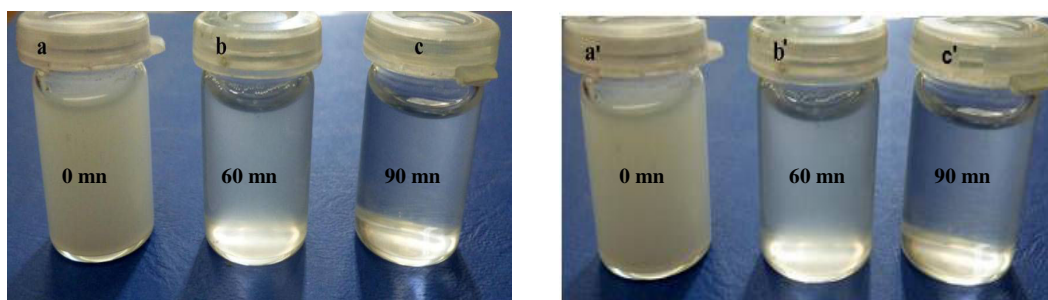


Figure II.2.2: Aspect de la suspension d'amidon à 1,5% en poids à différents temps de sonification. (a) avant sonification, (b) après 60 min et (c) après 90 min dans l'eau et (a') avant sonification, (b') après 60 min et (c') après 90 min dans le mélange eau-isopropanol

3. Changement de la morphologie : étude microscopique

Pour avoir une idée plus précise sur la morphologie de l'amidon natif et des particules d'amidon générées lors du traitement aux ultrasons, des observations par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) ont été réalisées en déposant une goutte d'une suspension d'amidon diluée (avec une teneur en matières solides d'environ 0,01%) sur une plaque de silicium. (Figure II.3.1)

Initialement, les granules d'amidon cireux sont de forme polygonales avec une surface lisse et de taille allant de 2-15 μm . Après exposition aux ultrasons, on remarque l'érosion et la fragmentation progressive des particules d'amidon qui font apparaître leur microstructure interne, tout en libérant des nanoparticules dans le milieu. L'analyse d'une particule fait apparaître les anneaux de croissance radiale d'épaisseur 200-400 nm, à partir des quels se dégagent des petits fragments. Une focalisation plus poussée, sur ces fines particules fait apparaître la structure lamellaire de l'amidon, formé par une alternance des domaines cristallins et amorphes avec une épaisseur de 50-80 nm. Après 1,5 h de sonification la taille des particules d'amidon est d'environ 40-80 nm, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DLS.

Les particules d'amidon standard ont aussi une forme polyédrique et varient en taille de 2 à 10 μm . Le changement dans la morphologie des particules d'amidon standard lors du traitement aux ultrasons suivit la même tendance que celle de l'amidon de maïs cireux, avec

une légère différence dans la taille des particules pendant le processus d'érosion. Au fur et à mesure de la progression de la sonification, la surface de granule a changé, en montrant une structure lamellaire d'une épaisseur de 20-30 nm, dont des particules de taille nanométrique semblent être dégagées. Après 90 mn de sonification, l'observation révèle des particules nanométriques individuelles dont la dimension se situe entre 30-55 nm ce qui est en accord avec les analyses DLS.

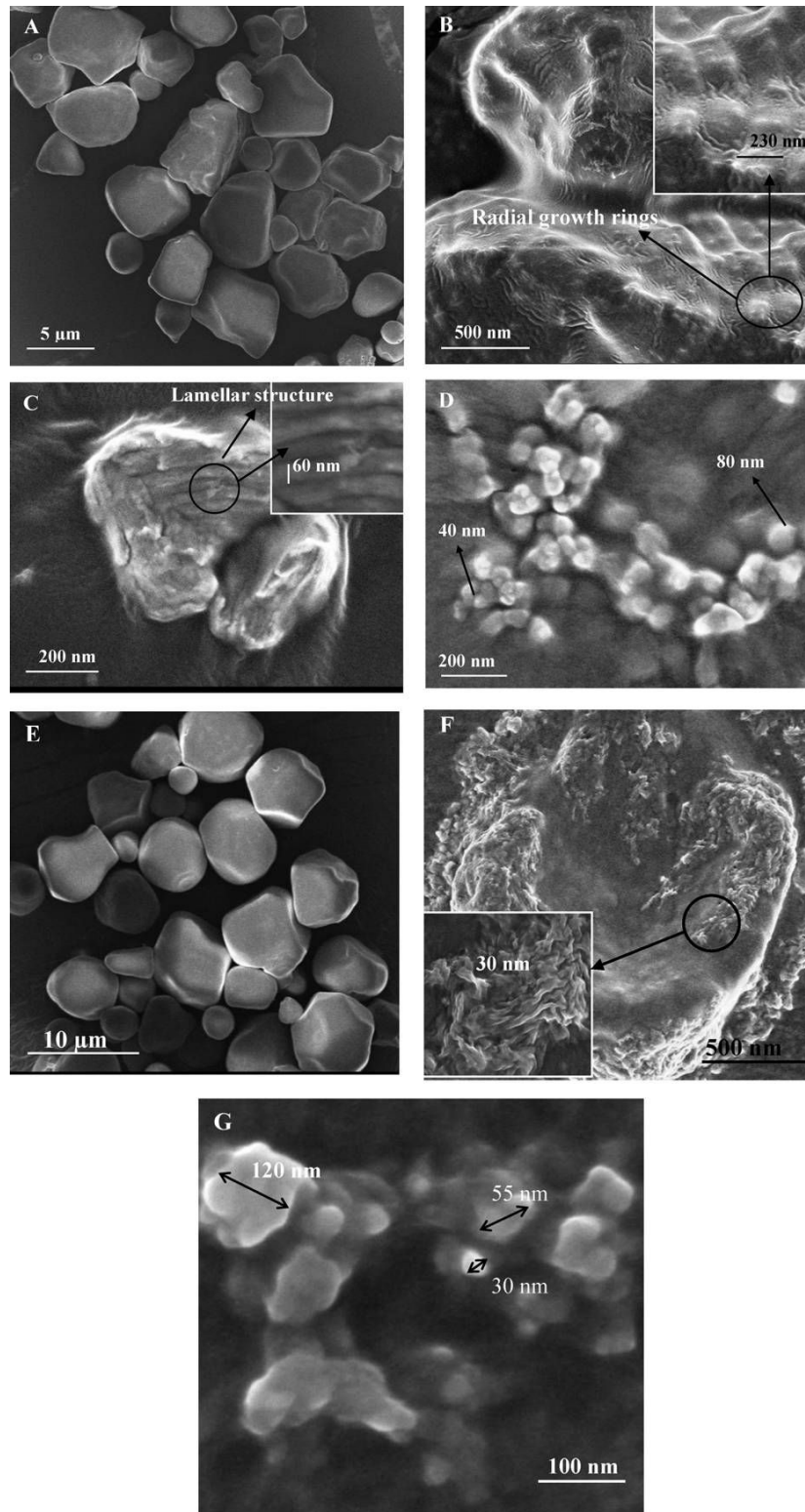


Figure II.3.1 : Micrographies FE-SEM des particules d'amidon à différents temps d'ultrasonification de: (A) maïs cireux natif, (B) maïs cireux après 30 min de sonification, (C) maïs cireux après 45 min de sonification, (D) maïs cireux après 90 min de sonification, (E) maïs standard natif, (F) maïs standard après 30 min de sonification, et (G) maïs standard après 90 min de sonification

4. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier l'évolution de la cristallinité de l'amidon provoquée par le traitement aux ultrasons de l'amidon granulaire. Les diagrammes de DRX des échantillons d'amidon lyophilisés à différents temps de sonification sont représentés sur les Figure .II.4.1.

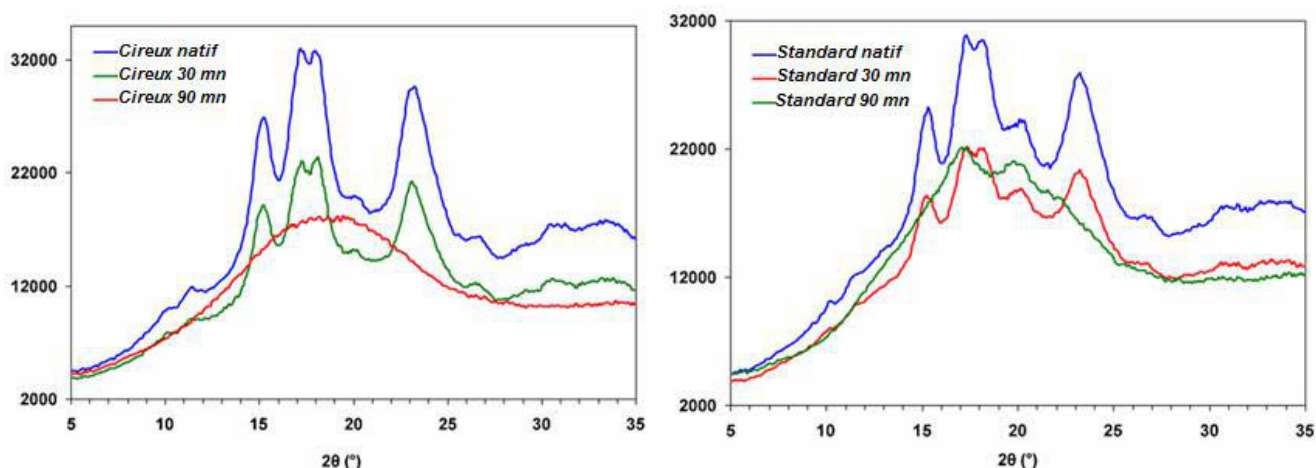


Figure II.4.1 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des particules d'amidon de maïs cireux et standard lyophilisées à différents temps de sonification dans l'eau

En se basant sur les données de la littérature, les deux types d'amidon de maïs cireux et standard présentent une structure typique de l'amidon de type A caractérisé par des pics de diffraction à des angles de Bragg (2θ) de 15° , 17° , 18° et 23° .²⁵

Un petit pic de diffraction de type V a été également observé à un angle de 20° pour l'amidon standard, qui a été associé au complexe formé des simples hélices de l'amylose avec les lipides.

L'examen des diffractogrammes de la figure II.4.1 montre un changement important dans les spectres DRX qui a été noté pour les deux types d'amidon sous l'effet de traitement aux ultrasons dans l'eau. En effet, après 30 minutes de sonification tous les pics de diffraction diminuent en intensité. Dans le cas de l'amidon standard une faible cristallinité persiste après 90 mn de sonification. En effet, après 90 mn, les pics de diffraction à 10° , 15° , 18° et 23° ont été complètement disparus, tandis que le pic à 17.5° est notamment diminué en intensité avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic. Le pic de diffraction V à 20° semble être

non affecté par la sonification. Cependant, dans le cas de l'amidon de maïs cireux, tous les sommets de diffraction ont été perdus après 90 minutes de sonification, et seulement une large bosse de 4° à 30° , associée à une phase amorphe, a été observée sur les spectres de diffraction. L'étude par DRX a donc permis de révéler que les nanoparticules d'amidon obtenues sont amorphes pour l'amidon cireux et très peu cristallines pour l'amidon standard.

La même étude a été menée pour l'amidon traité dans le mélange eau-isop, les profils de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de réflexion 2θ , présentés sur la figure II.4.2, pour différents temps de sonification montrent la même tendance notée dans le cas de sonification dans l'eau seul. En effet, on a noté la disparition de tous les pics dans le cas de l'amidon cireux et la présence d'une large bosse associée à une phase amorphe. De même pour l'amidon standard, on a observé, d'une part, une forte diminution en intensité avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic à $17,5^\circ$. Cependant, aucune affectation du pic de diffraction de type V n'a été détectée après 1,5 h de sonification. D'autre part, on a détecté la disparition de tous les autres pics comme dans le cas du traitement dans l'eau.

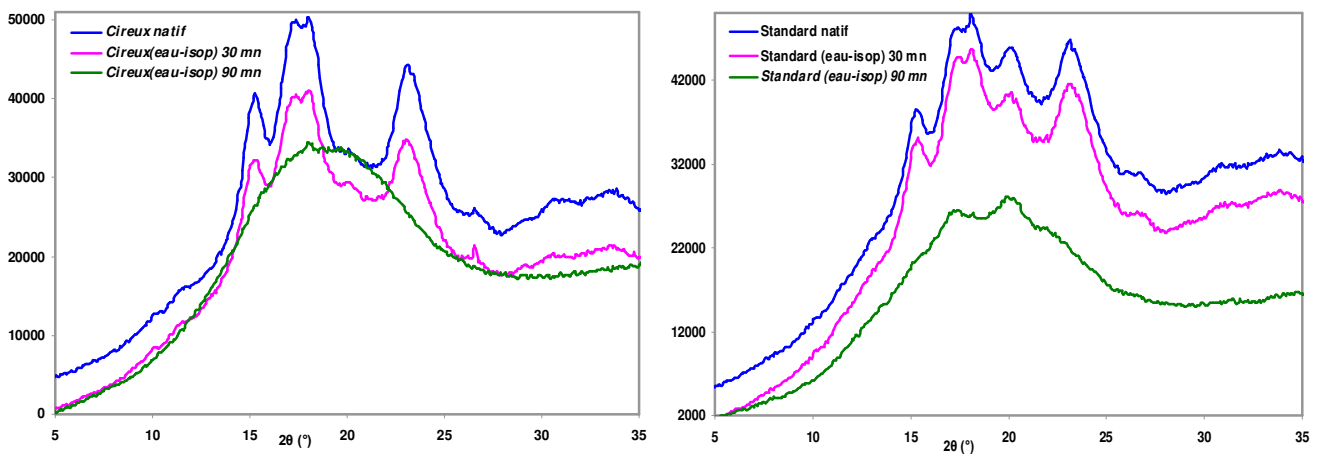


Figure B.II.4.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des particules d'amidon de maïs cireux et standard lyophilisées à différents temps du traitement aux ultrasons dans le mélange eau-isopropanol

5. Caractérisation par analyse thermique différentielle DSC

Les comportements thermiques des amidons natifs et des NPA correspondants ont été étudiés à la fois par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à 10°C/min en présence d'un excès d'eau (70% en poids).

Les réponses typiques correspondant aux amidons natifs de maïs cireux et standard et leurs nanoparticules issues par traitement aux ultrasons durant 90 minutes, reportées sur la figure II.5.1, montrent une différence au niveau du nombre des pics, de l'intensité des pics et la température des transitions thermiques. Les températures des transitions thermiques sont rassemblées dans le tableau II.5.1.

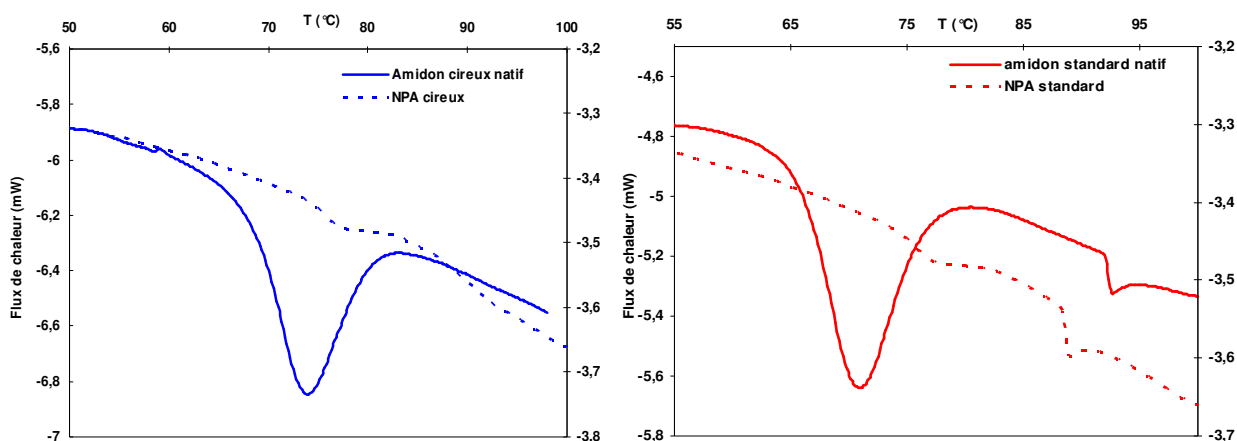


Figure II.5.1 : Thermogrammes DSC des amidons cireux et standard natif et leurs nanoparticules correspondantes dans 70% d'eau

Avant de discuter les résultats obtenus, il est important de citer quelques travaux de la littérature concernant le comportement thermique de chaque type de particules, c'est à dire, granules d'amidon et NPA.

Comportement thermique des amidons natifs

Les propriétés thermiques des granules d'amidon ont été largement étudiées^{26,27,28,29}. Ces auteurs ont montré que les propriétés thermiques des amidons natifs sont fortement dépendantes de la teneur en eau.

En présence d'un excès d'eau, une augmentation de la température entraîne l'apparition d'un pic endothermique (environ 50-80 °C) reliée à la gélatinisation de l'amidon.

A une teneur en eau intermédiaire (30-60%), le premier pic est décalé dans la température, et un second pic de température plus élevée est observé. A teneur en eau très faible (<20%), seul le pic de température plus élevée est observée.

Plusieurs explications ont été développées pour expliquer les deux pics généralement observés. Tout d'abord, il a été suggéré que, dans l'excès d'eau, l'anneau de croissance amorphe absorbe l'eau et se dilate. Comme ils sont réticulés par le squelette amorphe, les lamelles semi-cristallines sont perturbées causant une perte de l'ordre et de la cristallinité (premier pic).³⁰ Lorsque la quantité d'eau devient insuffisante pour gonfler complètement le granule, les cristallites restantes fondent à une température plus élevée conduisant au deuxième pic.

Aussi Evans & Haisman³¹ ont attribué le premier pic à la fusion des cristallites moins stables. Ainsi, le second pic reflète la fusion à des températures plus élevées de cristallites restantes. Cependant, cette hypothèse n'a pas pris en compte une éventuelle réorganisation des chaînes de polymère dans la phase amorphe et les cristallites restantes au cours du chauffage DSC.²⁷

Comme pour les polymères classiques, Biliaderis et al.²⁷ ont révélé que, indépendamment de la teneur en eau, le point de fusion (Tf) est dépendante de Tg, où le ramollissement des parties amorphes est nécessaire avant que les cristallites puissent se fondre. La température de fusion des cristallites de l'amidon est également affectée par des plastifiants tels que l'eau.

Plus récemment, d'autres auteurs ont proposé l'approche des cristaux liquides pour expliquer la gélatinisation de l'amidon.^{32,33} Compte tenu du polymère à cristaux liquides de la chaîne latérale de l'amylopectine, ils ont décrit une première transition thermique correspondant à une transition smectique (ordre lamellaire) / nématique (ordre orientationnel) pour les amidons de type B, et à une transition de phase isotrope/nématique pour les amidons de type

A (ou dissociation hélice-hélice).^{26,32} Ils ont également postulé une seconde transition attribuée à une transition hélice-spire (le déroulement de doubles hélices à une phase de gel). Dans l'excès d'eau (> 60%), la différence entre les deux endothermes est infiniment petite et ils se produisent presque simultanément. A teneur en eau intermédiaire (30-60%), les deux endothermes peuvent être mis en évidence un après l'autre. A faible teneur en eau (<30%), une transition directe de la phase cristalline à un gel se produit (déroulement des hélices) et un seul pic est observé.

D'autres auteurs ont attribué les deux pics endothermiques à la fusion des cristallites et des complexes amylose-lipides respectivement.²⁹

Dans notre cas, on a observé deux comportements thermiques différents pour les deux types d'amidon natif (cireux et standard) toujours en présence d'un excès d'eau. L'amidon cireux a montré un comportement classique d'un amidon de type A riche en amylopectine, présentant un seul pic endothermique vers une température d'environ 74°C. Ce résultat est similaire à ceux trouvés dans la littérature où la seule transition thermique détectée a été attribuée à la gélatinisation de l'amidon. Ainsi, en se basant sur l'approche des cristaux liquide, et tant que l'amidon cireux est de type A, on peut également expliquer cette transition (gélatinisation) par une transition de phase isotrope/nématique par la dissociation hélice-hélice.

En revanche, un comportement différent a été observé pour l'amidon standard qui présente deux pics endothermiques : un premier pic intense vers environ 71°C et un deuxième pic beaucoup moins intense vers une température de 93°C. Les deux pics endothermiques sont attribués à la fusion des cristallites et des complexes amylose-lipides respectivement. La présence du pic de diffraction à 20° correspondant à la cristallinité de type V est en accord avec l'hypothèse que le second pic du thermogramme DSC correspond à la fusion du complexe amylose-lipides.

Comportement thermique des NPA

Les rapports sur le comportement thermique des NPA sont rares en littérature, à notre connaissance, seules trois études en ce qui concerne les nanocristaux d'amidon.^{34,35,36} Le comportement thermique des NCA de maïs cireux lyophilisés a été signalé par Angellier³⁴ pour observer l'influence de plastification de l'eau, et par Thielemans et al.³⁵ pour les comparer avec les NCA greffés.

Angellier³⁴ a signalé l'existence de deux pics endothermiques en présence d'un excès d'eau avec une large gamme de température, et la disparition du premier pic à l'état sec. Elle a attribué ce premier pic de la "gélification" des nanocristaux et le décalage dans la température à la nature cristalline des NCA. L'élargissement du pic a été attribué à l'hétérogénéité des nanocristaux cireux. En présence de 20% d'eau, la disparition de ce pic a été signalée.

Thielemans et al.³⁵ ont présenté un thermogramme de DSC pour les NCA de maïs cireux dans des conditions sèches (lyophilisés) pour les comparer avec les NCA greffés. Le thermogramme des NCA lyophilisés a également montré deux pics endothermiques. Le premier pic à une température maximale située à environ 150°C et le second autour 200°C. La présence de deux pics endothermiques pourrait être attribuée, selon Evans et Haisman³¹, à la fusion des cristallites moins stables (premier pic) et la fusion de cristallites plus stables restantes à une température plus élevée (deuxième pic).

LeCorre³⁶ a montré la présence de deux pics endothermiques pour les NCA de maïs cireux en présence d'excès d'eau. Le premier pic a été attribué à la première étape de fusion des cristallites (déballage des doubles hélices : ouverture des deux brins de la double hélice) et le deuxième pic a été attribué à la deuxième étape de la fusion des cristallites (déroulement des hélices).

Pour le présent travail, comme il est présenté dans la figure II.5.1, les deux types des NPA (cireux et standard) ont présenté deux comportements thermiques différents. En effet, un seul pic endothermique de très faible intensité pour les NPA de maïs cireux a été détecté comme c'est le cas pour l'amidon natif avec un léger décalage vers une température plus élevée (77°C) et une chute de l'intensité du pic. Ce comportement est différent de celui des NCA décrit dans la littérature. La diminution significative de l'intensité du pic de fusion dans les NPA indique l'absence d'un processus de fusion au niveau des NPA. En corrélant ce résultat avec ceux observés au niveau de DRX, on peut dire que le caractère faiblement cristallin des NPA obtenu est à l'origine des résultats obtenus au niveau de la DSC. Ce pic peut être attribué à la fusion des cristallites restantes après le traitement aux ultrasons.

Une tendance similaire a été observée dans le cas des NPA issues de l'amidon standard, sauf que le second pic endothermique vers 89°C demeure pratiquement inchangé après le traitement de sonification. Le maintien du second pic après le traitement de sonification est la persistance de la cristallinité de type V des NPA laisse penser que ce second pic de fusion correspond réellement à la fraction amylose de l'amidon et plus particulièrement le complexe d'inclusion amylose-lipides.

La même étude du comportement thermique des amidons de maïs cireux et standard natifs et de leurs nanoparticules correspondantes dans un mélange 50% eau-50% isopropanol a été menée. (Figure II.5.2) Cette étude a montré pratiquement les mêmes comportements thermiques pour les amidons natifs et leurs NP correspondantes que ceux dans l'eau avec un décalage des températures de fusion. Les différentes températures de fusion sont présentées dans le tableau II.5.1. Cependant il est important de noter que malgré la présence d'un pic de fusion vers 50°C, l'amidon (cireux et standard) soumis à un traitement de chauffage prolongé dans un mélange eau-isop à une température de 70°C durant plus de 2 heures ne fait pas apparaître aucune évolution de l'aspect de la suspension (suspension blanchâtre qui se démente rapidement) ni au niveau de la viscosité qui reste très faible.

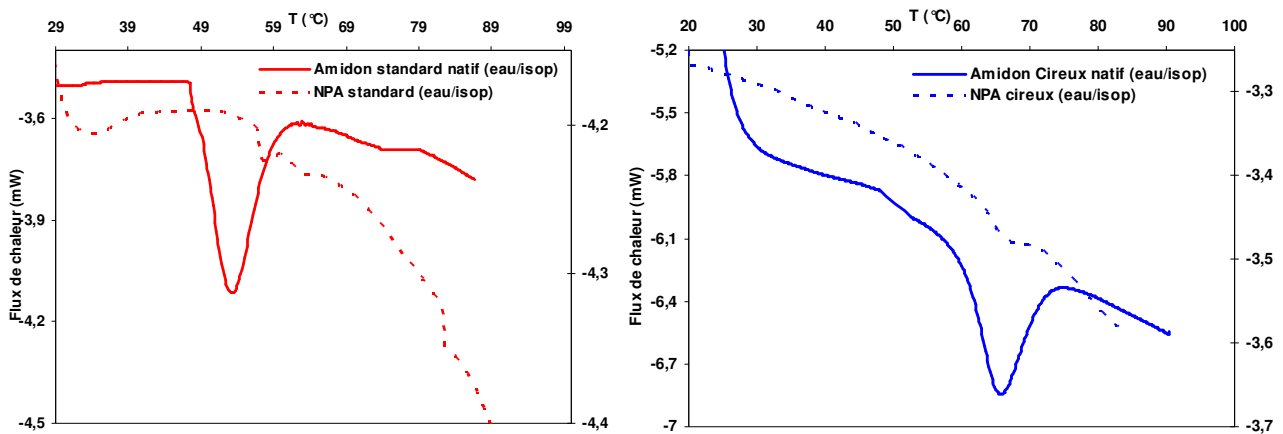


Figure II.5.2 : Thermogrammes DSC des amidons cireux et standard natif et leurs nanoparticules correspondantes dans 70% eau-isopropanol

Tableau II.5.1 : Températures des transitions endothermiques des amidons natifs et de leurs nanoparticules

Type d'amidon	Solvant		Natif	NP
			T_f (°C)	T_f (°C)
Cireux	Eau	P ₁	74	77
		P ₂	-	-
	Eau-isopropanol	P ₁	66	67
		P ₂	-	-
Standard	eau	P ₁	71	77
		P ₂	93	89
	Eau-isopropanol	P ₁	53,5	58
		P ₂	-	83

P₁ : premier pic endothermique, P₂ : deuxième pic endothermique, T_f : température de fusion

6. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la modification de la structure moléculaire après le traitement aux ultrasons. La figure II.6.1 illustre les spectres Raman avant et après traitement aux ultrasons des amidons dans l'eau. L'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie Raman pour la caractérisation des amidons réside dans l'insensibilité du Raman à la présence d'eau et sa plus grande sensibilité aux changements structuraux des matériaux. L'attribution des bandes de l'amidon, en se basant sur les données de la littérature, est donnée dans le tableau II.6.1.

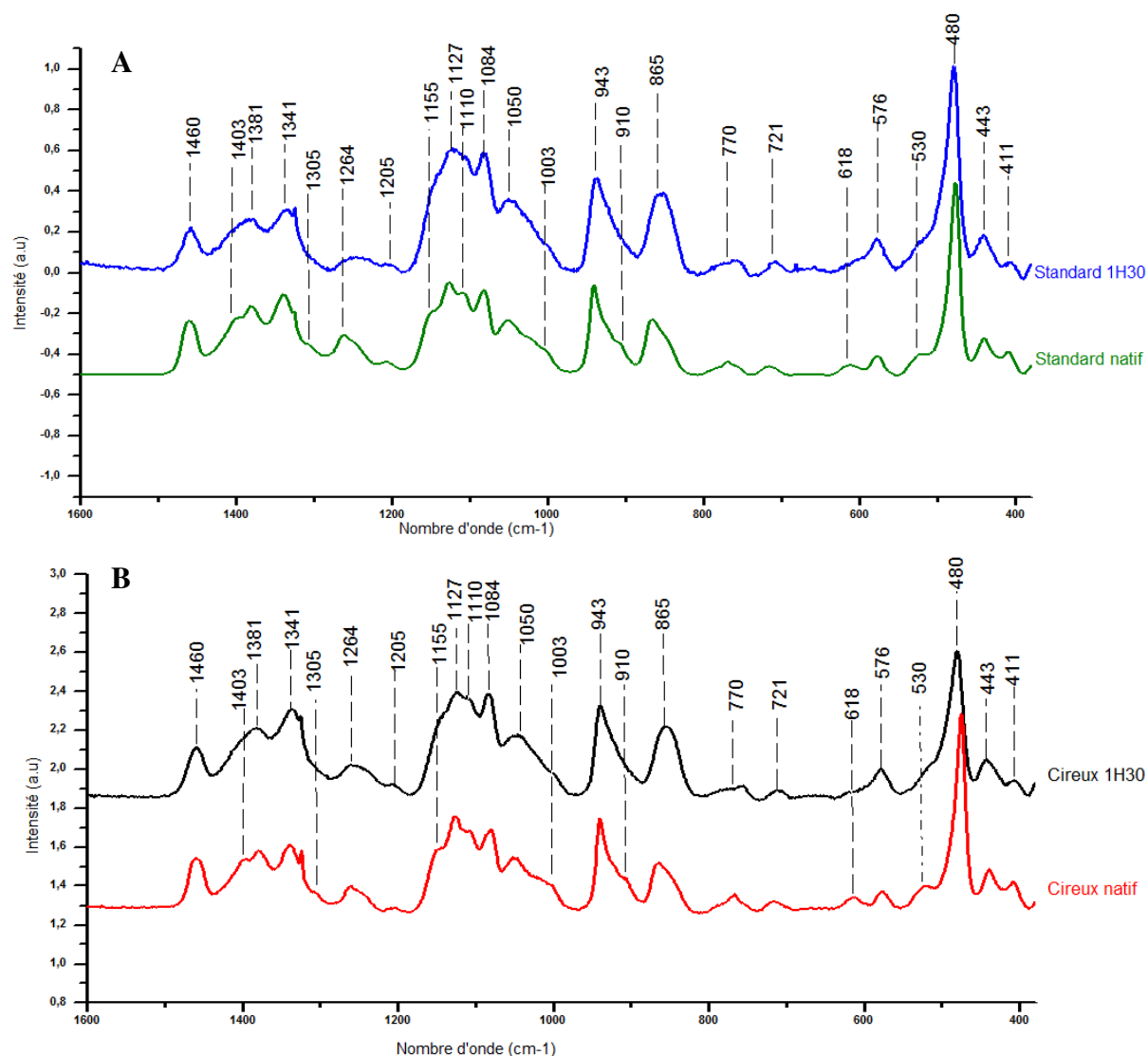


Figure II.6.1 : Spectres Raman des amidons natifs et des NPA (eau) : (A) amidon standard et (B) amidon cirieux

L'examen des spectres obtenus révèle que les deux amidons cirieux et standard présentent pratiquement les mêmes spectres Raman. Les bandes dues aux vibrations du cycle pyranose du glucose de l'amidon présentent un changement après le traitement aux ultrasons. Les bandes, détectées vers 620, 530, 480, 440 et 410 cm^{-1} , que nous avons attribués à la stabilisation du cycle glucopyranose dans les domaines cristallins, ont subi une modification plus au moins remarquable. En outre, l'aire de ces bandes a été corrélée fortement à la cristallinité des échantillons. En effet, la bande détectée à 440 attribuée à la vibration (C-C-O) du cycle pyranose subit un léger déplacement d'environ 3 cm^{-1} vers le nombre d'onde plus

élevé. Par ailleurs, la bande à 480 cm^{-1} qui est attribuée à des vibrations symétriques (C-C-O) du cycle glucopyranose ³⁷, est une caractéristique de l'amidon par rapport aux autres polysaccharides ³⁸. Cette bande a subi un élargissement marqué après le traitement de sonification, avec un déplacement vers le nombre d'onde plus élevé d'environ 4 cm^{-1} . Ainsi, la bande à 910 cm^{-1} semble disparaître après le traitement aux ultrasons.

Les pics les plus aigus sont évidemment attribués aux bandes à 1264 cm^{-1} , 943 cm^{-1} , 865 cm^{-1} et 480 cm^{-1} , qui sont liées respectivement à δ (CH₂), ν_s (C1-O-C4'), ν_s (C1-O-C5), et à la vibration symétrique (C-C-O).³⁷ Les nombres d'onde à des hauteurs maximales (σ_{Hmax}) de ces bandes ont été aussi déplacées nettement après la sonification vers des nombre d'onde plus élevés. Outre, la largeur de bande à mi-hauteur (LMH) peut également fournir une mesure de la variation structurale entre les échantillons, de sorte que, le rétrécissement des bandes indique une distribution plus étroite des énergies de liaison dans les échantillons les plus ordonnés. ³⁹ Ce paramètre a été corrélé avec la cristallinité dans les bandes relativement fortes à 1264 cm^{-1} , 943 cm^{-1} , 865 cm^{-1} et 480 cm^{-1} . En effet, LMH a augmenté dans ces bandes avec la diminution de la cristallinité de l'amidon lors du traitement aux ultrasons. Bulkin et al. ³⁹ et Fechner et al. ⁴⁰ ont observé un rétrécissement similaire de la bande à 480 cm^{-1} dans des gels d'amidon subissant une rétrogradation.

La bande à 1381 cm^{-1} , généralement attribuée aux modes δ (C-OH) et δ (C-H) a généré un épaulement à 1403 cm^{-1} affecté à δ (C -H). ³⁷ Après le traitement de sonification cet épaulement a été disparu. De même l'épaulement à 1155 cm^{-1} associé à l'élongation asymétrique α (C1-O-C4'), ainsi que l'épaulement à 1110 cm^{-1} lié aux modes C-C, C-H et C-O sont plus importants dans le cas des amidons natifs en raison de la cristallinité plus élevée. ⁴¹

Tous les changements observés dans les spectres Raman des deux types d'amidon après 90 mn d'ultrasonification sont révélateurs d'une importante perturbation dans la structure cristalline de l'amidon avec une transition d'un état semi-cristallin à un état amorphe. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par analyse DRX.

Tableau II.6.1 : les nombres d'onde des bandes détectées par spectroscopie Raman et leurs affectations en se basant sur les données de la littérature

Nombre d'onde	Attribution	Références
2910	ν (C-H)	37, 42, 43
1460	δ_s (CH) Cisaillement + δ (CH ₂) Torsion	37, 41, 42
1403 (épaulement)	δ (C-H) Torsion	37, 41
1381	δ (C-H) Cisaillement + δ (CH ₂) Cisaillement + δ (C-O-H)	37, 42, 43
1341	δ (CH ₂) Torsion + δ (C-O-H) Cisaillement	37, 41, 42, 44
1305	δ (C-H)	37, 41, 42,
1264	δ (CH ₂) + modes liés à (C-O-H), (CH ₂ -OH) (chaîne latérale)	37
1205	δ (C-H)	41
1155 (épaulement)	ν_a (C1-O-C4'), α -(1 → 4) liaison glycosidique	37, 41, 42, 43,
1127	ν (C-OH) + δ (C-OH) + ν (C-O)	37, 42
1110 (épaulement)	Modes liés aux C-C, C-O, C-H	37, 42, 43
1084	δ (C-OH) Cisaillement	37, 41, 42, 43
1053	δ (C-OH) + ν (C-OH) + ν (C-C)	37
1003	Mode lié à CH ₂	37, 42, 43, 45
943	ν_s (C1-O-C4')	37, 41, 42, 43
910 (épaulement)	δ (C-OH) + δ (CH ₂) + δ (C1-H)	37, 42, 43, 45
865	ν_s (C1-O-C5) + δ (CH ₂) + δ (C-H)	37, 44
770	ν (C-C)	37, 42, 44
721	ν (C-C)	37, 38, 42, 43
618, 576, 530, 480, 443, 411	ν (C-C-O) + δ (C-C-O) liés au cycle pyranose	

δ : le mode implique un changement d'angle de liaison (déformation); ν : Le mode implique un changement de longueur de la liaison (élongation). Indice "s": symétrique; l'indice "a": asymétrique.

La même étude a été menée avec les amidons natifs et leurs nanoparticules préparées par traitement aux ultrasons (1,5 h) dans le mélange eau-isopropanol. (Figure II.6.2) L'analyse des spectres Raman obtenus montrent la même tendance que celle pour les amidons sonifiés dans l'eau. En effet, les mêmes modifications structurales ont été observées.

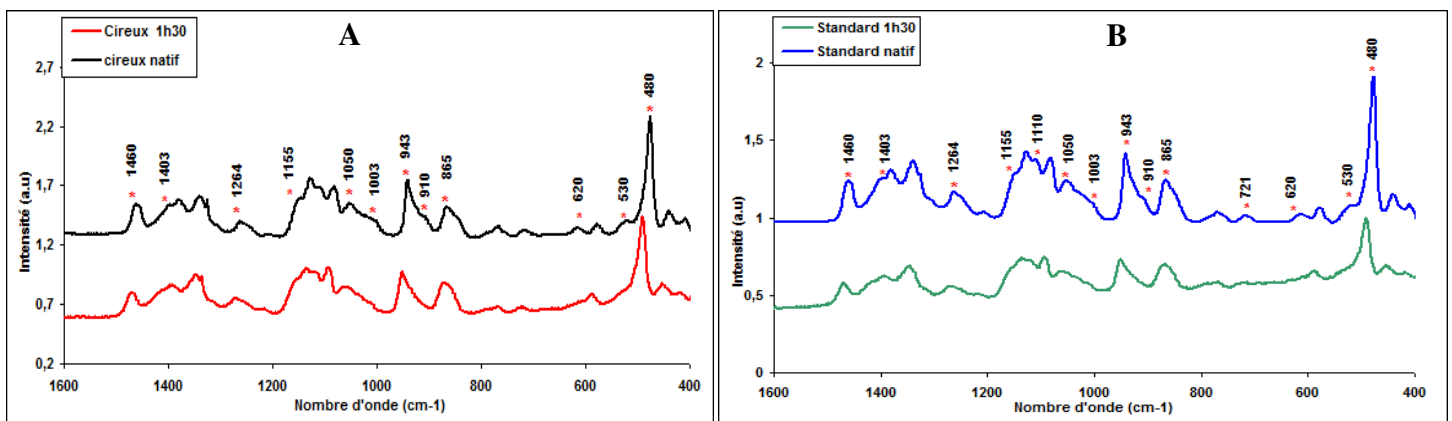


Figure II.6.2 : Spectres Raman des amidons natifs et des NPA (eau-isopropanol) : (A) amidon Cireux et (B) amidon standard

7. Caractérisation par chromatographie à exclusion stérique (SEC)

a. Analyse SEC des NPA sèches

Dans cette étude, une analyse par Chromatographie à exclusion stérique (SEC) a été menée en vue de comparer les masses moléculaires et le volume hydrodynamique des chaînes d'amidon en solution avant et après traitement de sonification. Cette étude a été menée à l'aide d'un système chromatographique: Viscotek-Malvern GPCmax couplé à trois détecteurs : LALS-RALS-RI (RI: indice de réfraction, LALS: diffusion de la lumière à angle faible et RALS: diffusion de la lumière à angle droit). Ce système de détection permet de mesurer avec une grande précision les masses moléculaires absolues en nombre et en poids ainsi que le rayon de giration des macromolécules. Un exemple de chromatogrammes de l'amidon cireux et standard est présenté sur la figure II.7.1. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau II.7.1.

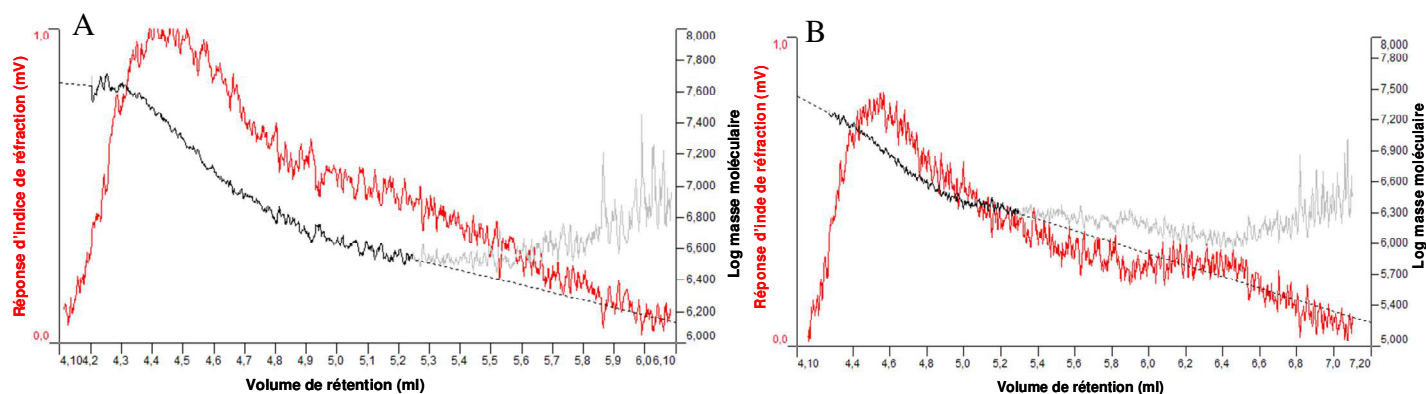


Figure II.7.1 : chromatogramme GPC des amidons sonifiés en utilisant le DMAC-LiCl comme solvant d'éluion (A : amidon standard et B : amidon cireux)

Tableau II.7.1 : Masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, indice de polydispersité et rayon de giration des amidons avant et après sonification

	Amidon Cireux			Amidon Standard
	<i>Natif</i>	<i>Sonifié _eau</i>	<i>Sonifié _eau-isop</i>	<i>Natif</i>
M_n (Daltons)	$1,82 \cdot 10^6$	$2,26 \cdot 10^6$	$8,03 \cdot 10^6$	$5,48 \cdot 10^6$
M_w (Daltons)	$4,73 \cdot 10^6$	$4,11 \cdot 10^6$	$2,05 \cdot 10^7$	$1,41 \cdot 10^7$
M_z (Daltons)	$1,05 \cdot 10^7$	$6,77 \cdot 10^6$	$4,24 \cdot 10^7$	$2,74 \cdot 10^7$
$I_p=M_w/M_n$	3,69	1,81	2,56	2,57
R_g (nm)	118	45,8	57	118

Un certain nombre de commentaires peut se dégager de ce tableau :

-Les deux types d'amidon présentent des masses moléculaires très élevées, de l'ordre de quelques millions. Cette masse moléculaire élevée résulte de la structure très ramifiée en branche de l'amylopectine. L'indice de polydispersité (I_p) des deux types d'amidon se situe entre 1,8 et 3,5. Cet indice qui n'est pas très élevé pour un polymère ramifié, suggère que les chaînes macromoléculaires ne présentent pas une très grande hétérogénéité au niveau de leur architecture macromoléculaire.

-Le rayon de giration des chaînes se situe vers 118 nm. Ce paramètre correspond au rayon du cercle parcouru par un mobile en mouvement circulaire uniforme. Il donne une idée sur le volume hydrodynamique des chaînes d'amidon en solution.

-Après traitement de sonification, les masses moléculaires ne subissent pas une évolution notable, même si des valeurs plus importantes sont observées. Ces dernières pourraient être dues à des effets de changement de conformation des chaînes d'amylopectine. Ce résultat suggère que l'hypothèse d'une fragmentation de la chaîne macromoléculaire par l'effet des ultrasons est à écarter.

b. Analyse SEC des suspensions des NPA filtrées

L'étude de l'analyse SEC des nanoparticules après sonification a révélé que la masse moléculaire demeure pratiquement inchangée avec le traitement de sonification. Cela écarte l'hypothèse d'une possible fragmentation des chaînes d'amidon au cours de la sonification. Pour confirmer d'avantage cette hypothèse, nous avons procédé à une filtration sur membranes, dont la taille des pores se situe à environ 60 nm, de la suspension sonifiée. Le filtrat a été analysé par GPC pour analyser les macromolécules dissoutes en solution.

Les résultats pour les deux échantillons d'amidon (cireux et standard) dissous dans l'eau sont présentés dans le tableau II.7.1.

Tableau II.7.1: *Masses molaires et concentrations des amidons dans les filtrats aqueux*

	M_{peak} (Da)	M_w (Da)	M_n (Da)	M_w/M_n	C(g/L)
Standard – test 1	1173	1198	698	1.7	3.16
Standard– test 2	957	1469	951	1.55	3.15
Cireux– test 1	4519	4380	2435	1.8	0.30
Cireux– test 2	4600	4512	1177	3.8	0.30

L'analyse des résultats obtenus révèle que dans le cas de l'amidon standard des macromolécules de faibles masses moléculaires qui se situent vers 1000 Da sont présentes dans le filtrat avec une concentration de l'ordre de 3 g/L. En revanche, dans le cas de l'amidon cireux l'analyse fait apparaître des chaînes avec M_n de l'ordre de 4500 Da mais avec une concentration assez faible qui ne dépasse pas 0,3 g/L. Une question se pose quant à l'origine des chaînes présentes en solution. Vu la différence importante dans la concentration en polymères en filtrats et la masse moléculaire relativement faible, nous considérons que la fraction des macromolécules dissoutes correspondent en fait aux chaînes d'amylose de l'amidon d'origine. Deux raisons sont en faveur de cette hypothèse :

-La concentration en solution correspond pratiquement au taux d'amylose de l'amidon d'origine : en effet en se référant à la fiche d'identification, le taux d'amylose se situe vers 24% et 0,8% pour l'amidon standard et cireux respectivement. Comme la suspension de départ est à 1,5%, cela donnerait une concentration de 3,6 et 0,12 g/L. Ce qui est en accord avec les concentrations trouvées.

-En présence d'iode en solution, les deux solutions de filtrats (surtout issues de standard) donnent lieu à une coloration bleu foncé. Cette coloration ne peut être obtenue que si on est en

présence de chaînes linéaires d'amylose, qui forment en présence d'iode un complexe d'inclusion dont la couleur est bleue.

Toutefois une question pourrait se poser concernant l'origine des masses moléculaires relativement faibles des chaînes en solution. Pour répondre à cette question, on considère que les chaînes d'amylose qui passent en solution pourraient subir une fragmentation par l'effet des ultrasons appliqués.

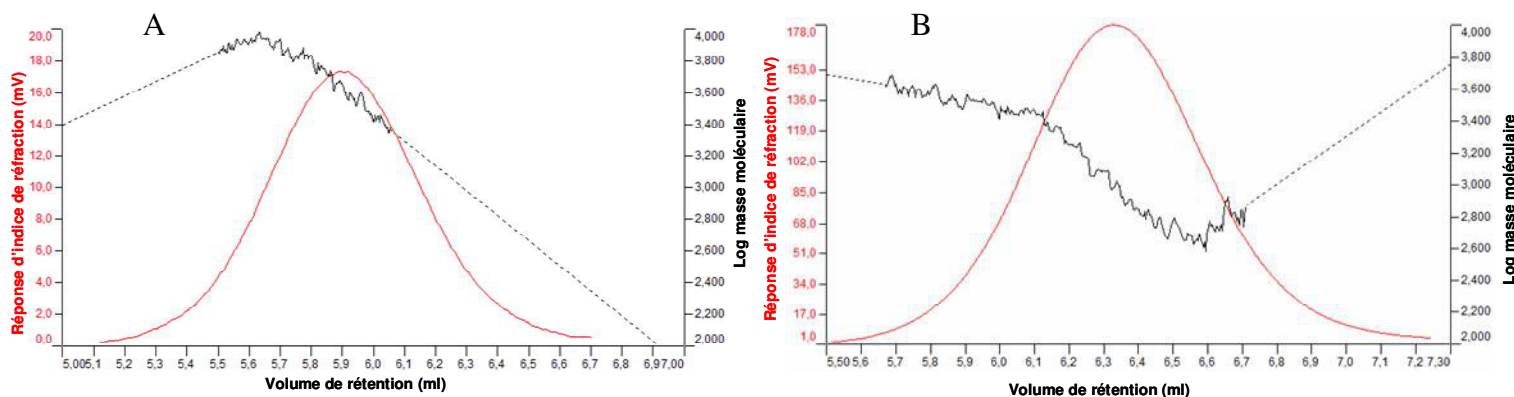


Figure II.7.2 : Chromatogramme GPC des filtrats en utilisant l'eau comme éluant et le Polyoxyéthylène (PEO) comme étalon (A : amidon cireux et B : amidon standard)

8. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) :

Dans cette partie nous allons présenter un aperçu sur les résultats obtenus concernant la caractérisation par diffusion des rayons X aux petits angles qui permet de fournir une idée sur la morphologie et l'organisation interne des particules. Compte tenu de la particularité de cette technique nous avons préféré présenter un aperçu bibliographique lors de présentation des résultats.

Tout le monde connaît le phénomène de diffraction des rayons X par un cristal parfait qui conduit à des pics de forte intensité (pics de Bragg) et qui ressortent de l'échantillon avec des angles de plusieurs dizaines de degrés par rapport au trajet défini par le faisceau incident. L'angle de diffraction θ_n du n ème pic mesuré (ordre n) donne suivant la Loi de Bragg ($2d \sin(\theta_n) = n \lambda$) la distance d séparant les plans d'atomes diffractant un rayonnement ayant une longueur d'onde λ de l'ordre de l'angstroem. Cette loi indique simplement que plus les plans d'atomes diffusants sont proches (d petit) et plus ce signal diffusé est émis à des angles

grands (comptés par rapport au trajet du faisceau tombant sur l'échantillon).

On peut de même aller détecter un signal émis à des angles beaucoup plus faibles et qui émerge de l'échantillon pratiquement dans l'axe du faisceau incident. Ces signaux proviennent de fait de l'organisation à des échelles beaucoup plus grandes que celles séparant les atomes et les plans atomiques consécutifs. La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Small Angle X-ray Scattering en anglais) demande un instrument particulier puisque l'intensité diffusée est collectée très près du faisceau direct qui traverse l'échantillon sans déviation. (Figure II.8.1) Il faut notamment un faisceau X très intense et collimaté (divergence bien sous le milli-radians). A des angles de diffusion si faibles, la modulation du signal X enregistré provient de l'organisation des atomes et des molécules sondée sur des échelles allant de la centaine de nanomètres au nanomètre.

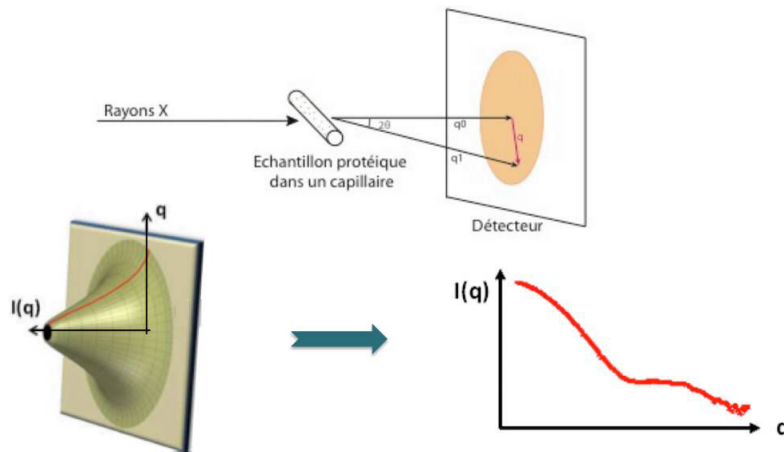


Figure II.8.1 : Illustration de la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

$$\vec{q} = \vec{q}_1 - \vec{q}_0$$

Avec

q_0 : Vecteur d'onde incidente ($|\vec{q}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$)

q_1 : Vecteur de l'onde diffusée

q : Vecteur de diffusion

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

- Pour DRX : $\theta \sim 10^\circ$, $d \sim \text{Å}$ (atomes).
- Pour SAXS : $\theta \sim 0,1-3^\circ$, $d \sim 10 \text{ nm}$.

La diffusion des rayons X aux petits angles se caractérise par trois phénomènes :

- Pas d'image directe: espace réciproque, inverse d'une distance
- Signal localisé aux petits angles
- Diffusion isotrope (= symétrique par rapport au point central)

La technique SAXS permet d'analyser tout type d'échantillons (solides, liquides et gels) ayant des structures à grande échelle (polymères, milieux poreux, protéines, micelles, ...) sous forme de poudre ou capillaires contenant quelques microlitres d'un liquide suffisamment transparent aux rayons-X utilisés. La figure II.8.2 présente l'ordre des techniques des analyses structurales selon le degré de résolution suivant l'échelle des tailles et les différents types d'échantillons analysés pour chaque technique.

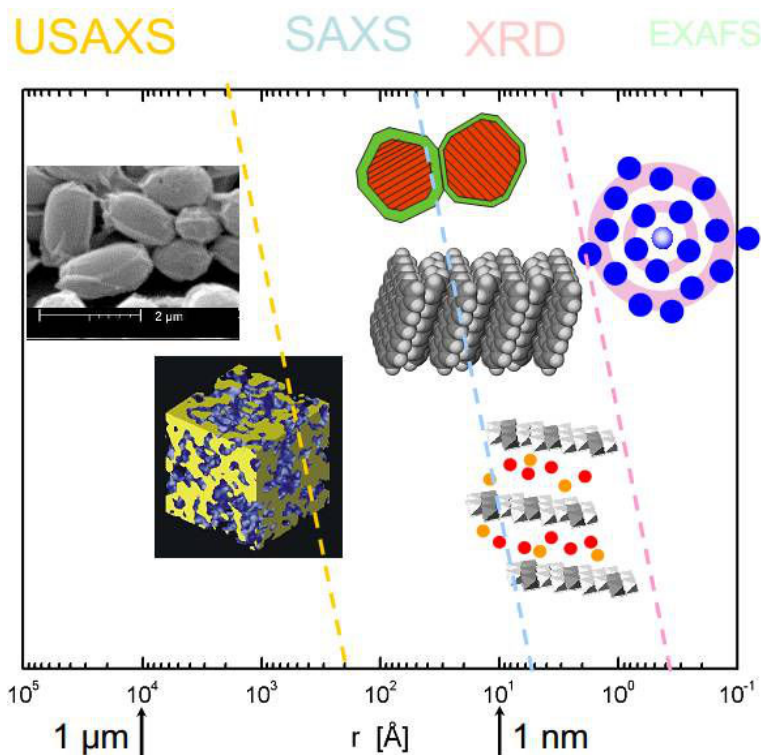


Figure II.8.2 : Différentes techniques à base des rayons X selon l'échelle des tailles de matière analysée

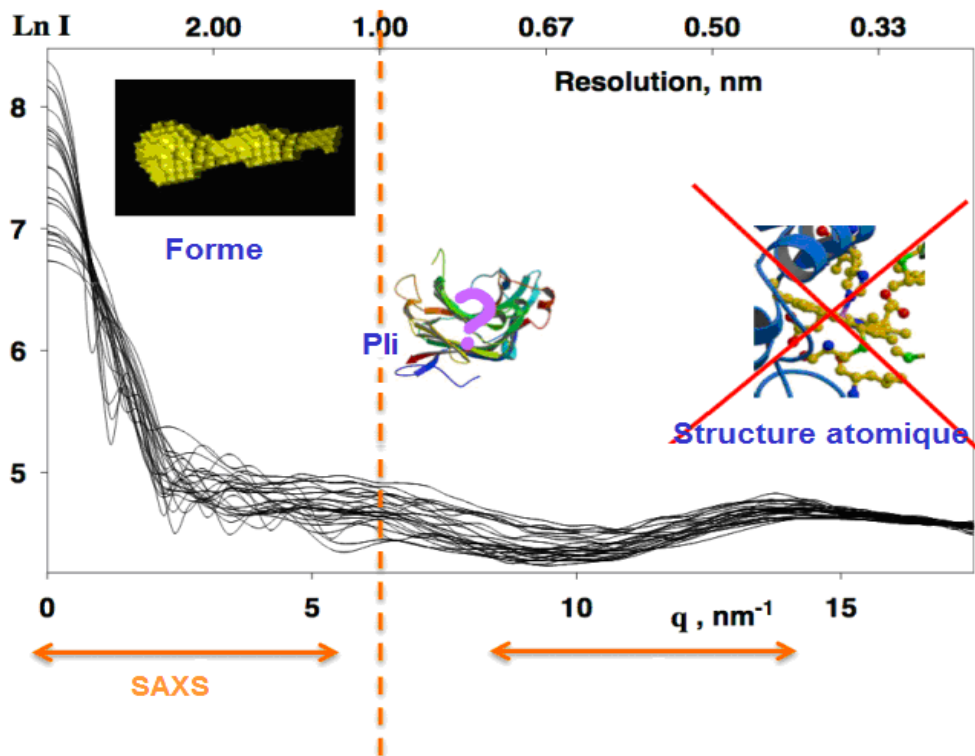
- USAXS : (ultra-small angle X-ray scattering: diffusion de rayonnement X aux ultra petits angles).
- SAXS : (small angle X-ray scattering: diffusion de rayonnement X aux petits angles).
- XRD : (X-Ray Diffraction: diffraction des rayons-X).
- EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure: spectrométrie d'absorption des rayons X de structure fine).

De façon générale toute interface ou structuration suffisamment répétée ou contrastée mettant en jeu des domaines dans l'échantillon qui n'ont pas la même densité électronique, conduiront à l'apparition d'un signal de diffusion aux petits angles. Plus le nombre de diffuseurs est grand, plus leur contraste de densité électronique avec le fond est fort et plus leur monodispersité est grande, et plus le signal attendu est intense et modulé. Toute la difficulté de l'expérience consiste en : 1) la mesure du signal qui est généralement faible ; 2) la normalisation pour atteindre une échelle absolue des intensités permettant d'évaluer la densité volumique des diffuseurs impliqués et 3) la modélisation à l'aide de logiciels et calculs théoriques reproduisant le signal attendu pour une distribution donnée de ces diffuseurs.

Le signal X aux petits angles peut provenir notamment des défauts d'un cristal si ceux-ci sont suffisamment nombreux, de l'organisation en nanoparticules ou cristallites d'une phase dans une autre de densité différente, d'interfaces au sein d'un mélange de liquides non intimement miscibles, d'agrégats organiques issus de l'auto-assemblage de molécules de tensioactif en solution (micelles de savons, membranes biologiques,...), des fluctuations de position à grande échelle des molécules d'un liquide (compressibilité, fluctuations près d'une transition de phase).

Courbe de diffusion

La courbe de diffusion des rayons X ainsi obtenue nous permet d'obtenir différentes informations structurales de l'échantillon analysé.



Aux petits angles:

Les courbes décrivent la forme moyenne

- ✓ Masse Moléculaire
- ✓ Rayon de Giration: R_g
- ✓ Fonction de distribution des distances
- ✓ Enveloppe de l'objet

Aux grands angles:

L'ensemble des courbes convergent

- ✓ Pas d'information

Figure II.8.3 : Courbe de diffusion des rayons X

Facteur de forme $P(q)$

La détermination du facteur de forme des particules analysées par SAXS nécessite trois étapes principales ⁴⁶:

- Diffusion d'une particule,
- Interaction entre toutes les ondes envoyées par tous les atomes de la particule,
- Collection de particules identiques et éloignées les unes des autres (distances grandes par rapport à λ) (échantillon dilué).

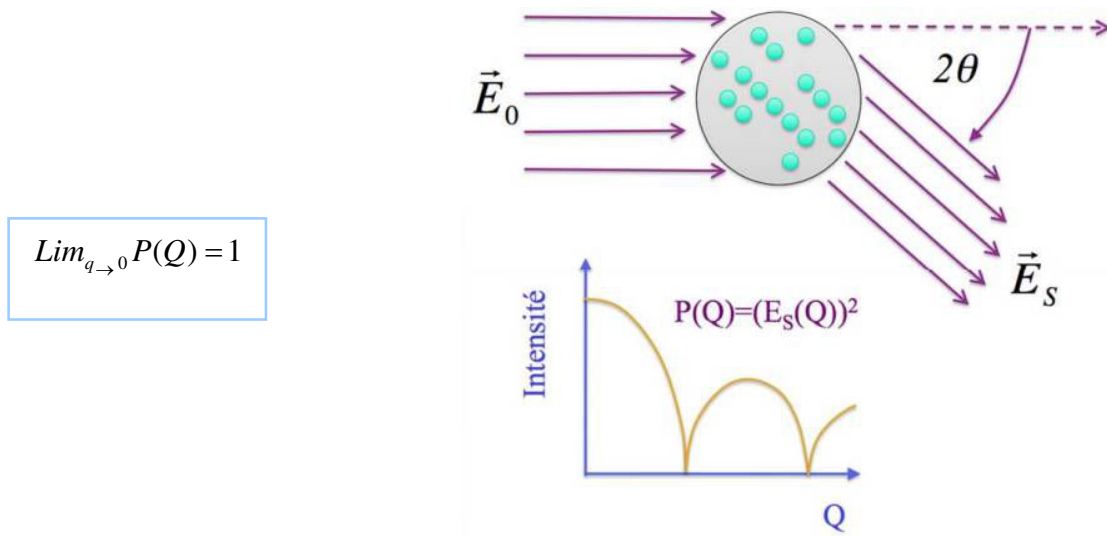


Figure II.8.4: Illustration schématique de la diffusion d'une particule et présentation de la variation du facteur de forme $P(Q)$

La détermination du facteur de forme nous permet d'identifier la structure ainsi la forme des particules analysées par SAXS. La figure II.8.5 présente l'évolution du Log du facteur de forme $P(Q)$ en fonction du Log d'invariant Q , et qui nous permet de savoir la structure des particules selon la valeur de la pente.

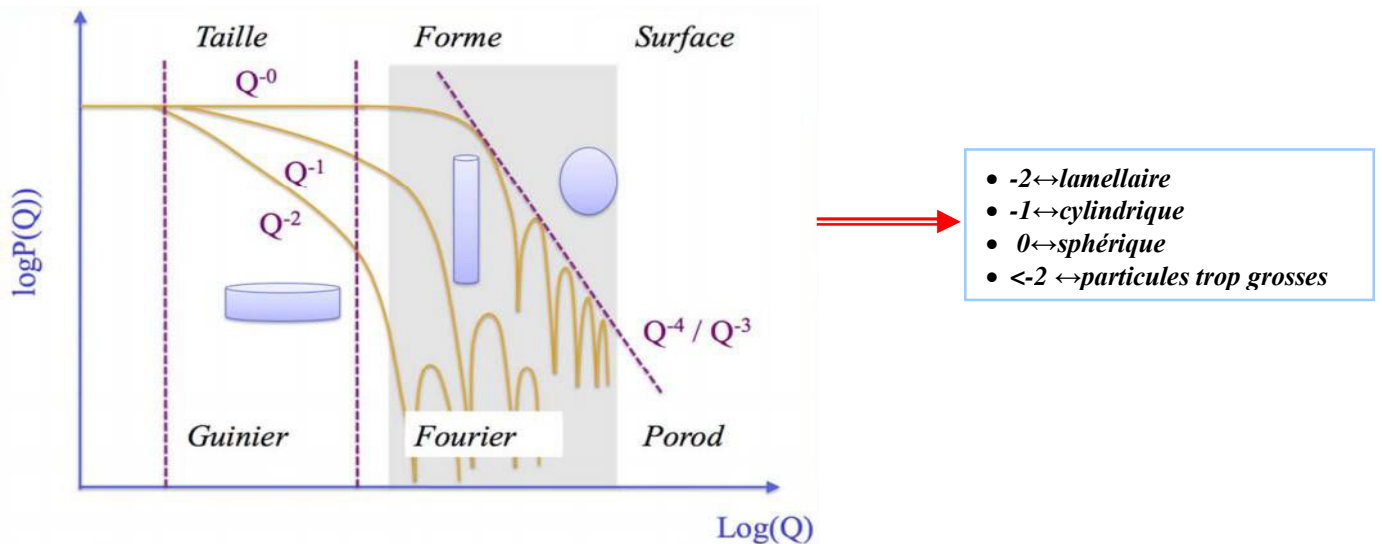


Figure II.8.5 : Comportement schématique des différentes régions en Q du facteur de forme pour des particules.

Cas d'amidon dans la littérature

Dans le cas des granules d'amidon, la caractéristique principale dans des motifs SAXS est un pic correspondant à un espacement d'environ 9 nm⁴⁷. Ceci provient de la périodicité des lamelles cristallines et amorphes, dans les quelles les points de ramification d'amylopectine résident principalement dans les lamelles alternées amorphe.⁴⁸

À des faibles angles de diffusion (q), l'intensité diffusée augmente fortement, ce qui indique la présence de grandes structures à grande échelle de longueur, qui ont été associés à la présence des anneaux de croissance amorphes. (Figure II.8.6)

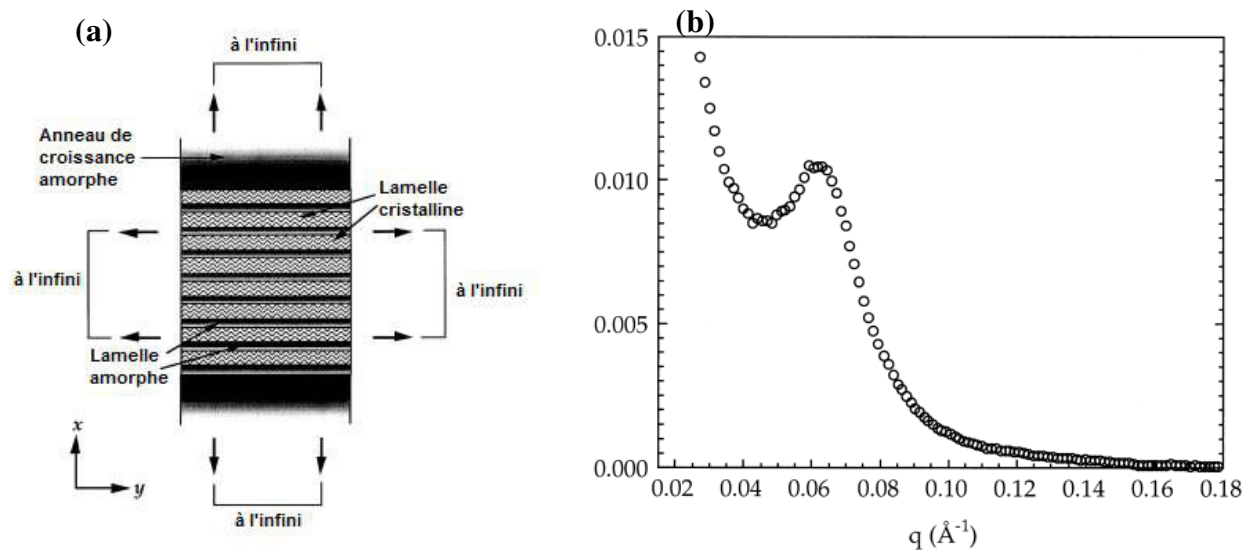


Figure II.8.6 : (a) : Représentation schématique de la structure lamellaire des granules d'amidon en adoptant la SAXS, (b) : Courbe de diffusion de SAXS d'une suspension d'amidon de maïs cireux dans l'eau (45% en poids d'amidon).⁴⁹

Analyse des amidons natifs et leurs nanoparticules issues par traitement aux ultrasons

L'analyse des poudres natives des amidons de maïs standard et cireux et leurs nanoparticules, en adoptant une gamme de mesure de 0,02 à 0,3 Å⁻¹ avec une distance échantillon-CCD d'environ 475 mm et une moyenne de 12 images de 20 minutes pour chaque échantillon (4 heures/échantillon), a été effectuée. (Figures II.8.7, II.8.8, II.8.9) Les courbes présentent l'intensité diffusée en fonction de q, et font apparaître un pic lamellaire dont la position se situe vers 0,1 Å⁻¹ qui traduit donc la présence d'une structure lamellaire alternée dont l'épaisseur peut être assimilée à 1/q. Le deuxième point important à analyser est la pente de la

courbe qui va nous fournir des renseignements sur la morphologie de la particule. Les données fournies à partir de ces courbes sont rassemblées dans le tableau II.8.1.

Tableau II.8.1 : Résultats obtenus par analyse SAXS des amidons natifs et leurs nanoparticules issues par traitement aux ultrasons

Amidon	Pic lamellaire	Pente	Commentaire
Standard natif	0,07 Å ⁻¹	4	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forme granulaire ▪ Structure lamellaire
Cireux natif	0,09 Å ⁻¹	4	
NPA _{standard} (eau)	–	2	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forme plaquettaire ▪ Absence du pic lamellaire : perturbation de la structure cristalline
NPA _{cireux} (eau)	–	2	
NPA _{standard} (eau-isop)	–	2	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forme plaquettaire ▪ Absence du pic lamellaire : perturbation de la structure cristalline
NPA _{cireux} (eau-isop)	–	2	

On remarque que pour tous les types d'amidon, le traitement de sonification entraîne la disparition du pic lamellaire et un changement de la pente de $I=f(q)$. En effet, avant le traitement de sonification la pente de la courbe présente une valeur proche de 4 qui suggère que les particules présentent une forme granulaire. En revanche, après le traitement de sonification, la pente de toutes les courbes est de 2, ce qui laisse suggérer que les particules présentent une forme de plaquette. Même si l'allure des courbes de diffusion semble être similaire pour tous les traitements de sonification, les renseignements fournis par cette technique quant à la morphologie des particules sont irréfutables et apportent une confirmation précieuse sur la morphologie des NPA.

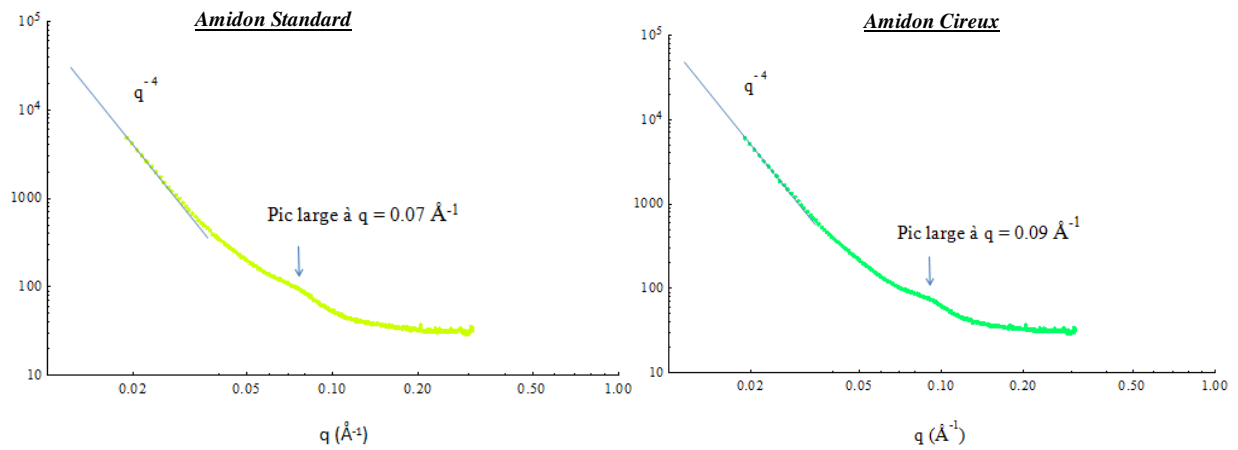


Figure II.8.7 : SAXS des poudres natives des deux amidons de maïs cireux et standard

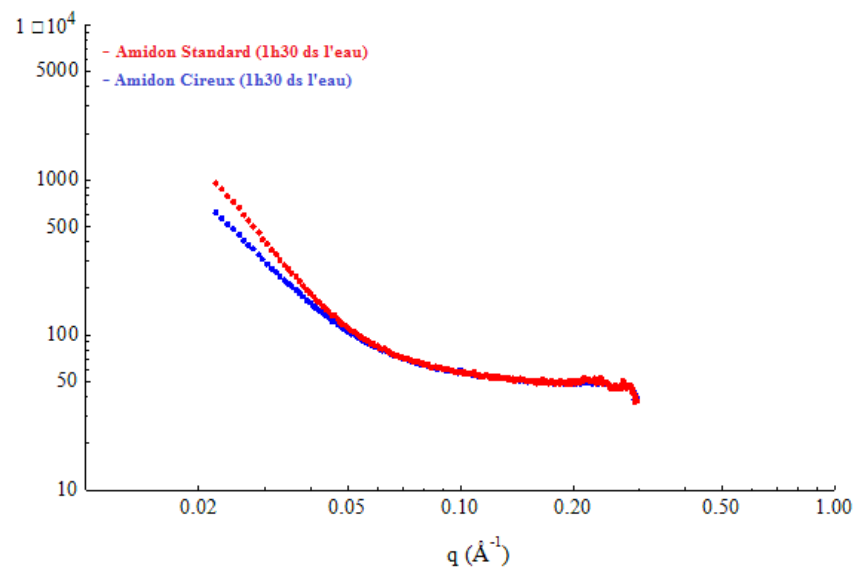


Figure II.8.8 : SAXS des suspensions des amidons sonifiés dans l'eau (6 % en poids)

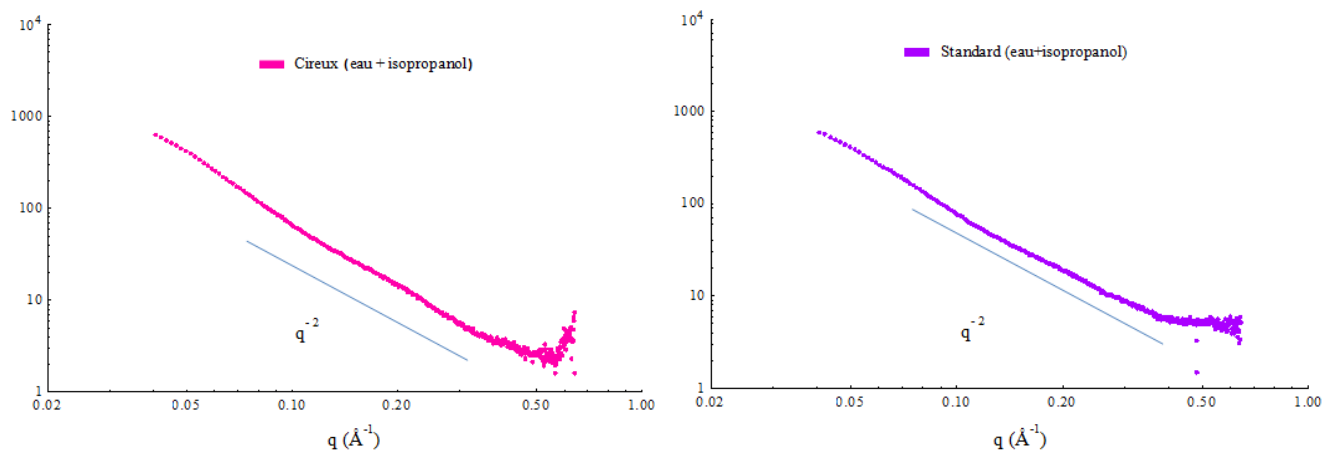


Figure II.8.9 : SAXS des suspensions des amidons sonifiées dans le mélange eau-isop (6 % en poids)

Mécanisme de désintégration des nanoparticules d'amidon par traitement aux ultrasons :

A la lumière de toutes les méthodes d'analyse effectuées pour caractériser les nanoparticules d'amidon, nous proposons le mécanisme suivant pour expliquer le processus de formation des nanoparticules :

Sous l'effet de la sonification, la cavitation générée va éroder progressivement les particules d'amidon en faisant détacher les structures ultimes de l'amidon. En se référant au concept de blocklet, on considère que le grain d'amidon est composé par un assemblage des anneaux qui sont à leur tour formés par un assemblage de particules sphériques de forme allongée appelées blocklets dont la taille se situe entre 20-100 nm. Ces blocklets présentent une structure lamellaire ordonnée dont l'épaisseur se situe entre 7-9 nm qui correspond en fait à l'organisation des branches en doubles hélices des chaînes d'amylopectine qui vont à leur tour former une structure de superhélice incrustée dans le blocklet. Dû à la présence d'eau et sous l'effet de la sonification, les molécules d'eau seront forcées à pénétrer dans la structure interne de blocklets ce qui réduit la cohésion entre les chaînes d'amylopectine et provoque leur détachement progressif sous forme d'une superhélice plus au moins aplatie. Comme la température reste faible (ou en raison de la présence d'un mélange eau-isop qui n'est pas un solvant), les chaînes d'amylopectine ne peuvent pas se dissoudre dans le milieu et demeurent donc sous forme des particules qui maintiennent pratiquement leur forme tel qu'elles sont assemblées au sein du blocklet. Toutefois, l'organisation en cristaux liquides des branches en doubles hélices sera perturbée par l'effet de diffusion des molécules d'eau et de la

sonification. Cette perturbation de l'ordre explique l'absence d'ordre à longue distance dans les nanoparticules.

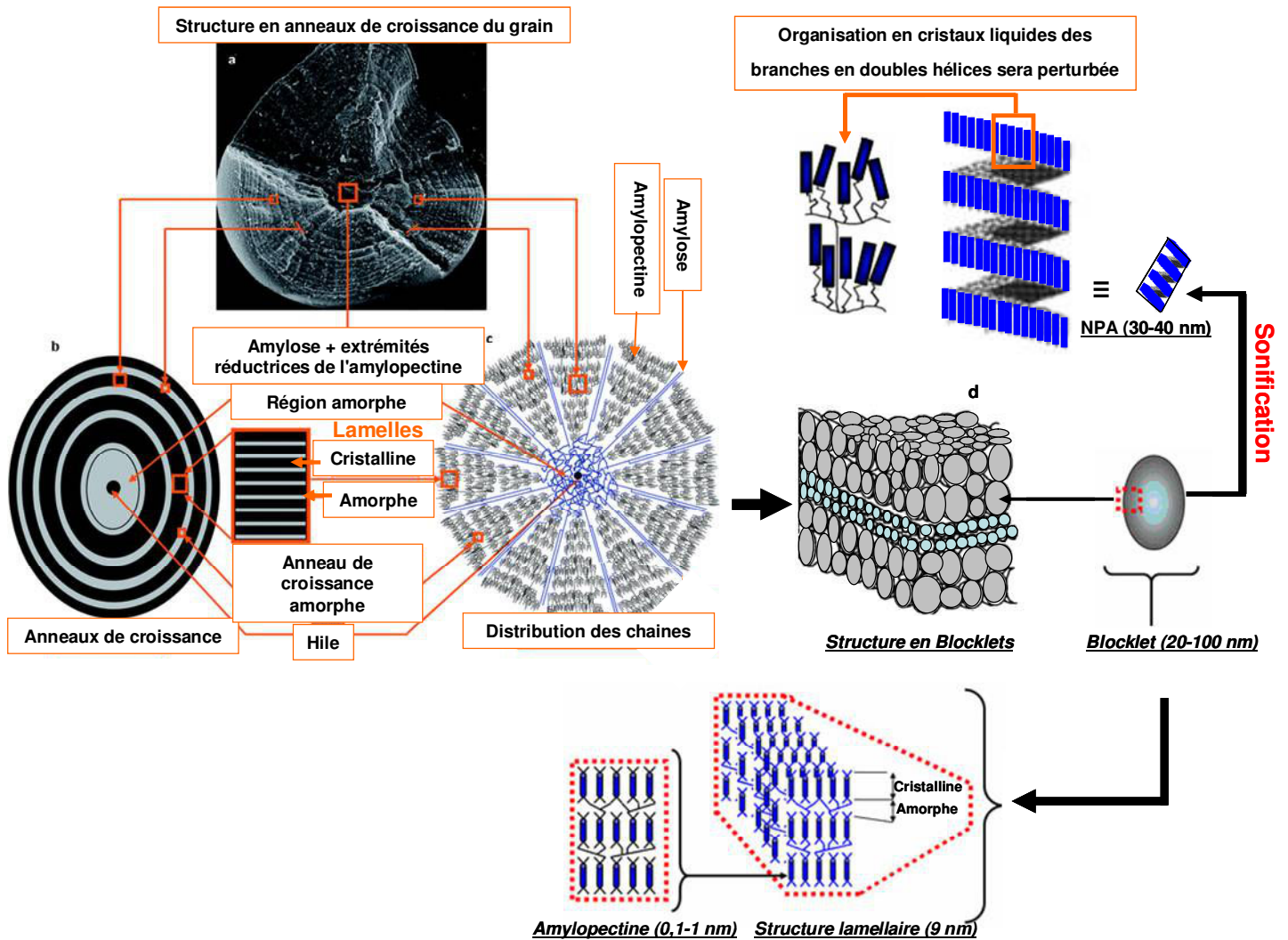


Figure II.8.6 : Mécanisme de désintégration des nanoparticules d'amidon par traitement aux ultrasons

Conclusion

Une procédure efficace a été décrite pour la préparation de particules d'amidon de taille nanométrique en utilisant le procédé purement physique des ultrasons de haute intensité, sans aucun additif chimique. Le procédé est basé sur la sonification à une puissance élevée d'une suspension de granules d'amidon dans l'eau à 1,5% d'amidon et à une température de 8-10°C, en utilisant deux types d'amidon, l'amidon de maïs standard et de maïs cireux.

Il a été montré que la taille des particules des granules d'amidon a diminué de façon continue avec le temps de sonification jusqu'à stabiliser au bout d'environ 90 mn à une taille allant de 30 à 40 nm dans le cas des deux amidons. La conversion complète des granules d'amidon à l'échelle nanométrique après 90 mn ultrasons a été confirmée par l'observation FE-SEM en montrant des particules individuelles des tailles comprises entre 30-80 nm. L'analyse par DRX, l'analyse thermique différentielle DSC, la spectroscopie Raman ainsi la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) indiquent une forte perturbation au niveau de la structure cristalline de l'amidon et semblent conduire à des nanoparticules avec une faible cristallinité.

En comparaison avec le procédé d'hydrolyse acide, qui produit des faibles rendements de nanocristaux d'amidon, ce procédé offre l'avantage d'être très rapide et facile à mettre en œuvre sans qu'il soit nécessaire de procéder à un traitement de lavage répété, étant donné qu'aucun réactif chimique n'est ajouté pendant le processus. Comme aucune autre purification a été effectuée sur la suspension des NPA, nous en déduisons que le rendement de la production devrait être proche de 100%.

Références:

- ¹ Moon. R. J, Martini. A, Nairn. J, Simonsen. J, & Youngblood. J, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, Chemical Society Reviews, **2011**, 40, 3941–3994.
- ² Zeng. J. B, He. Y. S, Li. S. L, & Wang. Y. Z, Chitin Whiskers: An Overview, Biomacromolecules, **2012**, 13(1), 1–11.
- ³ LeCorre. D, Bras. J, & Dufresne. A, Starch nanoparticles: a review, Biomacro-molecules, **2010**, 11, 1139–1153.
- ⁴ Dufresne. A, Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals, Molecules, **2010**, 2(5), 605–611.
- ⁵ Siró.I, & Plackett. D, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, Cellulose, 2010, 17, 459–494.
- ⁶ Besbes. I, Rei Vilar. M, & Boufi. S, Nanofibrillated cellulose from alfa, euca-lyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential, Carbohydrate Polymers, **2011**, 86, 1198–1206.
- ⁷ Alila. S, Besbes. I, Rei Vilar. M, Mutjé. P, & Boufi. S, Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): a comparative study, Industrial Crops and Products, **2013**, 41, 250–259.
- ⁸ Angellier. H, Molina-Boisseau. S, Lebrun. L, & Dufresne. A, Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber, Macromolecules, **2005**, 38(9), 3783–3792.
- ⁹ Angellier. H, Putaux. J. L, Molina-Boisseau. S, Dupeyre. D, & Dufresne. A, Starch nanocrystal filler in an acrylic polymer matrix, Macromolecular Symposia, **2005**, 221, 95–104.
- ¹⁰ Liu. D, Wu. Q, Chen. H, & Chang. P. R, Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from microto nanometer, Journal of Colloid and Interface Science, **2009**, 339(1), 117–124.
- ¹¹ Chin. S. F, Pang. S. C, & Tay. S. H, Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation Method, Carbohydrate Polymers, **2001**, 86, 1817–1819.
- ¹² Song. D, Thioc. Y. S, & Deng. Y, Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study, Carbohydrate Polymers, **2011**, 85, 208–214.

- ¹³ Izidoro. D. R, Sierakowski. M. R, Haminiuk. C. W. I, De Souza. C. F, & De Paula. Scheer. A, Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried green banana (*Musa cavendish*) starch, *Journal of Food Engineering*, **2011**, 104, 639–648.
- ¹⁴ Luo. Z. G, Fu. X. O, He. X. W, Luo. F. X, Gao. Q. Y, & Yu. S. J, Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content, *Starch/Starke*, **2008**, 60, 646–653.
- ¹⁵ Jambrak. A. R, Herceg. Z, Subaric. D, Brncic. J, Brncic. S. R, Bosiljkov. T, et al., Ultrasound effect on physical properties of corn starch, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, 91–100.
- ¹⁶ Biskupa. R. C, Rokita. B, Lotfy. S, Ulanski. P, & Rosiak. J. M, Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound, *Carbohydrate Polymers*, **2005**, 60, 175–184.
- ¹⁷ Gallant. D, Sterling. C, Guilbot. A, & Degrois. M, Microscopic effects of ultrasound on structure of potato starch preliminary study, *Starch/Starke*, **1972**, 24, 116–123.
- ¹⁸ Degrois. M, Gallant. D. P, Baldo. P, & Guilbot. A, Effects of ultrasound on starch grains, *Ultrasonics*, **1974**, 12, 129–131.
- ¹⁹ Zhu. J, Li. L, Chen. L, & Li. X, Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules, *Food Hydrocolloids*, **2012**, 29, 116–122.
- ²⁰ Yue. Y, Zuo. J, Hébraud. P, Hemar. Y, & Ashokkumar. M, Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2012**, 19, 421–426.
- ²¹ Koda. S, Kimura. T, Kondo., H, & Mitone. H. A, A standard method to calibratesonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2003**, 10(3), 149–156.
- ²² Jiang. Y, Pétrier. C, & Waite. T. D, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solutions: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2006**, 13, 415–422.
- ²³ Mason. T. J, & Lorimer. J. P, *Applied sonochemistry, The uses of power ultrasound in chemistry and processes*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**.
- ²⁴ Althues. H, Henle. J, Kaskel. S, *Functional Inorganic Nanofillers for Transparent Polymers*, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1454–1465.
- ²⁵ Zobel. H. F, X-ray analysis of starch granules. In L. R. Whistler, & R. J. Smith (Eds.), *Methods in carbohydrate chemistry*, New York: Academic press, **1964**, 109–113.

- ²⁶ Atichokudomchai. N, Varavinit. S, & Chinachoti. P, Gelatinization transitions of acid-modified tapioca starches by differential scanning calorimetry (DSC), *Stärke*, **2002**, 54(7), 296–302.
- ²⁷ Biliaderis. C. G, Page. C. M, Maurice. T. J, & Juliano. B. O, Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1986**, 34(1), 6–14.
- ²⁸ Colonna. P, & Buleon. A, Thermal transitions of starches, In A. C. Bertolini (Ed.), *Starches: Characterization, properties, and applications*, NW: CRC Press, **2010**, 71–102.
- ²⁹ Zhong. Z, & Sun. X. S, Thermal characterization and phase behavior of corn-starch studied by differential scanning calorimetry, *Journal of Food Engineering*, **2005**, 69(4), 453–459.
- ³⁰ Donovan. J. W, Phase transitions of the starch–water system, *Biopolymers*, **1979**, 18, 263–275.
- ³¹ Evans. I. D, & Haisman. D. R, The effect of solutes on gelatinization temperature range of potato starches, *Stärke*, **1982**, 34(7).
- ³² Waigh. T. A, Gidley. M. J, Komanshek. B. U, & Donald. A. M, The phase transformations in starch during gelatinisation: A liquid crystalline approach, *Carbohydrate Research*, **2000**, 328(2), 165–176
- ³³ Waigh. T. A, Kato. K. L, Donald. A. M, Gidley. M. J, Clarke. C. J, & Riekell. C, Side-chain liquid-crystalline model for starch, *Stärke*, **2000**, 52(12), 450–460.
- ³⁴ Angellier. H, *Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites*, Material sciences, Grenoble, France: University Joseph Fourier, **2005**, 285.
- ³⁵ Thielemans. W, Belgacem. M. N, & Dufresne. A, Starch nanocrystals with large chain surface modifications, *Langmuir*, **2006**, 22(10), 4804–4810.
- ³⁶ LeCorre. D, Bras. J, & Dufresne. A, Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties, *Carbohydrate Polymers*, **2012**, 87, 658–666.
- ³⁷ Cael. J. J, Koenig. J. L, & Blackwell. J, Raman-spectra of polymorphic forms of amylose. *Carbohydrate Research*, **1973**, 29, 123–134.
- ³⁸ de Veij. M, Vandenabeele. P, De Beer. T, Remonc. J. P, & Moens. L, Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2009**, 40, 297–307.
- ³⁹ Bulkin. B. J, Kwak. Y, & Dea. I. C. M, Retrogradation kinetics of waxy corn and potato starches-A rapid, Raman-spectroscopic study, *Carbohydrate Research*, **1987**, 160, 95–112.

- ⁴⁰ Fechner. P. M, Wartewig. S, Kleinebudde. P, & Neubert. R. H, Studies of the retrogradation process for various starch gels using Raman spectroscopy, *Carbohydrate Research*, **2005**, 340, 2563–2568.
- ⁴¹ Sekkal. M, Dincq. V, Legrand. P, & Huvenne. J. P, Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT-Raman spectroscopies, *Journal of Molecular Structure*, **1995**, 349, 349–352.
- ⁴² Santha. N, Sudha. K. G, Vijayakumari. K. P, Nayar. V. U, & Moorthy. S. N, Raman and infrared-spectra of starch samples of sweet-potato and cassava, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*, **1990**, 102, 705–712.
- ⁴³ Schuster. K. C, Ehmoser. H, Gapes. J. R, & Lendl. B, On-line FT-Raman spectroscopic monitoring of starch gelatinisation and enzyme catalysed starch hydrolysis, *Vibrational Spectroscopy*, **2000**, 22, 181–190.
- ⁴⁴ Kizil. R, Irudayaraj. J, & Seetharaman. K, Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**, 50, 3912–3918.
- ⁴⁵ Passauer. L, Bender. H, & Fischer. S, Synthesis and characterisation of starch phosphates, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 82, 809–814.
- ⁴⁶ Schnablegger. H, & Singh. Y, *A Practical guide to SAXS*, **2006**.
- ⁴⁷ Sterling. C. J, A low angle spacing in starch, *J. Polym. Sci.*, **1962**, 56, 10–12.
- ⁴⁸ Blanshard. J. M. V, In *Starch Granule Structure and Function*, Chap. 2, John Wiley and Sons, New York, **1987**.
- ⁴⁹ Donald. A. M, Kato. K. L, Perry. P. A, & Waigh. T. A, Scattering Studies of the Internal Structure of Starch Granules, *Starch/Stärke*, **2001**, 53, 504–512.

Chapitre IV : Préparation des nanocomposites à base de NCA par polymérisation en miniémulsion

Chapitre IV : Préparation des nanocomposites à base de NCA par polymérisation en miniémulsion

Introduction.....	147
I. Nanocristaux d'amidon (NCA)	149
1. Préparation des NCA	149
2. Caractérisation des NCA	149
II. Polymérisation en miniémulsion	150
1. Généralité	150
2. Procédure expérimentale	150
3. Essais préliminaires	153
4. Préparation des nanocomposites à base des NCA	159
III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites	163
1. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des NCA	163
2. Influence de l'extrait sec	164
3. Evolution de la taille des particules et leur distribution	165
4. Etude électrocinétique	170
a. Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse des NCA en fonction du taux du tensioactif.....	170
b. Evolution du potentiel ζ de la dispersion de nanocomposites en fonction du taux des NC.....	17
5. Mécanisme de la polymérisation en mini-émulsion en présence des NCA	175
6. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique en transmission (MET).....	176
IV. Caractérisation des films nanocomposites	177
1. Analyse thermique	178
2. Analyse mécanique dynamique	179
3. Propriétés optiques.....	185
Conclusion	188
Références.....	190

Introduction

Récemment, il y a eu un intérêt croissant pour les émulsions de Pickering dans différents domaines, y compris la formulation des cosmétiques, génie alimentaire, les produits pharmaceutiques et les matériaux nanocomposites.^{1, 2}

Dans les émulsions de Pickering, des particules solides, de mouillabilité intermédiaire, avec des tailles allant de quelques nanomètres à quelques micromètres vont se fixer aux interfaces liquide-liquide sous la forme d'une couche dense pour empêcher la floculation et la coalescence des gouttelettes.

La présence des agents tensioactifs classiques et des agents émulsionnants polymères est nécessaire pour la réduction de la tension interfaciale huile-eau et pour conférer une barrière stérique et / ou électrostatique de répulsion (par les tensioactifs ioniques) aux dispersions.

La force motrice pour la stabilisation de particules solides, d'autre part, provient essentiellement de la peine énergétique encourue en enlevant les particules adsorbées de l'interface.³ La taille et la forme plaquettaire de nanoparticules d'amidon peuvent contribuer à la stabilisation d'émulsion de Pickering. En outre, l'utilisation des nanoplaquettes d'amidon pour stabiliser des émulsions de polymères conduit à la formation de nanocomposites lors du séchage avec une homogénéité plus importante que par à un mélange de polymères avec des nanoparticules.

La combinaison de stabilisation de Pickering des plaquettes d'amidon et la polymérisation en émulsion se traduit alors par une synthèse en un seul récipient d'une formulation donnant des nanocomposites bien dispersés lors du séchage.

La polymérisation hétérophasique de Pickering a été utilisée pour concevoir une large gamme de dispersions hybrides de nanocomposite.⁴ Ces nanocomposites ont été basés sur l'utilisation de nanoparticules inorganiques tel que la silice⁵ ou l'argile⁶ et récemment des nanoparticules de type polysaccharide^{7,8}.

Cette approche in situ emploie la stabilisation de particules pour assurer le processus de stabilisation lors de la polymérisation en phase hétérogène. Par ailleurs, la présence des nanoparticules accrochées à la surface des particules de polymère va favoriser leur dispersion et va réduire le risque d'agrégation. Cela va donner lieu à des nanocomposites avec une dispersion homogène des nanoparticules au sein de la matrice polymère. De même cette approche va donner lieu à une dispersion de nanocomposites, sous forme d'un seul pot, prêt à l'emploi. Contrairement, l'approche dite ex situ exige le recours à un mélange de la dispersion de nanoparticules avec la dispersion de polymère.

De nombreux exemples ont été rapportés dans la littérature concernant l'utilisation de l'approche in situ dans la préparation des nanocomposites. Toutefois, la majorité des travaux ont concerné des nanoparticules de type minéral comme SiO₂, TiO₂, oxyde métallique et Silicate lamellaire.^{9, 10, 11}

Des travaux antérieurs menés dans notre laboratoire ont permis l'élaboration des dispersions de nanocomposites colloïdales stables in situ à base de nanowhiskers de cellulose avec un polymère acrylique en faisant appel à l'approche miniémulsion.^{7,8} Cependant, à notre connaissance l'élaboration des nanocomposites à base des nanocristaux d'amidon par la voie in situ n'a été jamais rapportée dans la littérature.

Dans le présent travail, des dispersions de nanocomposites à base de nanoplaquettes d'amidon et de polymère acrylique ont été élaborées à travers la voie in situ en miniémulsion. L'objectif de ce travail est de pouvoir élaborer, des dispersions de nanocomposites sous forme d'un seul pot qui donnent lieu à un film de nanocomposites par un processus de filmification par coalescence.

Outre, l'obtention de dispersions de nanocomposite, l'objectif est de pouvoir exploiter les nanocristaux d'amidon pour contribuer au processus de stabilisation. Cela va permettre ainsi de réduire la quantité de tensioactif nécessaire au processus de stabilisation.

I. Nanocristaux d'amidon (NCA)

1. Préparation des NCA

Les nanocristaux d'amidons utilisés dans ce travail sont obtenus suite à une hydrolyse acide totale de l'amidon natif. Le résidu final de cette hydrolyse va subir une lyophilisation pour donner les nanoparticules sous forme d'une poudre blanche.^{12, 13}

Un volume donné d'une solution de H₂SO₄ de concentration 3,16 M est versé dans un erlenmeyer, placé dans un bain-marie à 40°C. Après stabilisation de la température de la solution, on ajoute une masse donnée de granules d'amidon (14,69% en masse / masse de la solution d'acide) La solution est homogénéisée par agitation mécanique à 100 tr/mn tout au long de la durée d'hydrolyse. Le rôle de l'acide dans cette étape est de détruire la phase amorphe pour obtenir de nanocristaux d'amidon. Après cinq jours d'hydrolyse, la suspension est lavée à l'eau distillée par centrifugations successives, jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La suspension subit ensuite un traitement mécanique à l'aide d'un homogénéiser mécanique de type Ultra Turrax pendant 2 min à 13000 tr/min pour disperser les agrégats et individualiser les NCA. Ainsi on obtient une suspension aqueuse « stable » et homogène. Finalement, quelques gouttes de chloroforme sont ajoutées à la suspension pour éviter le développement bactérien durant son stockage à une température de 4°C.¹⁴ En fin, le résidu final de cette hydrolyse subit une lyophilisation pour donner les nanoparticules sous forme d'une poudre blanche.

2. Caractérisation des NCA

Les nanocristaux obtenus par une hydrolyse à l'acide sulfurique comme il a été décrit dans le paragraphe précédent, ont été caractérisés par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) donnant leur diamètres moyen qui se situ au tour de 58 nm. Ainsi, une étude de potentiel ζ montre que les NCA ont un potentiel Zeta de -32 mV. Ces charges négatives proviennent de l'introduction des groupements sulfates lors du traitement d'hydrolyse à l'acide sulfurique à la surface des nanocristaux. La figure A.II.1 représente respectivement les courbes de distribution de la taille de particules et du potentiel Zêta des NCA obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique.

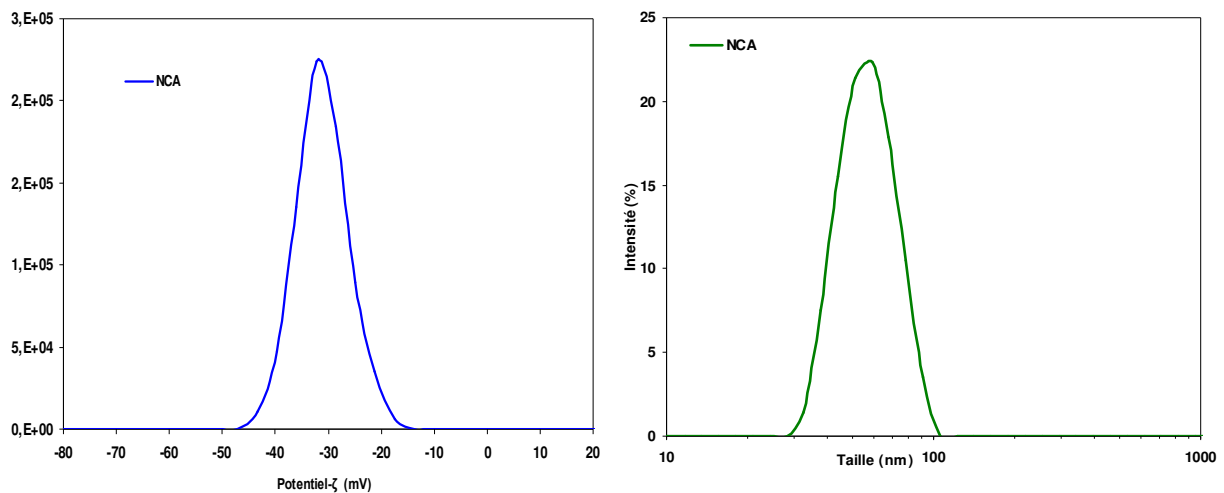


Figure A.II.1 : Distribution de la taille des particules et du potentiel Zêta d'une suspension des NCA

II. Polymérisation en mini-émulsion

1. Généralité

La formulation et l'application des nanoparticules de polymère bénéficient d'une grande popularité dans le monde de la recherche et de l'industrie.¹⁵ Une des méthodes pour obtenir des dispersions de nanocomposite consiste en une procédure de polymérisation particulière: la polymérisation en miniémulsion.¹⁶ Même si cette récente technique n'est pas aussi répandue que la polymérisation en émulsion, elle s'est avérée plus efficace dans la préparation de particules stables de nanocomposites dans l'eau. Elle conduit à des dispersions avec des tailles de particules comprises entre 50 et 500 nm et présente des avantages spécifiques, en particulier une meilleure maîtrise des distributions en tailles et en compositions.

La technique miniémulsion est un cas particulier dans la famille de polymérisations hétérophasiques, qui est caractérisée par la présence de deux phases liquides non miscibles : une phase organique et une phase aqueuse (Figure B.I.1).

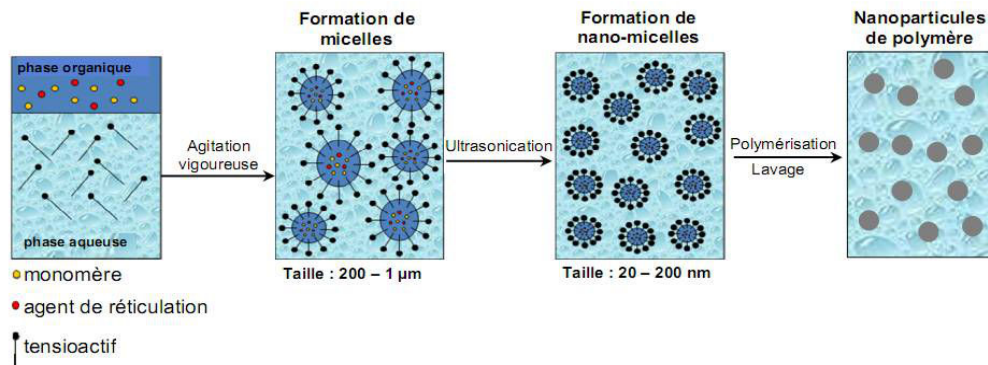


Figure B.I.1 : Mécanisme de la polymérisation en miniémulsion

La phase organique est formée de monomères fonctionnels, de l'agent hydrophobe et d'un initiateur radicalaire. La phase aqueuse contient un tensioactif.

Une forte agitation permet la dispersion de monomères dans l'eau sous forme des microgouttelettes donnant naissance à des micelles dont la taille varie entre 200nm et 1μm. Un traitement de sonification rend les micelles plus homogènes du point de vu de leur forme et permet de réduire leur diamètre jusqu'à 20-200nm (nano-micelles).¹⁶ Les nano-gouttelettes ainsi formées, stabilisées par l'agent hydrophobe, se présentent tant que des microréacteurs au sein des quels la polymérisation a lieu par décomposition thermique de l'amorceur permettant ainsi de transformer les gouttelettes de monomères en particules de polymère.

La forme et la taille de ces nanosphères ne changent pas après polymérisation et ce contrairement à la polymérisation en émulsion. En effet, dans ce cas, la taille des particules est établie par la cinétique des processus d'émulsification, par la température ou la quantité de l'initiateur. Ces facteurs ont peu d'importance dans la polymérisation en mini-émulsion où la taille des particules est essentiellement déterminée par le processus de dispersion de la phase organique dans l'eau, et par la stabilité des micelles.¹⁷

Le traitement des micelles par sonification permet de diminuer leur taille jusqu'à atteindre un équilibre. Au début de l'homogénéisation, la polydispersité des gouttelettes est encore assez élevée, mais par une série de fusions et fissions, la valeur de polydispersité diminue jusqu'à devient constante. Cet état stable appelé état stationnaire. (Figure B.I.2)

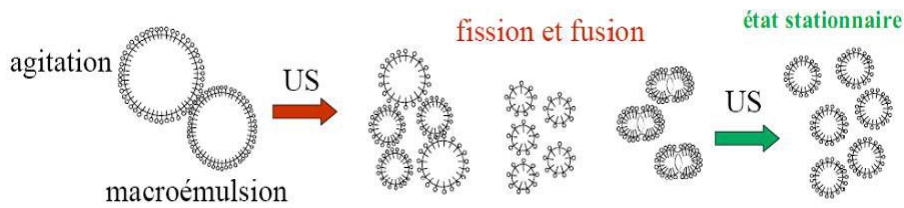


Figure B.I.2 : Représentation schématique du processus d'homogénéisation par ultrasons (US).¹⁸

Au fur et à mesure que la taille des gouttelettes diminue, sous l'effet de sonification, la surface à l'interface des phases organique/eau augmente ce qui entraîne l'augmentation de la tension superficielle jusqu'à une valeur seuil correspondant à l'état stationnaire. Cependant, les gouttelettes de très petites tailles ne sont pas thermodynamiquement stables, donc elles essaient à augmenter leurs tailles par deux mécanismes: croissance par coalescence ou croissance par mûrissement d'Oswald.

La coalescence due à la disparition de l'interface entre deux particules en contact.¹⁹ Cette interface que l'on peut représenter comme un film, d'épaisseur extrêmement faible, est un assemblage moléculaire métastable.²⁰ Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et par conséquent on revient au système diphasique de départ. (Figure B.I.3)

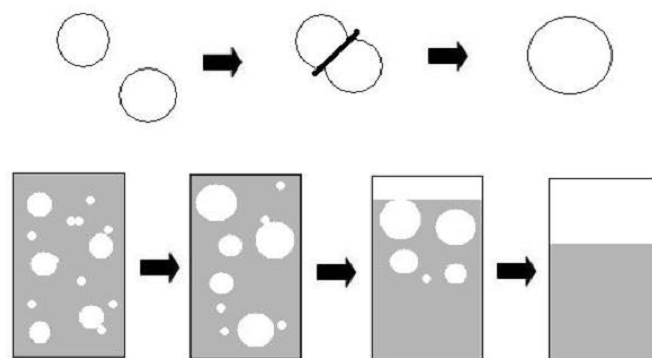


Figure B.I.3 : Phénomène de coalescence

Le mûrissement d'Oswald (Figure B.I.4), qui est un phénomène irréversible, consiste en un transfert des molécules (dans notre cas: monomères) d'une gouttelette à une autre par

diffusion à travers la phase dispersante. Ce processus s'effectue toujours de façon à vider les petites gouttelettes au profit des plus grandes, qui sont plus stables thermodynamiquement. En effet, pour un volume de phase dispersée donné, le passage de gouttelettes à des gouttelettes plus grandes entraîne une diminution de leur nombre et une diminution de l'interface globale du système.

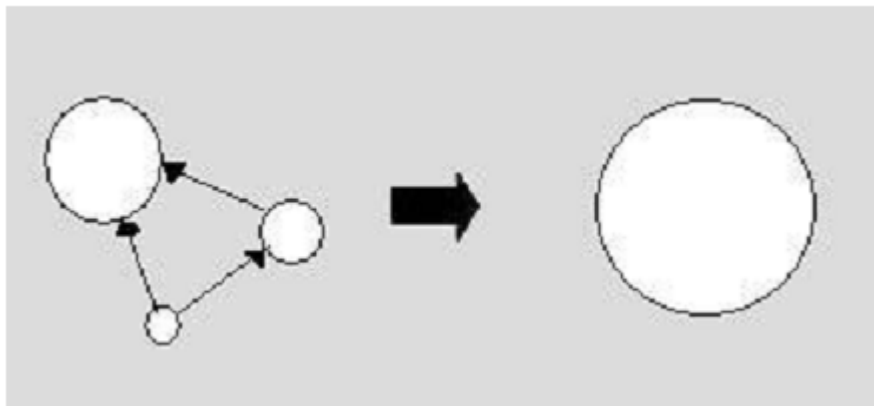


Figure B.I.4 : Phénomène de mûrissement d'Ostwald

La suppression de ces deux processus est nécessaire pour la réalisation d'une mini-émulsion stable. La coalescence peut être contrôlée par l'usage efficace d'un agent tensioactif. Le mûrissement d'Ostwald peut être supprimé de manière efficace par l'ajout d'un agent hydrophobe.²¹ Ce dernier permet de créer une pression osmotique qui va s'opposer à la diffusion du monomère des petites gouttelettes au plus grosses du à la pression de Laplace.

2. Procédure expérimentale

Dans cette étude, on a choisi le polyméthacrylate de butyle (PBMA) comme matrice polymère. Ce polymère est amorphe et la valeur de sa température de transition vitreuse T_g se situe vers 25-30, ce qui facilite le processus de filmification par coalescence à la température ambiante.

Le PBMA a été synthétisée par polymérisation en miniémulsion afin d'obtenir des particules de dispersion de diamètre voisin de celui des nanoparticules d'amidon.

3. Essais préliminaires

Les conditions de polymérisation en mini-émulsion sont caractérisées par la présence d'eau et du tensioactif nécessaire pour la formation de microgouttelettes qui seront le siège de la polymérisation.

La phase organique contient l'hexadécane et le méthacrylate de butyle. La phase aqueuse contient les nanoplaquettes d'amidon en suspension. Dans toutes les préparations, le taux de chaque constituant présent dans le mélange a été calculé par rapport au monomère.

Une formulation typique est présentée sur le tableau B.III.1.

Tableau B.III. 1 : Formulation type d'une miniémulsion en présence des nanoplaquettes d'amidon

Additifs	Pourcentage par rapport au monomère (%)
Méthacrylate de butyle	100
Hexadécane	5
Tensioactif	Variable
AIBN	2.75
Nanoplaquettes d'amidon	Variable
Eau	900

La préparation de la miniémulsion consiste à émulsifier la phase organique dans la suspension aqueuse par forte agitation mécanique durant 10 mn. L'émulsion ainsi obtenue est mise sous sonification à l'aide d'une sonde à ultrason afin d'obtenir une miniémulsion très stable. La durée de sonification ainsi que la proportion d'hexadécane ont été fixées, respectivement, à 3mn et 5 % en masse.

Dans un premier temps, on s'est intéressé à étudier des systèmes chargés, contenant différents taux de nanoplaquettes d'amidon, afin d'obtenir des miniémulsions stables sur une longue durée (c'est-à-dire aucune séparation de deux phases visible à l'œil) et des dispersions de nanocomposites ne présentant aucune trace d'agglomération. Pour ce faire, plusieurs essais préliminaires ont été effectués en modifiant le type de tensioactif (anionique et cationique) et sa quantité. Les deux tensioactifs utilisés dans notre travail sont respectivement le dioctylsulfano succinate de sodium DOSS (tensioactif anionique) et le chlorure de dodécyl pyridinium DPC (tensioactif cationique).

On a commencé, tout d'abord, par la préparation des dispersions de nanocomposites en présence de DOSS. L'analyse des tailles des particules des dispersions, mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS), nous a permis de déterminer la valeur du diamètre moyen des particules de polymère, ainsi que leur distribution. Comme il apparaît sur la figure B.III.1, une quantité de 1.5% en masse de tensioactif anionique (TA) est suffisante pour obtenir une dispersion stable, contenant 4% en masse de nanoparticules. En augmentant la quantité du surfactant à 2% en masse, la taille des particules diminue et atteint 183 nm.

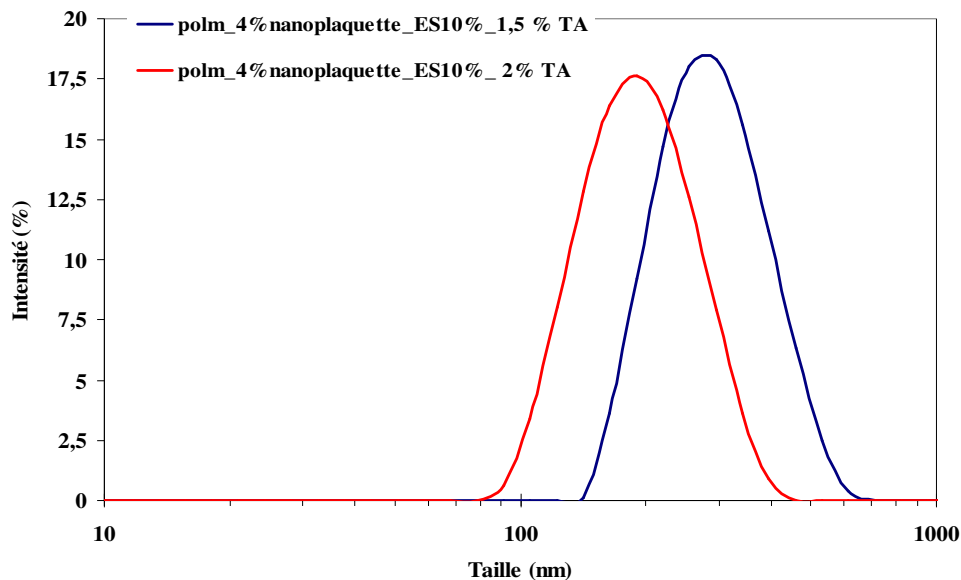


Figure B.III.1: Distribution de la taille de particules des dispersions contenant 4% en masse de nanoplaquettes d'amidon : effet du taux de tensioactif anionique (TA)

En présence du tensioactif anionique, il apparaît que la taille des particules et les distributions des tailles (Figure B.III.2) n'évoluent pratiquement pas avec l'accroissement du taux de nanoparticules d'amidon.

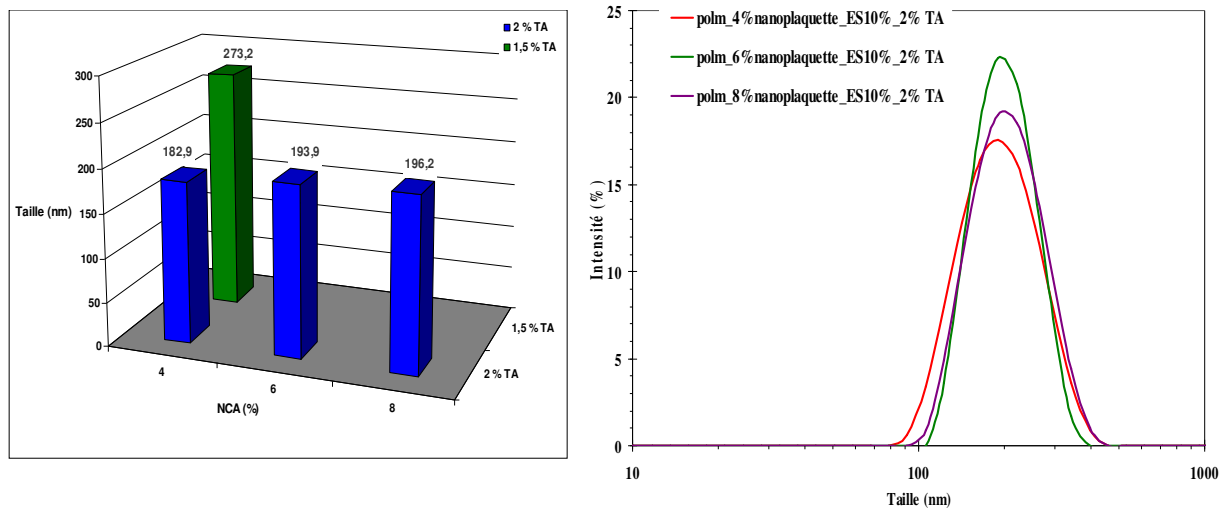


Figure B.III.2: Evolution des distributions de taille et de la taille moyenne des particules de polymère en fonction du taux des NCA en présence du tensioactif anionique (TA)

Compte tenu, de la nature anionique du tensioactif, il est peu probable d'envisager une interaction forte entre les particules de polymère et les nanoparticules d'amidon qui sont chargées négativement. Une telle interaction permet d'assurer une distribution homogène des nanoparticules d'amidon autour des particules de polymère. Dans ce but, nous avons envisagé le recours à un tensioactif cationique (DPC) qui va permettre, grâce à leur tête cationique, de promouvoir l'accrochage des nanoplaquettes d'amidon autour des particules de polymère.

Afin d'éviter tout risque d'agrégation des nanoparticules d'amidon, le protocole ci-dessous a été adopté. Le protocole expérimental adopté pour la préparation des dispersions de nanocomposites renforcées par des nanocristaux d'amidon peut être résumé en trois étapes :

- On commence d'abord par préparer une émulsion stable blanc, sans nanoparticules, en émulsifiant, sous forte agitation mécanique durant 10 mn, les deux phases : une phase

organiques contenant le monomère et l'agent hydrophobe (l'hexadécane) et une phase aqueuse. Une émulsion fine et très stable est obtenue après 3 mn de sonification.

- La deuxième étape consiste à ajouter la suspension de nanoplaquettes d'amidon, sous sonification, à la miniémulsion déjà préparée. En général, la mise en suspension des nanoparticules d'amidon nécessite l'emploi d'une sonification permettant l'individualisation des nanoplaquettes en cassant les agrégats. La sonification permet, d'une part de désagréger les nanoplaquettes d'amidon et d'autre part de fragmenter les gouttelettes de la miniémulsion pour atteindre des tailles nanométriques.
- Par la suite, pour déclencher la polymérisation, on ramène la température à 70°C de façon à provoquer la décomposition de l'amorceur AIBN.

Le tableau B.III.2 rassemble les différents essais préliminaires effectués.

Tableau B.III.2 : Tableau récapitulatifs des différents essais préliminaires effectués en présence de DPC

Additifs	Pourcentage par rapport au monomère (%)				
	1	2	3	4	5
Méthacrylate de butyle	100	100	100	100	100
Hexadecane	5	5	5	5	5
AIBN	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
Nanocristaux d'amidon	10	10	10	8	8
DPC	0	0,5	1	1	2
Eau	900	900	900	900	900
Aspect	Agglomération	<u>Stable</u>	<u>Stable</u>	<u>Stable</u>	<u>Stable</u>
Taille des particules (nm)	-	297	232	234	197

L'examen de ce tableau révèle qu'une quantité minimale de 0,5% en masse du tensioactif cationique est nécessaire pour maintenir la stabilité des miniémulsions contenant 10% en masse de nanocristaux d'amidon et d'obtenir une dispersion de nanocomposite stable. Comme on a constaté que la présence de 1% de DPC permet d'obtenir des dispersions stables en présence de 8 et 10% en NCA avec une taille des particules d'environ 234 nm. D'autre part,

l'augmentation du taux du surfactant cationique résulte une diminution du diamètre moyen des particules de polymère en présence de 8% en NCA. En effet la taille des particules passe de 234 à 197 nm pour 1 et 2% de DPC respectivement en présence de 8% de nanocristaux. La figure B.III.3, montre les distributions de taille des particules des dispersions préparées en présence de 1 et 2% en DPC à 8% en NCA.

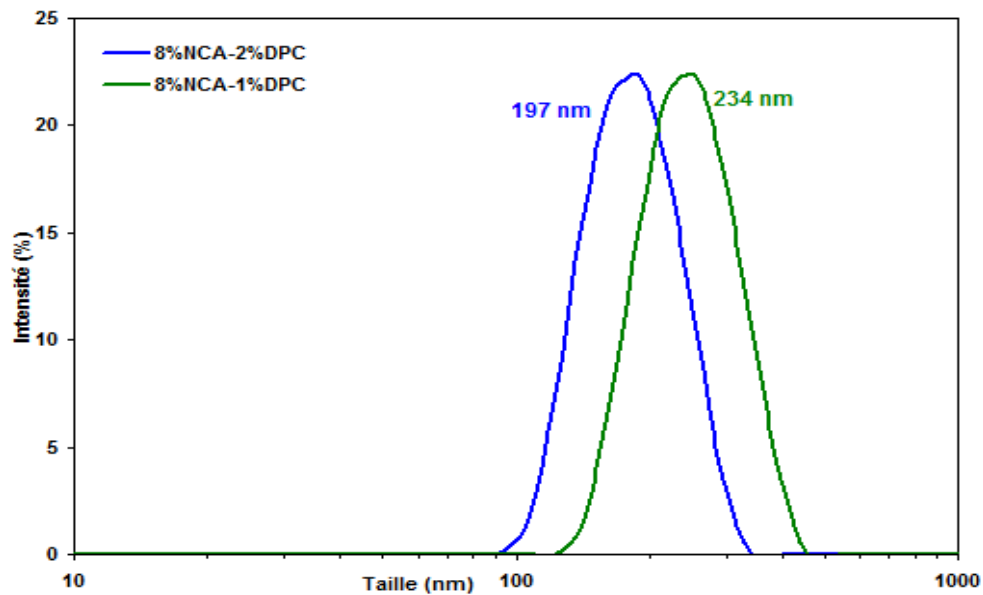


Figure B.III.3: Distribution de la taille de particules des dispersions contenant 1 et 2% en masse de DPC (ES = 10% ; %NCA = 8%)

Parallèlement, une étude cinétique montre que la réaction de polymérisation nécessite 2 heures de synthèse pour arriver à son terme. En effet, l'examen de la courbe, traduisant l'évolution du taux de conversion en fonction de la durée de la polymérisation (Figure B.III.3), montre que la réaction est totale après 2 heures. Ainsi, dans la suite, toutes les réactions de polymérisation sont conduites pendant 2 heures et demi.

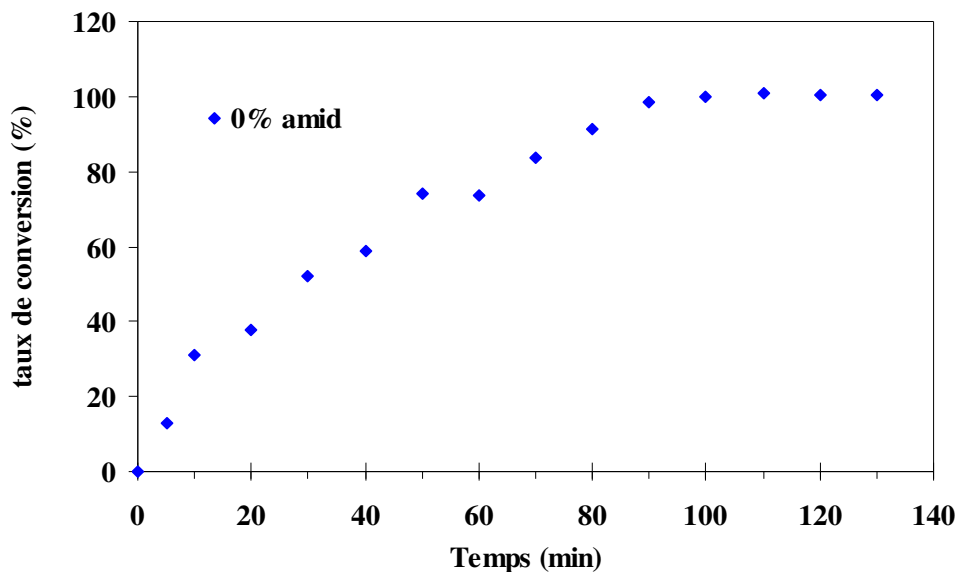


Figure B.III. 3 : Evolution de l'extrait sec de la dispersion au cours de la polymérisation en absence de nanoplaquettes

A travers ces travaux préliminaires, nous avons réussi à établir les meilleures conditions permettant la préparation d'une dispersion stable par polymérisation en miniémulsion en utilisant deux types de tensioactifs. Dans ce qui suit, on s'intéressera à incorporer les nanoplaquettes d'amidon dans les miniémulsions à fin de préparer des dispersions de nanocomposites stables. Il est à signaler que dans le reste de cette étude, on se limitera à la préparation des dispersions de nanocomposites en recourant à la deuxième approche c'est-à-dire en utilisant le chlorure de dodécyl pyridinium DPC comme agent tensioactif cationique.

4. Préparation des nanocomposites à base de NCA

La polymérisation en mini-émulsion est une approche utile pour la synthèse d'une large gamme de dispersions colloïdales de nanocomposites. En mini-émulsions, les particules sont d'abord formées par l'action de cisaillement intense avant que la polymérisation soit déclenchée. Les nanogouttelettes de monomère stables qui en découlent servent ensuite comme des nanoréacteurs dans lesquels la polymérisation a eu lieu. A la fin de la polymérisation, les particules de polymère obtenues présentent généralement les mêmes caractéristiques des gouttelettes de monomère d'origine, tels que la taille, la distribution de taille, la morphologie et la stabilité colloïdale. Pour ces raisons, la polymérisation en

miniémulsion a été choisie pour préparer des dispersions de nanocomposites à base de polymère acrylique et de nanoplaquettes d'amidon.

Le tableau B.IV.1 rassemble les formulations réalisées, avec des taux variables de nanocharges.

Tableau B.IV.1: *Recette type d'une miniémulsion en présence des nanoplaquettes d'amidon*

Additifs	Pourcentage par rapport au monomère (%)
Méthacrylate de butyle	100
Hexadécane	5
Chlorure de dodécyl pyridinium	1, 2 et 4
AIBN	2.75
NCA	0 à 13
Eau	900

A partir des dispersions obtenues, des films de nanocomposites ont été préparés en coulant la dispersion dans un moule en Téflon. La filmification se fait ensuite à température ambiante pendant 10 h. Ensuite, les films sont introduits dans une étuve à 60° pendant 2 heures afin d'achever le processus de filmification. Ce mode de préparation nous a permis d'obtenir des films transparents et homogènes pour des différents taux de nanorenforts. La procédure expérimentale que nous avons suivie est présentée sur la figure B.IV.1.

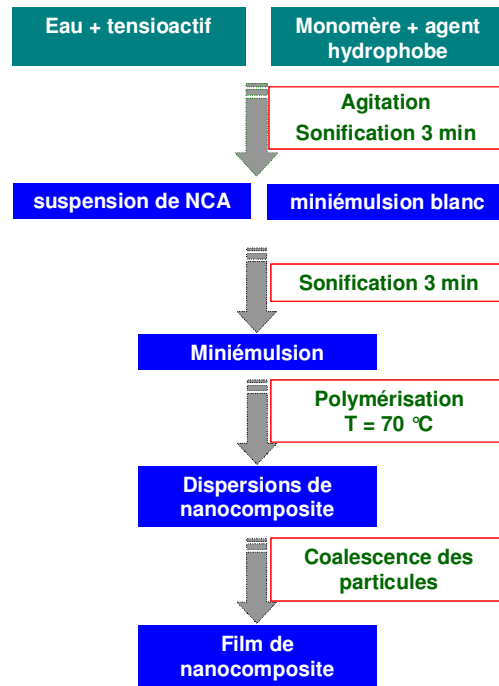


Figure B.IV.1: Schéma général d'élaboration des films de nanocomposites à base de méthacrylate de butyle renforcés par des nanoplaquettes d'amidon

La figure B.IV.2 présente des images des dispersions de nanocomposites contenant différents taux de nanoplaquettes d'amidon. La stabilité de ces dispersions de nanocomposites a été suivie pendant plusieurs mois et aucun changement important dans la distribution de la taille des particules n'a été détecté. Des films transparents ont été obtenus après évaporations de l'eau (Figure B.IV.3).

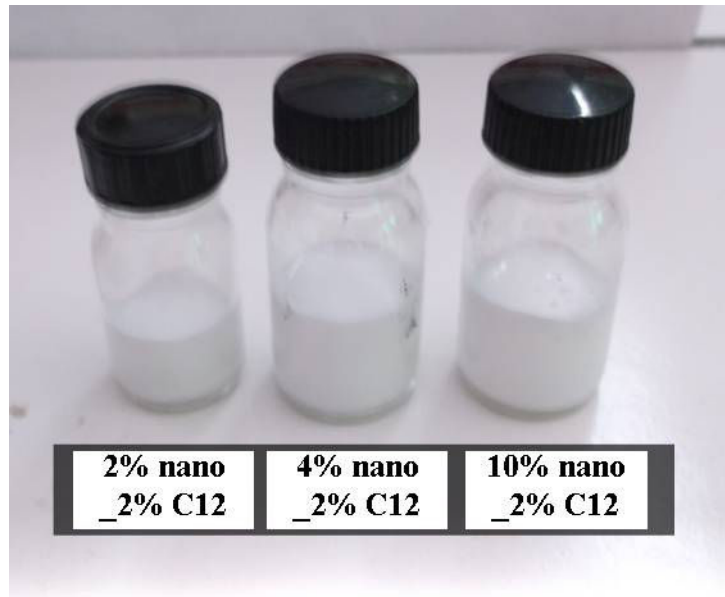


Figure B.IV.2: Images prises à l'aide d'un appareil photo numérique des dispersions de nanocomposites contenant différents taux de nanoplaquettes d'amidon

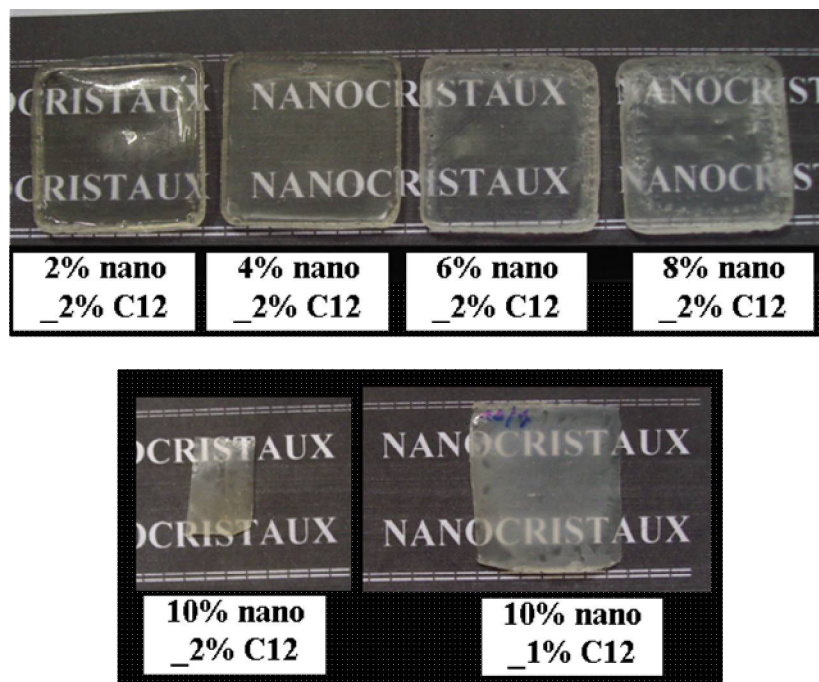


Figure B.IV.3: Images prises à l'aide d'un appareil photo numérique des films transparents obtenus après évaporations de l'eau

Les matériaux nanocomposites sont prêts pour être caractérisés en termes de propriétés optiques, thermiques et thermomécaniques.

III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites

Dans cette partie de notre travail, on a étudié l'effet de l'incorporation des nanocristaux d'amidon sur la stabilité de la dispersion en examinant l'évolution de la taille ainsi que le potentiel zêta des particules de polymère.

1. Etude cinétique de la polymérisation en miniémulsion en présence des NCA

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de la présence des nanocristaux d'amidon sur la cinétique de la polymérisation. Les résultats présentés dans la figure C.I.1 confirment que la présence des nanocharges n'affecte pas l'évolution du taux de conversion en fonction du temps. Quelque soit la teneur en nanocristaux, la durée de la réaction n'excède pas 2 heures, et le plateau de conversion n'évolue plus. Compte tenu du fait que les gouttelettes de monomère constituent le principal lieu de la réaction de polymérisation, on peut exclure toute interaction possible entre les radicaux en cours de formation et les nanoplaquettes, ce qui explique que la cinétique de polymérisation demeure insensible à la présence de nanoparticules d'amidon.

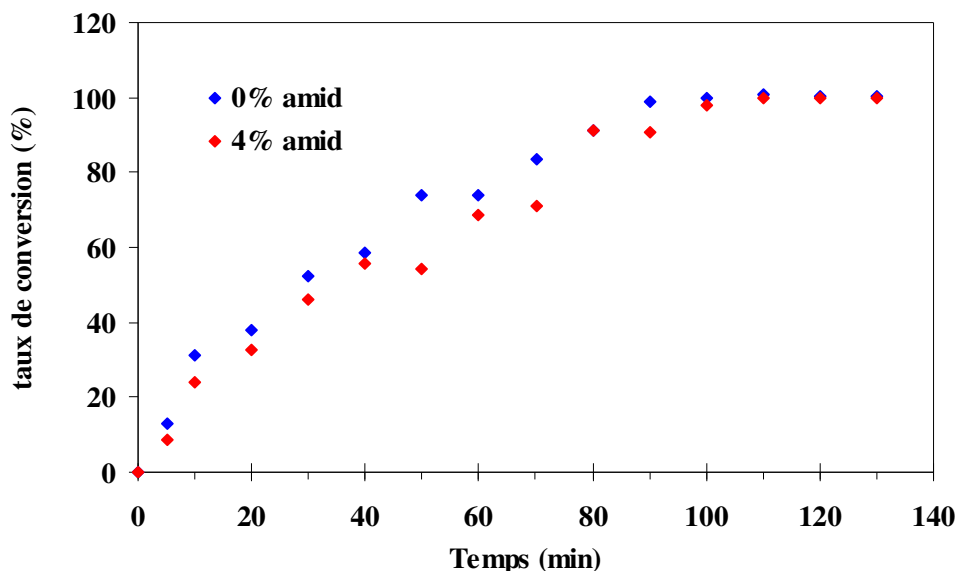


Figure III. 1 Evolution du taux de conversion au cours de la polymérisation en absence et en présence de NCA (0, et 4 % en masse) à 2% de DPC

2. Influence de l'extrait sec

Dans un second temps, on a examiné l'effet du taux de polymère (extrait sec) sur la taille des particules de la dispersion de polymère.

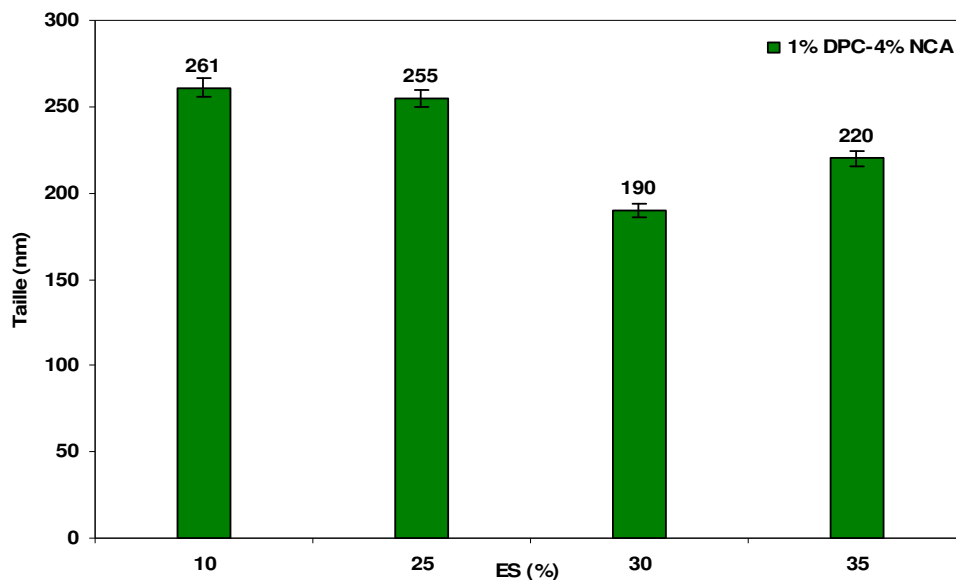


Figure C.II.2: Evolution de la taille des particules de polymère en fonction de l'extrait sec de la dispersion, en présence de 4 % en masse de nanoplaquettes d'amidon (% C12 = 1%)

L'analyse des résultats de la figure C.II.1, montre qu'en présence de 4% en masse de nanocristaux d'amidon, des dispersions stables ont été obtenues jusqu'à un extrait sec allant jusqu'à 35%. La taille des particules varie de 190.1 à 261 nm et aucune trace d'agglomération n'a été détectée au cours de la polymérisation. Au delà de cet extrait sec, on note la formation d'agrégats à la fin de la polymérisation. L'examen de la figure C.II.2, traduisant l'évolution de la distribution de la taille des particules en présence de 4% de nanocristaux montre l'existence d'une seule distribution pour 10, 25, 30 et 35% d'extrait sec.

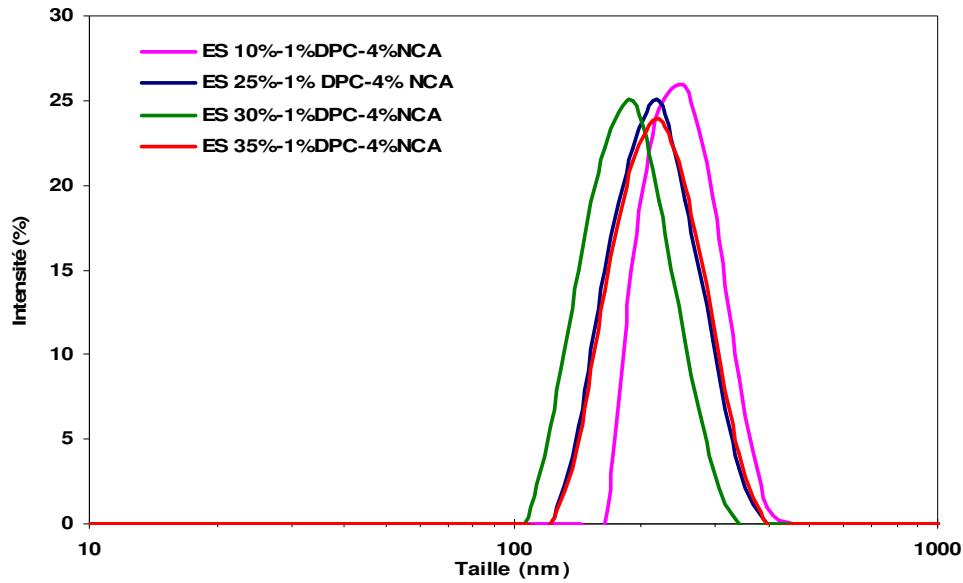


Figure C .II.3: Distribution de la taille de particules des dispersions contenant 4% en masse de NCA: effet de l'extrait sec

Il est à noter que toutes les réactions de polymérisations testées dans la suite de ce travail, ont été réalisées avec un extrait sec de 10% en masse.

3. Evolution de la taille des particules et leur distribution

En absence de nanoparticules d'amidon, le diamètre moyen de particules vaut 126 nm. L'examen de la figure C.III.1, traduisant la distribution de la taille de particules, montre l'existence d'une seule distribution centrée au tour de cette valeur.

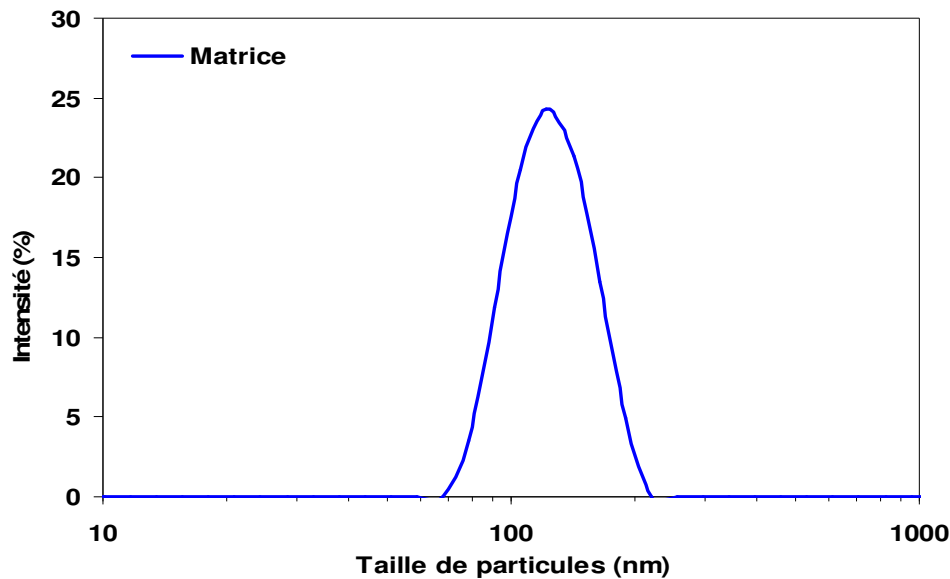


Figure C.III. 1: Distribution de la taille de particules d'une dispersion à blanc (2% C12)

Afin de mieux étudier le processus de stabilisation en présence de nanocristaux d'amidon, l'évolution de la taille des particules avec différents teneurs de NCA et pour deux concentrations différentes d'agent tensio-actif cationique a été étudiée. (Figure C.III.2)

L'examen de la figure C.III.2, fait apparaître une croissance continue de la taille avec les taux de nanorenfort jusqu'à 4% pour se stabiliser au-delà de ce taux. Par exemple en présence de 2% C12, la taille moyenne des particules est passée de 126 à 228 nm pour un pourcentage de nanoplaquettes allant de 0 à 4% en masse. Au-delà de 4% la taille se stabilise vers 200 nm. Cette stabilisation de la taille suggère que les particules d'amidon vont contribuer au processus de stabilisation, probablement à travers un effet de Pickering.

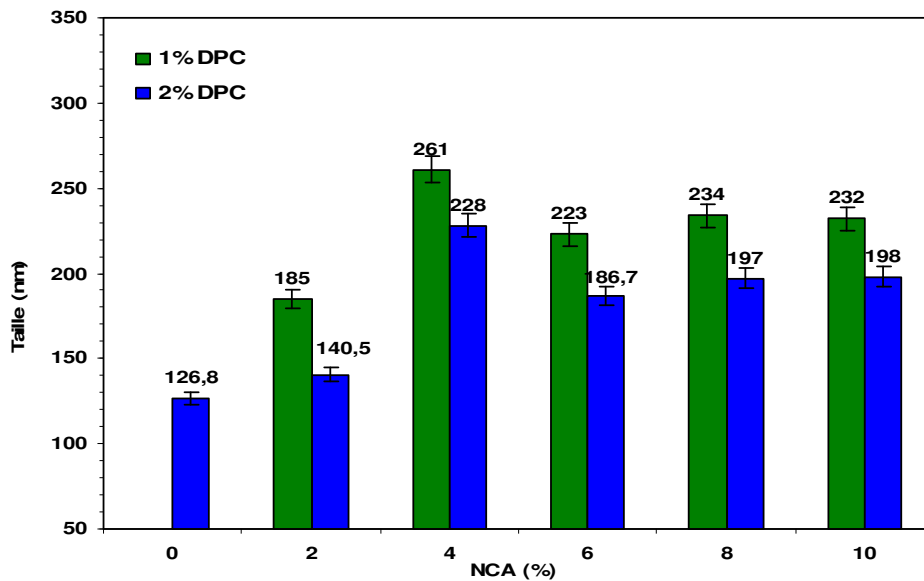


Figure C.III.2: Evolution de la taille de particules des dispersions en fonction du taux de nanoplaquettes d'amidon (en présence de 1 et 2 % DPC)

Les distributions des tailles des particules des dispersions de nanocomposites préparées avec une quantité croissante de nanocristaux d'amidon ont montré des distributions monomodales à différents taux en NCA, et en présence de 1 et 2% de l'agent tensio-actif DPC. (Figure C.III.3) Ce résultat reflète bien la stabilité des dispersions préparées. Au-delà de 13% de nanocristaux d'amidon, on observe la formation des agrégats et par conséquent la perte de la stabilité de la dispersion.

Il est bien connu que la présence des charges négatives sur les nanocristaux d'amidon provient des groupes sulfates (SO_3^-) formés pendant le processus d'hydrolyse. En absence des nanoplaquettes, les gouttelettes de la miniémulsion, générées après l'étape de sonification, sont uniformes et stabilisées par le tensioactif cationique. On obtient, ainsi, une dispersion de polymère avec un faible indice de polydispersité et une taille de particule qui vaut 126 nm. Cependant, en présence des nanoplaquettes et en raison de leur charge négative, ils vont s'adsorber spontanément sur la gouttelette à travers des interactions électrostatiques entre les têtes cationiques des molécules de tensioactif et le site anionique existant sur la surface de nanocristaux. La neutralisation partielle des charges qui en résulte va provoquer une agrégation partielle de façon à atteindre une couverture de surface en agent tensioactif minimale pour conserver la stabilité colloïdale.

Ainsi, pour un taux de nanoplaquettes supérieur à 13 % en masse, cette quantité importante de nanoplaquettes adsorbées sur les gouttelettes neutralise d'avantage les sites cationiques du surfactant ce qui entraîne la coalescence des gouttelettes au cours de la réaction de polymérisation et par conséquent la perte de la stabilité des dispersions préparées.

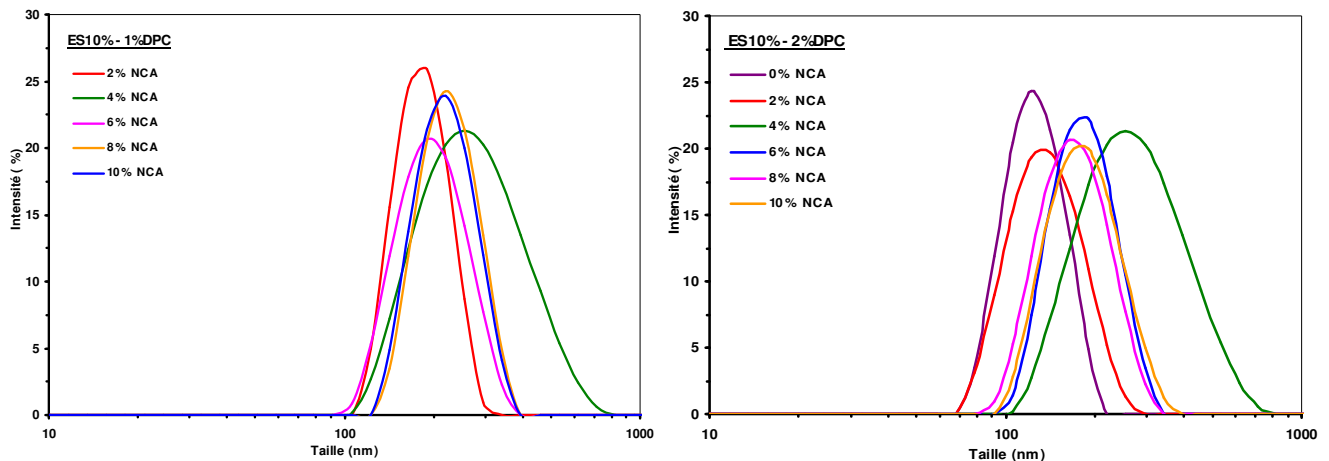


Figure C.III.3: Distribution de la taille des particules du polymère en fonction du taux de NCA en présence de 1 et 2 % C12

En outre, la figure C.III.4 révèle que la distribution de la taille des particules, avant et après la polymérisation, n'a pas affecté par la présence de nanoplaquettes d'amidon. Ce résultat confirme bien que la polymérisation a été lieu au sein des microgouttelettes de monomère et pas d'agrégation significative qui se produit au cours de la réaction de polymérisation. Par conséquent, les conditions adoptées pour effectuer la polymérisation assurent la stabilisation des gouttelettes de monomère et des particules polymériques contre la coalescence et empêchent le mûrissage d'Ostwald.

La légère baisse de la taille des particules de polymère par rapport aux gouttelettes de monomère est probablement due à la dilution lors de la mesure et à la différence de densités entre le monomère et le polymère. En effet, ce déplacement dépend de la solution utilisée pour mettre en œuvre la dilution, un décalage plus important est noté lors de l'utilisation de l'eau pure que l'effet obtenu lorsque la dilution a été effectuée avec une solution aqueuse contenant l'agent tensio-actif cationique à la même concentration que celle adoptée pour la polymérisation.

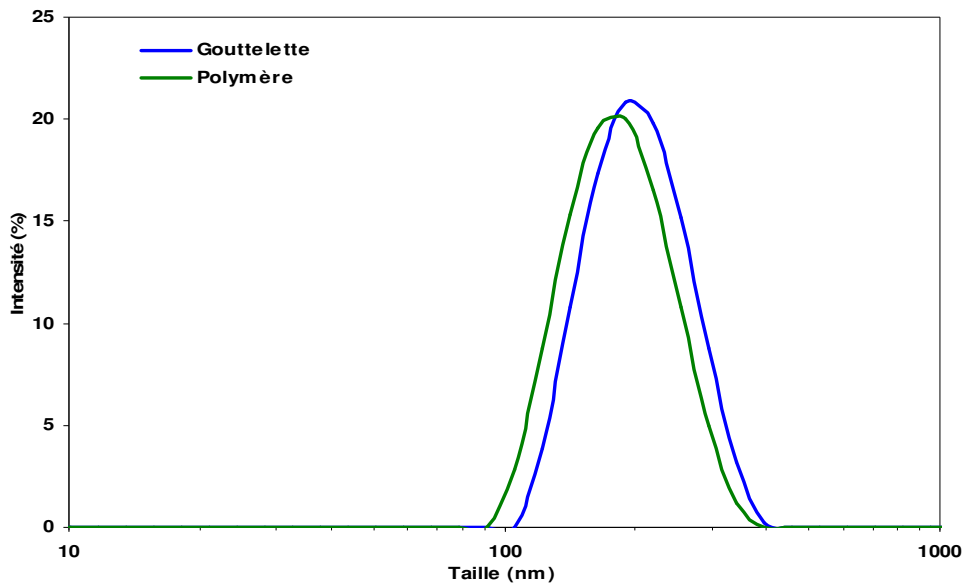


Figure C.III.4: Distributions de la taille des particules, avant et après la polymérisation en présence de 10 % en masse de NCA et 2% de DPC

D'autre part, on a examiné l'effet du taux de surfactant sur la stabilité d'une dispersion de nanocomposite contenant 10 % en masse de nanocristaux d'amidon (Figure C.III.5). En examinant les résultats obtenus, on note que l'accroissement de la teneur en surfactant s'accompagne par une diminution continue de la taille des particules qui varie de 297 à 167 nm en passant de 0,5% à 4% de tensioactif cationique DPC. Cet effet est en accord avec le mécanisme d'action des surfactants. En effet, par leur structure, ces espèces vont s'accumuler à l'interface des gouttelettes de monomère/eau en orientant leur tête polaire chargée positivement, vers l'eau. Cette disposition particulière va conférer à l'émulsion la stabilité requise pour empêcher la coagulation des gouttelettes, à travers un processus de stabilisation électrostatique. L'augmentation du taux de surfactant va donc permettre d'envelopper d'avantage de gouttelettes de monomère, ce qui permet de réduire la taille des particules de polymère.

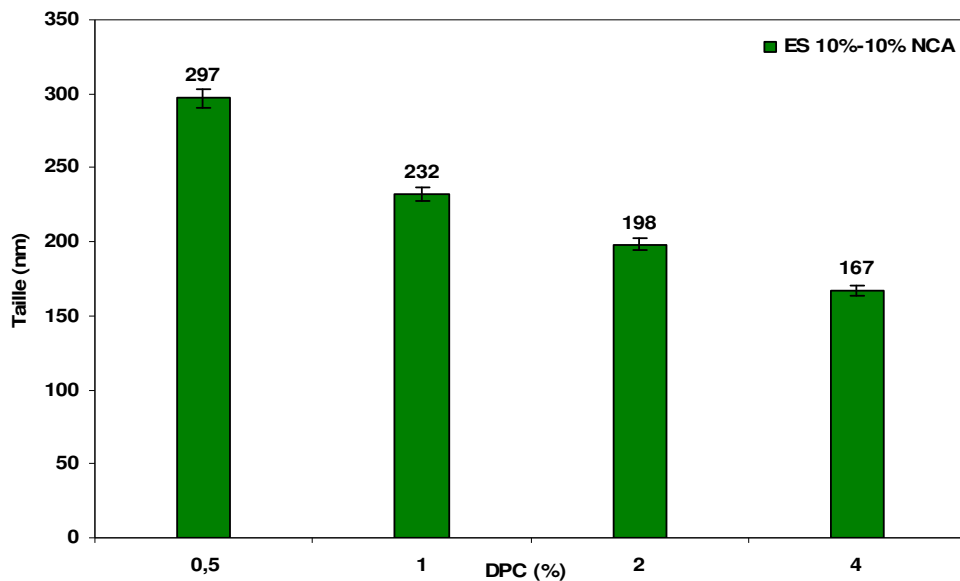


Figure C.III.5: Evolution de la taille des particules d'une dispersion contenant 10% en masse des nanoplaquettes d'amidon à différents taux de surfactant

4. Etude électrocinétique

Dans le but d'étudier la stabilité de nos dispersions colloïdales et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le processus d'interaction des particules, nous avons examiné l'évolution de leur potentiel zêta. Pour ce faire, on a étudié, d'une part, l'effet de l'addition d'un tensioactif cationique sur l'évolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse de nanoplaquettes d'amidon, et d'autre part le potentiel zêta (ζ) de nos dispersions préparées à différents taux de nanoparticules d'amidon.

a. Evolution du potentiel zêta d'une suspension aqueuse des NCA en fonction du taux du tensioactif cationique

Dans le but de mieux comprendre les interactions nanoparticules d'amidon-tensioactif et nanoparticules d'amidon-monomère, on a suivi l'évolution du potentiel- ζ d'une suspension aqueuse, contenant environ 0.1% en masse de nanoparticules d'amidon, à différentes concentrations en C12-Cl (Figure III.19). Etant donnée que la valeur du potentiel- ζ est proportionnelle à la densité des charges en surface et que son signe est le même que celui de la surface, cette étude constitue un outil très important pour suivre le processus d'adsorption

et argumenter les hypothèses émises concernant l'accrochage des nanoparticules d'amidon sur la surface des gouttelettes de monomères stabilisées par le tensioactif cationique.

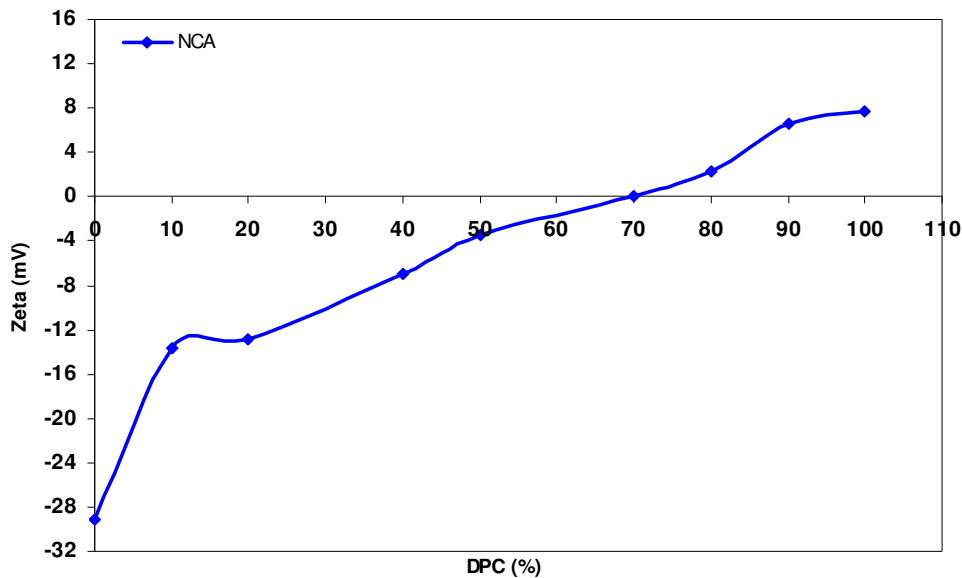


Figure C.IV.1: Evolution du potentiel zêta des nanoplaquettes d'amidon en fonction du taux de tensioactif cationique DPC

L'examen de la figure C.IV.1 nous montre que le potentiel zêta des nanoparticules d'amidon seules demeure négatif vers -30 mV, ce qui amène une stabilité électrostatique suffisante pour éviter le risque d'agglomération et assurer la stabilisation des suspensions au cours de leur stockage. Ces charges négatives proviennent du traitement d'hydrolyse à l'acide sulfurique qui permet d'introduire des groupes sulfates (SO_3^-) à la surface des nanoparticules. Ces charges négatives à la surface vont induire des forces de répulsion électrostatiques qui vont empêcher l'agglomération des nanocristaux d'amidon.

L'ajout du tensioactif cationique à la suspension entraîne une croissance continue du potentiel zêta jusqu'à s'annuler pour un taux de 70% par rapport aux nanoplaquettes d'amidon. A ce point isoélectrique, les nanoparticules d'amidon présentent des surfaces neutres de points de vue charges, ce qui entraîne leurs floculations. Enfin, on note l'inversion du signe du potentiel qui indique que la surface devient chargée positivement. Ce phénomène résulte de l'adsorption, par l'intermédiaire des interactions électrostatiques, du tensioactif cationique à la surface des nanoparticules sur des sites chargés négativement (SO_3^-), entraînant ainsi leur

neutralisation. La valeur positive du potentiel ne peut être expliquée qu'en considérant la présence d'une double couche avec les têtes cationiques orientées vers le milieu continu. Ce phénomène est illustré schématiquement sur la figure C.IV.2.

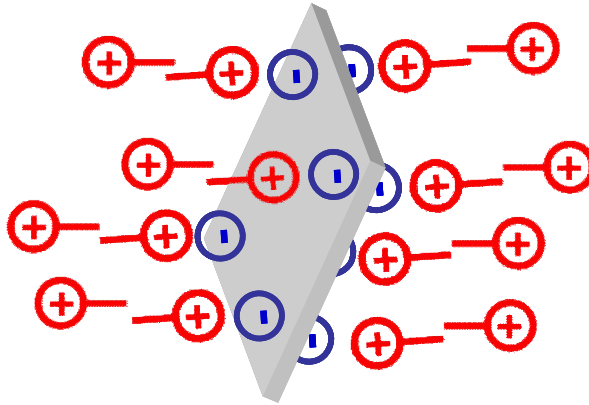


Figure C.IV.2: Représentation schématique de la formation d'une couche des têtes positives de DPC à la surface des NCA

Parallèlement, l'évolution de la taille des particules d'amidon a été étudiée. La figure C.IV.3 montre une stabilisation de la taille autour d'environ 300 nm pour un taux de surfactant variant de 0 à 40 % en masse (potentiel- $\zeta < -10$ mV), suivi d'une croissance continue jusqu'à 1145 nm pour 80% de C12 en masse (potentiel- $\zeta \approx 0$ mV). Cette évolution s'explique par la neutralisation des sites anioniques présents sur la surface des nanoplaquettes entraînant ainsi la formation d'agrégats. Au de là de 80%, l'excès de tensioactif cationique va assurer une stabilisation électrostatique ce qui explique la chute de taille observée.

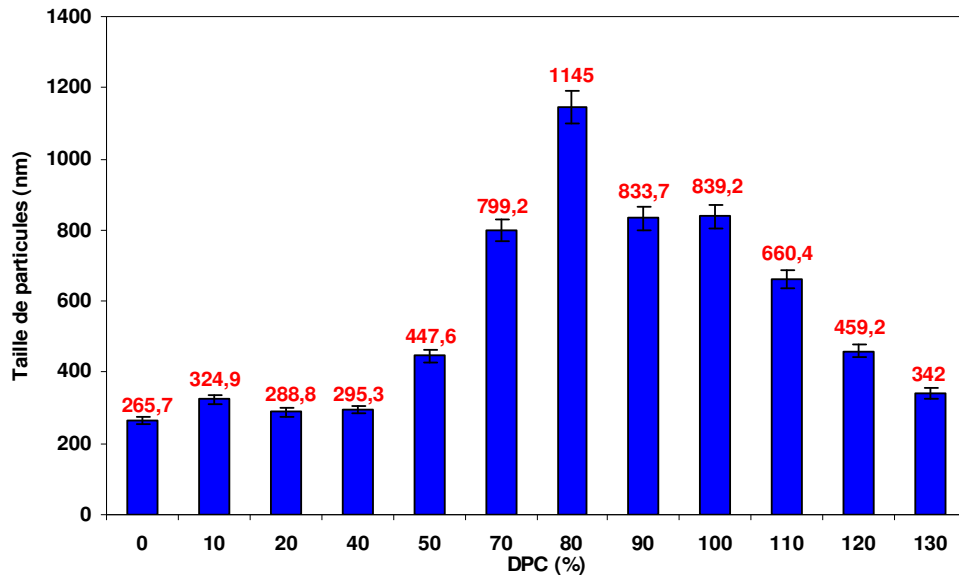


Figure C.IV.3: Evolution de la taille des gouttelettes d'une suspension aqueuse de NCA (0.1%) en fonction du taux du surfactant cationique (DPC) ajouté

b. Evolution du potentiel ζ de la dispersion de nanocomposites en fonction du taux des NCA

Dans un deuxième temps, on a étudié la stabilité des dispersions de nanocomposites préparées en suivant leur potentiel ζ . La figure C.IV.4 présente l'évolution du potentiel ζ des dispersions de nanocomposites contenant différents taux de nanocristaux d'amidon.

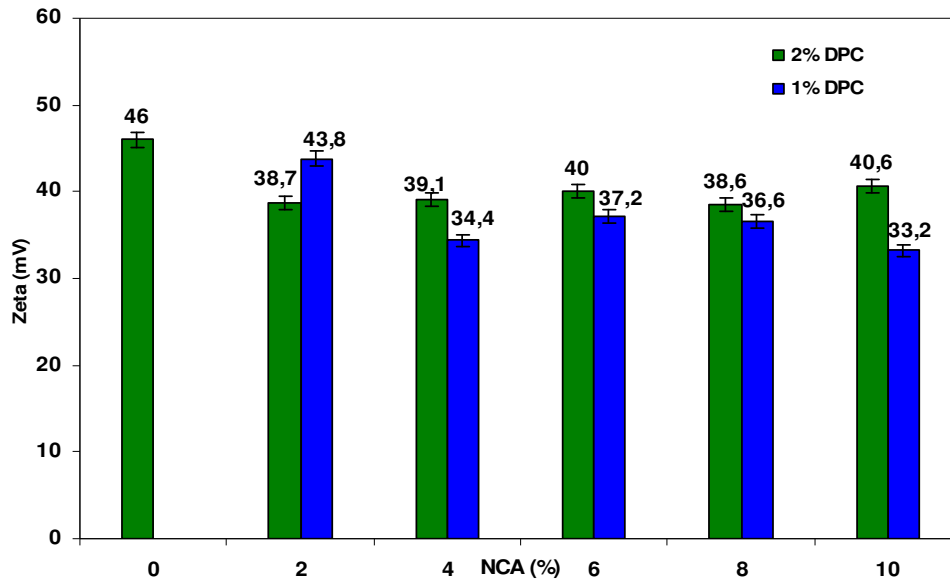


Figure C.IV.4: Evolution du potentiel zêta de la dispersion de nanocomposite en fonction du taux de nanoparticules d'amidon

L'examen des histogrammes de la figure C.IV.4 montre qu'en absence des nanoparticules d'amidon la dispersion possède un potentiel zêta positif et élevé qui vaut 46 mV en présence de 2% de C12. L'incorporation des nanocharges provoque une réduction de la valeur du potentiel zêta qui se stabilise vers 35 mV et 40 mV en présence de 1 et 2 % C12 respectivement. Dans ces deux cas, l'obtention d'une valeur du potentiel supérieur à 25 mV justifie la stabilité colloïdale de la dispersion de nanocomposites qui est assurée par l'intermédiaire des répulsions électrostatiques entre les particules de polymères chargées positivement.

5. Mécanisme de la polymérisation en mini-émulsion en présence des NCA

En se basant sur les différentes analyses menées précédemment nous avons essayé d'expliquer le mécanisme par lequel la polymérisation en mini-émulsion du BMA a eu lieu en présence des NCA. La première étape a consisté à l'action de cisaillement qui porte la mise en émulsion de gouttelettes de monomères, suivie d'accumulation de molécules de tensioactif cationique à l'interface du milieu monomère-eau. Lors de l'addition des nanoplaquettes d'amidon, ces nanocharges sont adsorbées sur la surface des gouttelettes de l'émulsion à travers l'interaction avec les têtes cationiques de l'agent tensioactif, ce qui entraîne leur adhésion irréversible sur

la gouttelette de monomère. Une fois que la température est portée à 70°C, la polymérisation est déclenchée et la conversion de chaque gouttelette de monomère en particule de polymère se produit tout en maintenant les NPA attachées à l'extérieur de la gouttelette nucléée.

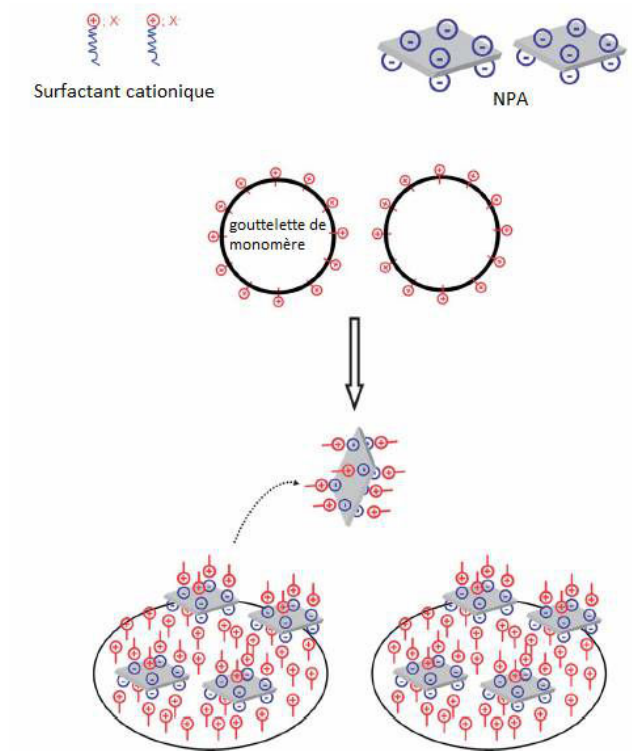


Schéma C.V.1 : Illustration schématique des parcours synthétiques impliqués dans la préparation des dispersions des nanocomposites à base des NCA par polymérisation en mini-émulsion

6. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique électronique en transmission (MET)

Pour donner un meilleur aperçu du mécanisme de stabilisation impliqué lors de la polymérisation de mini-émulsion en présence de NCA, nous avons effectué des observations microscopiques MET.

La figure C.V.1 montre des micrographies MET des émulsions préparées en présence de 8% en poids de NCA et avec des quantités variables d'agent tensioactif (0,5, 1 et 2% en poids de DPC). Au faible grossissement, on peut voir qu'il y a une grande quantité de petites particules dans la même gamme de taille que celle déterminée par des mesures de DLS.

Malheureusement, la densité analogue de plaquettes de l'amidon et de particules de polymère dans les gouttelettes ne permet pas de visualiser directement les NPA.

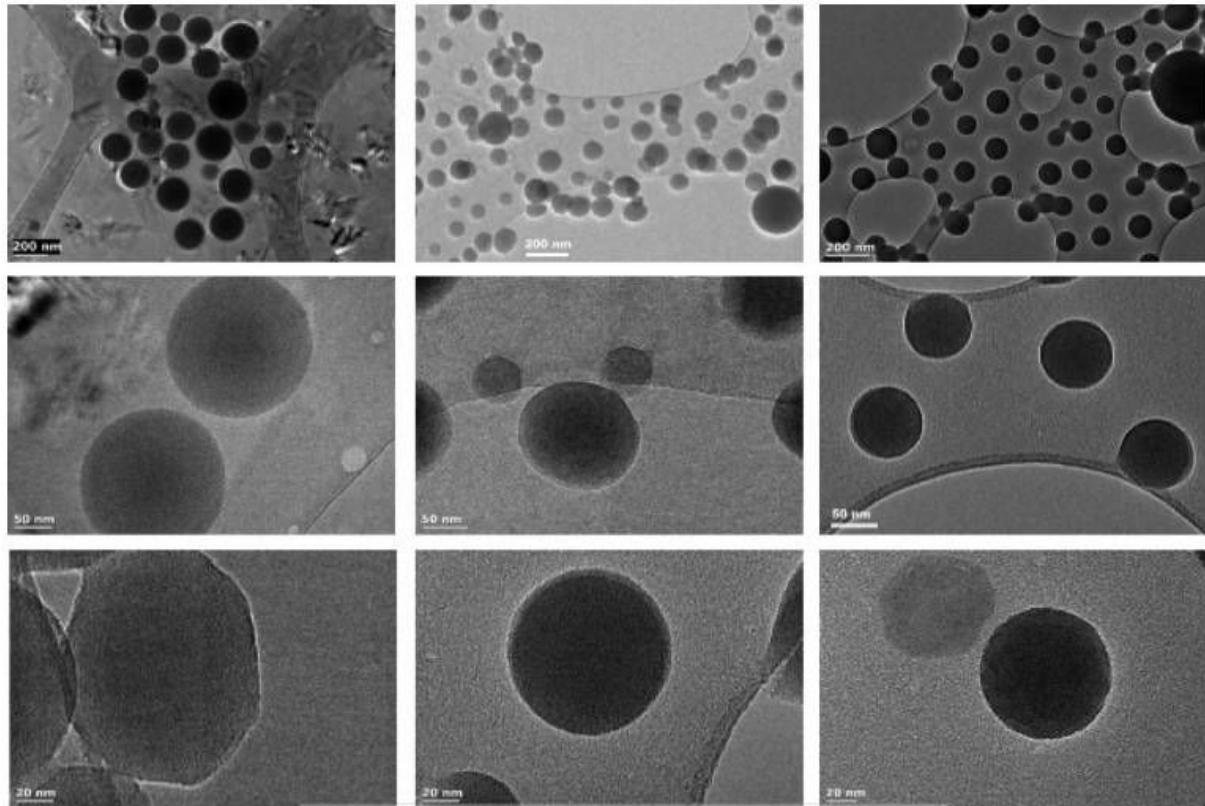


Figure C.V.1 : Des micrographies TEM des gouttelettes de la dispersion en présence de 8% en poids de NCA et 0,5% (à gauche), 1% (au milieu) et 2% (à droite) de DPC. Les bords des gouttelettes, à un plus fort grossissement, ont été un peu aplatis en raison de l'adsorption des NCA (L'effet est plus marqué à des concentrations faibles de tensioactif).

IV. Caractérisation des films des nanocomposites

Dans cette partie, les films de nanocomposites seront caractérisés en termes de propriétés thermomécaniques et optiques. Pour ce faire, des films de nanocomposites, d'épaisseur d'environ 300 à 400 nm, ont été préparés.

Des mesures de DSC et de DMA ont été réalisées afin de révéler d'éventuelles variations de mobilité moléculaire des chaînes à proximité de la surface des nanocharges, que ce soit à une échelle locale (interphase) ou globale (matrice polymérique). En outre, La connaissance de la valeur de la transmission dans le domaine visible met en évidence l'influence de la présence des nanoplaquettes sur les propriétés optiques du film de nanocomposites.

1. Analyse thermique

Les propriétés thermiques des nanocomposites ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à 10°C/min afin d'observer l'influence de l'addition des nanocristaux d'amidon sur la température de transition vitreuse (Tg).

Les thermogrammes DSC correspondant aux films de poly(méthacrylate de butyle) contenant différents taux de nanoparticules d'amidon et en présence de 2% C12 sont reportés sur la figure D.I.1.

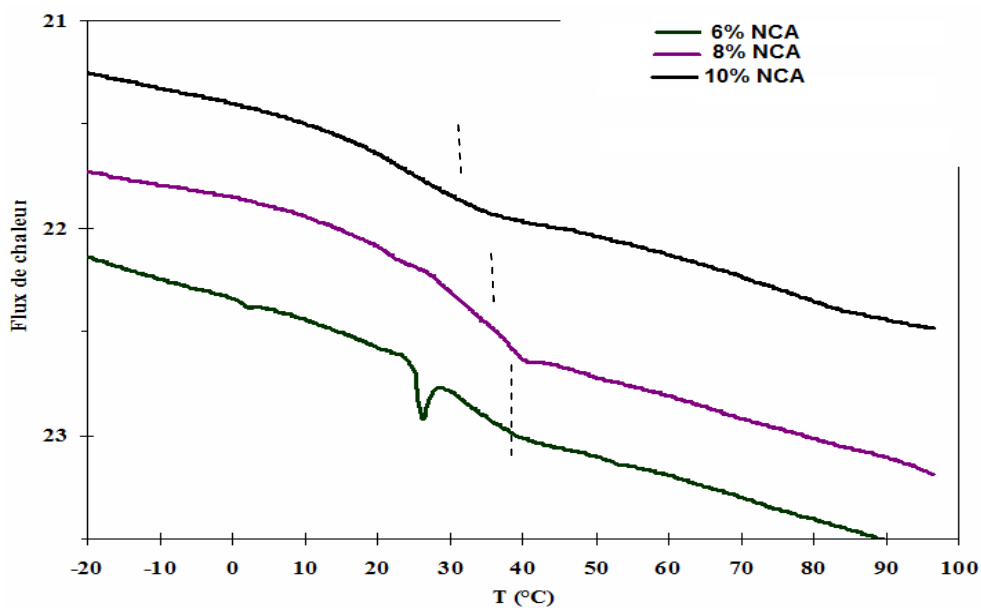


Figure D.I.1: Thermogrammes DSC des films de nanocomposites contenant 6, 8 et 10% en masse de nanoplaquette d'amidon (2% DPC)

L'analyse de l'évolution de la température de transition vitreuse, Tg, en fonction du taux de nanoplaquettes d'amidon montre une stabilisation de cette température autour de 35 °C pour un taux de nanocristaux d'amidon égale à 6, 8 et 10 % en masse (Tableau D.I.1).

Tableau D.I.1 : Valeur de la Tg des films de nanocomposites contenant 6, 8, et 10 % en masse de nanoplaquettes d'amidon

% Nanoplaquette d'amidon	Tg (°C)
6	37,1
8	35,2
10	34,2

2. Analyse mécanique dynamique

En plus de réduire le nombre d'étapes de formulation, la méthode de polymérisation in situ devrait également améliorer le degré de dispersion des nanoparticules dans les nanocomposites formés lors du séchage.

Il est bien documenté que les nanocristaux d'amidon ont un grand potentiel de renforcement lorsqu'ils sont mélangés avec une matrice de polymère, en particulier dans la zone du plateau caoutchoutique, à des températures supérieures à la température de transition vitreuse, Tg, de la matrice.^{22, 23}

Cette capacité de renforcement est directement dépendante de la mesure d'individualisation des nanoplaquettes de sorte qu'une bonne dispersion devrait conduire à des meilleures propriétés mécaniques pour les nanocomposites.

L'évolution du module de conservation E' en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz pour des films de nanocomposites contenant différent taux de nanoparticules d'amidon et préparés en présence, respectivement de 1% et 2% de tensioactif cationique est présentée sur les figures D.II.1.

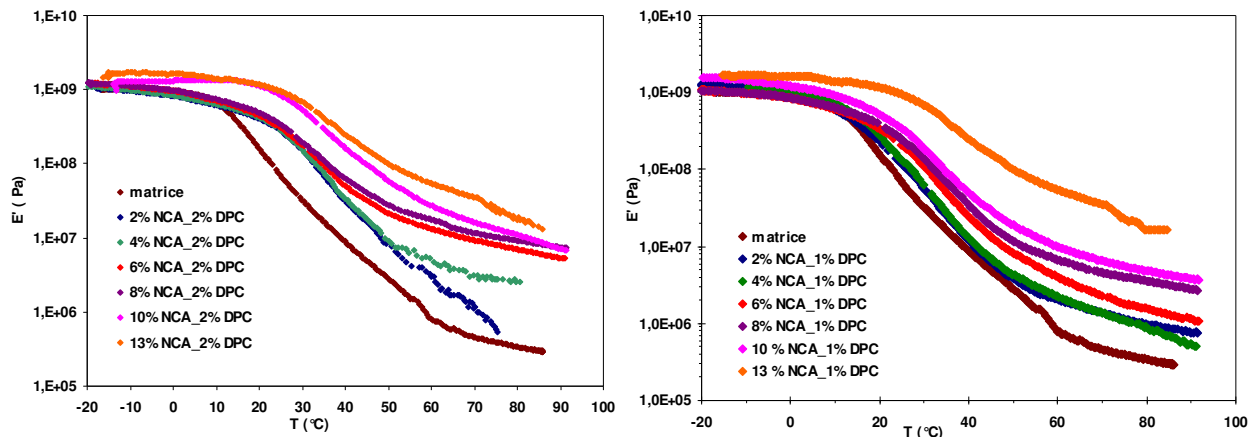


Figure D.II.1: Evolution du module de conservation E' , en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites contenant différent taux de NCA et en présence de 1 et 2% en DPC

L'évolution de E' en fonction de la température est typique d'un polymère thermoplastique amorphe. Pour une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g , la matrice est à l'état vitreux et le module de conservation se situe vers 1-2 GPa. Le module diminue de plus de 3 décades en traversant la T_g autour de 20 °C. Cette forte diminution correspond à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau, où le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. L'examen de la figure D.II.1 révèle que la présence des nanocristaux d'amidon se traduit par un effet de renfort mécanique significatif à des températures supérieures à la T_g qui est conforme à l'effet de renforcement bien connu des nanoparticules de polysaccharides.²⁴ Par contre, à des températures inférieures à la T_g , la matrice est à l'état vitreux et le module de conservation ne fait apparaître, pratiquement aucune évolution significative quand le taux de nanoplaquette augmente. En effet, pour un taux de 2% C12 par exemple, les modules de relaxation à une température de 70 °C des films nanocomposites contenant 2, 4, 6, 8, 10 et 13 % (Tableau D.II.1) sont de l'ordre de 1.16, 3.08, 7.4, 11.7, 17.3 et 35 MPa, respectivement. Cet effet de renfort élevé s'explique par les dimensions nanométriques de nanoparticules d'amidon qui vont générer une immobilisation de la matrice autour des interfaces nanoparticules-polymère.

Tableau D.II.1 : Module de conservation caoutchoutique à 70 °C des matériaux nanocomposites contenant différent taux de nanocristaux d'amidon

NCA (%)	E' (MPa)
2	1.16
4	3.08
6	7.4
8	11.7
10	17.3
13	35

Il est intéressant de comparer l'évolution de la tendance du module relatif ($E_r = E' / E'_{\text{initial}}$) en fonction du taux de nanorenfort. Pour mettre en évidence l'intérêt de la polymérisation in-situ sur les propriétés de renforcement, nous avons comparé l'évolution des propriétés thermomécaniques des films préparés à partir d'un mélange ex-situ de latex de polymère avec une suspension des nanoparticules d'amidon. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure D.II.2.

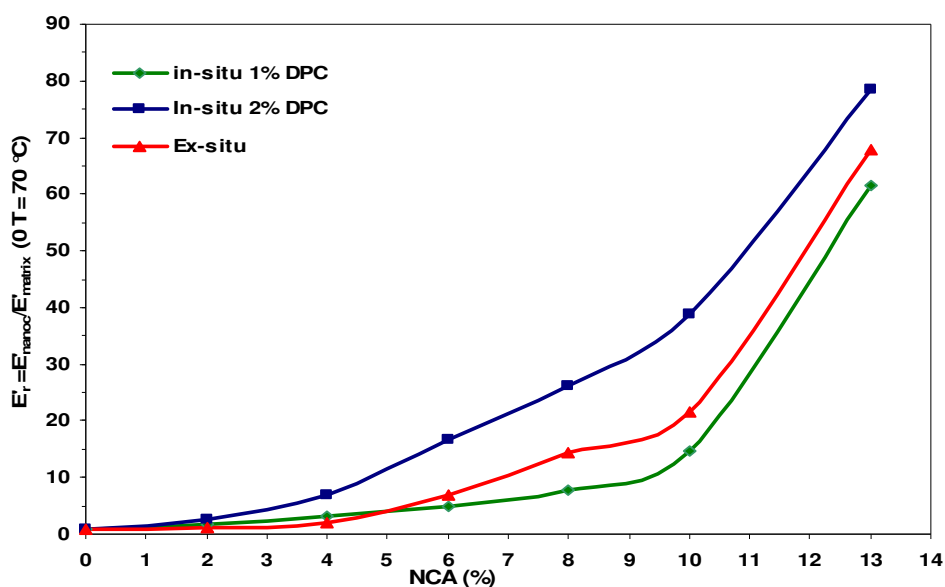


Figure D.II.2 : Evolution du module de relaxation relatif, à une température de 70 °C, des matériaux nanocomposites contenant différent taux de NCA

L'augmentation continue du module relatif confirme clairement le potentiel de renforcement des nanocristaux d'amidon. Cependant, l'effet de renforcement semble dépendre de l'approche adoptée dans la préparation du film nanocomposite. En effet, une amélioration plus prononcée dans le module est notée pour des films préparés via l'approche in-situ par une polymérisation en mini-émulsion. Par exemple, à 10 % en NCA, le module est 38 et 14 fois plus élevé que celui de la matrice non chargée pour des échantillons préparés in situ en présence de 2 et 1% de DPC respectivement. Tandis que c'est 21 fois plus élevé pour l'échantillon préparé par une approche ex situ. L'effet de renforcement beaucoup plus important des échantillons préparés via la polymérisation in situ en présence de 2 % DPC que celui conféré aux échantillons préparés via l'approche ex situ est probablement le résultat du degré plus élevé des interactions entre les nanocharges et la matrice polymérique.

D'autre part, un effet renforçant plus marqué est observé en présence d'un taux de 2% en surfactant qu'en présence de 1% de DPC. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par la faible fraction des nanoplaquettes d'amidon accrochées sur les particules de polymère, comme il y a moins de groupes chargés positivement des têtes cationiques du surfactant sur les gouttelettes du monomère. En outre, les NCA dispersés dans l'eau (libres) devraient s'agglomérer au cours de l'évaporation de l'eau, ce qui réduit leur potentiel de renforcement dans la matrice polymérique.

L'évolution de l'angle de perte $\text{tg } \delta$ a été également étudiée pour les différents systèmes. La figure D.II.3 présente l'évolution de $\text{tg } \delta$ pour les films préparés par polymérisation in situ en présence de 1 et 2% de surfactant et la figure D.II.4 correspond aux films préparés par l'approche ex situ.

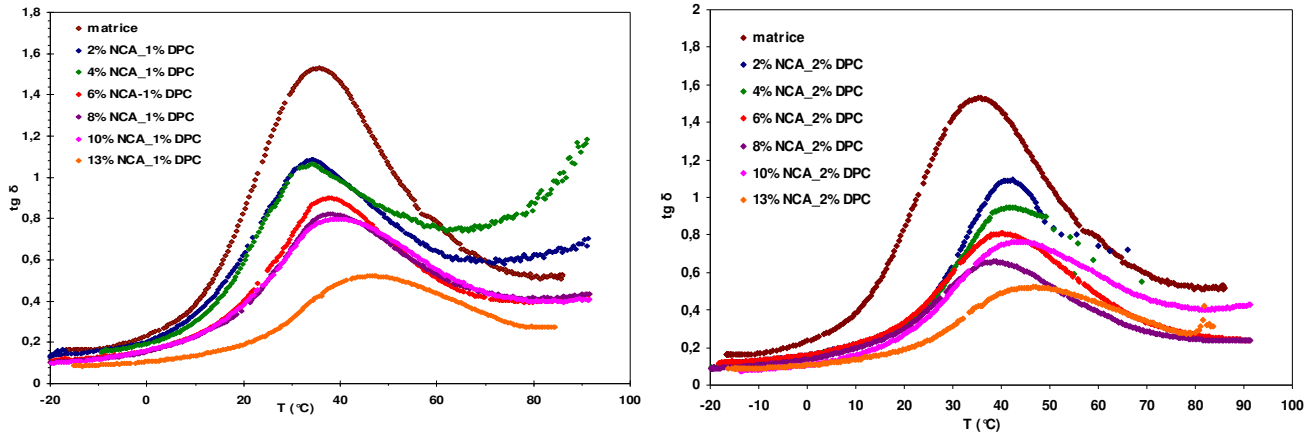


Figure D.II.3 : Evolution du module de perte, $\text{tg } \delta$, en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites contenant différent taux de NCA en présence de 1 et 2% DPC

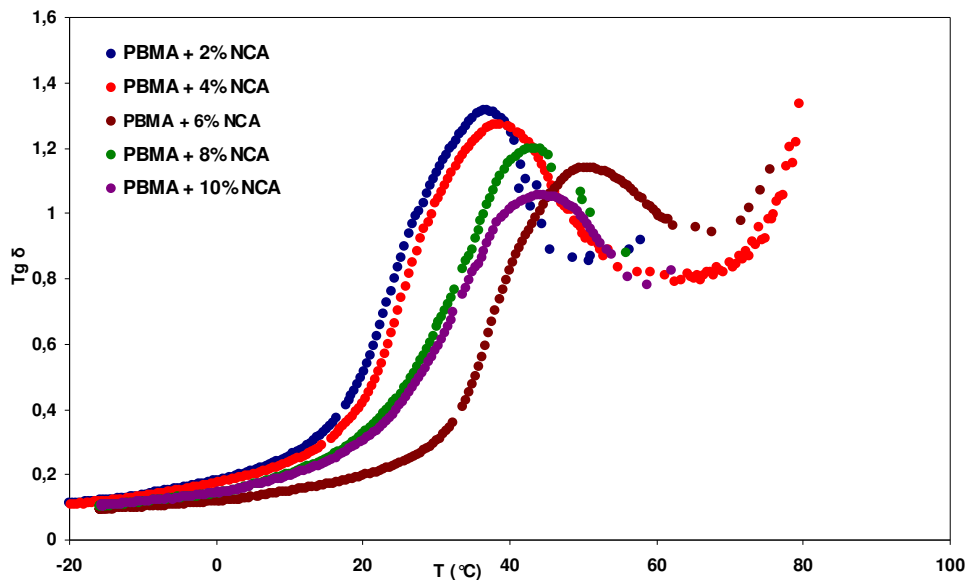


Figure D.II.4: Evolution du module de perte, $\text{tg } \delta$, en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites préparés par une approche ex-situ contenant différents taux de NCA

L'analyse de l'évolution de $\text{tan } \delta$ en fonction de la température, fait apparaître un pic situé dans la gamme de température de la transition vitreuse, associée à la relaxation principale (α). On observe une réduction notable des intensités des pics (I_α) de $\text{tg } \delta$ lors de l'addition de nanocristaux. Cette chute est liée, d'une part, à une diminution du nombre de chaînes mobiles

pouvant participer à la relaxation et d'autre part à une diminution de l'amplitude de la chute de E' associée à T_g .

Toutefois, les températures de relaxations (T_α), correspondant aux pics de $\tan \delta$, augmentent après incorporation des nanoparticules d'amidon (Figure D.II.4). Il est à signaler que cette croissance est plus importante en mélangeant un latex avec une suspension aqueuse de nanoplaquettes qu'en effectuant une polymérisation in situ en présence de 2 et 1% C12. Cette augmentation de la valeur de T_g avec le taux de nanocristaux pourrait être expliquée par l'existence d'une forte interaction entre la matrice et les nanorenforts. En effet, dans le cas d'une polymérisation in situ en présence de surfactant cationique, on peut déduire que notre méthode de synthèse favorise l'existence d'une forte interaction interfaciale entre les nanoplaquettes et la matrice, vraisemblablement à travers des effets d'interaction électrostatiques entre les sites négatives des nanoplaquettes et les têtes positives de l'agent tensioactif. En augmentant le taux de surfactant, cette évolution devient de plus en plus marquée. Cependant, en mélangeant une dispersion polymérique, stabilisée par un tensioactif anionique, avec une suspension aqueuse de nanoplaquettes d'amidon, on favorise l'existence des fortes répulsions électrostatiques entre les sites négatives des nanocristaux et les têtes négatives du surfactant.

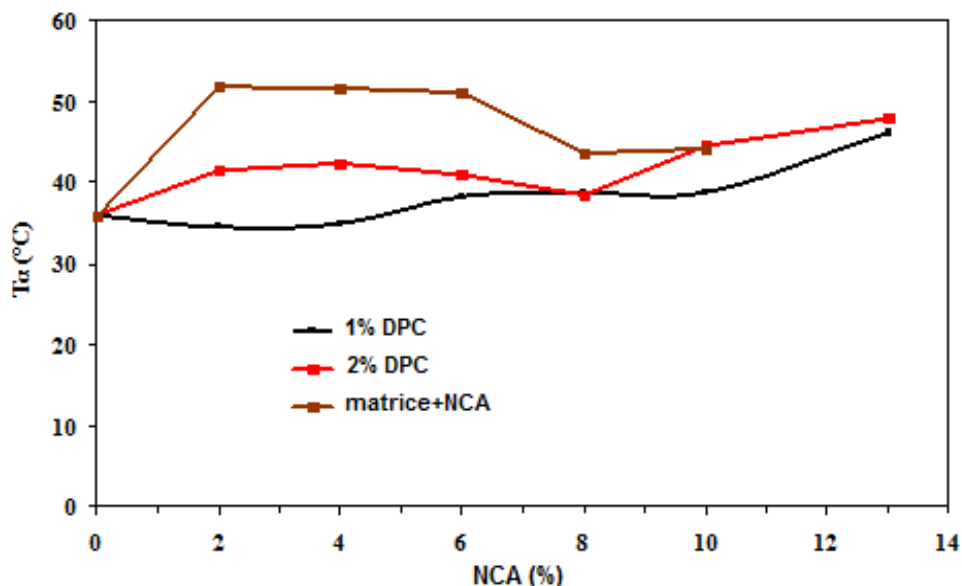


Figure D.II.4 : Evolution de la température de relaxation (T_α) en fonction du taux de NCA

3. Propriétés optiques:

Afin d'évaluer la transparence optique de nos films de nanocomposites, on a réalisé des mesures de transmittance dans le domaine visible (λ varie de 400 à 800 nm). Afin d'éviter les problèmes de décalage résultant de la variation des épaisseurs des films, on a normalisé l'absorbance à 200 μm d'épaisseur. La nouvelle valeur de la transmission normalisée a été déduite en recourant à la relation de Beer – Lambert.

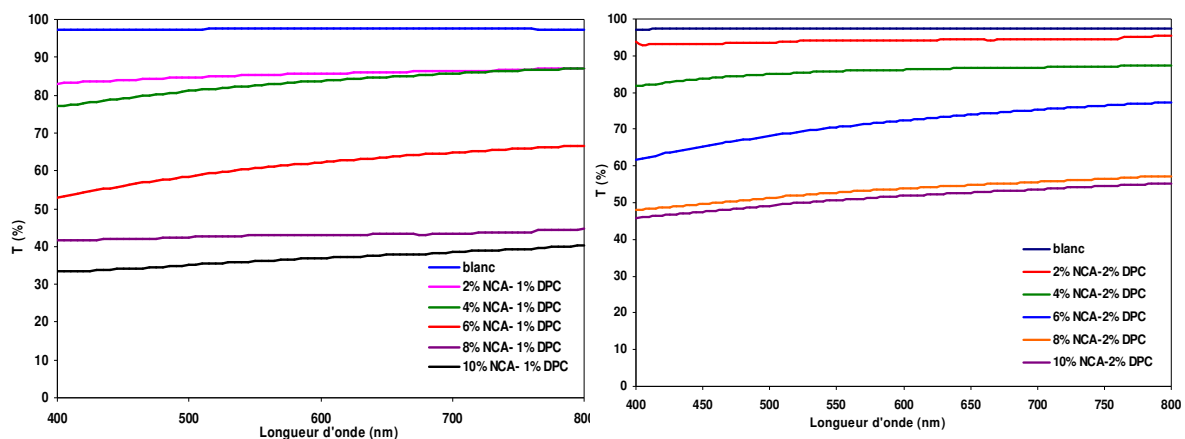


Figure D.III.4 : Evolution de la transmission des films de nanocomposites en fonction du taux des NCA (polymérisation in situ en présence de 1 et 2% DPC)

L'examen de la figure D.III.1 montre que la transmission du film de nanocomposite, contenant 1% C12 reste toujours supérieure à 70 % pour un teneur en nanoplaquettes d'amidon compris entre 0 et 4 % en masse. Ce résultat reflète une bonne dispersion des nanocharges au sein de la matrice jusqu'à ce teneur. À partir de 6%, on note une diminution continue de la transmission ce qui est due probablement à l'existence d'un certain effet d'agglomération entre les nanoparticules d'amidon. Cependant, quand la polymérisation est conduite in-situ en présence de 2% de surfactant cationique, une meilleure transparence des films est obtenue. Cela suggère une diminution du risque d'agrégation des nanoparticules quand le taux de surfactant augmente.

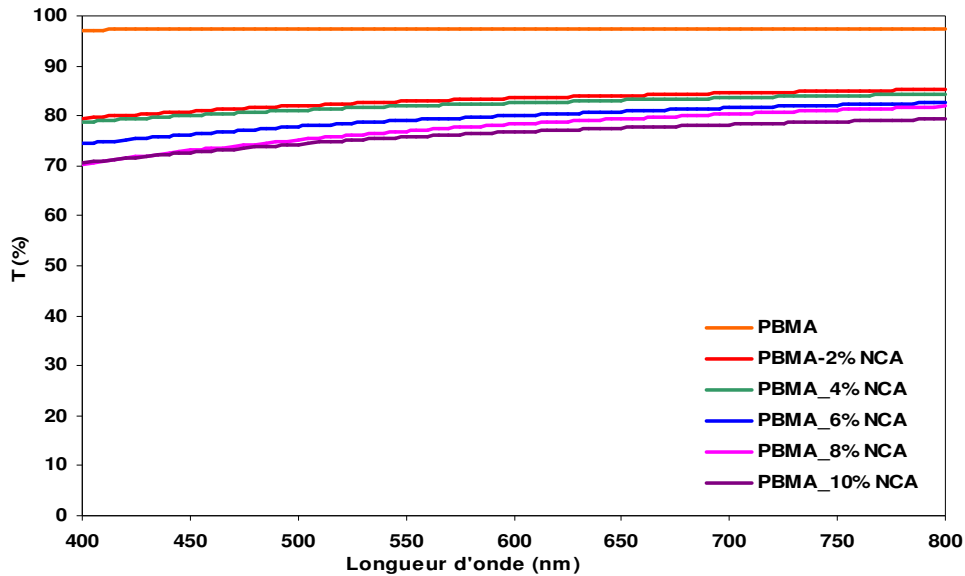


Figure D.III.2: Evolution de la transmission des films de nanocomposites en fonction du taux des NCA (cas d'un mélange latex + suspension aqueuse de nanoplaquettes)

Cependant, on note que la transmission des films de nanocomposites, préparés en mélangeant un latex avec une suspension aqueuse de nanocristaux d'amidon, reste toujours supérieure à 70 %. Ce résultat reflète, d'une part, que les nanoplaquettes sont entièrement individualisés, et d'autre part une bonne dispersion des nanocharges au sein de la matrice. On explique cette bonne dispersion par l'existence d'une répulsion électrostatique entre les charges négatives des nanoplaquettes d'amidon et les têtes négatives du tensioactif anionique.

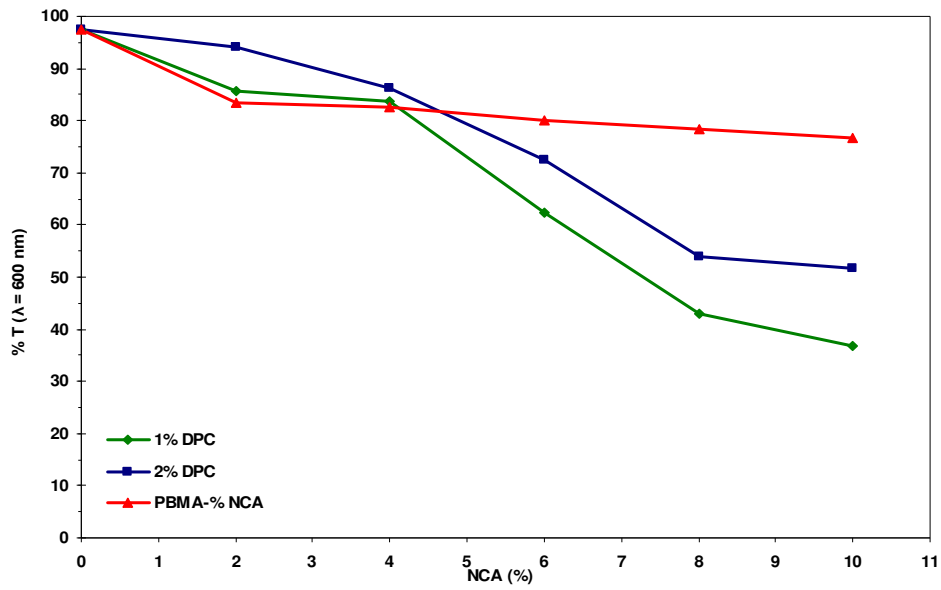


Figure D.III.3 : Evolution de la transmittance des films de nanocomposites en fonction du taux de nanoparticules d'amidon à une longueur d'onde de 600 nm

Conclusion

Dans ce travail, nous avons réussi à préparer des dispersions stables de nanocomposites à base de polyméthacrylate de butyle et de nanoplaquettes d'amidon. Les dispersions ont été préparées en une seule étape à travers un processus de polymérisation hétérogène en miniémulsion. Le recours à un tensioactif cationique permet d'utiliser les têtes cationiques comme moyen d'ancrage des nanoparticules sur les particules de polymère.

Après la phase de préparation des nanoparticules d'amidon, nous avons étudié l'effet de l'incorporation des nanoparticules d'amidon sur le cours de la polymérisation. Nous avons cherché à comprendre; comment la présence des nanocristaux d'amidon affecte-elle l'état colloïdal de la dispersion durant la réaction de polymérisation. Nous avons montré, en premier lieu, que la présence de ces nanocristaux n'affecte pas le taux de conversion en fonction du temps. En outre, l'analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS) a montré une croissance continue de la taille avec les taux de nanocristaux jusqu'à 4% pour se stabiliser au-delà de ce taux vers 220 nm. Ce résultat a été expliqué par la contribution des nanoparticules d'amidon à la stabilisation à travers un processus de Pickering.

L'étude des propriétés électrocinétiques d'une suspension aqueuse de nanoplaquettes d'amidon contenant différents taux de surfactant cationique (DPC) nous a permis de mettre en évidence l'adsorption des nanocristaux d'amidon à la surface des gouttelettes stabilisées par le surfactant. En outre, la valeur du potentiel zêta en dehors de la plage de ± 25 mV des particules de polymère justifie que la stabilisation est vraiment due à des effets de Pickering, plutôt qu'à des répulsions électrostatiques entre les particules de polymères chargées positivement.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des films de nanocomposites préparés. L'analyse par spectrométrie mécanique dynamique (DMA) a montré que l'incorporation des nanocristaux d'amidon s'accompagne par un effet de renforcement mécanique significatif à des températures supérieures à la Tg. En outre, l'étude comparative de l'évolution des propriétés thermomécaniques des films préparés à partir d'un mélange ex-situ de latex de polymère et de la dispersion des nanoparticules d'amidon, préparée par polymérisation en miniémulsion en présence de 1 et 2% de surfactant, a montré un comportement similaire en présence d'un taux de surfactant de 1%. Cependant, le pouvoir renforçant semble être nettement meilleur quand les nanocomposites sont obtenus suite à une polymérisation in-situ en présence d'un taux de surfactant de 2%.

Les résultats jugés sont intéressants et nous permettent d'envisager le processus de la stabilisation des dispersions de polymères préparées par une polymérisation en miniémulsion en présence des NCA, et de pousser l'étude en vue de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, et d'essayer de mener la polymérisation en absence de tensioactif.

Références:

- ¹ R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 100–102, 503–546.
- ² B. P. Binks, *Curr. Opin. Particles as surfactants-similarities and differences*, *Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 21–41.
- ³ P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, K. P. Ananthapadmanabhan and A. Lips, On the Thermodynamics of Particle-Stabilized Emulsions: Curvature Effects and Catastrophic Phase Inversion, *Langmuir*, **2005**, 21, 50–63.
- ⁴ D. J. Voorn, W. Ming and A. M. van Herk, Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse Pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets, *Macromolecules*, **2006**, 39, 2137–2143.
- ⁵ E. Vignati, R. Piazza and T. P. Lockhart, Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion, *Langmuir*, **2003**, 19, 6650–6654.
- ⁶ S. A. F. Bon and T. Chen, Pickering stabilization as a tool in the fabrication of complex nanopatterned silica microcapsules, *Langmuir*, 2007, 23, 9527–9532.
- ⁷ A. Ben Mabrouk, W. Thielemans, A. Dufresne and S. Boufi, *J. Appl. Polym. Sci.*, Preparation of Poly(styrene-co-hexylacrylate)/Cellulose Whiskers Nanocomposites via Miniemulsion Polymerization, **2009**, 114, 2946–2955.
- ⁸ A. ben Mabrouk, H. Kaddami, A. Magnin, M. N. Belgacem, A. Dufresne and S. Boufi, *Polym. Eng. Sci.*, Preparation of Nanocomposite Dispersions Based on Cellulose Whiskers and Acrylic Copolymer by Miniemulsion Polymerization: Effect of the Silane Content, **2011**, 62, 62–70.
- ⁹ M. Yazdimamaghani, T. Pourvala, E. Motamedi, B. Fathi, D. Vashae and L. Tayebi, Synthesis and characterization of encapsulated nanosilica particles with an acrylic copolymer by in situ emulsion polymerization using thermoresponsive nonionic surfactant, *Materials*, **2013**, 6, 3727–3741.
- ¹⁰ C. Tao, J. C. Patrick and A. F. B. Stefan, *Adv. Mater.*, Organic/inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-stabilised Pickering Emulsion Polymerization, **2007**, 19, 2286–2289.
- ¹¹ N. Moussaif, G. Groeninckx, Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour, *Polymer*, **2003**, 44(26), 7899–7906.

- ¹² W. Thielemans, M. N. Belgacem and A. Dufresne, Starch nanocrystals with large chain surface modifications, *Langmuir*, 22, 4804–4810, 2006.
- ¹³ H. Angellier, L. Choisnard, S. Molina-Boisseau, P. Ozil and A. Dufresne, Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1545–1551.
- ¹⁴ D. Le Corre, J. Bras & A. Dufresne, Starch nanoparticles: a review, *Biomacromolecules*, **2010**, 11(5), 1139–1153.
- ¹⁵ K. Landfester, SYNTHESIS OF COLLOIDAL PARTICLES IN MINIEMULSIONS, *Annual Review of Materials Research*, **2006**, 36, 231-279.
- ¹⁶ H. Chanzy, A. Péguy, Oriented cellulose films and fibers from a mesophase system, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, *Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 1137-1144.
- ¹⁷ D. N. S. Hon, Cellulose : a random walk along its historical path, *Cellulose*, 1, 1-25, 1994.
- ¹⁸ Brongniart A., Peleaze T.T et Dumas A.B, “Compte rendu”, 1839, 8, 51-53.
- ¹⁹ T. F. Tadros, B. Vincent, Becher, P., Ed. Marcel Dekker: New York. 1, 1983.
- ²⁰ F. Leal-Calderon, P. Poulin, Progress in understanding emulsion metastability and surface forces, *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, **1999**, 4, 223-230.
- ²¹ J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed. New York: Wiley, **1980**.
- ²² H. Angellier, J.-L. Putaux, S. Molina-Boisseau, D. Dupeyre and A. Dufresne, Starch Nanocrystal Fillers in an Acrylic Polymer Matrix, *Macromol. Symp.*, **2005**, 221, 95–104.
- ²³ H. Angellier, S. Molina-Boisseau, L. Lebrun and A. Dufresne, Processing and structural Properties of waxy mais Starch nanocrystals reinforced natural rubber, *Macromolecules*, **2005**, 38(9), 3783–3792.
- ²⁴ A. Dufresne, Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals, *Molecules*, **2010**, 15, 4111–4128.

Chapitre V : Préparation des nanocomposites à base de NCA par polymérisation en émulsion

Chapitre V : Préparation des nanocomposites à base de NCA par polymérisation en émulsion

Introduction.....	193
I. Préparation des nanocristaux d'amidon.....	195
1. Hydrolyse par acide sulfurique.....	195
2. Hydrolyse par acide chlorhydrique.....	195
II. Polymérisation en émulsion de Pickering.....	196
1. Généralité.....	196
2. Procédure expérimentale.....	200
3. Etudes préliminaires.....	200
4. Préparation des dispersions de polymère à base des NCA.....	203
III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites.....	206
1. Polymérisation en émulsion de Pickering en présence de NCA : influence des paramètres gouvernant la stabilité.....	207
a. Effet du taux de NCA.....	207
b. Etude électrocinétique.....	212
c. Effet du taux de KPS.....	215
2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NCA.....	217
3. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique.....	220
IV. Caractérisation des films nanocomposites.....	221
1. Analyse mécanique dynamique des films nanocomposites.....	222
2. Propriétés optiques.....	227
Conclusion.....	230
Références.....	231

Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les procédés de synthèse des nanocomposites via les polymérisations in situ dans l'eau ont gagné une attention croissante. La préparation des émulsions in situ, en présence des nanoparticules, a l'avantage supplémentaire de création de la formulation en une seule étape, par rapport à l'approche de mélange ex situ. Cela réduit les étapes nécessaires de traitement, ce qui permet d'éviter la dilution, le mélange des phases, et réduit également le risque d'affecter les nanoparticules lors de la manipulation. La présence de nanoparticules lors de la polymérisation en émulsion peut être un avantage exploité pour induire la stabilisation par ce qui est connu par la stabilisation de Pickering.

Les nanoparticules à base de polysaccharides tels que les nanocristaux de cellulose et les nanofibrilles de cellulose ont émergé en tant que l'une des nanocharges de renforcement renouvelables les plus prometteuses^{1, 2, 3}.

Les nanocristaux d'amidon peuvent être des bons stabilisants pour des émulsions de Pickering en raison de leur forme de plaquettes et de leur taille. En outre, la stabilisation des émulsions conférée par les nanoplaquettes d'amidon se traduit par la formation des films nanocomposites lors du séchage avec une amélioration de l'homogénéité par rapport à un mélange de polymères avec des nanoparticules (approche ex situ). En effet la bonne dispersion des NCA au sein de la matrice polymérique permet d'améliorer leur pouvoir renforçant ainsi que les propriétés de barrière des films nanocomposites. La grande disponibilité de ces particules, leur biodégradabilité et leur caractère non toxique sont des facteurs qui favorisent leur utilisation en tant que stabilisants pour remplacer des agents tensioactifs synthétiques. Cependant, aucune étude n'a encore rapporté l'utilisation de NCA comme un stabilisant solide pour produire des dispersions de latex polymérique par polymérisation en émulsion.

La combinaison entre l'utilisation de nanoplaquettes d'amidon comme particules stabilisantes et l'utilisation de l'émulsion de Pickering comme procédés de préparations devrait donc se traduire par une synthèse en un seul pot d'une formulation, qui va former des nanocomposites bien dispersés lors du séchage. Cette stratégie devrait donner une meilleure fixation des nanoplaquettes d'amidon sur les particules de polymère, ce qui permet une meilleure adaptation des caractéristiques de nanocomposites sur l'échelle nanométrique, favorise l'individualisation des nanoparticules, et peut même favoriser la formation de liaisons chimiques entre le polymère et le renfort si les groupes fonctionnels réactifs appropriés sont présents⁴.

Dans nos travaux précédents, le potentiel de NCA pour stabiliser les gouttelettes d'émulsion au cours de la polymérisation en mini-émulsion de méthacrylate de butyle a été étudié ⁵. Nous avons pu montrer que les nanoplaquettes de l'amidon n'ont pas été suffisantes pour stabiliser les gouttelettes de monomère par eux-mêmes même à haute teneur. Mais elles fournissent un effet de stabilisation synergique lorsqu'elles sont utilisées conjointement avec un agent tensioactif cationique, ce qui réduit la quantité de tensioactif nécessaire par un facteur de quatre. Cet effet synergique entre les tensioactifs cationiques et des nanoparticules chargées négativement a également été observé pour le TiO₂ et de nanoparticules d'or ⁶.

Dans le présent travail, nous allons procéder à la préparation, en un seul pot, des latex polymériques stables en utilisant des NCA en tant que seuls stabilisateurs par l'approche de polymérisation en émulsion. Cette approche présente plusieurs avantages par rapport à notre procédé déjà publié concernant la préparation des nanocomposites en un seul pot à base de NCA par polymérisation en miniémulsion : (i) l'étape d'émulsification à cisaillement élevé, par l'intermédiaire d'ultrasons, nécessaire pour générer les gouttelettes de l'émulsion, peut être omis, (ii) l'utilisation d'agent tensio-actif peut être totalement exclu au cours du processus de polymérisation, (iii) un initiateur soluble dans l'eau à la place d'un initiateur soluble dans l'huile a été utilisé. Toutes ces améliorations font de ce processus plus durable, et aussi contribuent à le rendre plus facile d'être mettre en œuvre à l'échelle industriel.

I. Préparation des nanocristaux d'amidon

1. Hydrolyse par acide sulfurique

Les nanocristaux d'amidon, hydrolysés par l'acide sulfurique, ont été préparés à partir de l'amidon de maïs cireux natif^{7, 8}.

En bref, l'amidon de maïs cireux a été hydrolysé pendant 5 jours à 40 °C dans une solution aqueuse de 3,16 M de H₂SO₄ sous agitation continue. L'hydrolyse complète a été confirmée par microscopie électronique en transmission. Après l'hydrolyse, les nanocristaux ont été séparés de l'acide par centrifugation à 10 000 tours par minute à 10 °C. Le lavage et la centrifugation avec de l'eau distillée ont été effectués jusqu'à neutralité de l'éluant. Une dispersion homogène des nanocristaux d'amidon a été obtenue en utilisant un homogénéisateur Ultra Turrax T25 pendant 3 min à 13500 tours/min.

2. Hydrolyse par acide chlorhydrique

La préparation des nanocristaux d'amidon par une hydrolyse à l'acide chlorhydrique à partir de l'amidon de maïs cireux, a été rapportée par Putaux et al.⁹.

L'amidon de maïs cireux a été mélangé avec une solution de 2,2 M de l'acide HCl à la température ambiante pendant une période de 14 jours, sous une agitation discontinue. Après 14 jours, les nanocristaux ont été séparés de l'acide par centrifugation à 10 000 tours/min à une température de 10°C. Après lavage et centrifugation avec de l'eau distillée, effectués jusqu'à neutralité de l'éluant, la suspension homogène des nanocristaux a été ensuite obtenue en utilisant un homogénéisateur Ultra Turrax T25 pendant 3 min à 13 500 tours/min.

Pour faire la distinction entre les deux types de NCA, on a ajouté les indices H₂SO₄ et HCl au terme NCA pour désigner les NCA préparés par hydrolyse à l'acide sulfurique H₂SO₄ et ceux préparés par hydrolyse à l'acide chlorhydrique respectivement.

La taille des particules de NCA obtenues, déterminée à partir des mesures DLS, et leur potentiel zêta sont donnés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques des NCA utilisés dans le travail actuel

SNC	Taille de particules (nm)	Potentiel $-\zeta$ (mV)	Forme
SNC _{H₂SO₄}	58	-32	Nanoplaquette
SNC _{HCl}	51	-2	Nanoplaquette

II. Polymérisation en émulsion de Pickering

1. Généralité

Les émulsions de Pickering sont des dispersions hétérogènes de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides à la place des agents de tensioactifs^{10, 11, 12}. Il a été montré que les émulsions ainsi obtenues peuvent, comme celles stabilisées par des molécules d'agent tensioactif, être de type direct huile-dans-eau (H / E), inverse eau-dans-huile (E / H), ou multiples^{13, 14} (Figure II.1.1).

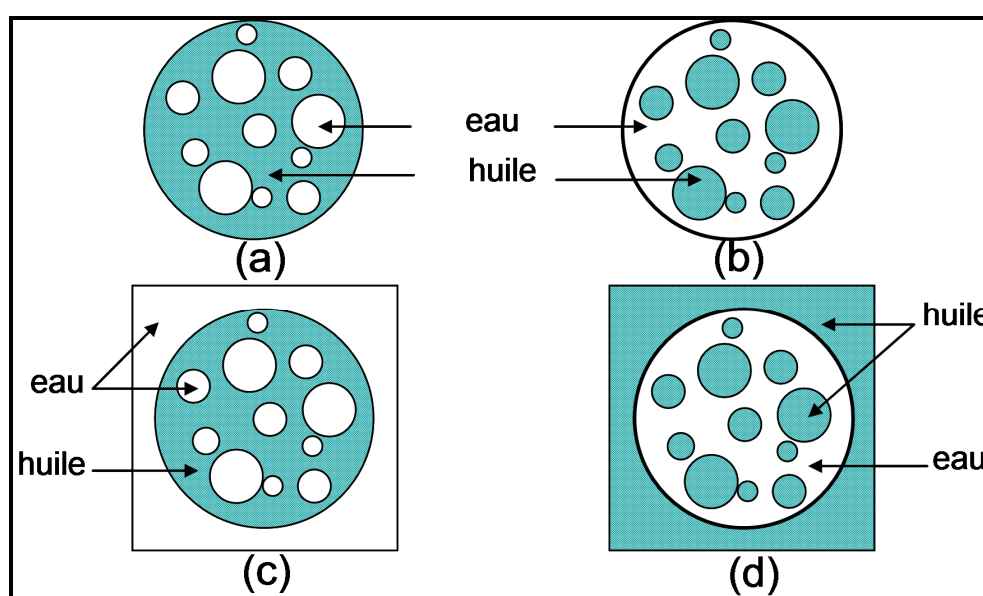


Figure II.1.1 : Différents types d'émulsion huile-eau : émulsion inverse eau-dans-huile (E / H) (a), émulsion direct huile-dans-eau (H / E) (b), et émulsions multiples, (c) : émulsion eau dans huile dans eau, (d) : émulsion huile dans eau dans huile

Les émulsions de Pickering conservent les propriétés fondamentales des émulsions classiques stabilisées par des tensioactifs, de sorte qu'une émulsion de Pickering peut servir aux applications des émulsions classiques. La stabilisation par des particules solides apporte des propriétés spécifiques à ces émulsions. En effet, la haute résistance à la coalescence est l'un des principaux avantages de la stabilisation par des particules solides. L'absence de l'agent tensioactif les rend attrayants pour plusieurs domaines d'application, notamment le domaine cosmétique et aussi pharmaceutique où les tensioactifs montrent souvent des effets indésirables (irritation, le comportement hémolytique...).

Comme dans le cas des agents tensio-actifs pour les émulsions classiques, la stabilisation des gouttelettes de l'émulsion de Pickering s'effectue au moyen d'une adsorption de particules solides à la surface des gouttelettes d'émulsion (Figure II.1.2). En effet, en augmentant la quantité de nanoparticules solides, on favorise la stabilité des émulsions. Cependant, les mécanismes mis en jeu sont très différents de ceux apparaissant lors de l'utilisation de molécules tensioactives, puisque les particules solides n'ont pas besoin d'être amphiphile. En outre, le mouillage partiel de la surface des particules solides par l'eau et l'huile est à l'origine de l'ancrage solide de particules solides à l'interface huile-eau.

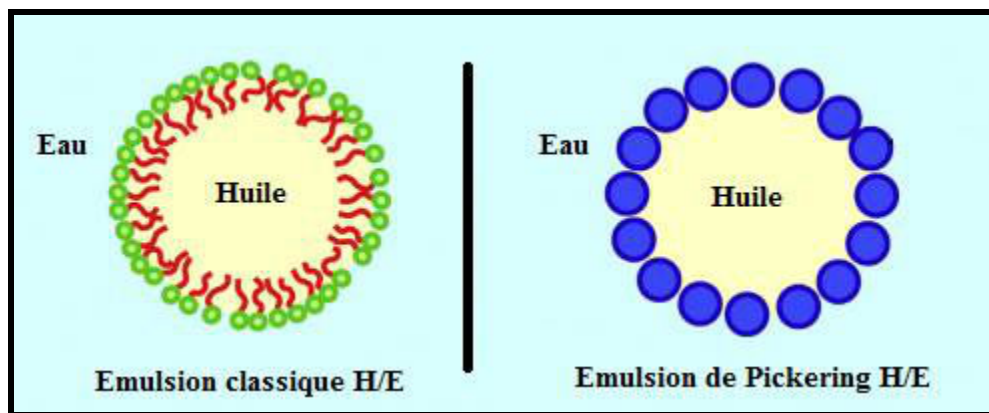


Figure II.1.2 : Illustration schématique d'une émulsion de Pickering et une émulsion classique (à base de tensioactif) : Les particules solides adsorbées à l'interface huile-eau stabilisent les gouttelettes à la place des molécules tensioactives

Pour que les particules s'adsorbent à l'interface, il est nécessaire qu'elles soient partiellement mouillées par les deux phases (huile et eau). Le mouillage ainsi obtenu est caractérisé par l'angle de contact θ entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la particule solide, mesuré du côté de la phase aqueuse.

Le calcul direct de l'angle de contact peut être déterminé expérimentalement sur la surface plane des particules solide (Figure II.1.3). L'angle de contact est lié aux énergies interfaciales du solide et des deux liquides par la loi d'Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{he}}$$

Où θ est l'angle de contact de la particule défini dans la phase aqueuse (Figure II.1.4), γ_{sh} est l'énergie de surface solide/huile, γ_{se} est l'énergie de surface solide/eau et γ_{he} est la tension interfaciale huile/eau.

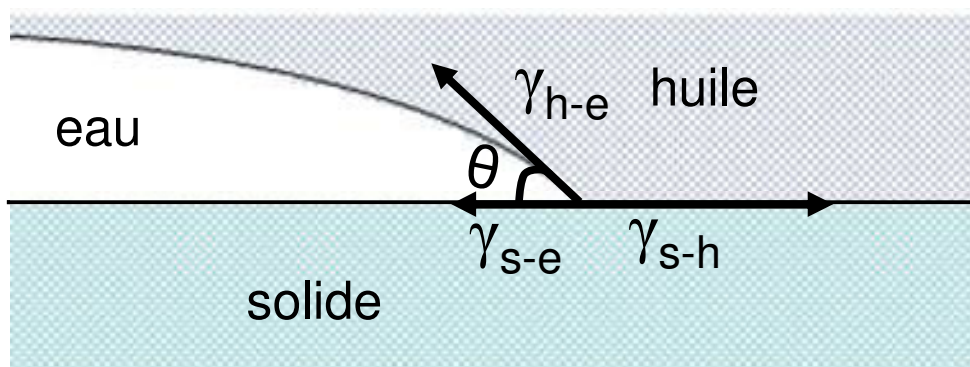


Figure II.1.3 : Mesure de l'angle de contact θ sur une surface plane : γ_{h-e} est l'énergie de surface huile/eau, γ_{s-e} est l'énergie de surface solide/eau, et γ_{s-h} est l'énergie de surface solide/huile

Dans le cas des particules de petite taille, où les forces de gravité sont négligeables devant les forces capillaires, l'angle de contact détermine le positionnement de la particule sur l'interface ¹⁵, comme l'illustre la figure II.1.4. Les particules présentant un angle de contact inférieur à 90° sont habituellement appelées hydrophiles, alors que celles dont l'angle de contact est supérieur à 90° sont dites hydrophobes.

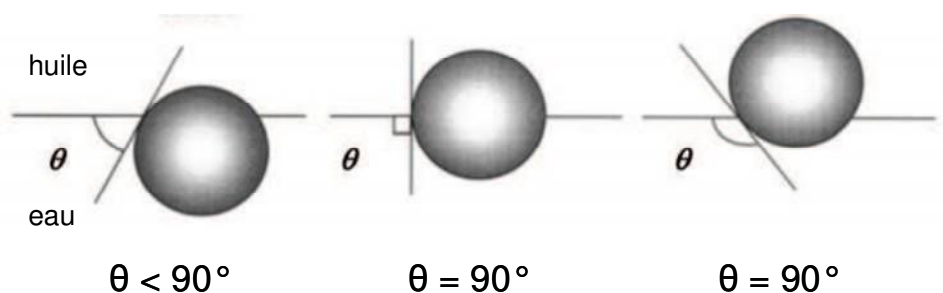


Figure II.1.4 : Positionnement d'une particule sphérique à l'interface eau / huile pour un angle de contact θ inférieur, égal ou supérieur à 90°

L'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface dépend fortement de la mouillabilité des particules qui dépend à son rôle de l'angle de contact θ . En faisant l'hypothèse

que, pour une particule solide sphérique de petite taille dont l'effet de la masse est négligeable, l'aire de contact entre la particule et l'eau est $2\pi r^2 (1 + \cos \theta_{he})$, et l'aire d'interface manquante due à la présence de la particule est $\pi r^2 (1 - \cos^2 \theta_{he})$. On en déduit l'énergie requise pour déplacer une particule de rayon r de l'interface eau/huile vers l'une des phases volumiques :

$$\Delta E = 2\pi r^2 (1 + \cos \theta_{he}) (\gamma_{sh} - \gamma_{se}) + \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta_{he}) \gamma_{he}$$

En utilisant l'équation de Young : $\gamma_{sh} - \gamma_{se} = \gamma_{he} \cos \theta_{he}$, on obtient l'expression suivante^{16, 17, 18} :

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{he} (1 \pm \cos \theta_{he})^2$$

Dans cette équation, on distingue deux signes : le signe positif désignant l'extraction vers la phase huileuse, et le signe négatif correspond à l'extraction vers la phase aqueuse. Cette relation montre que l'adsorption d'une particule à l'interface peut être forte ou faible en fonction de l'angle de contact θ . Il est aussi connu que l'énergie d'adsorption varie fortement avec la taille des particules considérées. Binks a rapporté que pour des particules très petites (moins de 0.5 nm), l'énergie d'adsorption est faible (inférieure à 7kT) quel que soit l'angle de contact. En effet, le détachement de l'interface est alors relativement facile, et il peut exister un équilibre entre les particules adsorbées à l'interface et les particules en suspension dans le volume¹⁹.

L'énergie d'adsorption, des particules dont le rayon est inférieur à 10 nm, est particulièrement faible (inférieure à 10kT) pour des angles de contact compris entre 0 et 20° ou entre 160 et 180°. Ce pendant, elle est maximale pour des angles de contact proches de 90°¹⁹. Dans ce dernier cas, l'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface atteint facilement plus de 1000kT, même pour des particules de petite taille (à partir de 7 nm de rayon). En effet, l'adsorption peut être considérée comme irréversible.

Même si le phénomène de la stabilisation des émulsions par les particules est connu depuis longtemps, leurs applications industrielles, pour lesquelles la connaissance des mécanismes de stabilisation est particulièrement utile, sont toujours en cours de développement.

Des matériaux poreux, tels que matériaux poreux en silice, avec des propriétés intéressantes peuvent être préparés lors du séchage d'émulsions stabilisées par des particules solides^{18, 20}. Ce type de matériaux est caractérisé par une rigidité importante, une grande capacité d'absorption des vapeurs et une surface spécifique élevée. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme des supports de catalyseurs, capteurs de gaz et d'humidité.

Outre, un cas particulier basé sur l'utilisation des émulsions de Pickering comme méthodes de préparation de colloïdosomes, c'est-à-dire de capsules composées de nanoparticules ²¹. Après préparation des émulsions, les deux phases aqueuse et huileuse sont éliminées par centrifugation. Ces capsules peuvent être de taille de l'ordre du micromètre ou du millimètre et leur élasticité et perméabilité sont contrôlées par la nature et la structure des particules.

Les émulsions de Pickering peuvent également constituer une étape préalable pour obtenir des dispersions hybrides de nanocomposites renforcées par des nanoparticules inorganiques telles que la silice, le TiO₂ et récemment des nanoparticules de type polysaccharides ^{4,5,6}.

2. Procédure expérimentale

Dans le présent travail, on a choisi le polyméthacrylate de butyle (PBMA) comme matrice polymérique. Ce polymère est amorphe et la valeur de sa température de transition vitreuse T_g se situe vers 25-30°C, ce qui facilite le processus de filmification par coalescence des particules de polymère à la température ambiante.

Des dispersions de nanocomposites de PBMA ont été synthétisées par polymérisation en émulsion de Pickering en présence des nanocristaux d'amidon comme agent de stabilisation. Ces dispersions sont capables de subir un processus de filmification après évaporation de l'eau.

3. Etudes préliminaires

La polymérisation en émulsion de Pickering (huile dans eau) est caractérisée par la présence des deux phases non miscibles stabilisées par des particules solides.

La phase organique contient l'initiateur et le méthacrylate de butyle. La phase aqueuse contient les nanocristaux d'amidon (NCA) en suspension et le bisomère MPEG comme agent stabilisant. Dans toutes les préparations, le taux de chaque constituant présent dans le mélange a été calculé par rapport au monomère.

La préparation de l'émulsion de Pickering consiste à un traitement aux ultrasons des NCA dispersés dans l'eau pendant 2 min à 70% d'amplitude à l'aide d'un sonificateur de type (Sonics Vibracel modèle CV33). Par la suite, le mélange contenant le méthacrylate de butyle et l'amorceur KPS a été préparé et émulsionné par agitation à l'aide d'une barre d'agitation

magnétique pendant quelques minutes pour créer l'émulsion de monomères qui a été ajoutée par la suite à la suspension des NCA.

Dans un premier temps on va s'intéresser à l'optimisation des conditions les plus appropriées pour obtenir des dispersions stables des nanocomposites. Une série d'essais expérimentaux a été effectuée avec différents taux des différents constituants. (Tableau II.3)

Tableau II.3: Essais préliminaires pour la polymérisation en émulsion de BMA en présence de $NCA_{H_2SO_4}$ comme un stabilisateur et de persulfate de potassium comme initiateur

Additifs	1	2	3	4	5	6
Eau	1000	1000	1000	1000	1000	1000
BMA	100	100	100	100	100	100
MPEG	0	3	0	0	0	3
KPS	4	4	4	4	4	4
[KCl]	0	0	0	10^{-2}	0	0
AI*	0	0	0	0	10	0
$SNC_{H_2SO_4}$	0	0	8	8	8	8
Aspect	aggrégat	aggrégat	aggrégat	aggrégat	aggrégat	Stable
Taille(nm)	-	-	-	-	-	385

AI : alcool isopropylique

Dans un premier temps on s'est intéressé à étudier un système non chargé (en absence des NCA) et en absence du bisomère MPEG. Au cours de cette réaction aucune dispersion de polymère stable n'a été formée même après plus que 8 heures de réaction à 70°C et une séparation de phases a été détectée avec la formation d'un gros agrégat, après la disparition totale du monomère. (Figure II.3.1) Par la suite, on a étudié l'effet de l'ajout de MPEG au système non chargé. La réaction de polymérisation est trop lente et la dispersion s'est avérée instable, conduisant à la formation d'agrégats de particules de polymère.



Figure II.3.1 : Images prises à l'aide d'un appareil photographique numérique : dispersion préparée en absence de NCA et MPEG montrant la formation d'un seul gros agrégat

Dans un deuxième temps, nous avons procédé à l'étude d'un système chargé, contenant 8% en masse de NCA. En absence du bisomère la cinétique de la polymérisation a été améliorée. Des grosses particules de polymère se forment durant les deux premières heures de polymérisation qui se sédimentent par la suite. Ce qui suggère que la stabilité colloïdale n'est pas suffisante pour empêcher une certaine aggrégation d'avoir lieu au cours de la polymérisation. L'aspect de la dispersion obtenue après la polymérisation est montré sur la figure II.3.2.



Figure II.3.2 : Images prises à l'aide d'un appareil photographique numérique : dispersion de nanocomposites à 8% en poids de NCA et en absence de MPEG montrant la formation des particules de polymères agglomérées

Il est connu que dans les émulsions de Pickering, l'addition d'électrolyte monovalent est souvent rapportée pour améliorer la stabilité d'émulsion, en contribuant à favoriser l'aggrégation des nanoparticules sur les gouttelettes de la phase dispersée ²². L'addition de l'électrolyte neutre KCl jusqu'à 10^{-2} M s'est avérée inefficace pour améliorer la stabilité de la dispersion pendant la polymérisation. De même, l'addition de 10% d'alcool isopropylique, qui permet d'améliorer la solubilité des monomères dans l'eau et d'accélérer la vitesse de polymérisation, n'a pas d'effet sur la stabilité de la dispersion.

En revanche, l'addition du bisomère MPEG à un taux de 3% en poids de la teneur totale en monomère, et en présence de 8% en NCA a permis d'obtenir une dispersion de polymère stable exempte de tout agrégat, avec une taille de particules moyenne qui se situe à environ 385 nm (Figure II.3.3). Ce résultat suggère que l'addition du comonomère MPEG est essentielle pour assurer la polymérisation du monomère BMA en présence des NCA. Nous revenons sur le mécanisme d'action de MPEG par la suite.

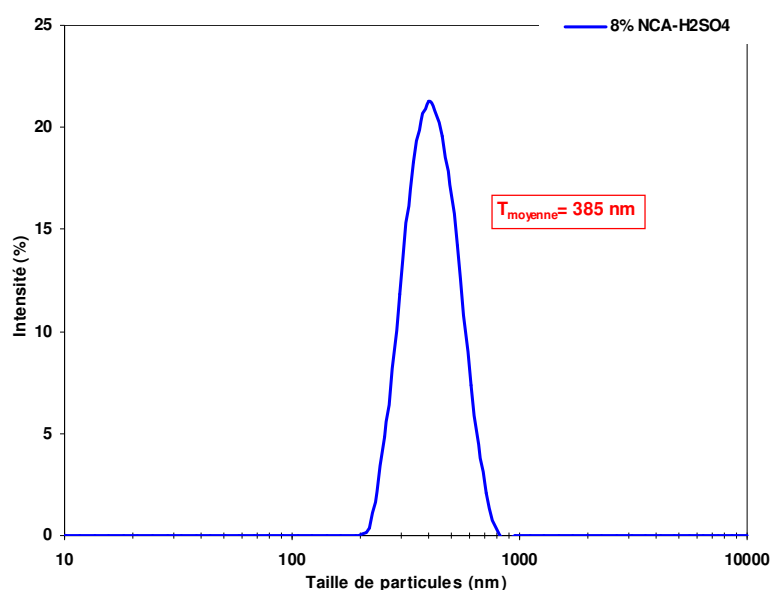


Figure II.3.3 : Distribution de la taille de particules d'une dispersion à 8% NCA_{H2SO4} contenant 3% de MPEG

4. Préparation des dispersions de polymère à base des NCA

La formulation typique utilisée pour la polymérisation en émulsion en présence des NCA est la suivante: eau (30 g), le monomère (MBA, 3g), KPS (0,12 g), et les NCA (à partir de 0,06 jusqu'à 0,36 g, ce qui équivalant à 2-12% de la teneur en monomère).

La procédure suivante a été adoptée pour mettre en œuvre la réaction de polymérisation en émulsion: la quantité désirée de nanocristaux d'amidon a été pesée et dispersée dans 30 ml d'eau par traitement aux ultrasons pendant 2 min à 70% d'amplitude à l'aide d'un sonificateur de type (Sonics Vibracel modèle CV33). Par la suite, le mélange contenant le monomère BMA et l'amorceur KPS a été préparé et émulsionné par agitation à l'aide d'une barre d'agitation magnétique pendant quelques minutes pour créer l'émulsion de monomères qui a été ajoutée par la suite à la suspension des NCA. Ensuite, l'émulsion obtenue a été barbotée avec l'azote N₂. La

polymérisation a été déclenchée par chauffage de l'émulsion à 70°C. La polymérisation est réalisée dans 3h. Le pH de l'émulsion est contrôlé avant la polymérisation et ajusté à 7 au besoin.

Tableau II.4.1 : Formulation type d'une émulsion en présence des NCA

<i>Additifs</i>	<i>Teneur (g)</i>
Méthacrylate de butyle	3
MPEG	0,03
KPS	0,12
NCA	0,06 - 0,36
Eau	30

La dispersion ainsi obtenue est stockée dans un pot en plastique étanche afin de la caractériser par des observations microscopiques ainsi que par mesure de la taille de particules et du potentiel zêta.

Les films nanocomposites ont été préparés par coulée de la dispersion de nanocomposite (pour la méthode *in situ*) ou d'un mélange de dispersion de polymère avec une suspension de NCA (pour l'approche *ex situ*) dans un moule en téflon et stockés à 40°C jusqu'à l'évaporation de l'eau. (Figure II.4.1)

Concernant l'approche *ex situ* la dispersion de polymère mélangée avec la suspension de NCA a été préparée via une polymérisation en émulsion classique de la façon suivante: le BMA a été polymérisé en présence de dioctylsulfano succinate de sodium (3% par rapport à la teneur en monomère) comme agent tensio-actif anionique et de MPEG (3% par rapport à la teneur en BMA) pour assurer la stabilité pendant la polymérisation en émulsion.

Des films de nanocomposites, de transparents à translucides en fonction de la teneur en charge nanométrique et de l'approche de préparation de la dispersion, ont été obtenus avec une épaisseur de 200-300µm. La procédure expérimentale que nous avons suivie est présentée sur la figure II.4.2.

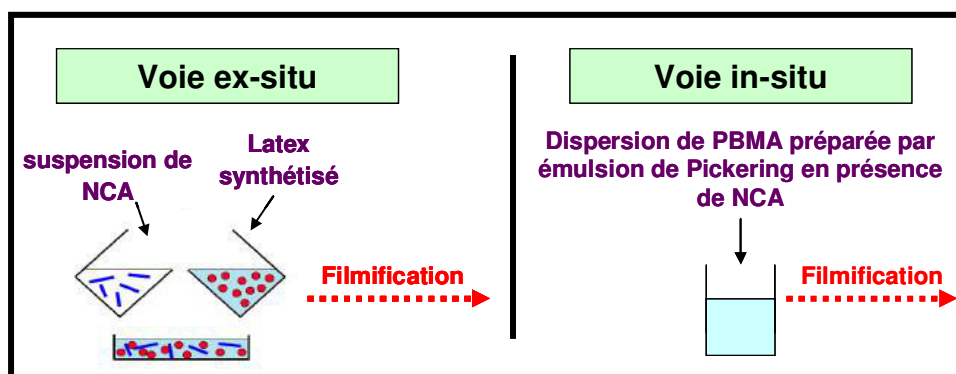


Figure II.4.1 : Procédés de préparations des matériaux nanocomposites : (a) mélange *ex situ* et (b) polymérisation *in situ*

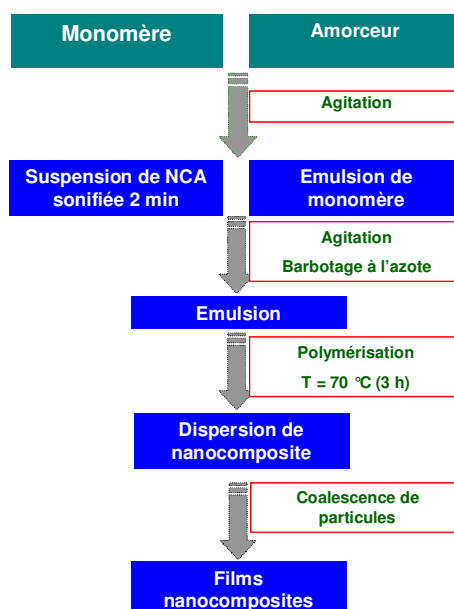


Figure II.4.2: Schéma général d'élaboration des films de nanocomposites à base de méthacrylate de butyle renforcés par des nanocristaux d'amidon de maïs

La figure II.4.3 présente des images prises à l'aide d'un appareil photographique numérique de (a) : Dispersion de nanocomposites contenant différents taux de NCA. La stabilité de ces dispersions de nanocomposites a été suivie pendant plusieurs mois et aucun changement important dans la distribution de la taille des particules n'a été détecté. (b) : Films nanocomposites transparents ont été obtenus après évaporations de l'eau.

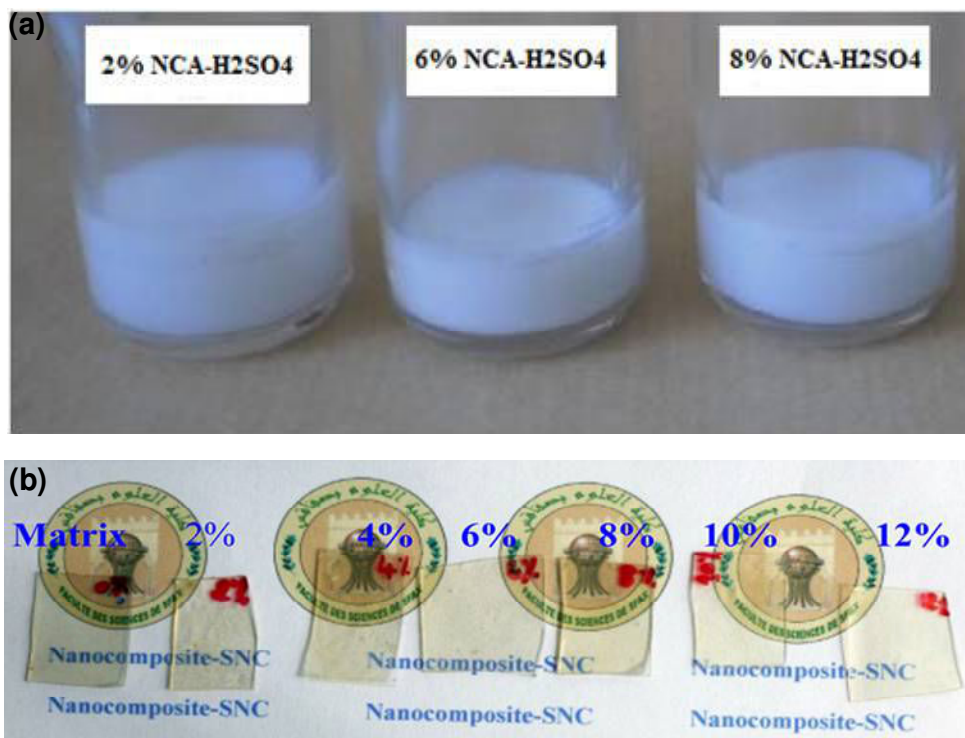


Figure II.4.3 : Images prises à l'aide d'un appareil photo numérique : (a) dispersions de nanocomposites contenant différents taux de NCA, (b) films transparents obtenus après évaporations de l'eau

Les matériaux nanocomposites ainsi obtenus sont prêts pour être caractérisés en termes de propriétés physico-chimiques, morphologiques, optiques et thermomécaniques.

III. Caractérisations des dispersions de nanocomposite

Les effets de l'incorporation des nanocristaux d'amidon sur la stabilité colloïdale des dispersions nanocomposites obtenues ont été étudiés en examinant l'évolution de la taille des particules de polymère et leurs distributions, ainsi que leur potentiel Zêta en fonction du taux de nanocharges ajoutées. Ainsi, des observations par microscopie électronique à émission de champ (FE-SEM) ont permis de mettre en évidence l'état de dispersion des NCA et leur degré d'adhésion aux particules de polymère.

1. Polymérisation en émulsion de Pickering en présence de NCA : influence des paramètres gouvernant la stabilité

Les essais préliminaires nous ont permis de montrer la faisabilité du procédé de polymérisation en émulsion du monomère acrylique en absence de tout surfactant, et en présence des NCA. Cela signifie que les NCA ont pu jouer le rôle d'agent de stabilisation de Pickering durant le procédé de polymérisation en émulsion. Comme ce procédé n'a été pas décrit auparavant dans la littérature dans le cas des NCA, nous allons mener une étude plus approfondie pour essayer de comprendre les mécanismes de stabilisation mises en jeux.

a. Effet du taux de NCA

Dans un processus de stabilisation de Pickering le taux des particules solides exerce un rôle déterminant sur la taille des particules et la stabilité de la dispersion. Afin d'étudier l'effet du taux de NCA sur les propriétés des dispersions obtenues, différents essais de polymérisation en émulsion ont été réalisés à des taux croissants de $\text{NCA}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ allant de 2 à 12% en masse, en suivant la composition indiquée dans le tableau II.4.1.

L'évolution de la distribution des tailles de particules des dispersions et de leur taille moyenne obtenues est présentée dans les figures III.1.1 et III.1.2.

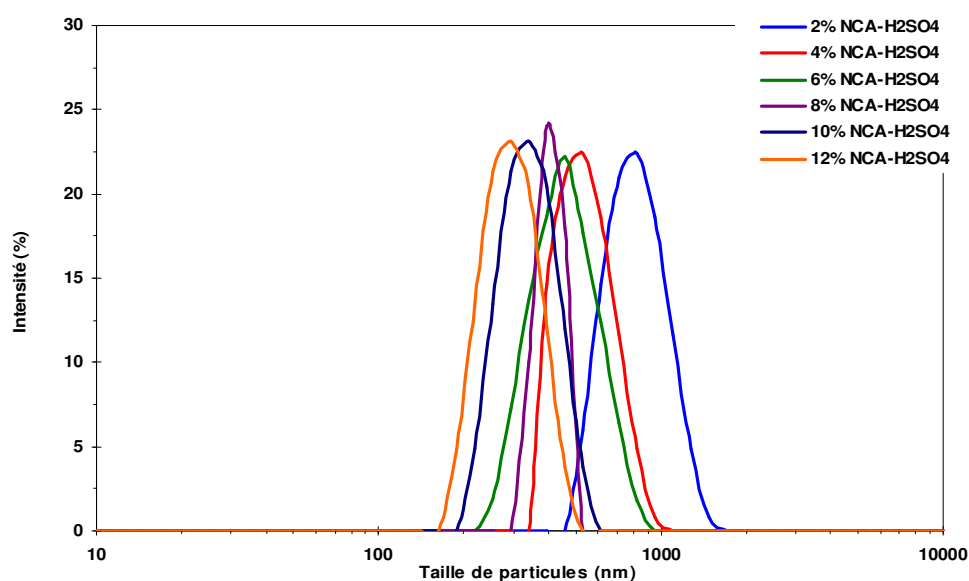


Figure III.1.1 : Distribution de la taille de particules de polymère en fonction de la teneur de $NCA_{H_2SO_4}$

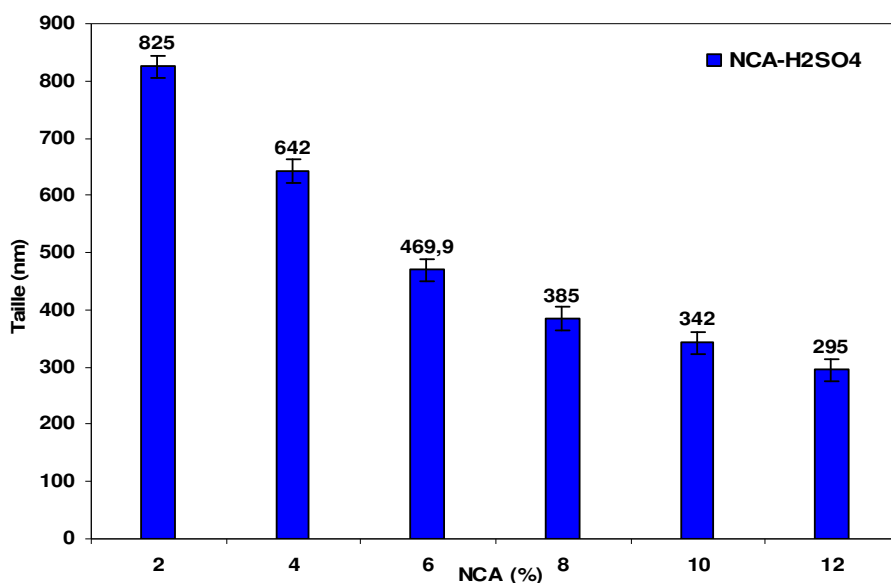


Figure III.1.2 : Evolution de la taille de particules de polymère en fonction de la teneur de $NCA_{H_2SO_4}$

L'analyse de la figure III.1.1, montre que toutes les dispersions obtenues présentent une distribution monomodale assez étroite. Par ailleurs, l'augmentation du taux de NCA s'accompagne par une diminution de la taille moyenne comme la montre la figure III.1.2. A titre d'exemple, la taille moyenne des particules passe de 825 à 295 nm quand le taux de NCA croit de 2 à 12 %.

La diminution continue de la taille des particules de polymère avec l'accroissement de la quantité des nanocristaux d'amidon ajoutée, souligne le rôle clé des NCA dans le processus de stabilisation. Cette corrélation directe renforce l'hypothèse que les NCA interviennent directement dans le processus de stabilisation, vraisemblablement à travers un effet de Pickering. En effet, l'accroissement de la teneur en NCA va augmenter la surface disponible des particules solides qui vont se fixer sur les particules de polymère. Ainsi, des particules plus fines totalement enrobées par les nanoparticules d'amidon, sans risque d'agrégation, ont été formées.

Pour mieux mettre en évidence la corrélation entre la taille de particules et le taux de NCA, nous avons tracé la courbe $1/D$ en fonction de la teneur en nanocristaux. La courbe obtenue est linéaire sur tout le domaine d'étude. (Figure III.1.3)

La linéarité obtenue est un résultat qui apporte une confirmation supplémentaire que les nanocristaux d'amidon agissent comme un agent de stabilisation de Pickering. En effet, en considérant la notion du taux de couverture présenté dans le chapitre II, le diamètre des particules de la phase dispersée pourrait s'exprimer par l'équation (8) :

$$D_p = 6C_c \left(\frac{m_p}{m_{NCA}} \right) \left(\frac{\rho_{NCA}}{\rho_p} \right) h \quad (8)$$

En arrangeant cette équation on aboutit à l'équation (10), qui indique une proportionnalité entre le taux de particules solides et l'inverse du diamètre de la phase dispersée.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{6C_c h} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{NCA}} \right) \left(\frac{m_{NCA}}{m_p} \right) = m_{NCA} \left(\frac{\rho_p}{6C_c h \rho_{NCA} m_p} \right) \quad (10)$$

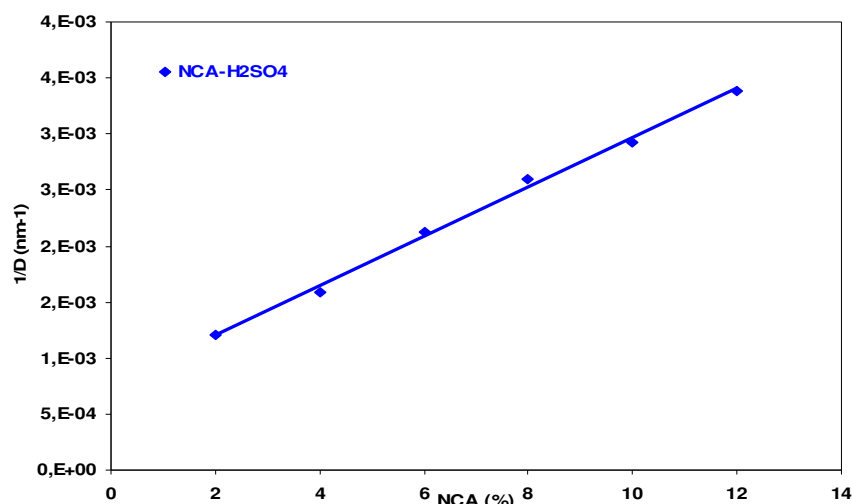


Figure III.1.3 : Evolution de l'inverse du diamètre des particules de polymère ($1/D$) en fonction du contenu en NCA au cours de la polymérisation en émulsion de Pickering, en présence de $NCA_{H_2SO_4}$

Ce pendant, l'analyse de la figure III.1.3 montre que la courbe ne passe pas par l'origine. Cette anomalie pourrait s'expliquer par l'intervention d'un autre phénomène qui pourrait contribuer au processus de stabilisation, notamment l'intervention d'une composante électrostatique. Cette hypothèse sera confirmée par la suite.

Nous avons également mené une polymérisation de Pickering en présence des NCA_{HCl} qui à la différence des $NCA_{H_2SO_4}$ sont obtenus par hydrolyse à l'acide chlorhydrique. Ce mode d'hydrolyse va entraîner une différence de charges de surface des nanocristaux. En effet, on a étudié la stabilité des dispersions nanocomposites en présence de différents taux en NCA_{HCl} dérivés de l'amidon de maïs cireux suite d'une hydrolyse à l'acide chlorhydrique.

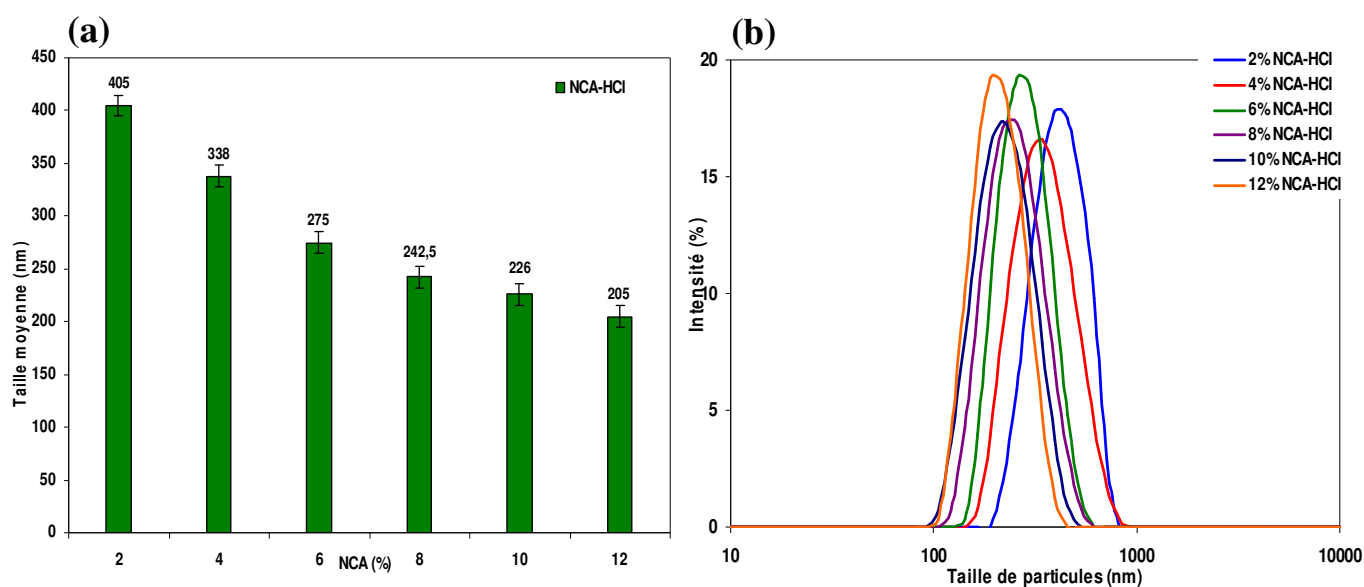


Figure III.1.4 : Evolution de la taille de particules de polymère (a) et leur distribution de taille (b) en fonction de la teneur de NCA_{HCl}

L'évolution de la taille des particules de polymère ainsi que leur distribution (Figure III.1.4) ont montré pratiquement la même tendance que celle observée pour les $NCA_{H_2SO_4}$. En effet, l'analyse par DLS a montré que les dispersions sont monodisperses, présentant une diminution continue de la taille des particules de polymère en augmentant la teneur en NCA_{HCl} . De même cette tendance est en accord avec le processus de stabilisation de Pickering des dispersions polymériques où la taille des particules diminue en augmentant le nombre de nanoparticules solides. En revanche, en adoptant les mêmes conditions de polymérisation, en termes de quantité d'initiateur, température et teneur en bisomère, on constate que la taille de particules de polymère, est plus faible pour un même taux de NCA quand la polymérisation est effectuée en présence de nanocristaux issus de l'hydrolyse HCl que ceux issus de l'hydrolyse H_2SO_4 .

Cette différence de taille indique donc que les NCA_{HCl} semblent être plus efficaces dans le processus de stabilisation que leurs homologues $NCA_{H_2SO_4}$. Si on considère que la différence majeure entre les $NCA_{H_2SO_4}$ et NCA_{HCl} (tableau I.1) provient essentiellement de la nature des charges en surface on peut supposer que l'état de surface des nanoparticules d'amidon en terme de charge va affecter le cours de la polymérisation. En effet, compte tenu du processus de l'hydrolyse les $NCA_{H_2SO_4}$ comportant à leur surface des groupements SO_3^- qui vont donner

naissances à des charges négatives à la surface des nanocristaux. Alors que les NCA_{HCl} sont dépourvus de charges comme l'indique le potentiel zêta proche du zéro (tableau I.1).

La plus faible efficacité de stabilisation des $NCA_{H_2SO_4}$ par rapport à celle des NCA_{HCl} pourrait s'expliquer par la plus faible capacité des $NCA_{H_2SO_4}$ à s'adsorber à la surface des particules de polymère durant leur formation. Nous avons expliqué ce phénomène par les effets de répulsion électrostatiques entre la surface des $NCA_{H_2SO_4}$ et les particules de polymère chargées négativement. Ces charges négatives à la surface de particules de polymère proviennent de la décomposition thermique de l'amorceur KPS qui va générer des radicaux $SO_4^{\bullet -}$. Ces radicaux chargés négativement vont s'accumuler à la surface de particules de polymère après la phase d'initiation et de nucléation.

Pour développer cet aspect nous allons mener une étude électrocinétique en comparant les potentiels zêtas des particules de polymère obtenues selon le type d'amorceur et de NCA.

b. Etude électrocinétique

Dans le but de mieux comprendre le processus de stabilisation des particules de polymère en présence des NCA adsorbés sur leur surface en se basant sur les interactions gouttelettes de monomère-NCA, on a suivi l'évolution du potentiel ζ des dispersions de polymère en fonction de la teneur en NCA. (Figure III.1.5)

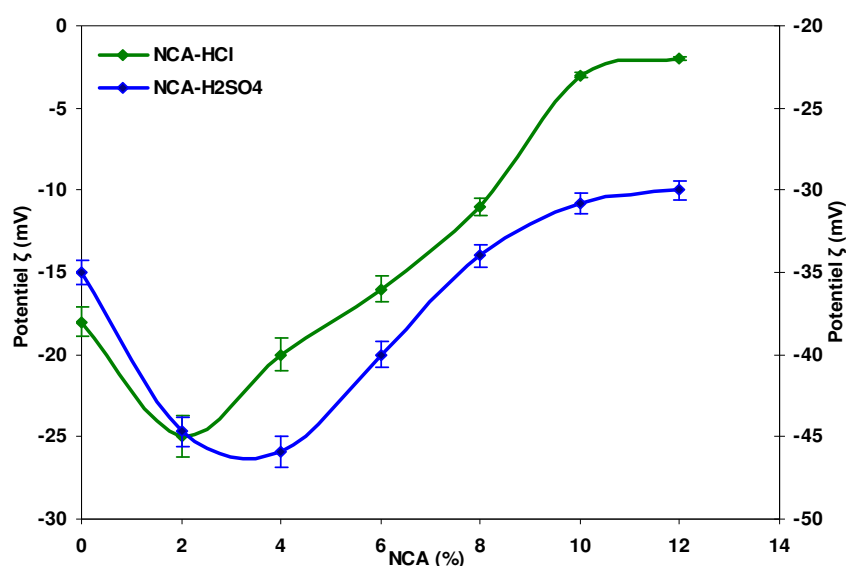


Figure III.1.5 : Evolution du potentiel ζ en fonction du contenu en NCA pendant la polymérisation en émulsion de Pickering de BMA en présence de $NCA_{H_2SO_4}$ et NCA_{HCl}

L'examen de la figure C.I.5 a montré deux domaines différents pour l'évolution du potentiel zêta en fonction de la teneur en NCA. D'abord, pour un taux inférieur à 8% en NCA, les particules de polymères présentent un potentiel zêta supérieur en valeur absolue à celui des NCA seuls. Par exemple pour des teneurs de 4% et 6% en $NCA_{H_2SO_4}$, les particules de polymère possèdent des potentiels zêtas d'environ -46 mV et -40 mV respectivement, qui sont supérieurs au potentiel zêta des $NCA_{H_2SO_4}$ seuls (-32 mV) en valeur absolue. De même pour un taux de 4% en NCA_{HCl} , les particules de polymère ont un potentiel zêta d'environ -20 mV supérieur en valeur absolue à celui des NCA_{HCl} seuls (-2 mV). Cela signifie que la densité de charge de surface des particules de polymère est supérieure à celle apportée par les NCA. *Donc la question ici est qu'elle est l'origine de ces charges supplémentaires présentes à la surface des particules de polymère ?*

Pour répondre à cette question on a utilisé la notion du degré de couverture définie en détail dans le chapitre II. En effet, la couverture de la surface des particules de polymère par les NCA est donnée par le rapport entre la surface effectivement couverte par un NCA (S_s) et la surface interfaciale totale affichée par les gouttelettes de polymère (S_p) (équation (5)):

$$C = \frac{S_s}{S_p}$$

Toutefois, pour une teneur en NCA inférieure à 8% en masse on a un degré de couverture inférieur à 1. Cela implique que la surface d'une particule de polymère n'est pas totalement recouverte par les NCA au dessous de 8%. Cette fraction de surface non recouverte va être probablement occupée par le résidu de l'initiateur KPS qui va générer des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ pour initier la polymérisation lors de sa décomposition thermique. Les charges négatives supplémentaires des particules de polymère proviennent donc de ces radicaux. (Schéma III.1) La présence de ces charges négatives est susceptible de contribuer au processus de stabilisation lorsque la teneur en NCA est inférieure à 8%.

Cependant, au dessus de 8% en masse de NCA les particules de polymère présentent un potentiel zêta proche de celui des NCA seuls pour les deux types de NCA. Par exemple, pour un taux de $NCA_{H_2SO_4}$ de 10% en masse les nanoparticules de polymère ont un potentiel zêta d'environ -31 mV, qui est à peu près égale à celui des NCA seuls (-32 mV). De même, pour une teneur en NCA_{HCl} supérieure à 8% en poids, les particules de polymère présentent une densité de charge proche de celle des NCA seul (exemple : à 10% en NCA_{HCl} le potentiel zêta est vers -3 mV). En effet, les charges présentes à la surface des particules de polymère sont celles des NCA adsorbés.

Cela signifie que la surface interfaciale des particules de polymère est totalement recouverte par les NCA. (Schéma III.1)

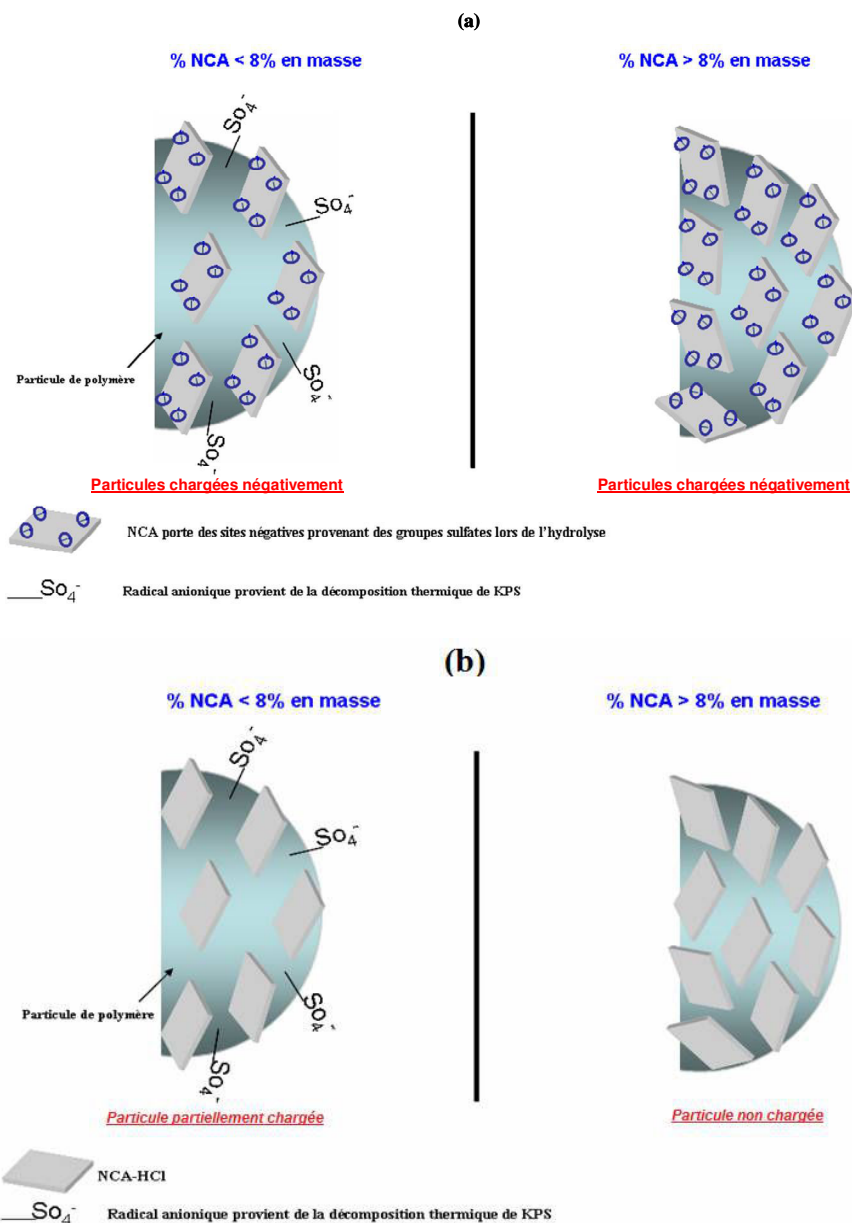


Schéma III.1: Illustration schématique présentant les charges de surface d'une particule de polymère à différents taux en NCA : (a) en présence des NCA_{H₂SO₄} et (b) en présence des NCA_{HCl}

Pour vérifier cette hypothèse, le KPS a été remplacé par un système H₂O₂ / acide ascorbique (H₂O₂/AA₅) comme initiateur dont la décomposition ne génère pas de radicaux initiateurs ioniques. La polymérisation

en émulsion en présence des nanocristaux issus de l'hydrolyse à l'acide H₂SO₄ a été effectuée dans les mêmes conditions que celles en présence de KPS. (Figure III.1.6)

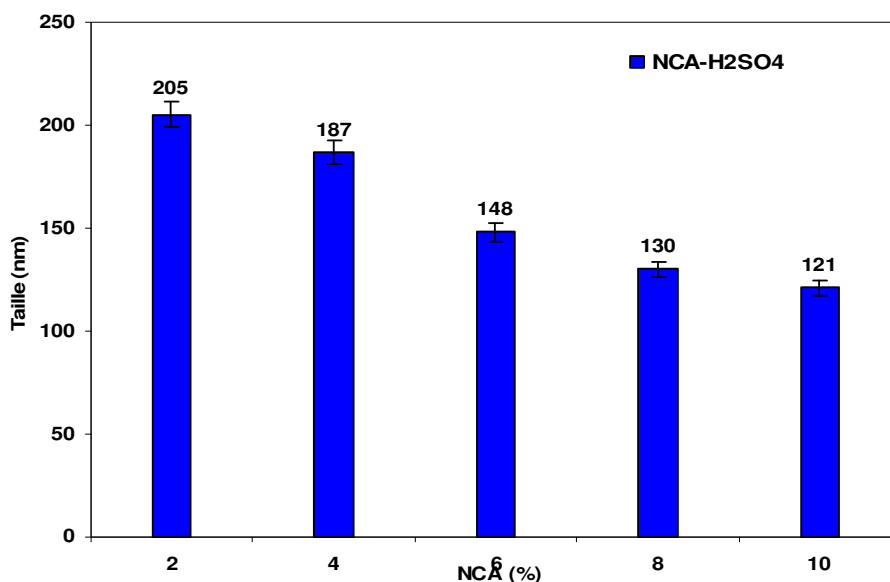


Figure III.1.6 : Evolution de la taille des particules de polymère en fonction du contenu en NCA_{H₂SO₄} en utilisant le H₂O₂/AAs comme initiateur

Comme le montre la figure III.1.6, des tailles granulométriques des particules de polymère nettement plus faibles ont été obtenues en utilisant le système d'amorçage H₂O₂ / AAs, quelle que soit la teneur en NCA_{H₂SO₄}. Par exemple, à 8% en masse de NCA_{H₂SO₄}, la taille des particules de polymère est passée de 385 nm à environ 148 nm lorsque le KPS a été remplacé par le système H₂O₂ / AAs. La même tendance a été notée pour toutes les teneurs en NCA_{H₂SO₄}. Ce résultat confirme bien l'hypothèse que les espèces sulfates anioniques générées par la décomposition de KPS vont défavoriser l'adsorption des nanocristaux à la surface des particules de polymère entraînant une diminution du taux de couverture des particules de polymère par les NCA.

c. Effet du taux de KPS

Dans un second temps, on a examiné l'effet du taux de l'amorceur KPS sur la stabilité colloïdale des dispersions de polymère préparées via une polymérisation en émulsion en présence des nanocristaux d'amidon dérivés de l'hydrolyse acide par le H₂SO₄ et le HCl.

La polymérisation en émulsion de Pickering a été effectuée en présence de 8% de NCA_{H₂SO₄} et de NCA_{HCl} avec différentes concentrations initiales de KPS. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau III.1.1 et présentés par des histogrammes sur la figure III.1.7.

Tableau III.1.1 : Effet de la quantité de l'initiateur (KPS % à la teneur en monomère)) sur la taille des particules (en nm) au cours de la polymérisation en émulsion de Pickering du BMA en présence de 8% de NCA

Initiateur (%)	2	4	6	8
NCA _{H2SO4}	410	385	358	254
NCA _{HCl}	284	242,5	220	198

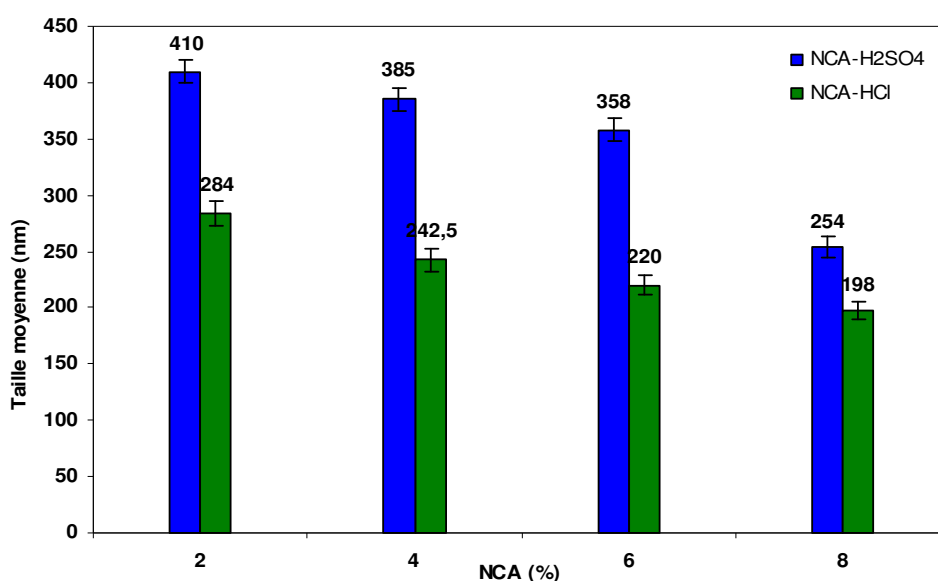


Figure III.1.7 : Evolution des tailles de particules des dispersions de nanocomposites à base de NCA_{H2SO4} et NCA_{HCl} en fonction de différents taux en initiateur KPS

La lecture de la figure III.1.7 montre une diminution continue de la taille des particules avec la quantité croissante de KPS. En effet, l'augmentation de la teneur en KPS de 2% à 8% a conduit à la diminution de la taille des particules de 410 à 254 nm dans le cas des NCA_{H2SO4}, et de 284 à 198 nm pour les NCA_{HCl}. La diminution de la taille des particules améliore la stabilité colloïdale des dispersions. La décomposition thermique de l'amorceur KPS génère des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ qui vont s'adsorber sur la surface des particules de polymère. L'accumulation de ces groupes terminaux aux queues polymériques va provoquer des répulsions électrostatiques entre les particules de polymère empêchant leur agglomération. Cela montre que les radicaux ($SO_4^{\bullet-}$) ont contribué à la stabilisation des dispersions polymériques.

2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NCA

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu au cours de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NCA, on a étudié l'évolution de la taille des particules de polymère formées au cours de l'émulsion. (Figure III.2.1)

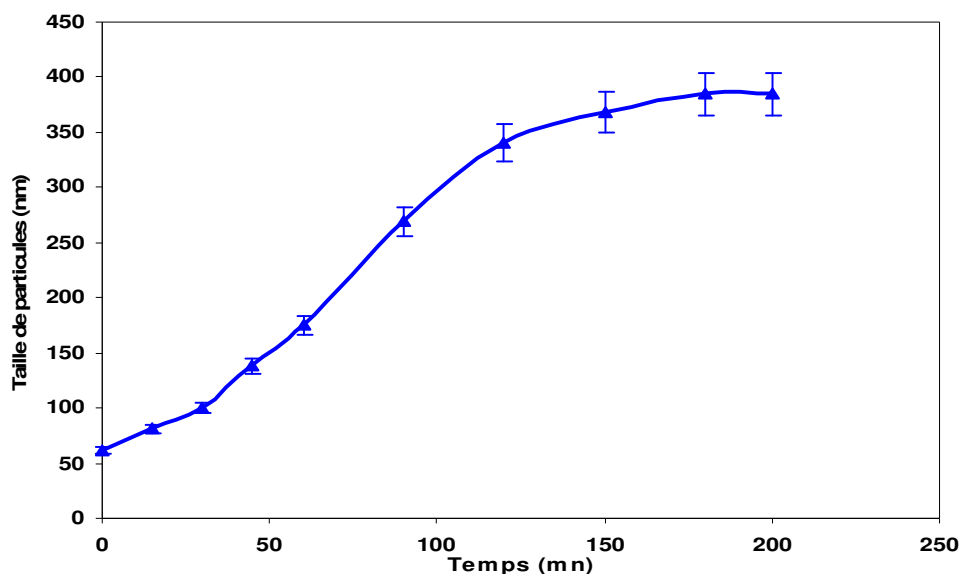


Figure III.2.1 : Evolution de la taille de particules de polymère en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion de Pickering, en présence de 8% NCA_{H2SO4}

La figure C.I.4 montre qu'au fur et à mesure que la polymérisation progresse, la taille des particules de polymère augmente de façon continue jusqu'à l'épuisement des gouttelettes de monomère et la conversion totale du monomère. En outre, on peut voir également que la réaction de polymérisation est achevée au bout de 3 heures, ce qui correspond à une durée acceptable pour une polymérisation en voie hétérogène. A l'instant initial, la taille de particule se situe vers 50 nm, ce qui correspond à la taille des particules des NCA. Quand la polymérisation démarre l'accroissement continu des tailles de particules indique que les particules de polymère vont se former sur les particules de NCA et vont croître progressivement avec l'avancement de la réaction de polymérisation. En se référant à la théorie de la polymérisation en émulsion, la polymérisation démarre dans la phase aqueuse par réaction des radicaux générés avec le monomère dissous dans l'eau. Quand la taille du macroradical dépasse un seuil critique, il précipite et forme la particule nucléée. A ce stade, la particule ainsi formée doit être stabilisée

pour empêcher un phénomène d'agglomération. Dans le cas d'une polymérisation en émulsion conventionnelle en présence d'un surfactant, ce phénomène va avoir lieu par adsorption des molécules du surfactant sur la particule nucléée primaire, qui va croître par alimentation continue en monomère. Dans le cas présent, on présume que la particule nucléée va s'adsorber à la surface des particules des nanocristaux dès leur formation. Au fur et à mesure que la polymérisation avance et la particule croît, les particules des nanocristaux vont s'accumuler à la surface des particules pour empêcher leur agglomération à travers un effet de Pickering. La taille finale des particules de polymère sera déterminée par le taux de NCA initiale. Plus ce taux augmente, plus la surface interfaciale capable d'être recouverte croît, ce qui se traduit par une diminution de la taille des particules finale.

En se basant sur les différentes analyses menées précédemment, nous avons essayé d'expliquer le mécanisme par lequel la polymérisation en émulsion de Pickering du PMBA a eu lieu en présence des NCA. Après l'addition de l'initiateur, les monomères dissous dans la phase aqueuse réagissent avec les radicaux libérés lors de la décomposition thermique d'initiateur. Ils forment alors des oligomères jusqu'à atteindre une longueur critique pour précipiter, ce qui donne naissance à des particules de polymère nucléées. Ces particules primaires de polymère sont ensuite stabilisées, soit par les NCA qui ont été précédemment adsorbés sur les gouttelettes de monomères, soit par les NCA libres dans la phase aqueuse. Par la suite ces particules primaires croîtront par la diffusion de monomère par les gouttelettes de monomère aux particules de polymère nucléées. Comme les particules de polymère se développent, leur surface interfaciale augmente, et les NCA solides supplémentaires sont nécessaires pour assurer la stabilisation et éviter l'agrégation des particules. Cela résulte, soit de l'adsorption directe des NCA sur les particules de polymère en croissance soit de l'agrégation des particules de polymère nucléées jusqu'à atteindre une couverture de surface optimale.

Une question pourrait supposer : *pourquoi les particules de NCA vont-elles préférentiellement s'adsorber sur la surface des particules de polymère plutôt que les gouttelettes de monomère ?* Deux raisons pourraient expliquer cette tendance. D'une part, la taille des gouttelettes relativement élevée (de l'ordre de quelques microns) qui réduit leur surface spécifique et minimisant ainsi l'adsorption des NCA, et d'autre part, l'énergie interfaciale élevée des particules de polymère par comparaison au monomère.²³ Une illustration schématique de ce processus est présentée par le schéma III.2.

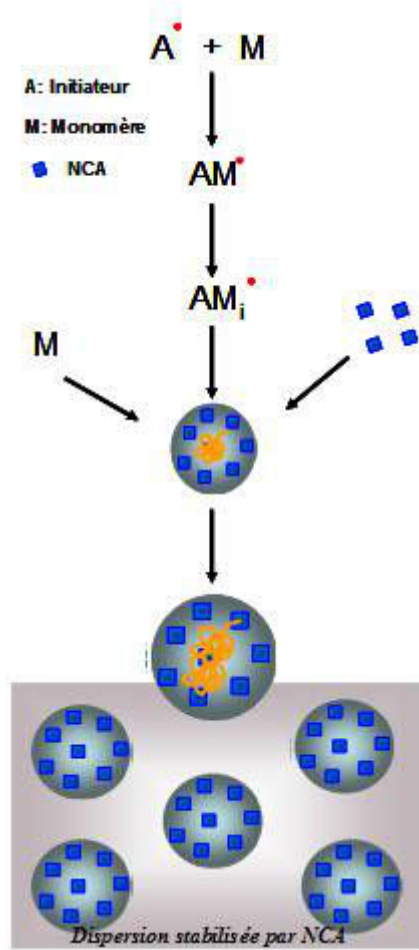


Schéma III.2 : Illustration schématique des processus, impliqués dans la polymérisation in situ en émulsion, de préparation de dispersion de nanocomposites à base de NCA

Pour confirmer davantage que le processus de stabilisation durant la polymérisation en émulsion est le résultat d'un effet de Pickering et ne met pas en jeu des effets de tension interfaciale, des mesures de la tension interfaciale ont été menées. Tableau III.2.1

Tableau III.2.1 : Taille de particules, potentiel ζ , et la tension interfaciale de la dispersion préparée par polymérisation en émulsion de Pickering en présence de 8% NCA et KPS ou H₂O₂ comme initiateur

Initiateur-%MPEG	KPS-3%MPEG		KPS-0%MPEG		H ₂ O ₂ -3%MPEG		H ₂ O ₂ -0%MPEG	
Type de NCA	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl
Taille (nm)	385	-	-	242	148	144	143	140
Potentiel ζ (mV)	-37	-	-	-8	-22	-3	-24	-3
γ (mN/m)	52	-	-	63	56	51	64	65

Les résultats rassemblés dans le tableau C.I.2 permettent de dégager les conclusions suivantes :

La présence du MPEG seul dans l'eau entraîne une diminution de la tension superficielle du milieu de 74 à 34 mN/m s'explique par la présence des chaînes poly (éthylène glycol) qui vont s'accumuler à l'interface eau-air. Cependant une fois la polymérisation est achevée la tension superficielle du milieu augmente de nouveau pour atteindre des valeurs allant de 50 à 65 mN/m. Cette augmentation est liée à l'implication du comonomère MPEG dans la polymérisation, entraînant sa disparition du milieu. En absence de MPEG la tension superficielle n'évolue pas et demeure à des valeurs supérieures à 60mN/m. Ces valeurs élevées, proches de celle de l'eau pure, indiquent que le processus de stabilisation ne fait pas intervenir des effets de diminution de tension interfaciale, comme c'est le cas d'une polymérisation en émulsion conventionnelle en présence d'un surfactant. Dans ces conditions, la tension superficielle de la dispersion de polymère se situe entre 60 et 50 mN/m.

3. Morphologie des particules de polymère: étude microscopique

Pour avoir une idée sur la morphologie des particules de polymère nous avons réalisé des observations par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM). Pour empêcher l'agrégation des particules durant le séchage, nous avons procédé à un dépôt d'une goutte de dispersion diluée (0,001-0,005%), suivie par une lyophilisation. (Figure III.3.1)

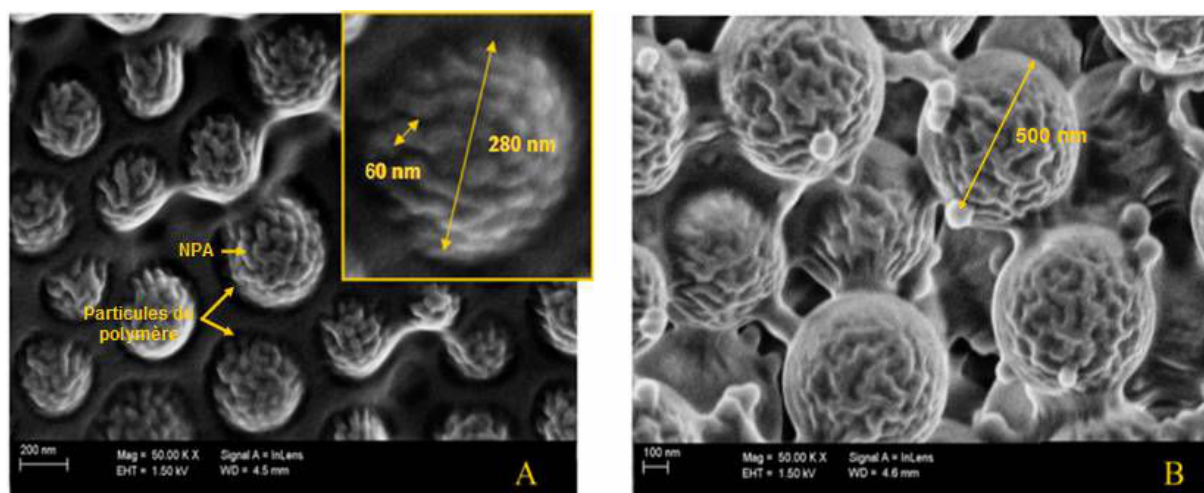


Figure III.3.1 : Observation par microscopie électronique à émission de champ des dispersions nanocomposites à base de PBMA préparées par polymérisation en émulsion contenant 8% en masse de (A) $NCA_{H_2SO_4}$ et (B) NCA_{HCl}

Comme le montre la figure III.3.1, quelque soit le type de NCA, les particules de polymère préparées par polymérisation en émulsion se présentent comme des sphères relativement homogènes et de taille qui se situe vers 280 et 500 nm pour les dispersions préparées en présence des NCA_{HCl} et $NCA_{H_2SO_4}$ respectivement. Ces tailles sont proches de celles obtenues par DLS. Par ailleurs, les observations font apparaître une morphologie de type framboise. Cette morphologie pourrait être expliquée comme suit : une fois que les particules nucléées sont formées et leur taille augmente, une agrégation partielle entre les particules nucléées stabilisées par les NCA pourrait avoir lieu pour assurer une couverture de surface suffisante par les NCA.

IV. Caractérisation des films nanocomposites

L'un des objectifs recherchés de l'incorporation des NCA dans une matrice polymère est d'apporter un effet de renforcement à un faible taux. Pour analyser dans quelle mesure la présence des nanoparticules d'amidon dans la matrice polymère modifie les propriétés mécaniques, des films nanocomposites ont été préparés à partir des dispersions élaborées par polymérisation en émulsion en adoptant deux voies : nanocomposites préparés par deux voies différentes :

❖ La voie in situ : cette voie consiste à préparer des dispersions nanocomposites stables en seul pot par polymérisation en émulsion de Pickering en présence des $NCA_{H_2SO_4}$. Les films nanocomposites sont obtenus en coulant les dispersions dans des moules en Téflon et évaporation de l'eau.

❖ La voie ex situ : cette voie consiste à mélanger un latex de PBMA préparé par polymérisation en émulsion avec une suspension des $\text{NCA}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Les films sont obtenus par coulée du mélange en des moules en Téflon et après évaporation de l'eau.

1. Analyse mécanique dynamique des films nanocomposites

Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui-ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux idéal. L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique très appropriée pour analyser les propriétés viscoélastiques du polymère et accéder à toutes les relaxations moléculaires du matériau. Cette technique permet également d'analyser avec précision les évolutions des propriétés de rigidité en fonction de la température à travers le module de conservation E' .

Des analyses mécanique dynamique ont été effectuées sur les matériaux nanocomposites afin d'étudier leurs comportements lors de sollicitations dans le domaine linéaire. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence du taux des $\text{NCA}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ sur le comportement du matériau nanocomposite. Dans un deuxième temps, une étude comparative entre les propriétés thermomécaniques des films de nanocomposites obtenus par la voie in-situ par une polymérisation en émulsion et des films préparés par le mélange ex-situ.

L'évolution du module de conservation, E' , en fonction de la température et à une fréquence de 1 Hz des films de nanocomposites préparés par voie in situ et ex situ à différentes teneurs en NCA est présentée sur la figure IV.1.1.

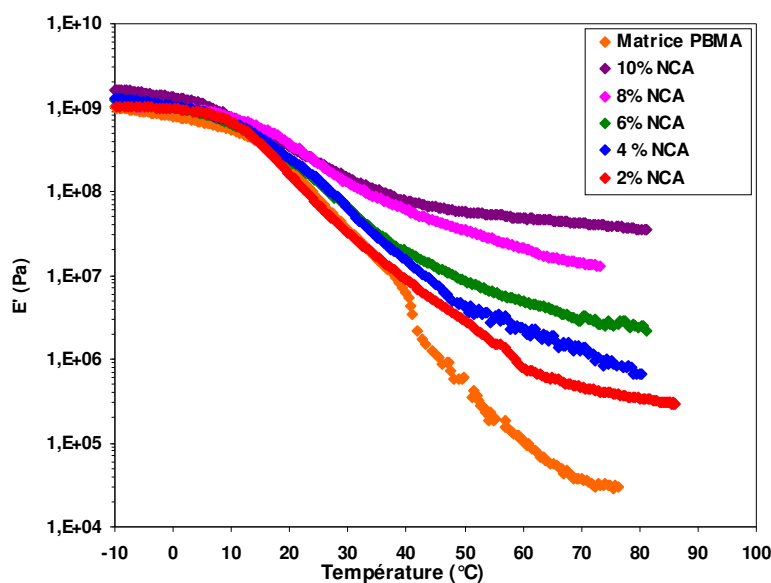


Figure IV.1.1 : Evolution du module de conservation E' , en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites, contenant différent taux de $NCA_{H_2SO_4}$, préparés par polymérisation en émulsion

Le comportement de la matrice est typique d'un polymère thermoplastique amorphe. Le module de conservation reste relativement constant avec une valeur de l'ordre de 1 GPa à l'état vitreux puis il diminue de plus de 3 décades autour de 20°C. Cette forte diminution correspond à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau.

L'examen de la figure IV.1.1 révèle la présence de deux comportements différents de l'évolution du module de conservation E' en fonction de la température. D'une part, à une température inférieure à la température de la transition vitreuse T_g , aucune variation significative dans le module du stockage n'a été détectée lors de l'introduction des NCA. Cela signifie que l'incorporation des nanocristaux d'amidon n'apporterait pas une modification significative sur la matrice au-dessous de la T_g . D'autre part, au-dessus de la température de la transition vitreuse, le module de conservation devient plus sensible à la présence de la charge nanométrique et augmente significativement avec l'addition des NCA. Cela signifie que la présence des NCA apporte un effet de rigidification significatif principalement quand la matrice devient ductile. Ce phénomène est en fait commun au nanorenfort de type polysaccharide comme les nanocristaux de cellulose ou les nanofibres de cellulose.

La même étude a été menée sur des films préparés par un mélange ex-situ d'un latex de PBMA avec une suspension de nanocristaux. Les résultats sont présentés dans la figure IV.1.2.

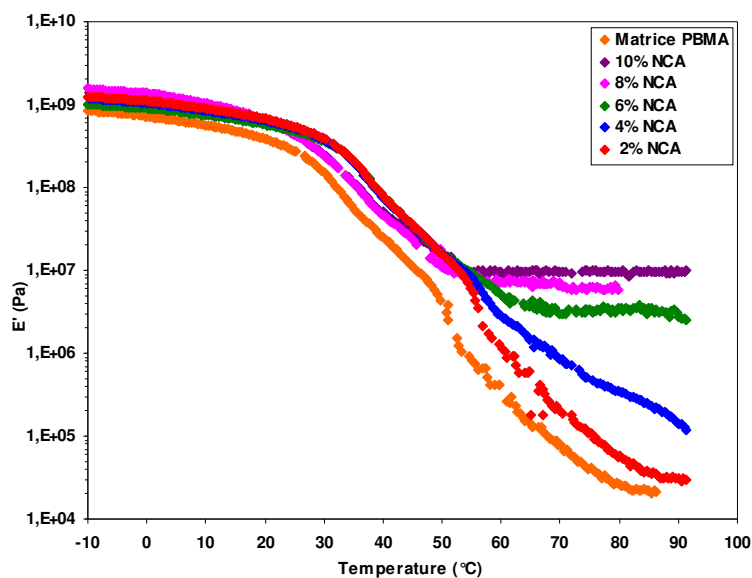


Figure IV.1.2 : Evolution du module de conservation E' , en fonction de la température à 1 Hz pour des films de nanocomposites, contenant différent taux de $NCA_{H_2SO_4}$, préparés par mélange *ex-situ*

Un comportement similaire est observé montrant que la présence des nanocristaux d'amidon se traduit par un effet de renforcement mécanique significatif à des températures supérieures à la T_g . Par contre, à des températures inférieures à la T_g , la matrice est à l'état vitreux et le module de conservation ne présente aucune évolution significative quand la teneur de NCA augmente.

Pour mieux mettre en évidence l'effet de renforcement conféré par l'addition des NCA, une étude comparative de l'évolution du module relatif $E'_r = E'_N / E'_{mat}$ (E'_N et E'_{mat} sont les modules de stockage de nanocomposites et de la matrice non chargée respectivement, mesurés dans le domaine caoutchoutique pris ici à 70°C) en fonction de la teneur en NCA, a été étudiée pour des films nanocomposites préparés via une approche *in-situ* par polymérisation en émulsion de Pickering et une approche *ex-situ*. (Figure IV.1.3)

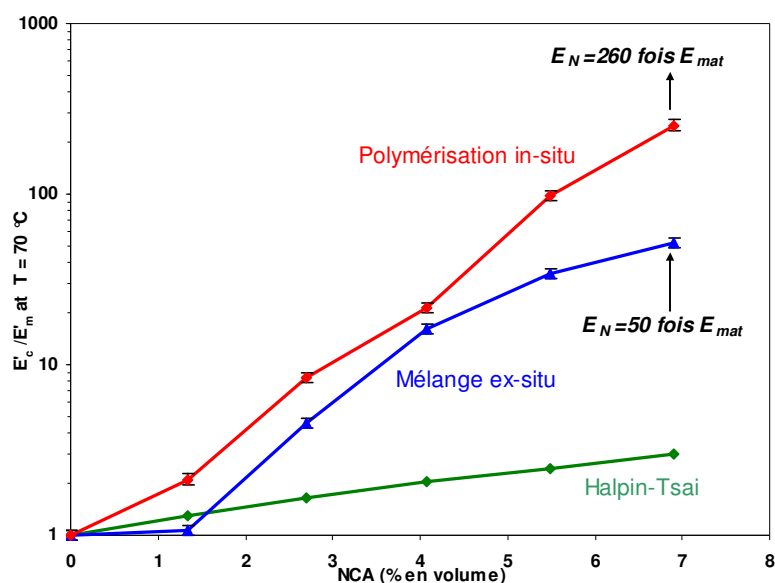


Figure IV.1.3 : Evolution du module de relaxation relatif, à une température de 70 °C, des films nanocomposites, contenant différent taux de $NCA_{H_2SO_4}$, préparés soit par polymérisation in-situ soit par mélange ex-situ

Dans les deux voies de préparation, la présence des NCA dans la matrice polymérique conduit à une augmentation continue du module relatif, confirmant clairement le potentiel de renforcement des NCA. Cependant, au-delà de 4% en poids de NCA, l'amélioration de l'effet de renforcement apparaît d'une façon plus nette pour les échantillons préparés par polymérisation in situ. En effet, à un taux de 8 et 10% en poids (correspondant à 5,48 et 6,9% en volume) de NCA, le facteur de renforcement, respectifs, est environ 100 et 260 fois plus élevés que celui de la matrice seule lorsque la polymérisation en émulsion de Pickering a été adoptée. En revanche, pour ces mêmes taux, l'effet de renforcement observé ne dépasse pas 34 et 50, lorsque le nanocomposite est préparé par la voie ex-situ.

Comment expliquer cette différence notable d'effet de renforcement ?

En effet, en se référant à la littérature, même si l'incorporation des NCA contribue à accroître le module de la matrice, le renforcement observé demeure de même ordre de grandeur que celui observé par la voie ex-situ²⁴. Pour mieux comprendre l'origine de ce phénomène de renforcement, le modèle Halpin-Tsai²⁵ a été utilisé pour modéliser le comportement. Ce modèle empirique, à l'origine développé pour les matériaux composites, est souvent utilisé pour décrire le comportement des nanocomposites²⁶.

Selon le modèle Halpin-Tsai, le module d'élasticité longitudinal et transversal peut être calculé comme suit :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \varphi}{1 - \eta \varphi} \quad (11)$$

Où E_c et E_m représentent respectivement le module de Young du composite et de la matrice, ζ est un facteur de forme dépendant de la géométrie de la charge et la direction de chargement, φ est la fraction volumique de charge et η est donnée par :

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + \varphi \right)} \quad (12)$$

Avec $\zeta = 2 L/D$ pour le module dans la direction longitudinale, et $\zeta = 2$ pour le module dans la direction transversale.

Pour une charge de forme lamellaire, les équations (11) et (12) peuvent être utilisées en remplaçant le rapport (L / D) par (D / h), où D et h sont respectivement le diamètre et l'épaisseur des plaquettes. Dans ces conditions le module des nanocomposites peut s'exprimer par l'équation (13) :

$$E_c = 0,49E_L + 0,51E_T \quad (13)$$

En adoptant les paramètres suivants pour les NCA: $D = 30$ nm, $h = 5$ nm, $E_f = 20$ GPa, les résultats de la figure C.III.2 montrent que la valeur du module évaluée par le modèle Halpin-Tsai se situe bien au dessous du module des nanocomposites. Le décalage observé dans les valeurs suggère que l'effet de renforcement apporté par les NCA n'est pas seulement dû à leur rigidité intrinsèque élevée, mais qu'un effet d'interaction entre les nanoparticules se manifeste également. En effet, dans le modèle de Halpin-Tsai, seul l'accroissement du module est le résultat du module élevé des particules dispersées dans le milieu. En fait, la surface spécifique élevée de NCA, leur faible épaisseur, et leurs nombreux groupes hydroxyles de surface vont donner naissance à la formation d'un réseau percolant dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène entre les points de contact des NCA. (Schéma IV.1) L'effet de renforcement très important observé dans le cas des nanocomposites préparés par la voie in-situ suggère que

cette voie de préparation donne naissance à un réseau avec une cohésion plus importante. Ce phénomène pourrait être dû à une meilleure dispersion des nanoparticules au sein de la matrice et à leur plus forte interaction avec la matrice.

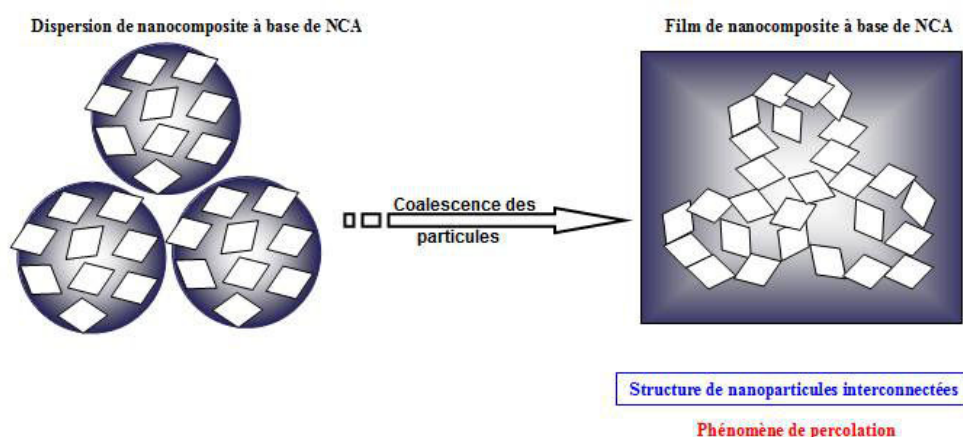


Schéma IV.1 : Représentation schématique du phénomène de percolation en présence de NCA

Le potentiel de renforcement élevé des NCA lorsque les nanocomposites ont été préparés par polymérisation in situ a été également mis en évidence dans nos travaux antérieurs lorsque la dispersion de nanocomposite a été préparée par une voie de polymérisation en mini-émulsion et en présence d'un agent tensio-actif cationique.⁵ Toutefois, dans le cas présent, l'effet de renforcement est plus prononcé que la voie ex-situ. Cependant, l'effet observé dans le cas présent est nettement plus prononcé. Deux raisons pourraient expliquer cette différence de comportement : (i) la voie de polymérisation en émulsion assure une meilleure individualisation des NCA suite à leur immobilisation à la surface des particules de polymère, (ii) l'accrochage des NCA à la surface des particules améliore l'interaction entre la nanocharge et la matrice favorisant ainsi le transfert de la contrainte de la matrice à la nanoparticule rigides.

2. Propriétés optiques

En plus de l'effet de renforcement mécanique fourni par l'incorporation de nanocharges dans une matrice de polymère, la transparence des films de nanocomposites de la matrice polymère est une propriété qui est souvent recherchée. Pour analyser cette propriété, des mesures de transmittance sur des films de nanocomposites, dans le domaine visible (λ varie de 400 à 800 cm^{-1}) ont été réalisées. Afin d'éviter les problèmes de décalage résultant de la variation des épaisseurs des films, on a normalisé l'absorbance à 200 μm d'épaisseur. La nouvelle valeur de la

transmission normalisée a été déduite en faisant appel à la relation de Beer-Lambert. Les résultats comparatifs des différents nanocomposites sont présentés sur la figure. L'analyse des résultats montre un comportement différent pour les films selon la voie de préparation. Une diminution de la transparence avec l'accroissement du taux des NCA est observée lorsque les films sont préparés par la voie ex-situ. En revanche, la transparence augmente avec le taux des NCA à travers la voie in-situ.

Il est important de rappeler que la présence des particules dans une matrice va entraîner une chute de la transparence en raison des effets de diffusion de la lumière entraînée par les particules. Ce phénomène de diffusion dont l'origine est liée à la discontinuité de l'indice de réfraction du milieu est très dépendant de la taille des particules et augmente d'une façon importante avec l'accroissement de la taille. En général, 40 nm est la limite supérieure du diamètre des nanoparticules afin d'éviter la perte de l'intensité de la lumière transmise en raison de la diffusion de Rayleigh²⁷.

Compte tenu de la différence des indices de réfraction (IR) de l'amidon (1,58)²⁸ et de la matrice (1,48),²⁹ le facteur critique dans la transparence de nanocomposites à base de NCA est la taille des particules présentes dans le milieu. Les résultats sont présentés sur la figure IV.2.1.

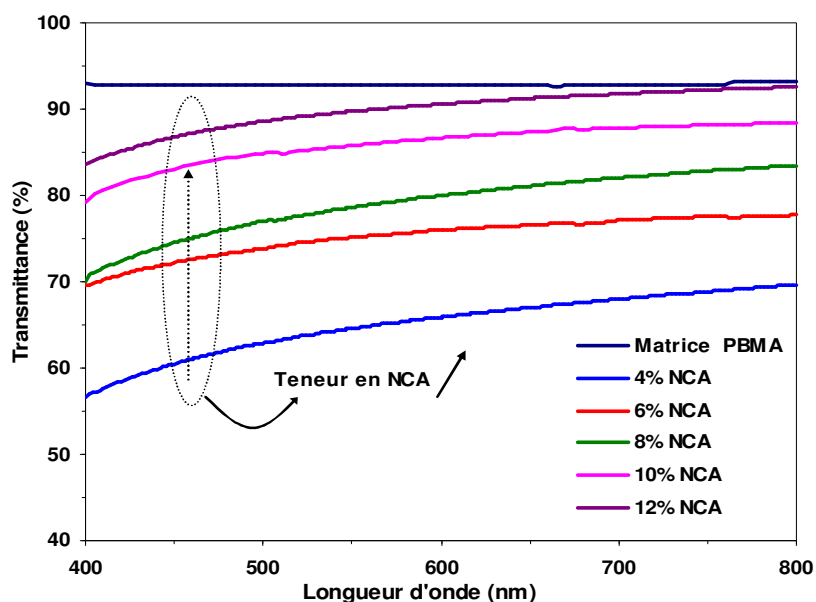


Figure IV.2.1 : Evolution de la transmission des films de nanocomposites en fonction de la teneur en NCA préparés par polymérisation in situ en émulsion

La diminution de la transmittance dans le cas de la voie ex-situ s'explique par l'accroissement de la fraction des particules agrégées quand le taux augmente. Ces particules agrégées vont diffuser la lumière notablement et seront donc responsables de la chute de transparence. Compte tenu des dimensions des NCA et de leur épaisseur on doit s'attendre à ce que les effets de diffusions vont être absents si les nanoparticules sont bien dispersées dans le milieu. Par conséquent la diminution continue de la transparence avec le taux des NCA ne pourrait s'expliquer que les particules de NCA vont subir un effet d'agrégation lors de la formation du film, d'autant plus important que leur taux est élevé. En revanche, dans le cas de la voie in-situ l'accroissement de la transparence avec le taux des NCA suggère une meilleure individualisation des nanoparticules dans la matrice après la formation du film. Comme il a été indiqué auparavant il est vraisemblable que l'accrochage des NCA sur les particules de polymère va empêcher le risque d'agrégation lors de l'évaporation de l'eau.

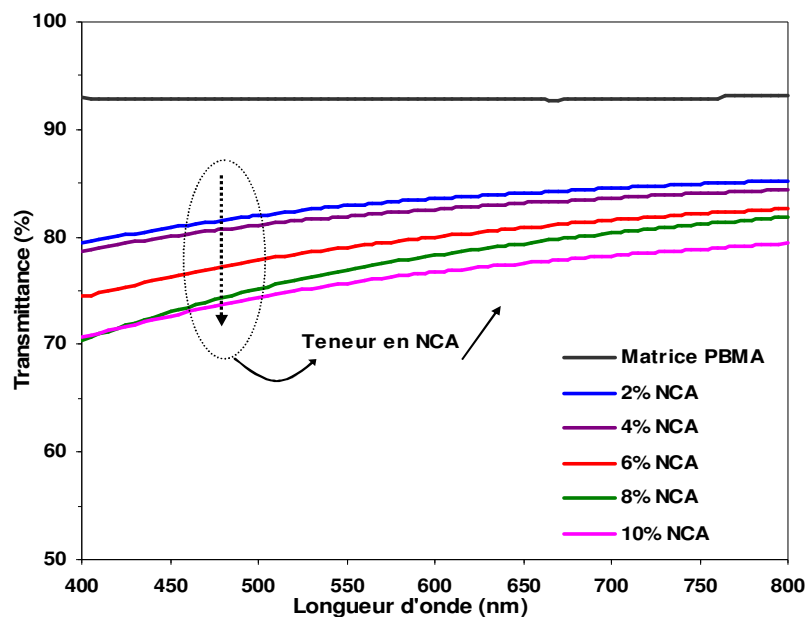


Figure D.II.2 : Evolution de la transmission des films de nanocomposites en fonction de la teneur en NCA préparés via mélange ex situ

Conclusion

Des dispersions stables de nanocomposites à base de polyméthacrylate de butyle et de nanocristaux d'amidon ont pu être obtenues par un procédé de polymérisation en émulsion de Pickering en absence de tout solvant. L'approche de synthèse proposée est relativement simple à mener, et donne lieu à des dispersions stables durant plusieurs mois. Une corrélation directe entre la taille des particules de la dispersion de polymère et le taux des NCA a été observée, ce qui nous a permis de confirmer le rôle clé des NCA dans le processus de stabilisation qui va avoir lieu essentiellement à travers un effet de Pickering. Cependant, une contribution d'un effet de stabilisation électrostatique a été également observée pour des taux inférieures à 6% et ceux en particulier en utilisant le KPS comme amorceur. Ces hypothèses ont été confirmées par des mesures de potentiel zêta. Un mécanisme de la polymérisation en émulsion a été proposé.

Outre l'aspect colloïdal de l'approche de synthèse, les effets de la méthode de synthèse sur la capacité de renforcement des NCA ont été également étudiés. L'analyse par DMA a montré que l'incorporation des nanocristaux s'accompagne par une exaltation du pouvoir de renforcement quand la voie in-situ a été adoptée. La différence observée dans les propriétés a été expliquée par une meilleure individualisation des NCA lors de la formation du film, quand cette voie de synthèse a été adoptée. Outre, un meilleur effet de renforcement, ce phénomène va contribuer à la préservation de la transparence de la matrice notamment pour des taux des NCA supérieures à 8%.

Références

- ¹ Dufresne, A. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials; Walter de Gruyter GmbH Co.KG: Berlin, **2012**.
- ² Kalia. S, Boufi. S, Celli. A, Kango. S, Nanofibrillated Cellulose: Surface Modification and Potential Applications, *Colloid Polym. Sci.*, **2014**, 292, 5–31.
- ³ Andresen. M, Stenius. P, Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobized Microfibrillated Cellulose, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2007**, 28, 837–844.
- ⁴ Ben Mabrouk. A, Vilar. M. R, Magnin. A, Belgacem. M. N, Boufi. S, Synthesis and Characterization of Cellulose Whiskers/Polymer Nanocomposite Dispersion by Mini- Emulsion Polymerization, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 363, 129–136.
- ⁵ Bel Haaj. S, Ben Mabrouk. A, Thielemans. W, Boufi. S, A One-Step Miniemulsion Polymerization Route towards the Synthesis of Nanocrystal Reinforced Acrylic Nanocomposites. *Soft Matter*, **2013**, 9, 1975–1984.
- ⁶ Kawazoe. A, Kawaguchi. M, Characterization of Silicone Oil Emulsions Stabilized by TiO₂ Suspensions Pre-Adsorbed SDS, *Colloids Surf. A*, **2011**, 392, 283–287.
- ⁷ Thielemans. W, Belgacem. M. N, Dufresne. A, Starch Nanocrystals with Large Chain Surface Modifications, *Langmuir*, **2006**, 22, 4804–4810.
- ⁸ Angellier. H, Choisnard. L, Molina-Boisseau. S, Ozil. P, Dufresne. A, Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy Maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1545–1551.
- ⁹ Putaux. J.-L, Molina-Boisseau. S, Momaur. T, Dufresne. A, Platelet Nanocrystals Resulting from the Disruption of Waxy Maize Starch Granules by Acid Hydrolysis, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1198–1202.
- ¹⁰ Leal-Calderon. F, Schmitt. V, Solid-stabilized emulsion, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 13, 217–227.

- ¹¹ Tcholakova. S, Denkov. N. D, Lips. A, Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 1608–1627.
- ¹² Hunter. T. N, Pugh. R. J, Franks. G. V, Jameson. G. J, The role of particles in stabilising foams and emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 137, 57–81.
- ¹³ Aveyard. R, Binks. B. P, & Clint. J. H, Emulsions stabilised solely by colloidal particles, *Advances In Colloid And Interface Science*, **2003**, 100, 503-546.
- ¹⁴ Binks. B, Dyab. A, Fletcher. P, & Barthel. H, Brevet n° DE10211313, Germany, **2002**.
- ¹⁵ Aveyard. R, Clint. J. H, & Horozov. T. S, Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5(11), 2398-2409.
- ¹⁶ Levine. S, Bowen. B. D, & Partridge. S. J, Stabilization of Emulsions By Fine Particles .1. Partitioning of Particles Between Continuous Phase and Oil-water Interface, *Colloids and Surfaces*, **1989**, 38(4), 325-343.
- ¹⁷ Clint. J. H, & Taylor. S. E, Particle-size and Interparticle Forces of Overbased Detergents - A Langmuir Trough Study, *Colloids and Surfaces*, **1992**, 65(1), 61-67.
- ¹⁸ Binks. B. P, Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates, *Advanced Materials*, **2002**, 14, 1824- 1827.
- ¹⁹ Binks. B. P, Particles as surfactants - similarities and differences, *Current Opinion In Colloid and Interface Science*, **2002**, 7(1-2), 21-41.
- ²⁰ Arditty. S, Schmitt. V, Giermanska-Kahn. J, & Leal-Calderon. F, Materials based on solid-stabilized emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 275(2), 659-664.
- ²¹ Dinsmore. A. D, Hsu. M. F, Nikolaidis. M. G, Marquez. M, Bausch. A. R, & Weitz. D. A, Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles, *Science*, **2002**, 298(5595), 1006-1009.

- ²² Yang. F, Liu. S, Xu. J, Lan. Q, Wei. F, Sun. D, Pickering Emulsions Stabilized Solely by Layered Double Hydroxide Particles: The Effect of Salt on Emulsion Formation and Stability, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 302, 159–169.
- ²³ Dee. G.T, Sauer. B.B, The Molecular Weight and Temperature Dependence of Polymer Surface Tension: Comparison of Experiment with Interface Gradient Theory, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 152, 85–103.
- ²⁴ Dufresne. A, Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals, *Molecules*, **2010**, 15, 4111–4128.
- ²⁵ Halpin. J. C, Kardos. J. L, Review: The Halpin-Tsai Equations, *Polym. Eng. Sci.*, **1976**, 16, 344–52.
- ²⁶ Fornes. T. D, Paul. D. R, Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories, *Polymer*, **2003**, 44, 4993–5013.
- ²⁷ Althues. H, Henle. J, Kaskel. S, Functional Inorganic Nanofillers for Transparent Polymers, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1454–1465.
- ²⁸ Landry. V, Alemdar. A, Blanchet. P, Nanocrystalline Cellulose: Morphological, Physical, and Mechanical Properties, *For. Prod. J.*, **2011**, 61, 104–112.
- ²⁹ www.acrylite-polymers.com.

Chapitre VI : Préparation des nanocomposites à base de NPA par polymérisation en émulsion

Chapitre VI : Préparation des nanocomposites à base de NPA par polymérisation en émulsion

Introduction.....	235
I. Nanoparticules d'amidon (NPA) : préparation et caractérisation.....	237
1. Préparation des NPA par traitement aux Ultrasons	237
2. Caractérisation des NPA	237
a. Etude granulométrique	237
b. Etude électrocinétique	239
c. Caractérisation des propriétés de surface des NPA : Angle de contact.....	240
d. Etude morphologique : Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM)	241
II. Polymérisation en émulsion de Pickering	242
1. Procédure expérimentale	242
2. Etudes préliminaires.....	242
3. Préparation des dispersions de polymère à base des NPA	244
III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites	246
1. Stabilité colloïdale des dispersions nanocomposites	246
a. Effet du taux des NPA	246
b. Etude électrocinétique	249
2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NPA.....	251
3. Morphologie des particules de polymère : étude microscopique	253
IV. Caractérisation des films nanocomposites	254
1. Propriétés mécaniques.....	255
2. Propriétés optiques.....	258
Conclusion	261
Références.....	262

Introduction

Dans la plupart des voies du traitement pour la préparation des nanocomposites à base de nanoparticules d'amidon (NPA), le mélange de deux pots impliquant une suspension de NPA avec une dispersion aqueuse de polymère est resté l'approche la plus couramment utilisée et la plus efficace. Cette approche permet d'assurer l'individualisation des nanoparticules. Cependant, cette approche prend beaucoup de temps et implique plusieurs étapes. En effet, la polymérisation in situ d'une matrice polymérique en présence de NPA en tant qu'une phase de renforcement peut être envisagée comme un autre moyen pour produire une dispersion de nanocomposite en un seul pot prête à l'emploi et à une bonne dispersion des nanorenforts au sein de la matrice.

En outre, la stratégie de polymérisation en émulsion en utilisant les NPA comme agent de stabilisation devrait se traduire par une meilleure fixation des nanoparticules sur la surface des particules de polymère, ce qui conduit à une meilleure adaptation des caractéristiques de nanocomposites sur l'échelle nanométrique et favorise l'individualisation des nanoparticules.¹ De plus, on peut même favoriser la formation de liaisons chimiques entre le polymère et la particule nanométrique. Ceci, à son tour, devrait conduire à la haute transparence du film nanocomposite avec un potentiel de renforcement élevé.² La présence de nanoparticules lors de la polymérisation en émulsion peut être exploitée davantage pour provoquer ce qu'on appelle la stabilisation de Pickering. En plus, en utilisant des particules solides, des agents émulsifiants classiques peuvent être omises et des agents tensioactifs dangereux peuvent être remplacés par des matériaux moins nocifs et plus respectueux de l'environnement³. Tous ces attributs rendent l'approche de polymérisation de Pickering très intéressante.

Dans les émulsions de Pickering, des particules solides de mouillabilité intermédiaire avec des dimensions allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, se fixent à des interfaces liquide-liquide en assurant la stabilité de l'émulsion.

Les émulsions stabilisées par des nanoparticules solides sont caractérisées par une plus grande stabilité contre la coalescence par rapport aux systèmes stabilisés par des tensioactifs. Ainsi, la stabilisation a été expliquée par l'exclusion de volume créé par les particules adsorbées empêchant le contact entre les interfaces huile-eau voisines et par la haute énergie libre de Gibbs nécessaire pour enlever les particules solides adsorbées.⁴

Dans le présent travail, nous allons étudier la polymérisation en émulsion de Pickering de monomères acryliques en utilisant des NPA préparées par ultrasons en tant que stabilisant unique. L'effet de la teneur en NPA sur la taille des particules, les propriétés colloïdales de la

dispersion de polymère et les propriétés optiques et mécaniques des films nanocomposites, qui en résultent, ont été étudiés.

I. Nanoparticules d'amidon (NPA) : préparation et caractérisation

1. Préparation des NPA par traitement aux ultrasons

La préparation des nanoparticules d'amidon (NPA) a été effectuée à partir de l'amidon de maïs cireux natif (fournis par la société Roquette Frères S.A (Lestrem, France)), en adoptant la technique d'ultrason. Un volume de 100 ml de l'eau distillée contenant 1,5% en poids de granules d'amidon natif de maïs cireux, maintenu dans une cuve en verre, et traité par ultrasons à une puissance de 80% durant 90 min à l'aide d'un sonificateur Branson S-450D (Allemagne) à 24 KHz couplé avec une corne (diamètre de pointe de 13 mm).

Le traitement d'ultrasonification a été effectué à une température inférieure à 10°C. La température a été atteinte par l'immersion de la suspension d'amidon dans un bain thermostaté maintenu à une température de 8 ± 1 °C. A la fin du traitement aux ultrasons, la suspension d'amidon initialement blanche ou trouble devient transparente.

2. Caractérisation des NPA

a. Etude granulométrique

Après traitement aux ultrasons, la suspension de nanoparticules d'amidon est devenue transparente, sans modification de la fluidité de la solution, ce qui est une bonne indication de la petite taille des nanoparticules d'amidon. Ceci est confirmé par la diffusion de la lumière par le phénomène de Tyndall lorsque la suspension est éclairée par un faisceau laser (Figure I.2.1).

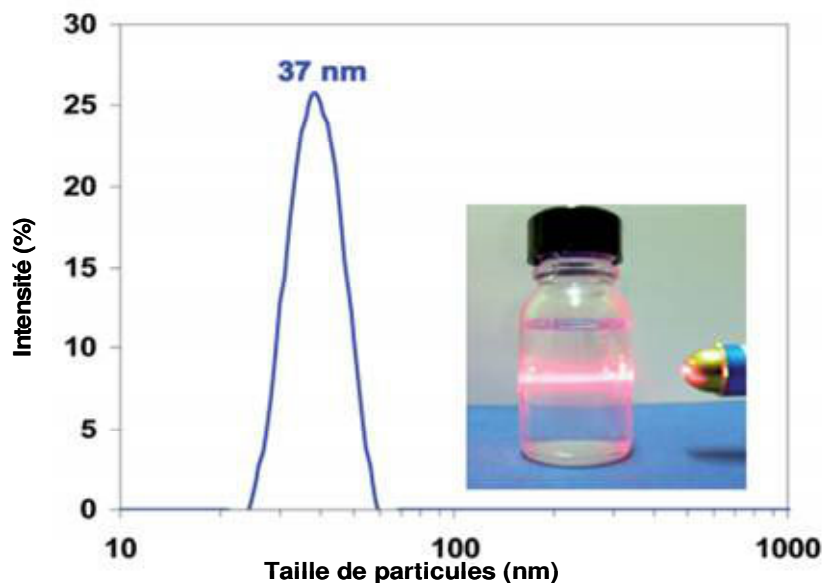


Figure I.2.1 : Distribution de taille des particules de NPA issues de l'amidon de maïs cireux. Photographie montrant l'effet de diffusion de Tyndall (laser He-Ne, 632,8 nm) confirmant la présence de NPA colloïdales

L'examen de la figure I.2.1 nous montre que la distribution de la taille de particule déterminée par DLS est une distribution monomodale étroite centrée vers un diamètre de particules moyen d'environ 37 nm.

La comparaison de la taille de particules de ces NPA avec celle des nanocristaux d'amidon issus aussi de l'amidon de maïs cireux à l'aide d'une hydrolyse acide étudiée dans le chapitre précédent ($NCA_{H_2SO_4}$: 58 nm et NCA_{HCl} : 51 nm), a prouvé l'efficacité de la technique physique d'ultrasonification dans la réduction de la taille micronique des granules d'amidon pour obtenir des particules de taille nanométrique sans le recours à aucun additif chimique.

Il est à noter que l'aspect optique de la dispersion n'a pas changé avec le temps et aucune trace de décantation n'a été détectée après le stockage sur une durée supérieure à un mois à une température d'environ 8-10 °C.

En outre, on a noté aussi l'insensibilité des NPA à l'eau, même après un chauffage prolongé à 70°C. En effet, comme le montre la figure I.2.2, la taille des particules est restée inchangée à environ 37 nm lorsque la suspension de nanoparticules est chauffée pendant plus de 4 h à 70°C. Cet aspect est essentiel pour le travail suivant, dans lequel les NPA vont être utilisées en tant que stabilisateur de Pickering dans la polymérisation en émulsion d'un monomère acrylique à 70 °C.

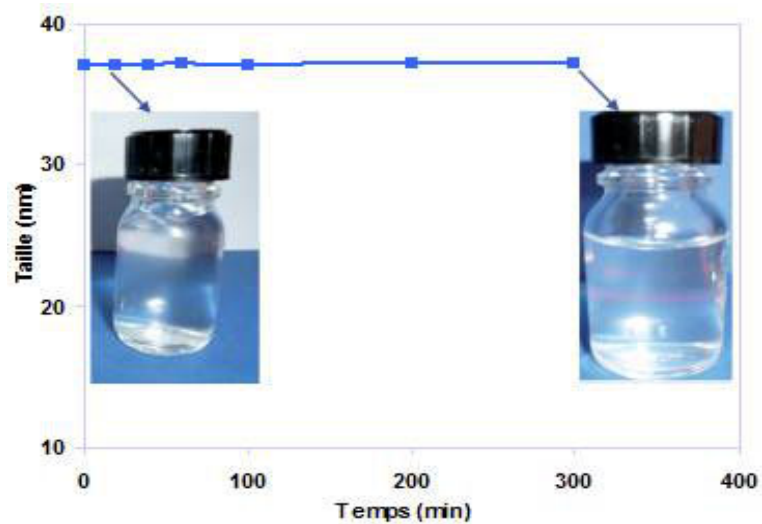


Figure I.2.2 : Evolution de la taille de particules d'une suspension contenant 2% en poids en NPA en fonction du temps en chauffant à une température de 70 °C

b. Etude électrocinétique

Une étude électrocinétique des nanoparticules d'amidon préparées a été effectuée en mesurant le potentiel zêta d'une suspension contenant 1,5% en poids de NPA en fonction du pH. (Figure I.2.3)

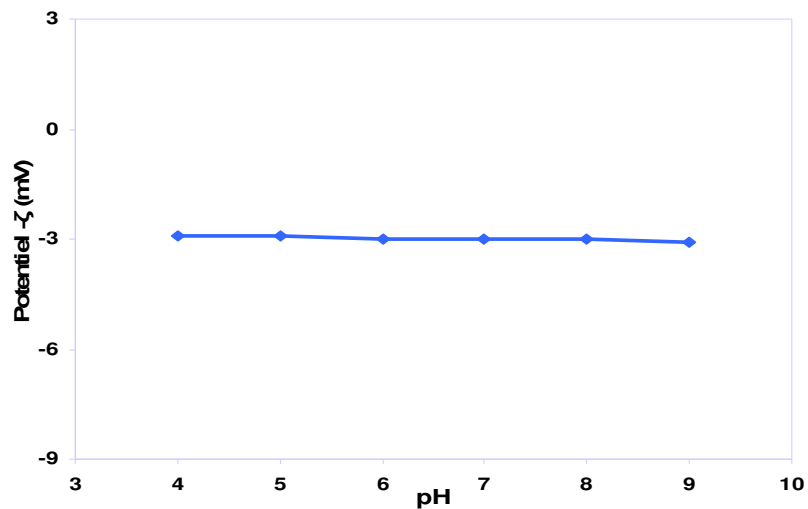


Figure I.2.3 : Evolution du potentiel ζ des nanoparticules d'amidon en fonction du pH en suspension aqueuse

L'examen de la figure I.2.3 montre un potentiel zêta de nanoparticules d'amidon stable d'environ -3 mV pour un pH allant de 4 à 9. Ce résultat indique l'absence des charges à la surface des particules d'amidon quelque soit le pH. Malgré le caractère non chargé, les particules forment des flocons mous au cours du stockage, qui génèrent une petite turbidité. Une sonification douce permet de régénérer la suspension transparente de départ.

c. Caractérisation des propriétés de surface des NPA : Angle de contact

Pour estimer les propriétés de surface des NPA en termes de caractère hydrophile, des mesures des angles de contact ont été menées. L'angle de contact représente la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est noté (θ). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide. Pour déterminer l'angle de contact de l'eau sur la surface des nanoparticules d'amidon, un film transparent mince est formé sur une lame en verre. Le film a été préparé en déposant des gouttes de la suspension de NPA contenant 10% de l'isopropanol afin d'améliorer la mouillabilité complète sur le verre. Un film mince, transparent et homogène a été obtenu après séchage à 50 °C pendant plusieurs heures. L'évolution de l'angle de contact en fonction du temps à la surface formée, présentée sur la figure I.2.4, fait apparaître un angle de contact de l'eau constant voisin de 43°.

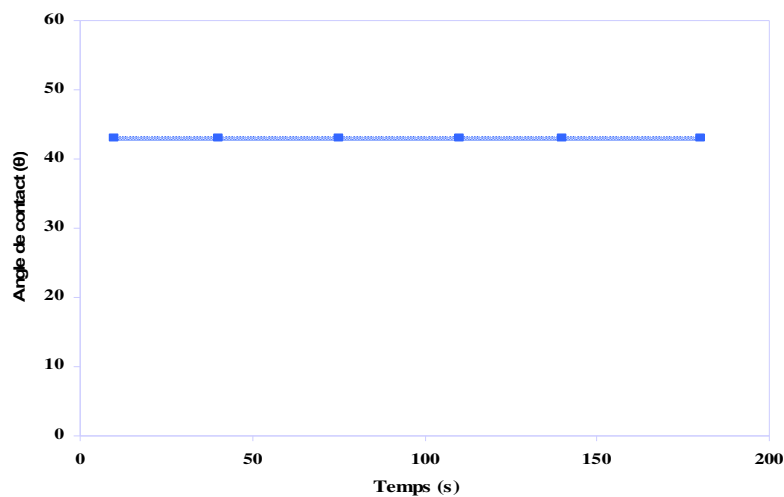


Figure I.2.4 : Evolution de l'angle de contact de l'eau sur la surface des NPA en fonction du temps

d. Etude morphologique : Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM)

Des observations microscopiques (FE-SEM) des suspensions des NPA obtenues par traitement aux ultrasons ont été effectuées. Ces observations, après le dépôt d'une goutte de suspension diluée de NPA et après le séchage à une température ambiante, ont révélé une taille de particules nanométrique varie de 35 à 50 nm. Cela est en cohérence avec les résultats obtenus par l'analyse de diffusion de la lumière. La figure I.2.5 montre que les NPA se présentent soit sous une forme individualisée, soit sous forme des nanoparticules associées ou agrégées. Cette agrégation a eu lieu vraisemblablement lors du séchage de la goutte avant l'observation.

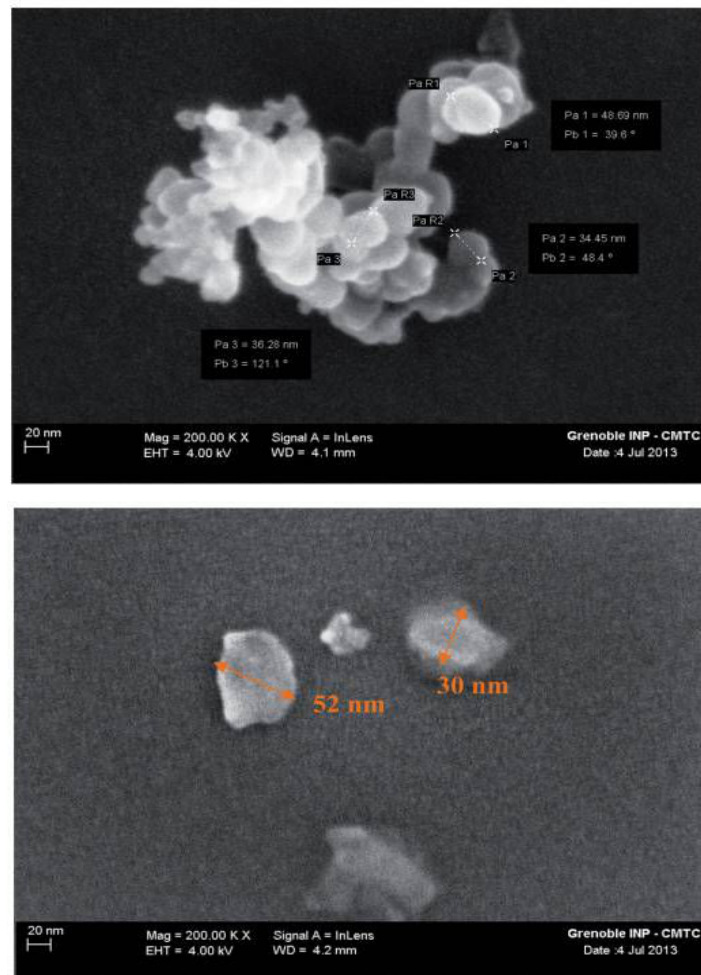


Figure I.2.5 : Des images FE-SEM de particules d'amidon obtenues par ultrasonification utilisées dans le présent travail

La tendance apparente des nanoparticules à l'auto-association (agrégation) est inhérente à deux facteurs essentiels. Tout d'abord, la structure chimique des nanoparticules d'amidon qui est caractérisée par la haute densité des groupes hydroxyles à leur surface, provenant de la structure naturelle des "unités glucosidiques", va favoriser la tendance à la formation des liaisons hydrogène entre les nanoparticules, en provoquant leur agrégation. Deuxièmement, leur taille nanométrique qui accroît la surface spécifique favorisant l'auto-association sous forme des agrégats.

II. Polymérisation en émulsion de Pickering:

1. Procédure expérimentale

Dans cette partie, on va utiliser le polyméthacrylate de butyle (PBMA) comme matrice polymérique. Ce polymère est amorphe et la valeur de sa température de transition vitreuse T_g se situe vers 25-30, ce qui facilite le processus de filmification par coalescence des particules de polymère à la température ambiante.

Des dispersions de nanocomposites de PBMA ont été synthétisées par polymérisation en émulsion de Pickering en présence des nanoparticules d'amidon en tant que nanoparticules solides de stabilisation. Ces dispersions sont capables de subir un processus de filmification après évaporation de l'eau.

2. Etudes préliminaires

La polymérisation en émulsion de Pickering (huile dans eau) est caractérisée par la présence des deux phases non miscibles stabilisées par des particules solides.

La phase organique contient l'initiateur KPS et le monomère (BMA). La phase aqueuse est une suspension contenant le taux désiré des nanoparticules d'amidon. Dans toutes les préparations, le taux de chaque constituant présent dans le mélange a été calculé par rapport au monomère.

Dans un premier temps, une réaction de polymérisation de BMA, en absence des NPA, a été menée à 70°C. La cinétique de la polymérisation était trop lente avec un taux de conversion

limité à environ 70% après 6 h de réaction. La dispersion de polymère finale est toujours instable, contenant de gros morceaux de particules de polymère agglomérées après plusieurs heures à 70 ° C.



Figure II.2.1 : Images prises à l'aide d'un appareil photographique numérique : dispersion de polymère en absence de NPA montrant la formation des gros agrégats

En deuxième lieu, on a contrôlé le déroulement de la polymérisation en émulsion de BMA qui a été réalisée en présence de 6% en poids de NPA en tant que le seul stabilisant. La polymérisation a été effectuée en ajoutant le mélange contenant le monomère BMA et l'initiateur KPS à la suspension des NPA et en chauffant à une température de 70°C. Progressivement, la dispersion se transforme d'un aspect translucide à une émulsion blanche au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation, donnant finalement un latex de polymère stable exempt de toutes grosses particules après 3 heures de réaction à une température stable de 70 °C.

Une étude granulométrique par DLS de la dispersion ainsi obtenue nous montre une distribution de taille monomodale centrée vers 195 nm. (Figure II.2.2).

La dispersion de polymère est restée stable sans changement de taille des particules pendant le stockage à la température ambiante pendant plus de 8 mois.

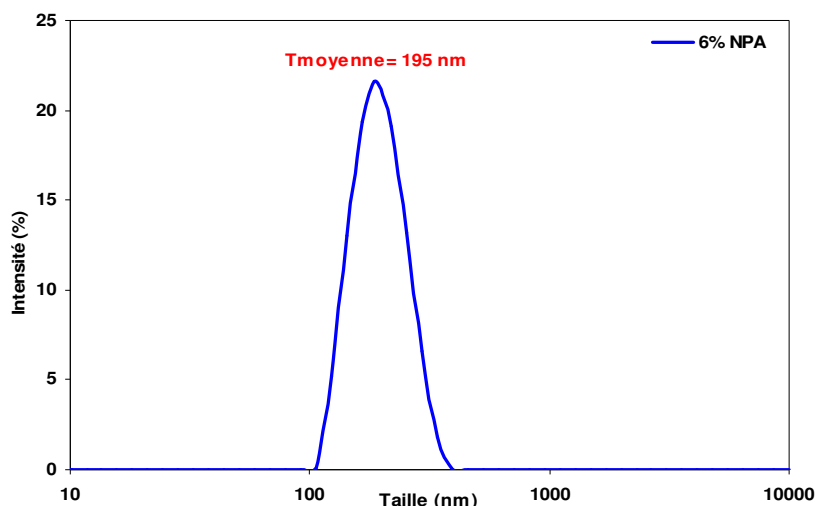


Figure II.2.2 : Distribution de la taille des particules d'une dispersion à 6% NPA préparée par émulsion de Pickering

Cela prouve que les NPA étaient essentielles à la réalisation de la polymérisation en émulsion de BMA, avec succès, sans faire appel à un agent tensioactif. En outre, les NPA contribuent considérablement à la stabilisation colloïdale en absence de tout agent stabilisant.

3. Préparation des dispersions de polymère à base des NPA

La formulation typique utilisée pour la polymérisation en émulsion en présence des NPA est la suivante: eau (30 g), le monomère (MBA, 3g), KPS (0,12 g), et les NPA (à partir de 0,06 jusqu'à 0,3 g, ce qui est équivalent à 2-10% de la teneur en monomère).

La polymérisation en émulsion a été mise en œuvre en adoptant le protocole expérimentale suivant: la suspension aqueuse contenant la quantité désirée des NPA a été traitée aux ultrasons pendant 2 min à 70% d'amplitude à l'aide d'un sonificateur (Sonics Vibracel modèle CV33). Par la suite, le mélange contenant le monomère BMA et l'amorceur KPS a été préparé et émulsionné par agitation à l'aide d'une barre d'agitation magnétique pendant quelques minutes pour créer l'émulsion de monomères qui a été ajoutée par la suite à la suspension des NPA. Ensuite, l'émulsion obtenue a été barbotée avec l'azote N₂. La polymérisation a été réalisée dans 3 heures à une température de 70°C.

Tableau II.3.1: Formulation type d'une émulsion en présence des NPA

Additifs	Teneur (g)
Méthacrylate de butyle	3
KPS	0,12
NPA	0,06 - 0,36
Eau	30

La dispersion ainsi obtenue est stockée dans un pot en plastique étanche afin de la caractériser par des observations microscopiques ainsi que par des mesures de la taille de particules et du potentiel zêta et qui vont par la suite subir un processus de filmification par évaporation de l'eau.

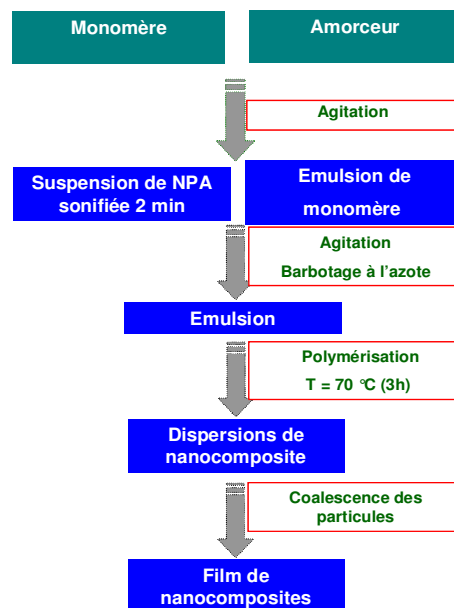


Figure II.3.1: Procédure générale d'élaboration des films de nanocomposites à base de méthacrylate de butyle renforcés par des nanoparticules d'amidon

La figure II.3.2 présente des images prises à l'aide d'un appareil photographique numérique de dispersions de nanocomposites contenant différents taux de NPA. La stabilité de ces dispersions de nanocomposites a été suivie pendant plusieurs mois et aucun changement important dans la distribution de la taille des particules n'a été détecté.



Figure B.III.2 : Images prises à l'aide d'un appareil photographique numérique : dispersions de nanocomposites contenant différents taux de NPA

III. Caractérisation des dispersions de nanocomposites

Dans cette partie, on va s'intéresser à l'étude des effets de l'incorporation des nanoparticules d'amidon sur la stabilité colloïdale des dispersions nanocomposites préparées par polymérisation en émulsion de Pickering. En effet, une étude de l'évolution de la taille des particules de polymère et leurs distributions, ainsi que leur potentiel Zêta en fonction du taux de nanoparticules ajoutées ont été étudiées. Ainsi, des observations par microscopie électronique à émission de champ (FE-SEM) ont permis de mettre en évidence l'état de dispersion et le degré d'adhésion des particules de polymère.

1. Stabilité colloïdale des dispersions nanocomposites

Les essais préliminaires nous ont permis d'optimiser les conditions expérimentales qui permettent la faisabilité du procédé de polymérisation en émulsion du BMA en absence de tout surfactant, et en présence des NPA en tant que les seuls stabilisateurs. Cela montre que les nanoparticules d'amidon ont pu jouer le rôle d'agent de stabilisation de Pickering durant le procédé de polymérisation en émulsion.

a. Effet du taux des NPA

Pour les émulsions de Pickering les particules solides jouent un rôle clé dans le mécanisme de stabilisation des dispersions de polymère. En effet, leur taux est en relation directe avec le degré de stabilité des dispersions en termes de taille des particules de polymère formées. Pour cela, une

étude de l'effet de la teneur des NPA sur les propriétés des dispersions formées a été effectuée, en variant le taux des nanoparticules de 2 à 10% en poids.

L'évolution de la distribution des tailles des particules des dispersions préparées et de leurs tailles moyennes est présentée dans les figures III.1.1 et III.1.2.

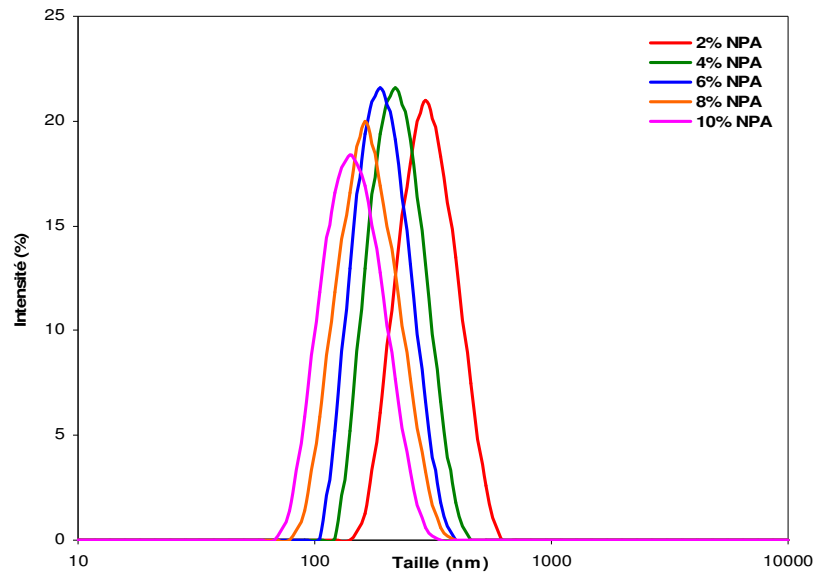


Figure III.1.1 : Distribution de la taille de particules de polymère en fonction de la teneur en NPA

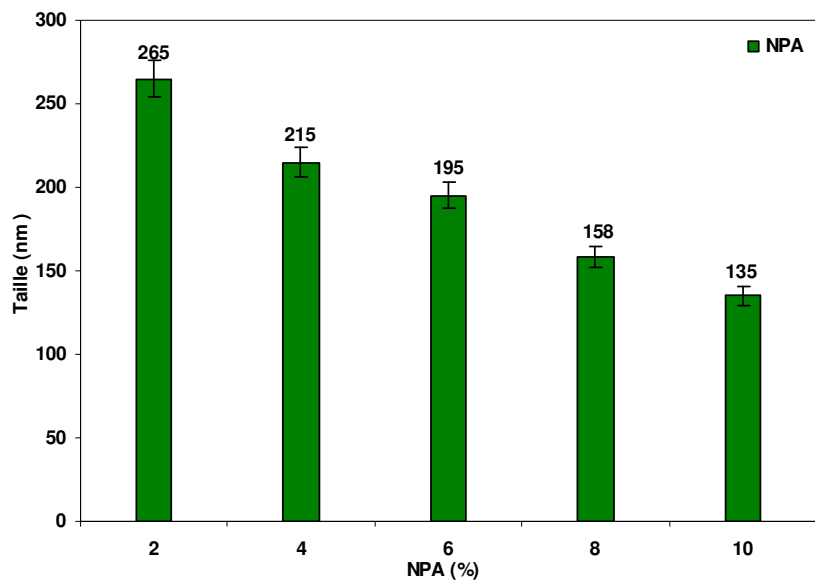


Figure III.1.2 : Evolution de la taille de particules de polymère en fonction de la teneur de NPA

L'analyse de la figure III.1.1 montre que toutes les dispersions de polymère préparées à différents taux en NPA présentent une distribution monomodale étroite. Par ailleurs, la taille

moyenne des particules de polymère présente une diminution continue avec l'accroissement de la teneur en nanoparticules d'amidon (Figure III.1.2). En effet, la taille des particules passent de 265 nm à 135 nm pour un taux de NPA allant de 2 à 10%.

La réduction continue de la taille des particules de polymère avec l'augmentation de la quantité des nanoparticules d'amidon ajoutée, confirme le rôle clé des NPA dans le processus de stabilisation. Cela souligne l'hypothèse de l'intervention directe des nanoparticules d'amidon dans le mécanisme de stabilisation par un effet de Pickering. En effet, l'accroissement de la teneur en NPA va augmenter la surface disponible des particules solides qui vont se fixer sur les particules de polymère. En outre, le processus de stabilisation au cours de la formation et la croissance des particules de polymère est le résultat de la fixation des nanoparticules d'amidon à la surface des particules de polymère, ce qui conduit à la formation des particules de polymère plus fines stables et totalement enrobées par les nanoparticules d'amidon.

Pour mettre en évidence la relation directe entre la taille de particules et le taux de NPA, nous avons tracé la courbe $1/D$ en fonction du taux des nanoparticules d'amidon. En effet, en considérant la notion du degré de couverture présentée dans la partie des méthodes expérimentales dans le chapitre II, le diamètre des particules de la phase dispersée pourrait s'exprimer par l'équation (8) :

$$D_p = 6C_c \left(\frac{m_p}{m_{NCA}} \right) \left(\frac{\rho_{NCA}}{\rho_p} \right) h \quad (8)$$

D'après cette équation on a tiré l'expression de $1/D_p$ qui montre la relation inversement proportionnelle entre le diamètre des particules de polymère et le taux en nanoparticules d'amidon.

$$\frac{1}{D_p} = m_{NCA} \left(\frac{\rho_p}{6C_c h \rho_{NCA} m_p} \right) \quad (10)$$

L'étude de variation de l'évolution du $1/D_p$ n'a pas montré le comportement linéaire attendu d'une façon continue en fonction de la teneur en NPA, et deux domaines ont été notés (figure III.1.3)

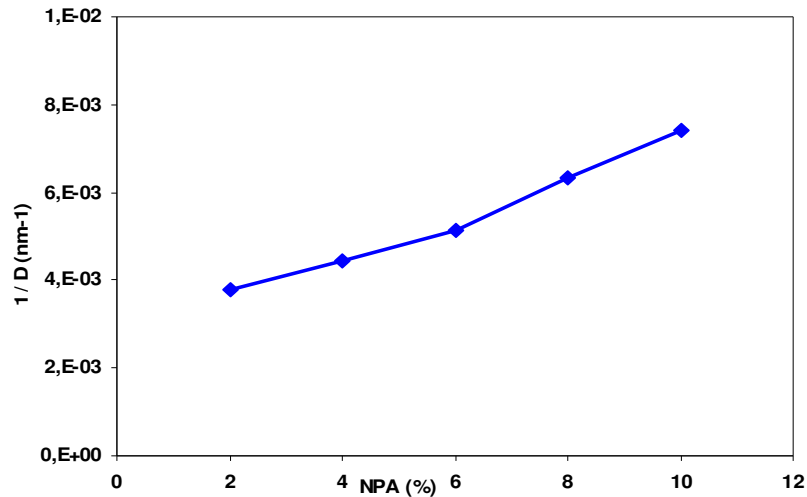


Figure III.1.3 : Evolution de l'inverse du diamètre des particules de polymère ($1/D$) en fonction du contenu en NPA au cours de la polymérisation en émulsion de Pickering

L'examen de la figure III.1.3 montre la présence de deux domaines différents de l'évolution du diamètre des particules de polymère en fonction du taux des NPA. Ce comportement est expliqué par la participation de deux modes différents de stabilisation au cours de la croissance de la particule de polymère, en fonction de l'accroissement de la teneur en NPA. En effet, en considérant que la décomposition thermique de l'amorceur KPS va générer des radicaux chargés négativement $SO_4^{\bullet-}$ qui vont s'accumuler à la surface des particules de polymère. La présence des groupements sulfates à la surface des particules va générer des charges négatives qui vont apporter une contribution électrostatique au processus de stabilisation. En revanche, pour une teneur en nanoparticules au dessus de 6% en poids, le processus de stabilisation est essentiellement gouverné par un effet de Pickering lié à la présence des particules solides à la surface des particules.

Pour développer cet aspect nous allons mener une étude électrocinétique en suivant l'évolution du potentiel zêta des particules de polymère en fonction du taux de Nanoparticules d'amidon.

b. Etude électrocinétique des dispersions de polymère

L'évolution du potentiel zêta des particules de polymère préparées à différents taux de NPA est présentée dans la figure III.1.4.

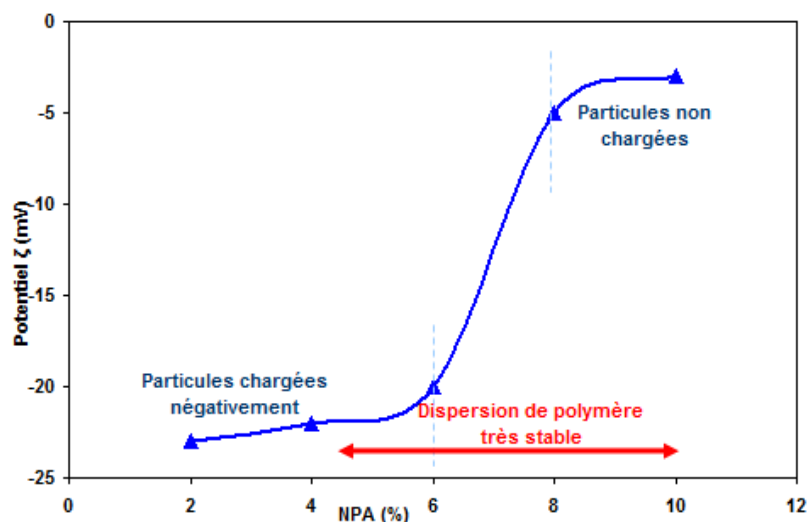


Figure III.1.4 : Evolution du potentiel ζ des dispersions de polymère en fonction de la teneur en NPA après une polymérisation en émulsion

L'analyse de la figure III.1.4 montre deux domaines différents de l'évolution du potentiel zêta en fonction du taux croissant de NPA. Pour un taux inférieur à 8% en NPA les particules de polymères présentent un potentiel zêta négatif autour de - 20 mV, suggérant que la surface des particules est chargée négativement. En revanche, à partir de 8% le potentiel zêta se stabilise vers -5 mV, ce qui signifie que les particules de polymère ne présentent quasiment pas des charges à leur surface. Comme les NPA ne présentent pas de charges en surface (potentiel zêta est proche de -3mV), la valeur négative du potentiel zêta suggère que la surface n'est pas totalement couverte par les NPA, ce qui permet au groupement sulfate à la surface des particules de polymère de procurer des charges négatives aux particules de polymère. Cependant quand les particules sont totalement couvertes par les NPA (à partir de 8%), les propriétés électrocinétiques des particules de polymère seront gouvernées par ceux des nanoparticules adsorbées à la surface. Comme les NPA ne sont pas chargées les particules de polymère ne vont pas présenter des charges également à leur surface. L'absence de floculation ou d'agrégation pour les dispersions des polymères préparées avec un taux de 8 à 10%, malgré l'absence de toute charge à la surface témoigne du pouvoir exceptionnel de stabilisation par un effet de Pickering.

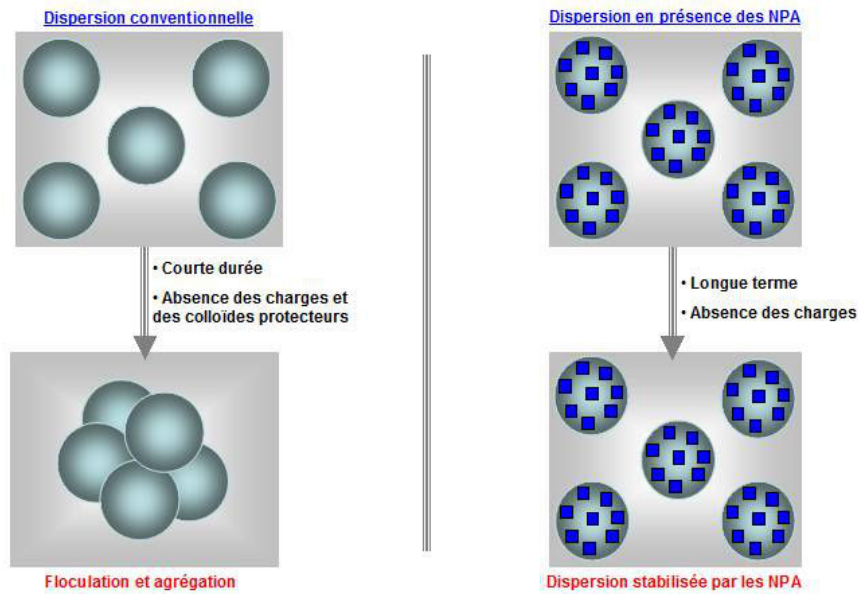


Figure III.1.5: Illustration schématique de l'aspect de la dispersion conventionnelle et de celle en présence des NPA en absence des charges de surfaces et des colloïdes protecteurs

2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion de Pickering en présence des NPA

Le mécanisme mis en jeu au cours des émulsions est connu par l'augmentation continue des particules de polymère formées jusqu'à la conversion totale du monomère. Dans le but de vérifier cet aspect, on a étudié l'évolution de la taille des particules de polymère formées en fonction du temps écoulé au cours de la polymérisation. (Figure III.2.1)

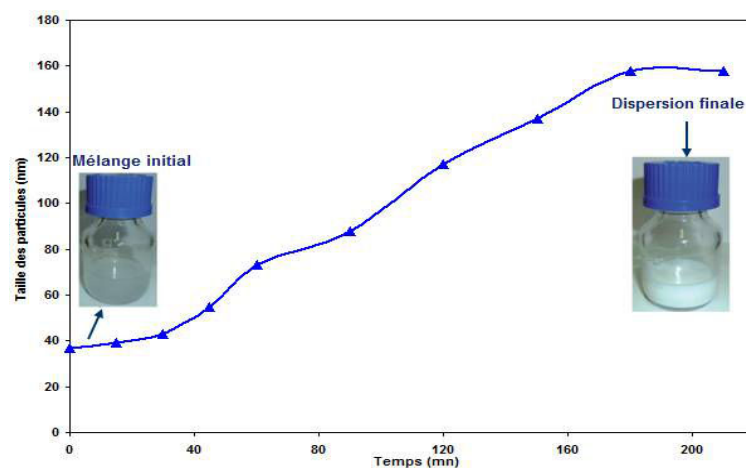


Figure III.2.1: Evolution de la taille de particules en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion en présence de 8% en NPA

L'examen de la figure III.2.1 montre une augmentation continue de la taille des particules de polymère en fonction du temps en cours d'avancement de la réaction de polymérisation jusqu'à atteindre un plateau seuil où la taille demeure constante et le monomère ayant été totalement consommé. La conversion totale du monomère est obtenue au bout de 3 heures. Cette durée est similaire à celle observée pour une polymérisation en émulsion conventionnelle.

Sur la base des résultats obtenus, nous proposons le mécanisme suivant pour la polymérisation en émulsion de Pickering : la réaction de polymérisation démarre par la décomposition thermique de l'initiateur $S_2O_8^{2-}$ en générant des radicaux libres chargés négativement $SO_4^{\bullet-}$, qui vont initier la polymérisation de monomère dissous dans l'eau. Quand la taille des macroradicaux atteint une longueur critique, ils vont précipiter et des nanoparticules d'amidon vont alors s'adsorber pour générer des particules de polymère actives. Les particules ainsi formées vont alors croître par diffusion du monomère des gouttelettes vers les particules. Au fur et à mesure que la taille augmente, la surface interfaciale croît également et d'autres NPA sont nécessaires pour assurer la stabilité colloïdale et empêcher leur agrégation. Cela peut avoir lieu de deux façons, soit par l'adsorption directe des NPA sur les particules de polymère en croissance, soit par l'agrégation des particules de polymère nucléées de façon à augmenter le taux de couverture de particules. (Figure III.2.2) Les particules de polymère continuent à croître jusqu'à ce que toutes les gouttelettes de monomères soient consommées.

Deux raisons pourraient expliquer l'attachement préférentiel des NPA sur les particules de polymère en croissance : d'une part le nombre plus haut des particules de polymère par rapport aux gouttelettes de monomère qui est le résultat de la différence de taille entre le monomère (1-10 μ m) et les particules de polymère nucléées (50-200nm), et d'autre part, l'énergie interfaciale élevée des particules de polymère par rapport à celle des gouttelettes de monomère ce qui explique l'excellente stabilité des particules de polymère.

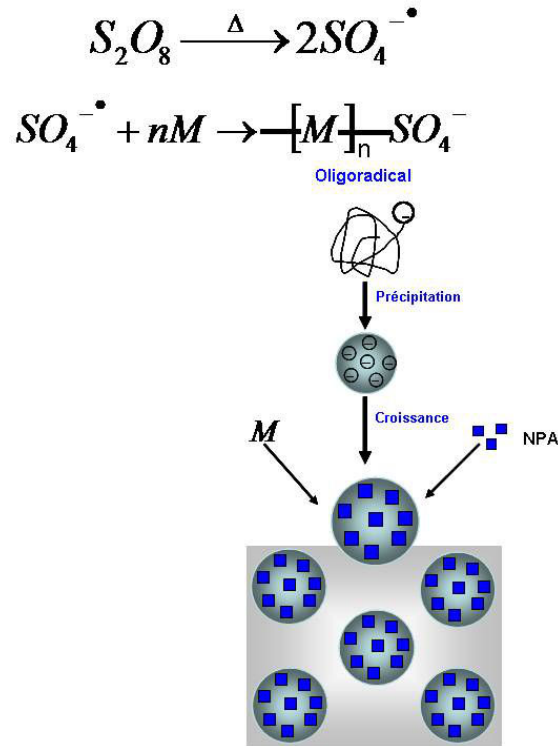


Schéma III.2.2 : Illustration schématique du processus de formation des particules de polymère stabilisées par les NPA impliqué dans la polymérisation en émulsion de Pickering

3. Morphologie des particules de polymère: étude microscopique

Des dispersions de nanocomposites lyophilisées, préparés par polymérisation d'émulsions en présence de 8% en poids NPA ont été visualisées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG). (Figure III.3.1)

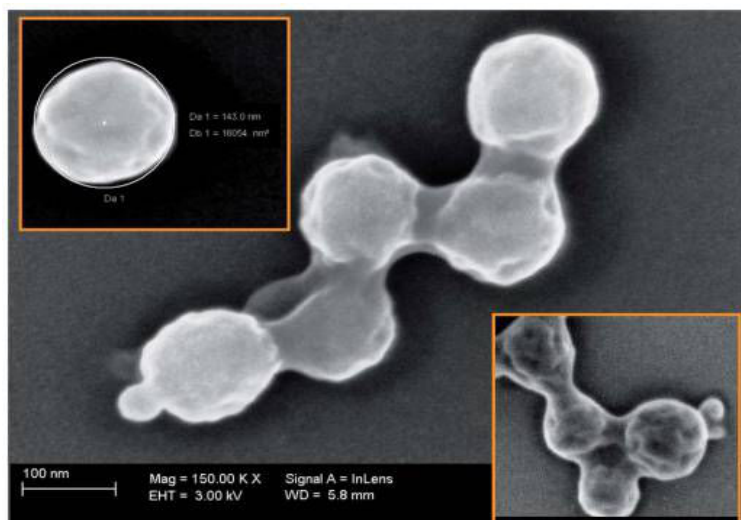


Figure III.3.1 : Micrographies FE-SEM d'une dispersion de PBMA lyophilisée stabilisée avec 8% en poids de NPA de maïs cireux

Comme le montre la figure III.3.1, les particules ont une forme sphérique avec un aspect de type “framboise” avec une taille relativement uniforme. La taille de particules de polymère se situe vers 145 nm, ce qui est en accord avec les données obtenues par DLS (158 nm). Par ailleurs, il est important de noter l'absence de nanoparticules libres dans le milieu.

La morphologie des particules analogues à celle de framboise, ainsi que la forme sphérique imparfaite, indiquent probablement que la surface des particules de polymère est rugueuse résultant vraisemblablement de l'adsorption des NPA à la surface des particules de polymère. Une autre remarque importante à signaler est l'absence d'agrégat de particules de polymère. Le contact qui semble s'établir entre les particules a eu lieu en fait au cours de l'observation suite à l'effet d'échauffement locale provoqué par le faisceau des électrons.

IV. Caractérisation des films nanocomposites

Les films nanocomposites ont été préparés par coulée de la dispersion de nanocomposite (préparée via l'approche in situ) ou d'un mélange de dispersion de polymère avec une suspension de NCA (pour l'approche ex situ) dans un moule en téflon et stockés à 40°C jusqu'à l'évaporation de l'eau.

La figure IV.1 présente des images prises à l'aide d'un appareil photo numérique des films nanocomposites transparents ont été obtenus après évaporations de l'eau à partir des dispersions de polymère préparées par polymérisation en émulsion à différents taux des NPA.



Figure IV.1 : photo numérique des films nanocomposites des dispersions de polymère préparées par polymérisation en émulsion à différents taux des NPA

1. Propriétés mécaniques

Pour étudier l'effet de renforcement des nanoparticules d'amidon, une analyse DMA a été menée sur des films de nanocomposites. L'évolution du module de stockage E' , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz pour des films de nanocomposites à différents taux en NPA, est représentée sur la figure IV.1.1.

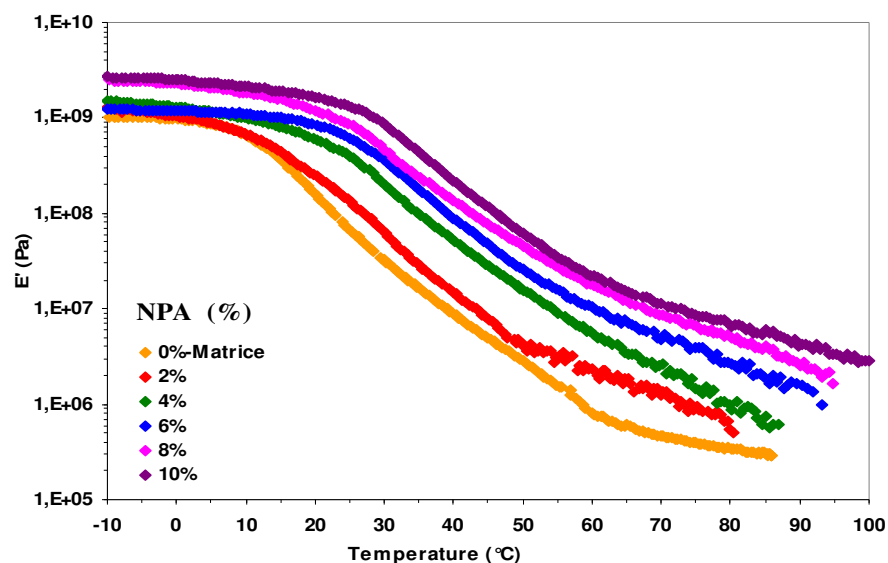


Figure IV.1.1 : Evolution du module de stockage E' de films nanocomposites préparés par polymérisation en émulsion de Pickering à différents taux de NPA en fonction de la température à 1 Hz

L'examen de la figure IV.1.1 montre deux comportements différents en fonction de la température. D'une part, à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), aucune variation significative dans le module de stockage n'a été détectée lors de l'incorporation

des nanoparticules d'amidon. D'autre part, au-dessus de la Tg, le module de conservation est plus sensible à la présence des particules nanométriques et augmente d'une manière significative avec l'accroissement de la teneur en NPA, ce qui est en accord avec l'effet de renforcement bien connu des nanoparticules de type polysaccharides⁵. En examinant l'évolution du module de conservation des films nanocomposites préparés via un mélange ex-situ (figure IV.1.2), on a constaté le même comportement que ceux préparés via l'approche in-situ. En effet, l'introduction des nanoparticules d'amidon entraîne une augmentation de E' à des températures supérieures à la température de la transition vitreuse. En revanche, au dessous de la Tg, l'incorporation des NPA n'a apporté aucune modification significative sur la matrice.

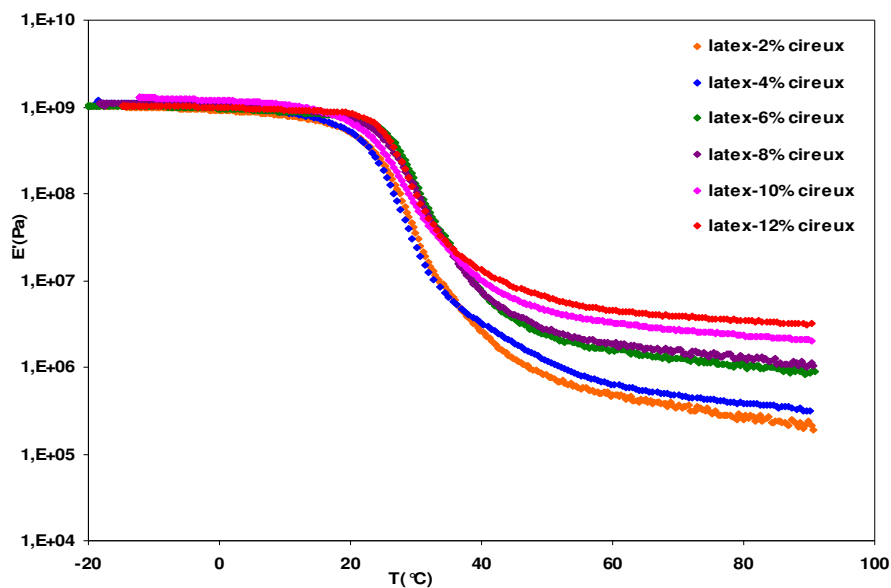


Figure IV.1.2 : Evolution du module de stockage E' des films nanocomposites préparés par un mélange ex-situ à différents taux de NPA en fonction de la température à 1 Hz

Pour mettre en évidence davantage l'effet de renforcement des nanoparticules d'amidon, on a étudié l'évolution du module relatif $E_r = E_N / E_{mat}$ (E_N et E_{mat} sont les modules de stockage de nanocomposites et de la matrice seule respectivement, mesurés dans le domaine caoutchoutique ($T_g + 30^\circ\text{C}$) en fonction du contenu en NPA pour les films nanocomposites préparés soit via la polymérisation en émulsion de Pickering soit via le mélange ex-situ. (Figure IV.1 .3)

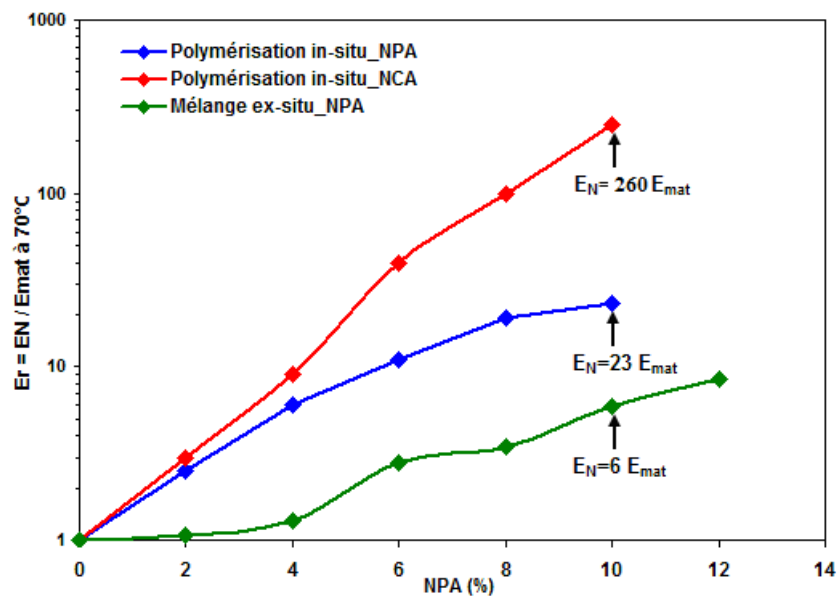


Figure D.I.4 : Evolution du module de relaxation relatif, à une température de 70 °C, des films nanocomposites, contenant différent taux de NPA, préparés soit par polymérisation in-situ soit par mélange ex-situ

L'examen de la figure D.I.4 montre que l'incorporation des NPA dans la matrice acrylique entraîne une augmentation continue du module relatif pour les deux voies de préparation (polymérisation in-situ et mélange ex-situ). Cela confirme l'effet de renforcement des nanoparticules d'amidon. Cependant, le potentiel de renforcement des NPA est plus beaucoup important dans le cas des films préparés via une polymérisation in-situ par polymérisation en émulsion de Pickering que dans le cas des films préparés par un mélange ex-situ. En effet, en présence de 8 et 10% en NPA le module est respectivement d'environ 19 et 23 fois plus élevé que le module de la matrice non chargée lorsque la polymérisation en émulsion de Pickering a été adoptée, alors que l'augmentation est de seulement 4,5 et 6 fois par rapport au module de la matrice non chargée lorsque le mélange ex-situ a été utilisé pour préparer le film nanocomposite. Ce potentiel de renforcement plus haut dans le cas de la polymérisation in-situ est probablement le résultat de la bonne dispersion des NPA au sein de la matrice polymérique lors du processus de la formation du film.

Bien que la même approche de polymérisation in situ soit adoptée, l'amélioration de la rigidité apportée par l'incorporation des NCA issus de l'hydrolyse acide par l'acide sulfurique est nettement plus marquée que celle observée pour les NPA au même taux de nanorenfort. A titre d'exemple, à 10% en NCA_{H2SO4} le module est d'environ 250 fois plus élevé que le module de la matrice non chargée, et n'atteint que 23 fois celui de la matrice quand les NPA ont été utilisés.

Cette différence importante au niveau des effets de renforcement pourrait être expliquée par la différence structurale et morphologique entre les deux types de nanoparticules. Mais une étude plus approfondie est nécessaire pour élucider ce phénomène.

2. Propriétés optiques

Dans un matériau nanocomposite à base de nanoparticules d'amidon, il est extrêmement désirable de préserver la transparence de la matrice après l'incorporation des NPA. Cependant, même dans le cas de nanoparticules d'amidon de taille inférieure à 40 nm, cette propriété n'est pas facile à réaliser et une réduction importante de transparence est souvent observée avec l'accroissement du taux des NPA incorporées.

En fait, dans le cas des matériaux nanocomposites, la transparence est réduite par la diffusion de la lumière par les nanoparticules dispersées d'une manière aléatoire. Ce phénomène dépend, à la fois, de la différence de l'indice de réfraction entre les nanoparticules d'amidon et la matrice de polymère, et également de la taille des particules de la phase dispersée.

En général, 40 nm est la limite supérieure du diamètre des nanoparticules afin d'éviter toute perte de l'intensité de la lumière transmise due à la diffusion de la lumière.

Dans le cas présent, en raison de l'écart entre l'indice de réfraction (IR) de l'amidon (1.58)⁶ et celui de la matrice (1.48)⁷, et de la faible taille de particule des NPA, le facteur critique qui contrôle la transparence des films nanocomposites est le degré de stabilité de dispersion qui peut être évalué par le taux d'agglomération des nanoparticules dans la matrice polymérique.

A titre de comparaison, les films de nanocomposite ont été préparés soit via la méthode in situ en utilisant la dispersion préparée par polymérisation en émulsion de Pickering, ou par l'approche ex-situ en mélangeant une suspension de NPA avec la dispersion de PBMA déjà préparée. Pour éviter les problèmes de décalage résultant de la variation des épaisseurs des films, on a normalisé l'absorbance à 200 μm d'épaisseur. La nouvelle valeur de la transmission normalisée a été déduite en faisant appel à la relation de Beer-Lambert.

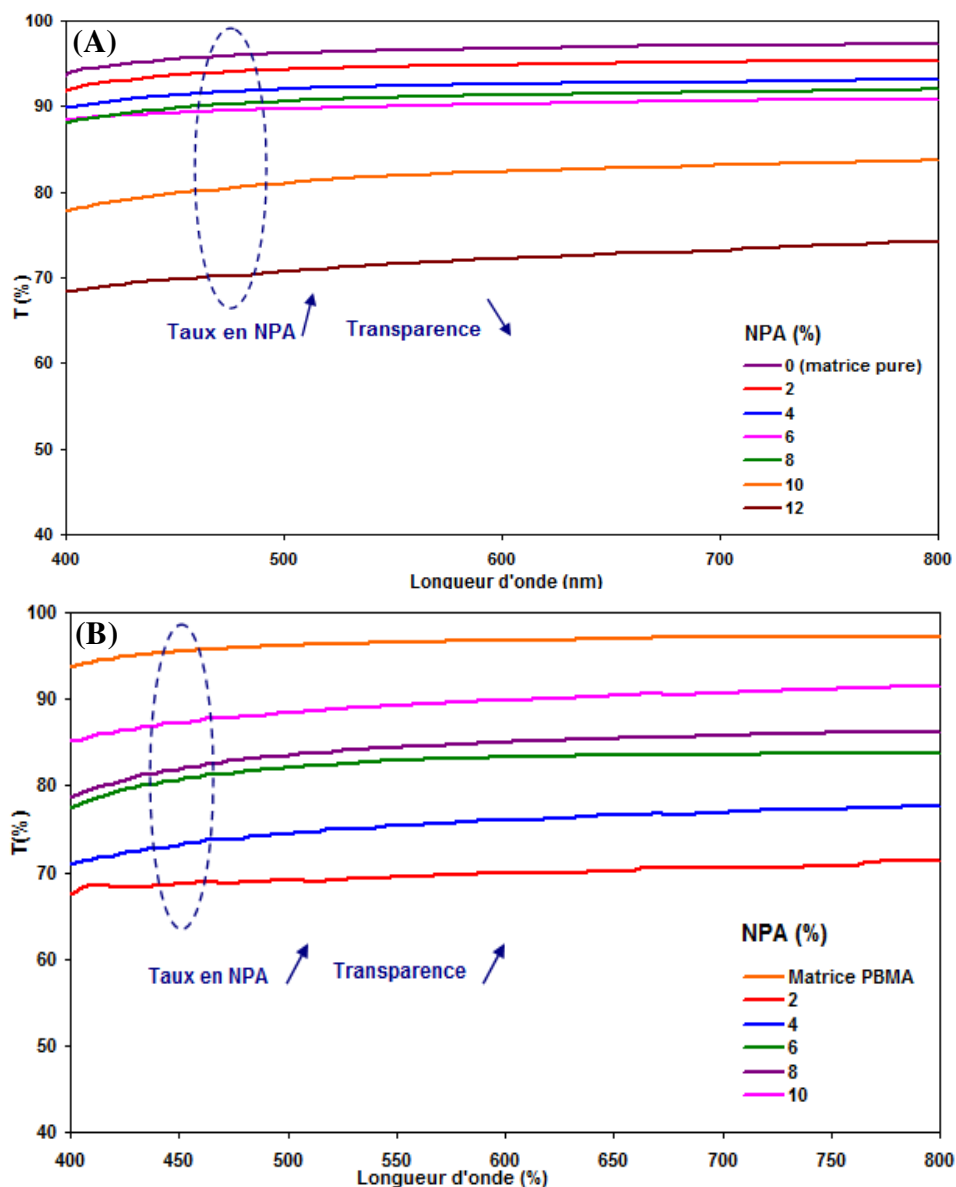


Figure D.II.1 : Transmittance enregistrée dans la gamme de longueur d'onde visible des films nanocomposites préparés par (A) mélange ex-situ et (B) polymérisation en émulsion de Pickering à différents taux de NPA

La matrice PBMA était une feuille optiquement transparente avec une transmission de lumière au-dessus de 90% à la gamme de longueur d'onde visible (400-800 nm). La transparence des films en fonction du contenu en nanoparticules diffère selon la voie de préparation. En utilisant l'approche in situ de polymérisation en émulsion de Pickering, l'évolution de la transmittance en présence des différents teneurs en NPA montre un comportement particulier. En effet pour un taux de 2 et 4% en NPA, une baisse significative de transmission a été détectée

vers environ 70% par rapport à la matrice pure où la transmittance est d'environ 95%. Cependant, lorsque la teneur en NPA augmente, un déplacement vers les hautes transmittances est observé, ce qui indique l'amélioration de la transparence en augmentant le taux en nanoparticules. A une teneur de 10% en NPA, la transmittance du film est proche de celle de la matrice non chargée. Cela montre qu'au-dessus de 8% de NPA, la présence de nanoparticules n'a pas affecté la transparence élevée du film PBMA.

En revanche, lorsque les films de nanocomposites sont préparés par le procédé du mélange ex situ, leur transmittance est maintenue élevée est proche de celle de la matrice pure jusqu'à une teneur de 6% en NPA. Au dessus de ce taux, la transmission des films diminue sensiblement, ce qui est probablement le résultat de l'agrégation ou le regroupement des nanoparticules lorsque leur contenu dépasse un seuil critique. Cela ne semble pas être le cas lorsque le film a été préparé par l'approche in situ par polymérisation en émulsion de Pickering, et une bonne dispersion des nanoparticules a été assurée par cette méthode. Il est probable que la liaison efficace et irréversible des NPA sur les particules de polymère lors de la polymérisation en émulsion de Pickering a immobilisé les NPA, et en conséquence a empêché leur agrégation au cours du processus de formation du film.

Toutefois, comme la teneur en NPA est inférieure à 8%, la transmission du film préparé via l'approche ex situ est supérieure à celle de la voie in situ. La taille des particules de dispersions de polymère relativement élevée pour une teneur en NPA au dessous de 8% pourrait gêner le processus de formation d'un film et réduire la coalescence des particules de polymère. Cela conduit à la rugosité de surface des films qui a contribué à réduire la transmission par diffusion de la lumière.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré la capacité des NPA produite par une approche purement physique à être utilisée comme un agent de stabilisation de Pickering. Même si la stratégie d'élaboration des dispersions est pratiquement la même que celle adoptée dans le chapitre précédent, le travail mené est différent dans la mesure où le mode de production des NPA est très différent de celui utilisé pour les NCA. L'étude menée a révélé que les NPA assurent un pouvoir de stabilisation aussi efficace, sinon plus que les $\text{NCA}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. En effet, des dispersions stables ont pu être obtenues par polymérisation de Pickering en présence des NPA, jusqu'à des taux de 10%, en absence de tout additif de stabilisation, ou de comonomère. Malgré l'absence de toute charge à la surface de particules de polymère, les dispersions obtenues, sont stables pour plusieurs mois et ne font pas apparaître aucune évolution d'aspect ni de taille avec un stockage durant plusieurs mois. Ce résultat est important puisque il met en évidence un potentiel d'application de ce type de nanoparticules. Cependant par comparaison avec les NCA, nous avons remarqué que le pouvoir de renforcement des NPA est nettement plus faible que celui obtenu en présence des NCA. Des différences dans les propriétés morphologiques et structurales ont été avancées pour expliquer cette différence.

Références bibliographiques

- ¹ A. B. Mabrouk, M. R. Vilar, A. Magnin, M. N. Belgacem and S. Boufi, Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 363, 129-136.
- ² L. A. Fielding, J. Tonnar and S. P. Armes, All-acrylic film-forming colloidal polymer/silica nanocomposite particles prepared by aqueous emulsion polymerization, *Langmuir*, **2011**, 27, 11144.
- ³ Y. Chevalier and M. A. Bolzinger, EMULSIONS STABILIZED WITH SOLID NANOPARTICLES: PICKERING EMULSIONS, *Colloids Surf., A*, **2013**, 439, 23-34.
- ⁴ P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, K. P. Ananthapadmanabhan and A. Lips, On the Thermodynamics of Particle-Stabilized Emulsions: Curvature Effects and Catastrophic Phase Inversion, *Langmuir*, **2005**, 21, 50-63.
- ⁵ A. Dufresne, Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals, *Molecules*, **2010**, 15, 4111–4128.
- ⁶ V. Landry, A. Alemdar and P. Blanchet, Nanocrystalline cellulose: morphological, physical, and mechanical properties, *For. Prod. J.*, **2011**, 61, 112.
- ⁷ <http://www.acrylite-polymers.com>.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de développer une nouvelle approche 'top-down' de production des nanoparticules d'amidon basée sur l'utilisation des ultrasons comme moyen de désintégration physique des particules d'amidon. Cette approche permet de s'affranchir des réactifs chimiques et des étapes fastidieuses, basées sur l'hydrolyse acide, conventionnellement utilisées pour la production des nanocristaux d'amidon. Pour cela, deux types différents d'amidon de maïs ont été utilisés comme matière première et une sonde à ultrason assez puissante a été employée pour produire des rayonnements sonores en contenu avec une puissance contrôlée.

La première partie de ce travail a été consacrée à une suivie détaillée de l'évolution de la taille et de la morphologie des particules d'amidon durant le processus de sonification à une température de 8-10°C dans l'eau. L'étude par diffusion dynamique de la lumière a révélé une diminution continue de la taille des particules au cours de la sonification qui passe d'une dizaine de μm à des tailles nanométriques (30-40 nm) après une sonification de 1,5 h. Cette évolution s'accompagne par un changement de l'aspect optique de la suspension d'amidon d'un état opaque à un état transparent. Des observations par microscopie électronique à balayage à effet de champ à haute résolution (FE-SEM) ont confirmé la dimension nanométrique des NPA.

L'étude structurale par DRX a montré l'absence d'une structure cristalline marquée. Ce résultat a été confirmé par spectroscopie Raman et par analyse enthalpique différentielle qui ont révélé que les nanoparticules obtenues présentent un caractère amorphe. Une analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a permis de fournir des indications sur la morphologie des particules. Une forme plaquettaire des particules a été suggérée sur la base de cette étude. Cette stratégie de fabrication de nanoparticule a été également accomplie dans un mélange eau-isopropanol (qui ne constitue pas un milieu solvant pour l'amidon).

Dans la deuxième partie du travail, l'utilisation des nanoparticules d'amidon de type nanocristaux (NCA), comme agent de stabilisation pour l'élaboration des dispersions de nanocomposites prêtes à l'emploi, a été développée. Une approche de polymérisation en miniémulsion in situ en présence des NCA a été adoptée. Les effets des différents paramètres comme le taux de NCA, le type et le taux de surfactant sur la stabilité colloïdale de la dispersion de nanocomposite, en termes de la taille de particules et potentiel zêta, ont été explorés. Appliquer en couche minces les dispersions de nanocomposites donne lieu à des films transparents après un processus de filmification à température ambiante. L'étude des

propriétés mécaniques a révélé un meilleur effet de renforcement pour les films issus de l'approche de synthèse in situ.

Dans la troisième et la quatrième partie, l'utilisation des NPA et NCA comme agent de stabilisation de Pickering dans la polymérisation en émulsion a été étudiée. L'objectif étant d'élaborer des dispersions des nanocomposites à base de NPA et de NCA in situ en absence de tout surfactant et sans recourir à un traitement de sonification pour générer la miniémulsion. Ce nouveau protocole, qui n'a pas été rapporté dans la littérature, fait intervenir une polymérisation en émulsion aqueuse en un seul pot en utilisant un initiateur radicalaire soluble dans l'eau et des NCA comme seul agent de stabilisation. Le taux de nanoparticules d'amidon s'est révélé un paramètre essentiel qui va déterminer la taille et la stabilité des dispersions. Une diminution continue de la taille des particules de polymère a été observée quand le taux des nanoparticules augmente. Ce phénomène a été expliqué par le fait que les nanoparticules vont s'adsorber sur les particules de polymère et vont jouer le rôle d'agent de stabilisation de Pickering. Une étude des propriétés électrocinétiques a montré que même en absence de charges en surface des particules de polymère, les dispersions sont assez stables ce qui a confirmé d'avantage le processus de stabilisation par effet de Pickering. L'étude des propriétés mécaniques et optiques des films nanocomposites a montré que l'approche in-situ permet d'améliorer la transparence des films nanocomposites et d'amplifier d'une façon marquée le pouvoir de renforcement des nanoparticules. Ce résultat a été expliqué par un meilleur accrochage des nanoparticules d'amidon à la surface des particules de polymère, ce qui réduit le risque d'agrégation des NPA et favorise d'avantage leur percolation pour donner lieu à un réseau percolant maintenu par des liaisons hydrogène. Les résultats de cette étude sont très intéressants et montrent des nouvelles possibilités des nanoparticules d'amidon dans le domaine de nanocomposites qui n'ont pas été relatés au préalable dans la littérature.

Résumé

Le présent travail examine un nouveau procédé "top-down" de production des nanoparticules d'amidon basé sur l'utilisation des ultrasons comme moyen de désintégration physique des particules d'amidon. Une caractérisation approfondie par diffusion dynamique de la lumière (DLS), par microscopie électronique à balayage (FE-SEM) et par diffraction des rayons-X, et diffusion Raman (DRX, Raman et SAXS) montre que cette approche permet de produire des particules d'amidon nanométrique, de forme plaquettaire, ayant un caractère amorphe. Les nanoparticules issues ont été utilisées comme stabilisants de Pickering dans la polymérisation en émulsion pour préparer in-situ des nanocomposites à matrice acrylique incorporant les nanoparticules d'amidon à des taux allant de 2 à 12%

Les propriétés mécaniques et optiques des films de nanocomposites, obtenus après évaporation de l'eau et coalescence des particules, ont été étudiées par analyse mécanique dynamique (DMA) et spectroscopie UV-visible.

Mots clés: Amidon, nanoparticules, "top-down", ultrasons, polymérisation en émulsion, Pickering, nanocomposites

Abstract

The present work investigates a new process "top-down" of producing starch nanoparticles based on the use of ultrasound as a means of physical disintegration. An extensive characterization using dynamic light scattering (DLS), Field-effect scanning electronic microscopy (FE-SEM), and structural analysis (XRD, Raman and SAXS) shows that this was successful in producing nanosized starch particles with platelet-like morphology. The particles produced were used as a Pickering stabilizer in the emulsion polymerization of acrylic nanocomposite. The nanocomposite dispersion was characterized using dynamic light scattering, ζ -potential measurement, transmission electron microscopy (TEM) and FE-SEM. A clear correlation between the particle size of the polymer particles and the content of the starch nanoparticles was shown.

The properties of the nanocomposite film prepared by casting and film-formation by coalescence at room temperature were investigated using dynamic mechanical analysis and UV-Visible spectroscopy.

Keywords: Starch, nanoparticles, "top-down", ultrasound, in-situ polymerization, Pickering stabilizer, nanocomposites