



**HAL**  
open science

# Mélanges de polymères biodégradables immiscibles : influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles

Fadi Khalil

► **To cite this version:**

Fadi Khalil. Mélanges de polymères biodégradables immiscibles : influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles. Biochimie [q-bio.BM]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10102 . tel-01223750

**HAL Id: tel-01223750**

**<https://theses.hal.science/tel-01223750>**

Submitted on 3 Nov 2015

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

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



## THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale Inter-Disciplinaire Sciences-Sante (EDISS)

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Biochimie

Soutenue publiquement le 9 juillet 2015

Par

**Fadi KHALIL**

**Mélanges de polymères biodégradables immiscibles:**

*Influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de*

*substances actives ou modèles*

Composition du jury :

<b>M<sup>me</sup> Isabelle VROMAN</b>	Professeur des Universités à l'ESIREims Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
<b>M<sup>me</sup> Céline POCHAT-BOHATIER</b>	Maître de Conférences (HDR) à l'Université Montpellier 2	Rapporteur
<b>M. Frédéric DEBEAUFORT</b>	Professeur des Universités à l'IUT de Dijon Université de Bourgogne	Rapporteur
<b>M. Pascal DEGRAEVE</b>	Professeur des Universités à l'IUT Lyon 1	Directeur de thèse
<b>M<sup>me</sup> Catherine JOLY</b>	Maître de Conférences à l'IUT Lyon 1	Examineur
<b>M<sup>me</sup> Sophie GALLAND</b>	Maître de Conférences à l'IUT Lyon 1	Examineur

---

---

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil d'Administration

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

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

**M. François-Noël GILLY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme Caroline FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

---



---

## REMERCIEMENTS

---

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Bioingénierie et Dynamique Microbienne aux Interfaces Alimentaires (BioDyMIA) de l'université Lyon1. Elle a été financée par la société DERGHAM.Co, Tartous, Syrie.

Je tiens à remercier très vivement Pascal DEGRAEVE mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et m'avoir donné les moyens de mener à bien ce projet. Son soutien et ses encouragements m'ont permis de réaliser ce travail. En particulier, je lui sais gré de la confiance qu'il m'a toujours témoigné, de ses qualités humaines et de sa bonne humeur communicative.

Je remercie également Sophie GALLAND, et Catherine JOLY mes «Co-directrices de thèse» chacun dans leur domaine, pour m'avoir suivi et conseillé au quotidien durant ces travaux de thèse, pour leur accompagnement, leur disponibilité, et pour la confiance qu'elles m'ont accordé. Sans votre soutien et implication cette thèse ne serait pas devenue une réalité.

Je souhaiterais également exprimer mes remerciements à Monsieur Frédéric DEBEAUFORT, Professeur à l'Université de Dijon, Madame Isabelle VROMAN, Professeur à l'Université de Reims Champagne Ardennes et Madame Céline POCHAT-BOHATIER, Maître de conférences (HDR) à l'université de Montpellier 2 de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Patrice DOLE, directeur du laboratoire emballage du CTCPA (Conservation des Produits Agricoles), et Monsieur Frédéric PROCHAZKA, maître de conférences (HDR) à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, pour m'avoir

---

---

accueilli au sein de leurs laboratoires et pour avoir accepté de faire partie du comité de suivi de cette thèse.

L'aboutissement de cette thèse a aussi été encouragé par des nombreuses discussions avec des collègues de laboratoire (BioDyMIA). Je souhaite exprimer mes remerciements à l'ensemble des permanents du laboratoire (BioDyMIA) et notamment Amandine COTTAZ, Isabelle ADT, Nadia OULAHAL, Emilie DUMAS, Coralie DUPAS-FARRUGIA, Adem GHARSALLAOUI, Sandrine GOUIN, Zolalaïna RAKOTOARISOA et Roselyne ROUX, pour leur aide et leur réactivité dans la résolution des problèmes techniques inévitables. Egalement, je ne peux pas oublier de remercier Fouzia JBLOU, ancienne doctorante de laboratoire pour son amitié et son encouragement.

Je veux aussi remercier mon adorable petite famille, mon amour Dima, mes adorables enfants Hala et Ali, pour leur soutien et leurs encouragements toute au long de ma thèse. Grâce à eux je suis là.

Je veux aussi remercier ma grande famille, et surtout mes parents, mes frères qui m'ont aidé à réaliser mon rêve.

Enfin, la réalisation de cette thèse a été rendue possible grâce au financement octroyé par la société DERGHAM.CO, SYRIE. Qu'elle soit vivement remerciée pour le support financier qu'elle m'a apporté durant cette thèse.

---



---

# TABLE DES MATIERES

---

REMERCIEMENTS.....	IV
TABLE DES MATIERES .....	VII
LISTE DES FIGURES .....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>I. LES POLYMERES BIODEGRADABLES ET LEURS APPLICATIONS .....</b>	<b>11</b>
I.1. POLYMERES BIODEGRADABLES.....	12
I.1.1. <i>L'amidon</i> .....	13
I.1.1.1. Structure chimique de l'amidon.....	14
1. Amylose.....	14
2. Amylopectine.....	14
I.1.1.2. Le granule d'amidon : une organisation semi-cristalline .....	15
I.1.1.3. Amidon plastifié ou PLS .....	16
I.1.2. <i>Les polyesters biodégradables</i> .....	18
I.1.3. <i>Les poly(alkylène dicarboxylate)s</i> .....	18
I.2. MELANGES DE POLYMERES BIODEGRADABLES A BASE D'AMIDON PLASTIFIE .....	20
I.3. MELANGES PLS/BIONOLLE® .....	28
I.4. CONCLUSION .....	29
<b>II. MELANGE DE POLYMERES NON MISCIBLES .....</b>	<b>30</b>
II.1. SYSTEMES MULTIPHASES : MELANGES NON MISCIBLES .....	31
II.2. PROCEDES D'ELABORATION DES MELANGES .....	32
II.3. MORPHOLOGIE DES MELANGES .....	32
II.4. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES.....	33
II.4.1. <i>Microscopie électronique à balayage</i> .....	33
II.4.2. <i>Extraction sélective des polymères dans le mélange</i> .....	34
II.4.3. <i>Techniques complémentaires</i> .....	36
II.5. PARAMETRES INFLUENÇANT LA FORMATION DES MORPHOLOGIES .....	36
II.5.1. <i>La composition</i> .....	37
II.5.2. <i>Influence de la viscosité</i> .....	38
II.5.3. <i>Influence de l'élasticité</i> .....	38
II.5.4. <i>La tension interfaciale</i> .....	38
II.5.5. <i>La mise en œuvre</i> .....	39
II.5.5.1. Influence de la température et du temps de mélangeage.....	39
II.5.5.2. Influence de la vitesse et du taux de cisaillement .....	40
II.5.5.3. Influence de l'appareillage .....	40
II.6. MORPHOLOGIES CO-CONTINUES .....	41
II.7. MECANISME DE FORMATION DE LA MORPHOLOGIE CO-CONTINUE .....	43
II.8. CONCLUSION .....	46
<b>III. TRANSPORT DE MATIERE DANS LES MELANGES DE POLYMERES.....</b>	<b>47</b>
III.1. INTRODUCTION .....	48
III.2. LES PHENOMENES DE TRANSPORT MEMBRANAIRE DANS LES EMBALLAGES .....	48
III.3. LE MECANISME DE DIFFUSION .....	50
III.4. FACTEURS INFLUENÇANT LA DIFFUSION .....	51
III.4.1. <i>Influence de la nature des matrices polymères et des pénétrants</i> .....	51
III.4.2. <i>Influence de la morphologie cristalline de la matrice polymère</i> .....	53
III.4.3. <i>Influence de la plastification par l'eau des polymères hydrophiles</i> .....	54
III.4.4. <i>Influence de la température</i> .....	55
III.5. TRANSPORT DANS LES MELANGES DE POLYMERES NON MISCIBLES.....	55
III.6. MECANISMES DE LIBERATION CONTROLEE DE COMPOSES ANTIMICROBIENS.....	61
III.6.1. <i>Le système réservoir</i> .....	62
III.6.2. <i>La libération activée par la plastification (hydratation-gonflement)</i> .....	63
III.6.3. <i>La libération induite par dégradation physique</i> .....	65

---



III.7.	DISPOSITIFS ANTIMICROBIENS A LIBERATION CONTROLEE POUR APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DE L'EMBALLAGE ALIMENTAIRE .....	65
III.8.	CONCLUSION .....	71
<b>OBJECTIFS ET DEMARCHES DE TRAVAIL.....</b>		<b>72</b>
<b>IV.</b>	<b>MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>77</b>
IV.1.	MATERIAUX POLYMERES RETENUS DANS CETTE ETUDE.....	78
IV.1.1.	<i>L'amidon plastifié.....</i>	78
IV.1.2.	<i>Le poly(éthylène succinate co-adipate) (PBSA) .....</i>	78
IV.1.3.	<i>Le polyoxyéthylène PEO.....</i>	79
IV.2.	PROCEDES DE MELANGE ET DE MISE EN FORME DE POLYMERES .....	79
IV.2.1.	<i>Mélangeur interne .....</i>	79
IV.2.2.	<i>Extrusion .....</i>	80
IV.2.3.	<i>Mélanges PBSA/PLS.....</i>	81
IV.2.4.	<i>Mélanges PBSA/PLS/migrants .....</i>	81
IV.2.5.	<i>Mélanges PBSA/PEO .....</i>	83
IV.2.6.	<i>Préparation des films par thermoformage.....</i>	83
IV.2.6.1.	<i>Thermoformage par presse hydraulique .....</i>	83
IV.2.6.2.	<i>Filière annulaire et filière plate .....</i>	83
IV.3.	CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	84
IV.3.1.	<i>Détermination de la continuité de mélange par extraction sélective.....</i>	84
IV.3.2.	<i>Observations microscopiques.....</i>	85
IV.3.2.1.	<i>Microscopie électronique à balayage.....</i>	85
IV.3.2.2.	<i>Microscopie confocale à balayage laser d'échantillons préalablement formulés avec de la fluorescéine 85</i>	
IV.3.3.	<i>Expériences de sorption de l'eau.....</i>	86
IV.3.3.1.	<i>Cinétique de sorption de la vapeur d'eau des films PBSA/PLS .....</i>	86
IV.3.3.2.	<i>Isothermes de sorption de l'eau des films PBSA/PEO.....</i>	86
IV.3.4.	<i>Expérience de perméation .....</i>	86
IV.3.4.1.	<i>Perméation à l'eau des films PBSA/PLS .....</i>	86
IV.3.4.2.	<i>Perméation à l'eau des films PBSA/PEO .....</i>	87
IV.3.4.3.	<i>Perméation à l'oxygène des films PBSA/PLS .....</i>	88
IV.4.	CARACTERISATIONS THERMIQUE ET STRUCTURELLE DES FILMS PBSA/PEO .....	88
IV.4.1.	<i>Caractérisation thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....</i>	88
IV.4.2.	<i>Spectroscopie ATR-FTIR.....</i>	89
IV.5.	EXPERIENCES DE DESORPTION DES MOLECULES NON VOLATILES.....	89
IV.5.1.	<i>Désorption de la fluorescéine.....</i>	89
IV.5.2.	<i>Désorption du sorbate de potassium dans l'eau.....</i>	90
IV.5.3.	<i>Désorption du benzoate de sodium dans l'eau .....</i>	90
IV.5.4.	<i>Désorption de la glycine (Gly) et de la di-glycine (Gly-Gly) .....</i>	91
IV.6.	ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES FILMS PBSA/PLS CONTENANTS DU BENZOATE DE SODIUM ET DU SORBATE DE POTASSIUM .....	92
IV.6.1.	<i>Préparation des films avec le benzoate de sodium et le sorbate de potassium.....</i>	92
IV.6.2.	<i>Milieux utilisés.....</i>	92
IV.6.3.	<i>Souches et conditions de culture.....</i>	92
IV.6.4.	<i>Evaluation de l'activité antimicrobienne des films avec du sorbate de potassium ou du benzoate de sodium contre Bacillus subtilis dans un milieu gélosé.....</i>	93
<b>V.</b>	<b>MELANGES DE POLYMERES A BASE DE PBSA/PLS : MORPHOLOGIE DES FILMS ET LIBERATION CONTROLEE.....</b>	<b>95</b>
V.1.	INTRODUCTION .....	96
V.2.	CONTEXTE DES MATERIAUX D'EMBALLAGE A LIBERATION CONTROLEE .....	96
V.3.	RESULTATS .....	97
V.3.1.	<i>Etude morphologique par extraction sélective et observations microscopiques .....</i>	97
V.3.2.	<i>Perméation à l'oxygène et à la vapeur d'eau.....</i>	98
V.3.3.	<i>Cinétique de sorption de la vapeur d'eau .....</i>	98
V.3.4.	<i>Désorption de fluorescéinate de sodium .....</i>	98
V.4.	CONCLUSION .....	99

---

<b>VI. MELANGES DE POLY (BUTYLENE SUCCINATE-CO-BUTYLENE ADIPATE)/POLY ETHYLENE OXYDE PBSA/PEO : RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET LIBERATION CONTROLEE .....</b>	<b>109</b>
VI.1. INTRODUCTION .....	110
VI.2. PRINCIPAUX RESULTATS .....	110
VI.2.1. <i>Etude morphologique</i> .....	110
VI.2.2. <i>Caractérisation thermique des mélanges par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> 112	
VI.2.3. <i>Sorption et Perméation à la vapeur d'eau</i> .....	113
VI.2.4. <i>Désorption de fluorescéine de sodium</i> .....	113
VI.2.5. <i>Conclusion</i> .....	114
<b>VII. ETUDE DE LA CINETIQUE DE LIBERATION DANS L'EAU DE MIGRANTS MOELES DISPERSES DANS LA PHASE PLS DE FILMS A BASE DE MELANGES PBSA/PLS : INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS ET DE LA NATURE DU MIGRANT .....</b>	<b>132</b>
VII.1. INTRODUCTION .....	133
VII.2. CINETIQUES DE DESORPTION DANS L'EAU.....	134
VII.2.1. <i>Mise en œuvre des films de mélange pour les expériences de désorption</i> .....	134
VII.2.2. <i>Milieu de désorption</i> .....	134
VII.2.3. <i>Calcul du coefficient de diffusion apparent</i> .....	135
VII.2.4. <i>Résultats : cinétiques de désorption des migrants</i> .....	136
VII.2.4.1. Effet de la proportion de PBSA dans les mélanges PBSA/PLS .....	138
1. Taux de migrants libérés .....	138
2. Temps pour atteindre l'équilibre et calcul des coefficients de diffusion .....	139
3. Solubilité des espèces dans les différents milieux.....	144
VII.2.4.2. Effet de la nature des migrants.....	147
VII.3. ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES FILMS CONTENANTS DU SORBATE DE POTASSIUM OU DU BENZOATE DE SODIUM : PREMIERS RESULTATS.....	148
VII.3.1. <i>Mise en œuvre des films</i> .....	148
VII.3.2. <i>Résultats de l'évaluation de l'activité antimicrobienne</i> .....	149
VII.4. CONCLUSION .....	151
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>152</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>162</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>177</b>
ANNEXE I : .....	178
ANNEXE 2 : .....	178
ANNEXE 3 : .....	179
ANNEXE 4 : .....	180
ANNEXE 5 : .....	180

---

---

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 1 :</b> Stratégies développées utilisant des molécules antimicrobiennes. En pointillés, la cinétique de désorption (a, b, d, $g_1$ $g_2$ ) ou de perméation de l'actif (e et f), ou non migrateur «actifs greffés en surface du matériau d'emballage» (c). En gris l'emballage, en jaune l'aliment potentiellement contaminé (microorganismes symbolisés en vert), les biomolécules actives sont symbolisées par des disques roses, cerclés si elles sont encapsulées (Joly <i>et al.</i> , 2011).....	3
<b>Figure 2 :</b> Classification des polymères biodégradables (Avérous, 2004) .....	12
<b>Figure 3 :</b> Structure chimique de l'amylose (Buleon <i>et al.</i> , 1990) .....	14
<b>Figure 4 :</b> Structure de l'amylopectine (Robin <i>et al.</i> , 1974; Buleon <i>et al.</i> , 1990) .....	15
<b>Figure 5 :</b> Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation ; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « blocklet » (Gallant <i>et al.</i> , 1997) .....	16
<b>Figure 6 :</b> Propriétés mécaniques et cristallinité relative de l'amidon plastifié (TPS) en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère (% HR) dans laquelle il a été stocké pendant deux semaines à 23°C. (En haut à gauche) module d'Young. (En haut à droite) Contrainte de traction à rupture . (En bas à gauche) Pourcentage d'élongation à rupture. (En bas à droite) % X et nombre de barres cassées (Van Soest <i>et al.</i> , 1996).....	17
<b>Figure 7 :</b> Structure chimique du : (a) Poly (butylène succinate) (PBS) et du (b) Poly (butylène succinate adipate) (PBSA) (Fujimaki, 1998).....	19
<b>Figure 8 :</b> Schéma des systèmes multiphasés à base d'amidon plastifié : processus et structures (Avérous, 2004) .....	20
<b>Figure 9 :</b> Illustration des différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich) (Pötschke et Paul, 2003).....	33
<b>Figure 10 :</b> Illustration schématique de l'extraction sélective d'un mélange de polymères d'après (Prochazka <i>et al.</i> , 2005) .....	35
<b>Figure 11 :</b> Courbe de continuité d'un mélange de deux polymères A/B d'après (Barthès, 2010).....	35

---

---

<b>Figure 12</b> : Superposition de courbes de co-continuité et du module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la teneur en PEO. ((●) continuité de PVDF, (○) continuité de PEO, (▲) $G'$ à 150 ° C et 0,01 rad s <sup>-1</sup> ) (Castro <i>et al.</i> , 2004).....	36
<b>Figure 13</b> : Evolution de la morphologie d'un mélange binaire de polymères en fonction de la composition d'après (Barthès, 2010) .....	37
<b>Figure 14</b> : Evolution de la morphologie d'un mélange de polymères incompatibles en fonction de la température et du temps de mélangeage (Lee et Han, 1999; Lee et Han, 2000).....	39
<b>Figure 15</b> : Evolution de la taille des nodules dispersés de PP dans un mélange PS/PP (92/8) en fonction du taux de cisaillement (Sundararaj et Macosko, 1995a) .....	40
<b>Figure 16</b> : Exemple de structure avec deux composants parfaitement continus (Pötschke et Paul, 2003).....	41
<b>Figure 17</b> : Exemple de structures ayant une co-continuité totale ou partielle (Lyngaae-Joergensen et Utracki, 1991) .....	41
<b>Figure 18</b> : Diagramme de continuité avec les différents types de structures d'après (Pötschke et Paul, 2003; Daux <i>et al.</i> , 2013) .....	42
<b>Figure 19</b> : Relation entre la zone de co-continuité, la composition et le rapport de viscosité, d'après (Pötschke et Paul, 2003) .....	43
<b>Figure 20</b> : Mécanismes de formation des morphologies co-continues proposées par Li <i>et al.</i> (2002) .....	44
<b>Figure 21</b> : Evolution de la morphologie d'un système PS/PA pendant le processus de mélange (Scott et Macosko, 1991) .....	45
<b>Figure 22</b> : Schéma de coalescence d'inter-feuillets proposé par Zumbrennen et Chhibber (2002).....	46
<b>Figure 23</b> : Les phénomènes de transfert de masse avec les coefficients caractéristiques associés et le profil de concentration pendant le transfert de masse en régime permanent. $p_1$ et $p_0$ sont les pressions partielles de gaz dans l'environnement (amont) et à l'intérieur de l'emballage (aval), respectivement, tandis que $C_{s1}$ et $C_{s0}$ sont respectivement les concentrations de gaz à la surface extérieure et intérieure du matériau d'emballage. (Han et Scanlon, 2014) .....	49

---

---

<b>Figure 24 :</b> Variation des coefficients de diffusion expérimentaux en fonction de la masse molaire des substitués (1,1,1-trichloroéthane, toluène, chloro-benzène, diméthylsulfoxyde (DMSO), phénylcyclo-hexane, benzophénone, heptadécanoate de méthyle, 2,5-thiophènediylbis, Uvitex, diméthoxyacétophénone) dans du PVDC □, PA (à 60% d'humidité relative) Δ, PS ×, PEHD *, PEBD ♦, PVC plastifié ○, PET séché ▲, PP en contact avec du tripélagonate de glycérol ◇, PP à 40°C ● et PP à 70°C (Dole <i>et al.</i> , 2006).....	52
<b>Figure 25 :</b> Comparaison entre la diffusion d'une molécule dans un polymère semi-cristallin (chemin noir) et amorphe (chemin rouge). La présence de régions imperméables, comme les cristallites, conduit à un chemin plus tortueux. ....	53
<b>Figure 26 :</b> Courbes de sorption d'homopolymères et des compositions de mélange (■ PU0NR100, ● PU20NR80, ▲ PU60NR40, ▼ PU80NR20, ♦ PU100NR0) dans le xylène à 30°C (Al Minnath <i>et al.</i> , 2011).....	57
<b>Figure 27 :</b> Variation de S, P ( × 10 <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> / s) et D * ( × 10 <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> / s) avec la teneur en TPU pour le benzène (Al Minnath <i>et al.</i> , 2011) .....	58
<b>Figure 28 :</b> Effet du rapport de mélange nylon / EPR sur l'absorption du benzène (%mol) (George <i>et al.</i> , 2000).....	58
<b>Figure 29 :</b> Modèle schématique présentant l'influence de la morphologie du mélange sur le processus de transport. d'après George <i>et al.</i> (2000).....	59
<b>Figure 30 :</b> Taux de libération du chitosane incorporé dans des mélanges amidon / PLA en fonction du temps (Bie <i>et al.</i> , 2013) .....	60
<b>Figure 31 :</b> Diffusivité du tocophérol en fonction de la teneur en PP dans des films à base de mélange LDPE / PP à 40°C (Chen <i>et al.</i> , 2012) .....	61
<b>Figure 32 :</b> Mécanisme de libération dans un système de réservoir (Mastromatteo <i>et al.</i> , 2010).....	63
<b>Figure 33 :</b> Schéma explicatif de différentes démarches expérimentales et liens entre les procédés de formulation, la morphologie des mélanges, les propriétés de transport et l'activité antimicrobienne .....	75
<b>Figure 34 :</b> Chromatogramme de PBSA par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....	79
<b>Figure 35 :</b> Mélangeur interne Haake Rheomix 600 (a) chambre de malaxage et (b) Pâles contrarotatives du mélangeur.....	80

---

---

<b>Figure 36 :</b> Illustration de la méthode de quantification de la perméation des films à la vapeur d'eau .....	87
<b>Figure 37 :</b> Dispositif expérimental pour le suivi de la désorption de la fluorescéine dans l'eau par spectrofluorimétrie .....	90
<b>Figure 38 :</b> Diagramme de continuité du PBSA (symboles vides) et du PLS (symboles pleins) en fonction de la teneur en PBSA. Influence du procédé d'élaboration (mélangeur interne ou extrusion mono-vis) sur l'extraction de chacune des phases. Les symboles rouges représentent les trois essais témoins sur des films d'environ 330 $\mu$ m d'épaisseur. 97	97
<b>Figure 39 :</b> Indice de continuité de la phase PEO des (●) granulés et des (◇) films en fonction de la teneur en PBSA-et observation MEB après extraction du PEO .....	112
<b>Figure 40 :</b> Cinétiques de désorption 1) du sorbate de potassium (1,3% de la phase PLS), 2) du benzoate de sodium (cinétique tronquée pour comparaison, et complète en annexe) (1,3% de la phase PLS), 3) de la glycine (0,15% de la phase PLS), 4) de la di-glycine (0,15% de la phase PLS), à partir des films de mélange PBSA/PLS dans l'eau à 20°C. Effet de la proportion de PBSA (◇ PBSA30, □ PBSA60, ○ PBSA65, * PBSA70, Δ PBSA80) dans le mélange PBSA/PLS. ....	137
<b>Figure 41 :</b> Taux de libération de 1) du sorbate de potassium, 2) du benzoate de sodium, 3), de la glycine 4) de la di-glycine à l'équilibre ( $t_{\infty}$ ) normés par rapport aux quantités initialement introduites dans les films lors de leurs formulations respectives .....	139
<b>Figure 42 :</b> Temps (h) de désorption dans l'eau nécessaire pour atteindre l'équilibre pour : □ Gly, ■ Gly-Gly, ■ sorbate de potassium, ■ benzoate de sodium.....	140
<b>Figure 43 :</b> Temps (s) nécessaires pour atteindre 25% de $M_{\infty}$ pour 1) le sorbate de potassium, 2) le benzoate de sodium, 3)Gly, 4) Gly-Gly .....	140
<b>Figure 44 :</b> Cinétiques de la désorption des migrants représentée sous la forme $C(t)/C_{\infty}$ en fonction de $\sqrt{t}$ 1) sorbate de potassium, 2) benzoate de sodium, 3) glycine, 4) di-glycine à partir des films de mélange PBSA/PLS. Effet de la proportion de PBSA (◇ PBSA30, □ PBSA60, ○ PBSA65, * PBSA70, Δ PBSA80) dans le mélange PBSA/PLS. ....	142
<b>Figure 45 :</b> Coefficients de diffusion apparents calculés pour les temps courts en fonction de la teneur en PBSA dans la formulation des films pour : ◇ sorbate (S), ○ benzoate (B), Δ di-glycine (Gly-Gly). Pour le benzoate de Sodium, un grossissement est proposé dans l'encart.....	144

---

---

**Figure 46 :** Coefficients de diffusion apparents du  $\diamond$  sorbate et du  $\circ$  benzoate en fonction de la teneur en PBSA dans les mélanges de polymères constituant les membranes ..... 148

**Figure 47 :** Diamètres d'inhibition de la croissance de *B. subtilis* en milieu gélosé autour d'échantillons de films à base de mélange de PBSA et de PLS contenant ou non (films témoins) 5%(m/m) de benzoate de sodium ou de sorbate de potassium par rapport à la phase PLS des membranes. Les diamètres d'inhibition ont été mesurés après 24 h d'incubation à 37 °C de boîtes de Petri contenant du milieu gélosé ensemencé en surface par *B. subtilis* avec une charge initiale de  $10^5$  UFC/mL..... 150

---

## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau 1 :</b> Propriétés physiques et mécaniques de certains polyesters commerciaux (Avérous, 2004) .....	18
<b>Tableau 2 :</b> Propriétés principales des différents grades de Bionolle®, avec du PBSU 1000 (polybutylène succinate), du PBSU 2000 Co1 et 3000 Co2 (polybutylène succinate adipate) et du PESU 6000 (polyéthylène succinate) (Fujimaki, 1998) .....	19
<b>Tableau 3 :</b> Exemples de mélanges à base de l'amidon dans la littérature .....	22
<b>Tableau 4 :</b> Résumé des transferts de masse à travers le matériau d'emballage (Han et Scanlon, 2014) .....	51
<b>Tableau 5 :</b> Exemples des dispositifs antimicrobiens pour des applications dans le domaine de l'emballage alimentaire.....	67
<b>Tableau 6 :</b> Masses molaires moyennes et la distribution de masse absolue de PBSA pur déduites du chromatogramme d'exclusion stérique .....	79
<b>Tableau 7 :</b> Paramètres de l'extrusion mono-vis pour l'élaboration des mélanges PBSA/PLS .....	80
<b>Tableau 8 :</b> Paramètres de l'extrusion bi-vis pour l'élaboration des mélanges PBSA/PEO .....	80
<b>Tableau 9 :</b> Mélange PBSA/PLS (le code est basé sur le pourcentage de PBSA .....	81
<b>Tableau 10 :</b> Les propriétés des migrants utilisés dans les mélanges.....	82
<b>Tableau 11 :</b> Mélanges PBSA/PEO (chaque code est basé sur le pourcentage de PBSA) .....	83
<b>Tableau 12 :</b> Valeurs de n, de k, et de $D_{app}$ pour chaque migrant selon la loi de puissance .....	143
<b>Tableau 13 :</b> pH de la solution de désorption au début et à la fin de chaque expérience de désorption .....	145
<b>Tableau 14 :</b> Solubilités de glycine et di-glycine à 20°C dans des solutions aqueuses d'eau et glycérol (Talukdar <i>et al.</i> , 1988) .....	146

---



---

**Tableau 15 :** Zone d'inhibition de croissance de *B. subtilis* autour des films pour chaque formulation ..... 150

---

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les principales fonctions de l'emballage sont d'isoler les aliments de leur environnement extérieur et de les protéger contre la détérioration par des processus physiques (chocs, absorption d'odeurs, transfert de vapeur d'eau...), chimiques (ex : oxydation) et/ou biologiques (ex : contamination par des micro-organismes altérants ou pathogènes). S'ils ne sont pas maîtrisés, ces différents phénomènes peuvent non seulement réduire la durée de vie des aliments mais aussi affecter la santé des consommateurs lorsque les aliments sont contaminés par des micro-organismes potentiellement responsables de toxico-infections d'origine alimentaire. Ces contaminations se produisent notamment lorsque les aliments sont exposés à un environnement ouvert comme lors de l'abattage des animaux, les étapes postérieures à la cuisson des aliments ou encore lors de la distribution, lors du transport et lors des étapes de stockage ou d'exposition des aliments avant leur vente ou leur consommation. Ainsi, un emballage doit agir comme un système de barrière pour réduire le passage de contaminants dans les aliments emballés. De ce fait, l'emballage doit être imperméable aux micro-organismes et par ailleurs présenter, le cas échéant des perméabilités sélectives aux gaz et vapeurs variables selon les contraintes de conservation des produits alimentaires. Dès lors, l'emballage doit être conçu pour résister aux contraintes mécaniques et ainsi éviter une rupture et satisfaire les critères d'inertie chimique quant à l'aptitude au contact alimentaire (CE 10/2011). L'emballage est également important pour le marketing et la publicité (transparence, design, ...). Il fournit des informations légales et utiles aux consommateurs et répond à des attentes en termes de praticité d'utilisation des produits (Sung *et al.*, 2013; da Cruz *et al.*, 2007).

Pour résumer, la bonne conservation des produits alimentaires est une exigence fondamentale de l'emballage alimentaire. Elle est directement liée à la sécurité du consommateur (risques chimique et microbiologique essentiellement) et à la qualité des aliments emballés. De manière générale, les phénomènes de transport de matières sont également d'une grande importance pour les emballages alimentaires « étanches » à base de matières plastiques, car les polymères sont perméables à l'eau, à l'oxygène, au dioxyde de carbone, à l'azote, aux arômes et à d'autres composés de faible poids moléculaire. Par conséquent, un choix des polymères ou des complexes (multicouches) présentant des propriétés de transport intrinsèques adaptées permet généralement une augmentation de la durée de vie du produit (Conte *et al.*, 2013), parfois amplifiée par modification de la composition de l'atmosphère de l'espace de tête (conditionnement sous atmosphère protectrice).

Aujourd'hui, les efforts de recherche visant à améliorer les performances de l'emballage avec des effets clairs sur la qualité des aliments et l'environnement concernent notamment **les polymères « verts » et les emballages actifs**.

L'utilisation de **polymères biodégradables** est une des voies pour limiter la pollution de l'environnement. Le développement de ce type de matériaux d'emballage nécessite cependant la réalisation de travaux de recherche notamment pour en améliorer les propriétés et les rendre plus conformes au cahier des charges d'un matériau d'emballage primaire d'aliments périssables. Par exemple, ces derniers sont riches en eau alors que beaucoup de biopolymères sont souvent hygroscopiques et de coût plus élevé que celui des matériaux à base de polyoléfinés ou de polyesters. De plus, les propriétés barrières aux gaz et à l'eau s'avèrent souvent insuffisantes pour assurer l'intégrité des propriétés des aliments (Sorrentino *et al.*, 2007; Aider, 2010).

Une autre stratégie consiste à augmenter la valeur ajoutée de l'emballage en lui conférant de nouvelles fonctionnalités, avec par exemple l'introduction de molécules actives (composés antimicrobiens, absorbeurs d'oxygène, antioxydants, ...). Le terme "**emballage actif**" a d'abord été appliqué par [Labuza et Breene \(1989\)](#) et peut être défini comme un emballage qui effectue une fonction désirée autre que celle d'une barrière «passive» à l'environnement extérieur ([Rooney, 1995](#)). Le domaine de l'emballage actif a fait l'objet d'importants efforts de recherche et développement durant les deux dernières décennies. Les systèmes d'emballage actif contribuent à l'amélioration de la qualité et de la sécurité alimentaire, ils peuvent être classés en trois catégories: les absorbeurs, les systèmes à libération, et les autres systèmes. Les systèmes absorbeurs éliminent les composés jugés indésirables tels que: l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'éthylène produit par les fruits climactériques, l'excès d'eau ou de souillures. Les systèmes à libération ajoutent ou émettent des composés tels que le dioxyde de carbone, des antioxydants ou des conservateurs à/vers l'aliment ou à/vers l'atmosphère de conditionnement. D'autres systèmes peuvent avoir des fonctions diverses telles que l'auto-chauffage ou l'auto-refroidissement par exemple ([Ozdemir et Floros, 2004](#); [Meroni, 2000](#)).

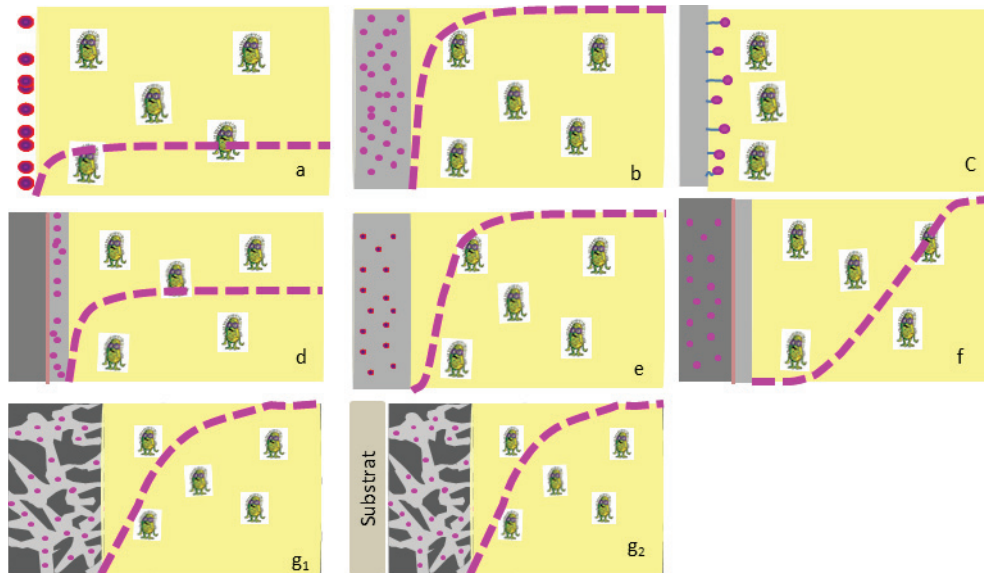
Dans les systèmes à libération, la migration d'une substance active peut être réalisée par un contact direct entre les aliments et les matériaux d'emballage, ou par une phase de diffusion-désorption de l'emballage vers la surface de l'aliment via l'espace de tête. Parmi les nombreuses applications des emballages actifs, l'emballage antimicrobien est l'une des innovations les plus prometteuses ([Floros, 1996](#)). Il y a cependant à ce jour très peu de développements commerciaux en Amérique du Nord ou en Europe. En revanche, les développements au Japon, leader dans l'utilisation des antimicrobiens, sont plus significatifs ([Conte et al., 2013](#)). L'emballage antimicrobien est un système qui peut tuer ou inhiber la croissance des micro-organismes et ainsi prolonger la durée de vie des produits alimentaires périssables et/ou renforcer la sécurité de ces produits ([Han, 2003](#)).

### ***Les systèmes d'emballage antimicrobiens***

Les systèmes d'emballages antimicrobiens peuvent prendre plusieurs formes (**Figure 1**) ([Appendini et Hotchkiss, 2002](#); [Siepmann et al., 2008](#); [Bie et al., 2013](#); [LaCoste et al., 2005](#); [Hwang et al., 2013](#)), les agents actifs pouvant être libérés progressivement dans l'aliment ou conçus pour fonctionner à la surface du produit alimentaire :

- Utilisation de polymères qui sont par nature antimicrobiens (ex : le chitosane).
- Ajout de sachets/pads contenant des agents antimicrobiens volatils dans les paquets.
- Immobilisation des antimicrobiens aux polymères de l'emballage par des liaisons ioniques ou covalentes.
- Adsorption des agents antimicrobiens sur des surfaces de polymères.
- Incorporation d'agents antimicrobiens volatils et non volatils directement dans les polymères de la paroi de l'emballage avec possibilité de films multicouches. Chaque couche se comporte comme une membrane avec des propriétés barrières plus ou moins sélectives pour les agents antimicrobiens entre la couche où ils sont dispersés et la surface de l'aliment.
- Incorporation via les mélanges de polymères non miscibles. La dispersion des agents actifs est réalisée dans l'une des phases continues d'obtenir des morphologies permettant une libération contrôlée. Par exemple (**Figure 1, g<sub>1</sub>**), le

transfert vers l'aliment au contact s'effectue via le réseau pénétrant ouvert de cette matrice (gris clair). L'autre phase de mélange entourant la matrice polaire continue peut alors assurer des spécifications techniques non couvertes par la phase fonctionnelle (performances mécaniques, échanges gazeux, hydrophobicité etc. (**Figure 1**, g<sub>2</sub>). Ces systèmes sont essentiellement représentés dans la littérature par des innovations ayant trait à la galénique par dépôt de revêtements sur dispositifs médicaux (capsules, particules...) par libération de principe actif à effet thérapeutique.



**Figure 1** : Stratégies développées utilisant des molécules antimicrobiennes. En pointillés, la cinétique de désorption (a, b, d, g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub>) ou de perméation de l'actif (e et f), ou non migrateur «actifs greffés en surface du matériau d'emballage» (c). En gris l'emballage, en jaune l'aliment potentiellement contaminé (microorganismes symbolisés en vert), les biomolécules actives sont symbolisées par des disques roses, cerclés si elles sont encapsulées (Joly *et al.*, 2011)

Une voie de recherche traite de systèmes de libération d'actifs contrôlée cinétiquement. Ces systèmes à libération contrôlée sont d'un grand intérêt potentiel en raison de leur aptitude à prévenir les problèmes sensoriels (ou toxicologiques) ou l'inefficacité du système, causée par une trop grande ou une trop faible concentration de substance délivrée au cours du temps (Mastromatteo *et al.*, 2010). Le concept de libération contrôlée de médicaments est largement pratiqué dans les secteurs médicaux et pharmaceutiques. Cependant, la libération d'agents antimicrobiens ou antioxydants dans les emballages alimentaires actifs est relativement récente, et peut susciter l'inquiétude des consommateurs concernant leur sécurité en raison de leur migration dans les aliments (Vermeiren *et al.*, 2004; Han, 2003). C'est une des raisons pour lesquelles il y a une préférence croissante des consommateurs pour des agents naturels d'origine microbienne, végétale ou animale, pouvant être des ingrédients ou des additifs alimentaires, ouvrant ainsi la voie à l'élaboration d'enrobages comestibles. De nombreuses substances actives d'origine biologique ont une activité à large spectre avec une faible toxicité, et peuvent être incorporées dans ou associées à des emballages actifs (Han, 2003). Par ailleurs, pour certaines applications, les agents antimicrobiens sont immobilisés par liaison covalente avec les polymères.

Il est possible d'opposer aux systèmes à libération contrôlée, l'ajout direct de substances actives à la surface de l'aliment, mais cette stratégie peut provoquer une neutralisation ou

une diffusion rapide dans la masse de l'aliment. Afin de pallier ces avantages limités, des films incorporant un composé actif dans/sur une structure polymérique ont été développés comme une alternative valable aux systèmes de protection mentionnés ci-dessus (Lopez-Rubio *et al.*, 2004).

À ce jour, la littérature compte de nombreux travaux de recherche et des articles de synthèse traitant des progrès dans l'emballage antimicrobien. Généralement, l'évaluation de leur efficacité est effectuée *in vitro* sur des micro-organismes sensibles aux agents antimicrobiens employés cultivés en milieu gélosé. Ces travaux sur les emballages antimicrobiens peuvent être subdivisés en différentes catégories : (i) des études visant à développer de nouveaux systèmes actifs avec des composés naturels récemment découverts ou autorisés comme conservateurs (exemple : la nisine), (ii) des études finalisées pour étudier la cinétique de libération des agents actifs de la matrice vers l'aliment, avec l'intention de réaliser des systèmes de libération contrôlée, (iii) des études visant à développer des systèmes actifs d'origine biologique (Léonard *et al.*, 2014a) et (iv) des mises en œuvres qui utilisent l'approche de la nanotechnologie (Conte *et al.*, 2013).

### ***Les principaux agents antimicrobiens***

Divers agents antimicrobiens peuvent être incorporés dans les systèmes conventionnels d'emballage alimentaire ou dans des matériaux pour créer de nouveaux systèmes d'emballage antimicrobiens. Ils peuvent généralement être classés en trois groupes : les agents chimiques, les agents naturels, et les agents de la famille des probiotiques (Han, 2005; Han, 2013). Selon leur volatilité, les agents antimicrobiens peuvent être classés en deux familles :

- Agents antimicrobiens volatils : alcools, huiles essentielles, acide acétique...
- Agents antimicrobiens non volatils : peptides antimicrobiens, acides organiques, enzymes, métaux (ex : argent)...

Initialement, l'agent volatil est placé dans le matériau d'emballage. Après conditionnement de l'aliment, l'agent volatil se vaporise dans l'espace de tête de l'emballage et atteint la surface de l'aliment, pour ensuite être absorbé par l'aliment. En revanche, les agents antimicrobiens non volatils peuvent être ajoutés à la surface de l'aliment ou bien incorporés sur/ ou dans la matrice polymérique de l'emballage en contact avec les aliments (Han, 2003; Han, 2005; Han, 2013; Conte *et al.*, 2013).

Les antimicrobiens obtenus par synthèse chimique (ils peuvent pour certains être « nature-identique ») sont les plus couramment utilisés par les chercheurs. Les acides organiques par exemple sont largement utilisés comme agents antimicrobiens chimiques car leur mécanisme d'action est connu et leur coût faible. De nombreux acides organiques, y compris les acides gras, peuvent être obtenus par synthèse chimique ou extraits de sources naturelles (notamment produits par des micro-organismes). Actuellement, la plupart d'entre eux sont produits par synthèse chimique ou modifiés chimiquement à partir d'acides naturels. Les acides organiques comportant des insaturations ont généralement une action antifongique. Par exemple, l'acide sorbique et les sorbates sont des agents antifongiques très puissants, tandis que leurs activités antibactériennes sont limitées. Ils ont différents mécanismes d'action antimicrobienne. Par conséquent, la sélection correcte des acides organiques est essentielle pour avoir des agents antimicrobiens efficaces. Des mélanges d'acides organiques ont un spectre

antimicrobien plus large et une activité plus forte qu'un acide organique unique (Han, 2003).

Les fabricants de produits alimentaires utilisent maintenant des composés antimicrobiens naturels pour prolonger la durée de vie des aliments. Les herbes aromatiques et les extraits d'épices contiennent de multiples composés naturels et sont connus pour avoir un large spectre antimicrobien. Toutefois, leur mode et leur cinétique d'action sont généralement inconnus et leur stabilité chimique est également source de préoccupation. De plus, ils peuvent être responsables d'une altération olfactive et gustative des produits dans lesquels ils sont incorporés. Des enzymes peuvent être utilisées comme agents antimicrobiens, par contre, leur activité antimicrobienne est très sensible à l'environnement. Par exemple, l'activité du lysozyme peut être significativement affectée par la température et le pH. Diverses bactériocines, telles que la nisine, la pédiocine, la lacticine, la propionicine etc., peuvent également être incorporées dans les aliments et / ou des systèmes d'emballage alimentaire pour inhiber la croissance de micro-organismes pathogènes ou même les détruire (Han, 2003; Sung *et al.*, 2013; Han, 2013).

En raison de son interaction délibérée avec l'aliment et / ou son environnement, l'emballage actif et intelligent pose de nouveaux défis à l'évaluation de sa sécurité par rapport à l'emballage traditionnel. Toutefois, même dans ce cas, la migration de substances de l'emballage à l'alimentation est le principal risque. D'autres risques pourraient provenir de l'utilisation incorrecte de l'emballage en raison d'un étiquetage insuffisant ou d'un fonctionnement non efficace des emballages actifs et intelligents (Dainelli *et al.*, 2008).

Le règlement 1935/2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments contient des dispositions générales relatives à la sécurité des emballages actifs et intelligents et définit le cadre de la procédure d'évaluation de la sécurité de l'EFSA (Agence Européenne de Sécurité Alimentaire). En 2009, le nouveau règlement 450/2009/EC a établi des règles spécifiques pour les matériaux actifs et intelligents à appliquer en plus des exigences générales établies dans le règlement cadre 1935/2004/CE pour leur utilisation sans danger (Restuccia *et al.*, 2010).

### ***Polymères utilisés pour incorporer les agents antimicrobiens***

Les emballages antimicrobiens sont divisés en deux grands groupes : les emballages biodégradables et les emballages non biodégradables. Les matières plastiques les plus largement utilisées dans les emballages antimicrobiens incluent le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polyéthylène haute densité (PEHD), le polypropylène (PP), les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le poly (chlorure de vinyle) (PVC), etc... Cependant, ces produits pétrochimiques possèdent un impact négatif sur l'environnement. De plus, les polymères classiques de l'emballage requièrent des températures de transformation élevées pouvant nuire à la stabilité des actifs antimicrobiens naturels ou limiter leur concentration initiale par désorption dans l'atmosphère. Par conséquent, il y a eu une évolution vers l'utilisation croissante de matériaux biodégradables dans les dernières années. Le chitosane par exemple, de par ses propriétés antimicrobiennes intrinsèques, est un polymère naturel utilisé pour l'élaboration de films antimicrobiens (Sung *et al.*, 2013).

A l'exception des huiles essentielles, la plupart des agents antimicrobiens sont hydrosolubles. Ils requièrent donc une matrice hôte également polaire pour s'y solubiliser avant toute diffusion vers les aliments qui sont eux-mêmes principalement aqueux (à l'exception des aliments gras). De ce fait, les matrices d'accueil sont principalement à base de polysaccharides modifiés, de protéines, de polyols et dérivés d'origine végétale et parfois animale. Les polymères hydrosolubles sont des matrices hôtes idéales pour les biomolécules antimicrobiennes mais difficiles à maîtriser pour le transformateur d'emballages, car les temps de séchage, la maîtrise de l'activité de l'eau, et le contact intime avec un aliment lui-même hydrophile restent des freins notables à leur développement industriel (Joly *et al.*, 2011).

Dans la littérature, la plupart des recherches sur les emballages biodégradables sont axées sur le mélange d'amidons thermoplastiques (PLS) avec des polyesters biodégradables, tels que la polycaprolactone (PCL), l'acide polylactique (PLA), le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), le polybutylène succinate (PBS), le poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA), le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) et le poly (éther- ester hydroxylé). Outre les matériaux biodégradables mentionnés précédemment, certains films alimentaires sont fabriqués à partir de biopolymères comestibles (par exemple : les protéines, les lipides, les polysaccharides) formulés avec des additifs de qualité alimentaire (par exemple : des plastifiants tels que le glycérol, des agents antimicrobiens avec un statut d'additif alimentaire (conservateurs), des colorants, des arômes, des émulsifiants). Ces matériaux sont également de bons candidats pour la fabrication d'enrobages comestibles antimicrobiens (Sung *et al.*, 2013).

### ***Elaboration des matériaux antimicrobiens***

Les matériaux d'emballage sont élaborés à l'échelle industrielle par voie fondue lors de traitements thermomécaniques tels que l'extrusion alors qu'à l'échelle du laboratoire de nombreux films d'emballage le sont par voie solvant. Le fait de procéder par extrusion ou par voie solvant (casting) peut avoir un impact important sur l'activité antimicrobienne résiduelle des composés antimicrobiens incorporés dans la formulation des matériaux d'emballage. En effet, dans le cas de l'extrusion, les variables critiques liées à l'activité antimicrobienne résiduelle en particulier d'actifs thermosensibles tels que la nisine un peptide, (Siragusa *et al.*, 1999) ou une protéine le lysozyme, (Nam *et al.*, 2007; Del Nobile *et al.*, 2009; Jbilou *et al.*, 2014) sont la température d'extrusion, et l'énergie mécanique spécifique introduite (notion de cisaillement). La température d'extrusion peut provoquer la dégradation thermique de l'agent antimicrobien et l'énergie mécanique spécifique indique la sévérité des conditions du procédé qui peuvent également induire la dégradation de certains agents antimicrobiens (ex : dénaturation de surface du lysozyme).

Dans le cas du procédé de casting par voie solvant, la solubilité et la réactivité des agents antimicrobiens et des polymères dans/avec les solvants employés sont des facteurs critiques. La solubilité se rapporte à la distribution homogène des agents dans les matériaux polymères, tandis que la réactivité est relative à la perte de l'activité des agents antimicrobiens réactifs. Les propriétés chimiques de l'agent antimicrobien, telles que la solubilité, sont également des facteurs importants. Par exemple, lorsque des agents hydrophiles solubles dans l'eau sont mélangés à des matières plastiques hydrophobes pour produire des films antimicrobiens, le procédé d'extrusion peut être délicat : création de défauts (trous, fissures, ...), perte de l'intégrité physique et/ou perte de transparence. Par conséquent, la compatibilité de l'agent antimicrobien et du matériau d'emballage constitue

un facteur important à prendre en compte. Le pH du système peut également être important. La plupart des produits chimiques antimicrobiens ont une solubilité, une stabilité et une activité antimicrobienne dépendantes du pH. Le pH du système de conditionnement dépendra aussi du pH des aliments emballés (si le système d'emballage est également hydrophile), et par conséquent, l'étude de l'effet de la réaction chimique entre l'aliment et l'agent antimicrobien est importante (Han, 2013; Han, 2005). Les conditions de stockage et de distribution des emballages antimicrobiens sont d'autres facteurs importants, y compris la température et la durée de stockage : ce sont des facteurs souvent négligés dans de nombreuses études alors qu'ils conditionnent les possibilités d'application (López *et al.*, 2013).

La sensibilité des agents actifs d'origine biologique à la chaleur, et aux procédés de fabrication (tels que l'extrusion et l'injection) offre des possibilités limitées pour l'inclusion directe de ces substances dans la matrice polymérique sans perte de leur activité (dénaturation, inactivation des agents non volatils, évaporation des agents volatils). En utilisant la méthode de traitement classique à haute température (> 150°C), les chercheurs ont constaté une perte importante d'activité de ces agents antimicrobiens. Par conséquent, la formulation par voie solvant (casting), et/ou le revêtement d'un emballage préformé par une solution filmogène (enduction) sont souvent préférés à l'échelle du laboratoire, car ils permettent de limiter la perte de l'activité de ces composés (Appendini et Hotchkiss, 2002; Lee, 2012; Sung *et al.*, 2013) et ne nécessitent pas ou peu d'équipements spécifiques. Mais le coût élevé et les effets environnementaux des solvants limitent leur utilisation à l'échelle industrielle. D'autre part, certains agents tels que des extraits végétaux constitués de composés antimicrobiens non volatils, et les bactériocines sont relativement stables thermiquement, et peuvent être extrudés ou pressés (thermoformés) à une température modérée. Dans ce cas, cependant, une baisse d'activité peut se produire et doit alors être prise en compte (Lee, 2012).

Nam *et al.* (2007) ont étudié l'effet de la température, de la teneur en eau et du cisaillement sur l'activité du lysozyme dans une matrice d'amidon de pois extrudée, ils ont observé une diminution sévère de l'activité du lysozyme quand la température d'extrusion augmente de 70 à 150°C et la teneur en eau dans la matrice a diminué de 40 à 30%. Ramos *et al.* (2012) ont rapporté que 25-44% du poids du thymol et du carvacrol est resté dans un film de PP après qu'il ait été soumis à une température de 190°C pendant 18 min de processus de pressage à chaud. En conséquence, l'activité antibactérienne à l'égard de *S. aureus* n'a été efficace qu'à concentration initiale élevée (8% m/m) d'agent antimicrobien car une perte de plus de 50% était observée après pressage à chaud. Suppakul *et al.* (2006) ont montré une perte encore plus grande de linalol (97% du poids initial) après extrusion. López *et al.* (2013) ont constaté une diminution de 21% de sorbate de potassium du fait de l'oxydation de ce dernier pendant le stockage de films antimicrobiens à base d'amidon plastifié.

Dans ce travail de thèse, outre l'amélioration des propriétés mécaniques et de la sensibilité à l'eau, des matériaux à base de mélanges binaires (amidon/PBSA) ou (PEO (polyéthylène oxyde)/PBSA) ont été obtenus par voie fondue (voie employée pour la production industrielle de matériaux d'emballages).

L'enjeu et l'originalité de ce travail de thèse est de jouer sur la composition des mélanges, afin de rechercher des morphologies particulières permettant le contrôle de la libération d'actifs antimicrobiens (hydrosolubles, réels ou modèles) préalablement dispersés dans la



phase la plus polaire de ces matériaux (amidon ou PEO). Le choix du PBSA comme polyester est justifié, outre ses propriétés mécaniques proches de celle des polyoléfines, par sa température de fusion relativement basse (85°C) qui devrait permettre par la suite de préserver l'activité de composés antimicrobiens tels que la nisine ou le lysozyme totalement inactivés au-dessus de 120°C (Scaffaro *et al.*, 2011; Colak *et al.*, 2015).

Cette thèse est donc consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux multiphasés à base de polyester (polybutylène succinate-co-adipate «PBSA», ou polyéthylène oxyde «PEO») et d'amidon plastifié (PLS). Les polymères utilisés sont des polymères biodégradables de grades commerciaux, dont la structure sera décrite plus loin dans le manuscrit. L'objectif applicatif de ce travail est donc de réaliser un emballage actif original, biphasé et biodégradable utilisable pour la libération contrôlée d'actifs antimicrobiens non volatils. Une étude systématique et détaillée de la mise en œuvre des mélanges de PBSA et de PLS, ou PEO à l'état fondu et surtout de leur morphologie sera réalisée. Le but recherché est d'établir des relations entre la morphologie des matériaux, leurs propriétés de transport et afin d'évaluer l'influence de la morphologie des mélanges PLS/PBSA et PEO/PBSA sur les propriétés de transport.

Le présent manuscrit est constitué de trois parties et sept chapitres, dont le contenu est présenté ci-après.

Les trois premiers chapitres (première partie) présentent une étude bibliographique portant sur les polymères biodégradables, les mélanges de polymères et le transport de matière dans les mélanges de polymères. Les biopolymères sont brièvement décrits dans le premier chapitre, en se focalisant sur les principales caractéristiques et propriétés de l'amidon et des polyesters aliphatiques. Après cette présentation, des bases concernant les mélanges de polymères seront présentées et utilisées dans la suite du manuscrit (deuxième chapitre) : la miscibilité, le développement de la morphologie, la caractérisation de la morphologie et les procédés d'élaboration seront abordés. Un état de l'art sur les mélanges à base de PLS et de polyesters est présenté. Il nous permettra notamment de mettre en évidence l'intérêt pour les mélanges PLS/PBSA et le manque de références traitant de l'étude de ces mélanges réalisés à l'état fondu. Le dernier chapitre sera consacré aux propriétés de transport dans les mélanges de polymères, le mécanisme de diffusion et les facteurs influençant la diffusion seront discutés.

Le quatrième chapitre (deuxième partie) est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, les propriétés des différents polymères utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de mélange et de mise en forme des polymères à l'état fondu employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisations morphologique, thermique et les techniques utilisées pour l'évaluation de propriétés de transport (sorption, perméation, et désorption) et de l'activité antimicrobienne seront présentées.

Les trois derniers chapitres (troisième partie) de ce travail présentent les résultats obtenus, avec un premier chapitre contenant les résultats de la caractérisation morphologique et l'étude des propriétés de transport pour le mélange PBSA/PLS (sorption à l'eau, perméation à l'eau et à l'oxygène, diffusion d'un migrant modèle) sous forme d'une publication dans *Carbohydrate Polymers*. Le deuxième chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude morphologique, et les propriétés de transport (sorption, perméation, diffusion) pour un mélange modèle PBSA/PEO sous la forme d'une

deuxième publication soumise. Le troisième chapitre comprend les résultats de l'étude de la diffusion de migrants modèles (glycine, di-glycine) et d'agents antimicrobiens (sorbate de potassium, benzoate de sodium) dans les mélanges PBSA/PLS et l'évaluation de l'activité antimicrobienne de ces agents antimicrobiens.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et donnera différentes perspectives pour les études futures

---

# **PARTIE 1**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

---

# **Chapitre I**

## **I. Les polymères biodégradables et leurs applications**

---

## I.1. Polymères biodégradables

Les polymères durables non renouvelables sont une source importante de pollution (exemple : des sacs plastiques qui affectent la vie sous-marine). Par ailleurs, la valorisation classique des déchets plastiques présente des inconvénients. La valorisation énergétique, par exemple, lorsqu'elle est mal maîtrisée, génère des émissions toxiques telles que l'émission de dioxine. La valorisation matière, pour sa part, rencontre des limitations liées aux difficultés de trouver des débouchés économiquement viables. Ainsi, l'utilisation de polymères à longue durée de vie pour des applications de courte durée, comme l'emballage, la restauration, la chirurgie ou l'hygiène n'est pas adéquate, et nécessite la recherche d'autres ressources de polymères à courte durée de vie, et renouvelables (Avérous, 2004).

La mise sur le marché de nouveaux matériaux plastiques issus de ressources renouvelables, dénommés (biomatériaux) ou (bioplastiques), et ou d'emballages plastiques dits (biodégradables), nécessite une clarification dans l'utilisation de ces termes en vue d'éviter toute utilisation abusive pouvant induire en erreur les consommateurs.

En pratique, les biopolymères rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

Avérous (2004) a proposé une classification avec quatre grandes catégories de polymères biodégradables selon leur mode de synthèse et l'origine et la nature de la matière première (Figure 2) :

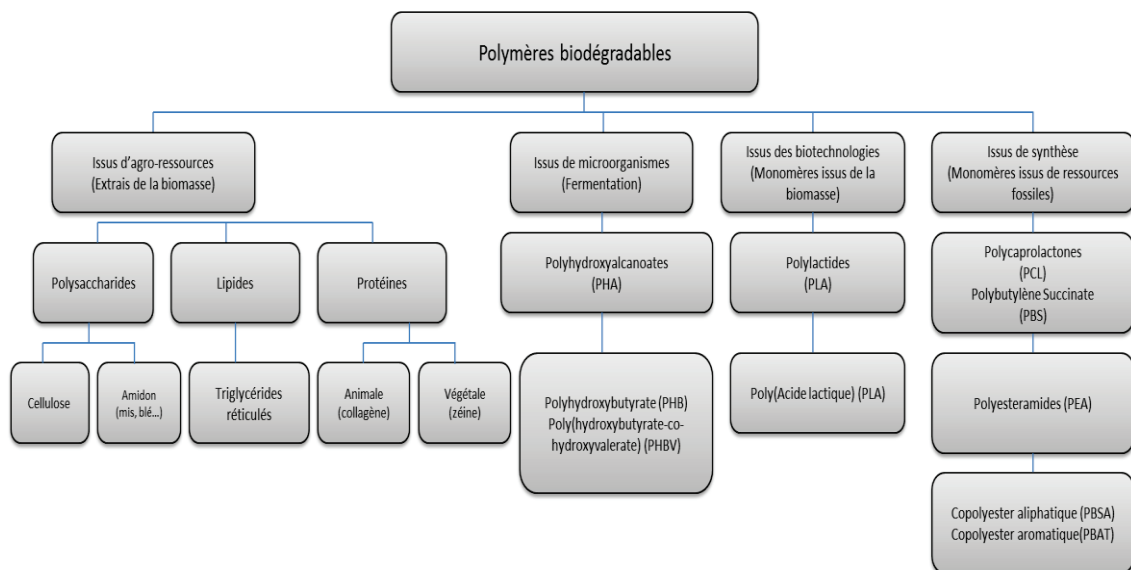


Figure 2 : Classification des polymères biodégradables (Avérous, 2004)

- les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.
- les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction : les polyhydroxyalcanoates, par exemple.
- les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme l'acide polylactique (PLA).
- Les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit par exemple de polyesters tels que le polycaprolactone, les polyesteramides et les polyesters ou copolyesters aliphatiques (PBS, PBSA) ou aromatiques (PBAT).

Les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines aussi variés que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée comme le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...). Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile. L'impact environnemental d'un polymère ne doit en effet pas être considéré qu'en regard de sa biodégradabilité mais en prenant également en compte sa recyclabilité.

### 1.1.1. L'amidon

L'amidon est le second composé glucidique bio-synthétisé après la cellulose et la principale source d'énergie pour la vie animale et donc pour l'Homme. L'amidon est la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs, synthétisé à partir de l'énergie solaire. L'amidon est présent dans un grand nombre de matières premières agricoles. L'amidon est un polysaccharide naturel semi-cristallin qui suscite un intérêt croissant dans des applications alimentaires et non alimentaires.

Sa production totale en Europe était de 9,6 millions de tonnes en 2006 (2<sup>ème</sup> producteur mondial). La France est au premier rang européen avec une production annuelle de 3,5 millions de tonnes d'amidon de céréales (maïs et blé essentiellement) et de pomme de terre en 2011. Les plus importants industriels de l'amidon en France sont Roquette, Cerestar, Avebe et Amylum. Son faible prix fait de lui un matériau économiquement intéressant (0,5€/kg).

L'amidon possède naturellement une grande variabilité de propriétés résultant principalement des teneurs variables en amylose et en amylopectine, ses deux constituants, c'est-à-dire donc en fonction de l'origine botanique (Lourdin *et al.*, 1997), et de par la présence de résidus : protéines, lipides...etc.

L'utilisation de l'amidon en tant que matériau "thermoplastique" est en phase émergente. Cependant, en dépit d'un attrait économique et environnemental, l'amidon possède des caractéristiques intrinsèques qui limitent son potentiel d'utilisation : fort caractère

hydrophile, vieillissement, propriétés mécaniques faibles en fonction de la teneur en eau (Van Soest *et al.*, 1996).

### I.1.1.1. Structure chimique de l'amidon

L'amidon est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%). Cette dernière, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence des lipides (Eliasson, 1983). Il est principalement composé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée (Robin *et al.*, 1974).

Selon l'origine botanique, les teneurs en amylose et en amylopectine varient respectivement de 20 à 30% et de 70 à 80% pour les amidons standards.

#### 1. Amylose

L'amylose est un polysaccharide à chaîne linéaire formé d'unités  $\alpha$ -D-glucose liées par des liaisons  $\alpha$ -1,4 glycosidiques (Figure 3). Les chaînes peuvent cependant être ramifiées et présenter quelques liaisons  $\alpha$ -1,6, proportionnellement à la masse molaire de l'amylose. 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'intérieur (Buleon *et al.*, 1990). L'amylose contient en moyenne 500 à 6000 unités glucose et se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation variables, en fonction de l'origine botanique, pouvant atteindre 500 (Hizukuri *et al.*, 1981).

Les propriétés physico-chimiques de l'amidon sont grandement influencées par la proportion, la masse moléculaire, et la distribution de masses molaires de l'amylose.

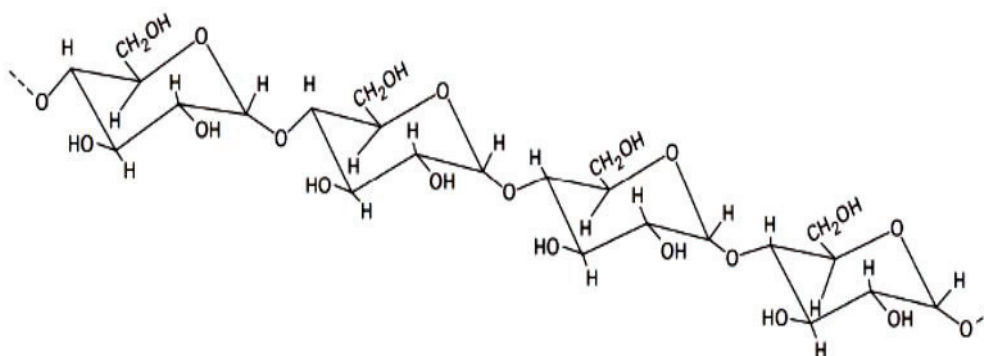
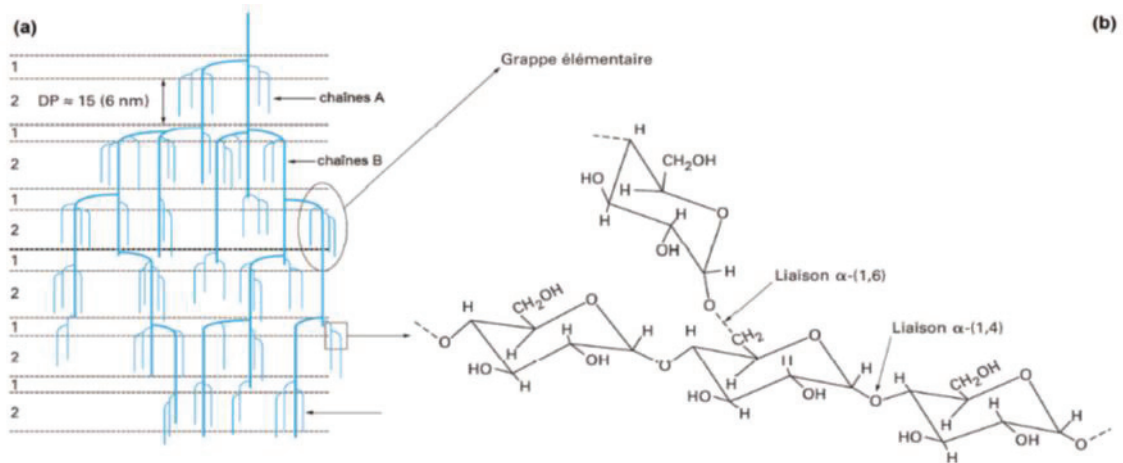


Figure 3 : Structure chimique de l'amylose (Buleon *et al.*, 1990)

#### 2. Amylopectine

Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est une macromolécule de structure ramifiée. On y retrouve en effet les unités de D-glucose

reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1,4), mais auxquelles viennent s'ajouter des chaînes reliées en  $\alpha$ -(1,6) toutes les 20 à 25 unités de D-glucose en moyenne, entraînant de ce fait des ramifications, ces dernières représentent environ 5 à 6% du nombre total de liaisons (Daniel et Whistler, 1984; Thompson, 2000). La structure de la macromolécule d'amylopectine est présentée sur la (Figure 4) ci-dessous :



**Figure 4 :** Structure de l'amylopectine (Robin *et al.*, 1974; Buleon *et al.*, 1990)

Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine se répartissent en chaînes A, internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen (15-20) et en chaînes B internes avec un degré de polymérisation d'environ 45 (Figure 4b). Les chaînes A, les plus courtes s'enroulent les unes autour des autres en doubles hélices regroupées en amas reliés entre eux par les chaînes plus longues (chaînes B) (Robin *et al.*, 1974). L'amylopectine participe donc beaucoup à la structure cristalline du granule d'amidon. Les points de ramification sont distribués de façon assez régulière donnant une structure en grappes. Les grappes adjacentes forment de fines couches ou lamelles de 5 nm d'épaisseur en moyenne. 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.

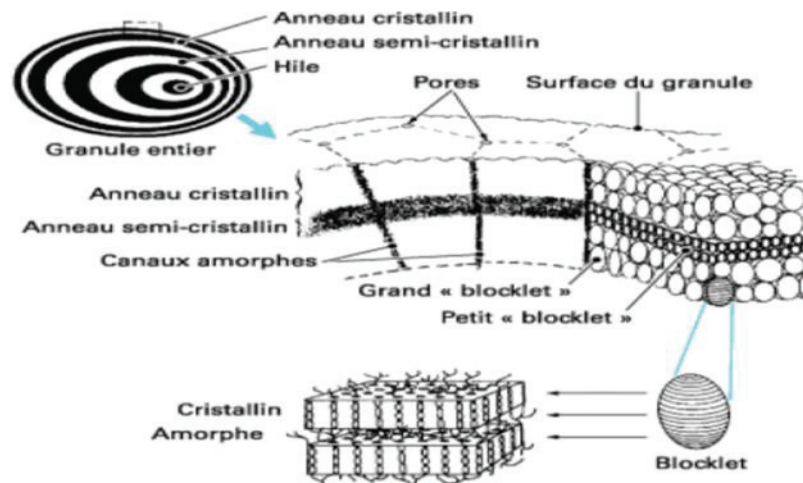
### 1.1.1.2. Le granule d'amidon : une organisation semi-cristalline

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 $\mu$ m. La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale (Guilbot et Mercier, 1985).

Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes (Figure 5) (Gallant *et al.*, 1997).

Les zones où les molécules d'amylopectine sont assemblées constituent les lamelles cristallines (Oostergetel *et al.*, 1989). Celles-ci sont séparées par les portions de molécules où l'amylopectine est peu ramifiée (entre les grappes).





**Figure 5 :** Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation : grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « blocklet » (Gallant *et al.*, 1997)

### I.1.1.3. Amidon plastifié ou PLS

Le plus souvent, l'amidon natif ne peut pas être utilisé dans l'industrie sans être soumis à des traitements hydro-thermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. En présence d'un excès d'eau et dans des conditions de température optimales, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (gélatinisation) et se solubilise (empois). En refroidissant, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydro-thermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermomécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau. C'est la cuisson-extrusion (Ratnayake et Jackson, 2009).

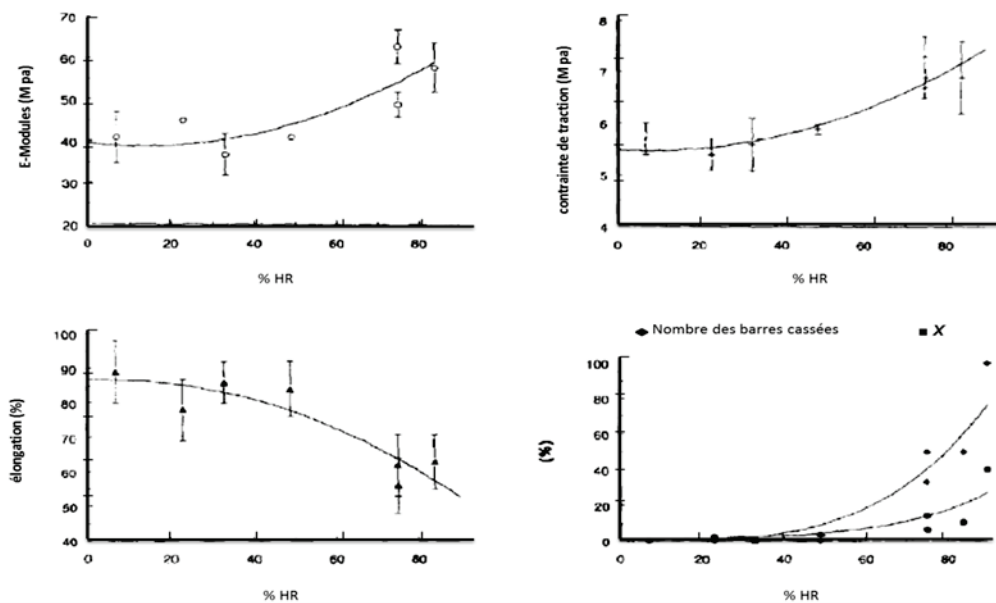
Comme précédemment indiqué, pour obtenir un amidon thermoplastique, des traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques sont nécessaires. Différentes techniques sont utilisées pour la mise en œuvre de l'amidon afin de lui faire perdre sa structure cristalline : le traitement HMT (Heat Moisture Treatment), l'annealing, le casting et l'extrusion. Seule l'extrusion sera présentée.

L'extrusion est une technique classique et très utilisée lors de la transformation et de la mise en œuvre des matériaux polymères. Sous l'action combinée d'une énergie thermique (chauffage) et d'une énergie mécanique (rotation des vis) et grâce à l'ajout d'un plastifiant, l'amidon est progressivement transformé en un matériau visqueux et homogène. Outre l'eau, les plastifiants ajoutés sont des polyols : le glycérol et le sorbitol sont les plus utilisés. Ce processus peut être réalisé en une ou deux étapes. Dans un procédé en une étape, une extrudeuse (bi-vis le plus souvent) est alimentée avec de l'amidon natif, de l'eau et le plastifiant liquide introduit successivement tout au long du processus. Dans un procédé en deux étapes, un mélange sec (amidon- plastifiant) est d'abord préparé dans un turbo-mélangeur, à haute vitesse en ajoutant le plastifiant lentement sur l'amidon natif jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène. Ensuite, le mélange est placé dans un four ventilé permettant la diffusion du plastifiant dans les granules. Le plastifiant gonfle l'amidon et après le refroidissement, de l'eau est ajoutée au mélange à l'aide d'un turbo-mélangeur. Ce mélange « sec » est ensuite introduit dans une

extrudeuse. Sous l'action de la température et du cisaillement, l'amidon est déstructuré, plastifié, fondu, mais aussi partiellement dépolymérisé. En sortie d'extrudeuse, on obtient un matériau visqueux et homogène qui est souvent appelé TPS (thermoplastic starch) ou PLS (plasticized starch).

On peut observer un phénomène de dégradation de l'amidon pendant la transformation de l'amidon par extrusion. La dégradation des chaînes est notamment influencée par la teneur en eau, la température et la vitesse de vis et donc par les énergies thermique et mécanique (Sagar et Merrill, 1995).

L'amidon, indépendamment des variations que peut provoquer l'absorption ou la désorption d'eau en fonction de l'humidité atmosphérique, est également sensible au vieillissement, principalement à cause des réorganisations moléculaires (rétrogradation) que subit le matériau. Cela donne lieu à une évolution de la cristallinité du matériau. Ce vieillissement se traduit alors par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité. Selon Van Soest *et al.* (1996), les variations des propriétés mécaniques sont dues à la formation, au cours du stockage, de structures cristallines de type B. Ce phénomène se poursuit de nombreuses semaines après la mise en œuvre (Figure 6).



**Figure 6 :** Propriétés mécaniques et cristallinité relative de l'amidon plastifié (TPS) en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère (% HR) dans laquelle il a été stocké pendant deux semaines à 23°C. (En haut à gauche) module d'Young. (En haut à droite) Contrainte de traction à rupture. (En bas à gauche) Pourcentage d'élongation à rupture. (En bas à droite) % X et nombre de barres cassées (Van Soest *et al.*, 1996).

### I.1.2. Les polyesters biodégradables

Les polymères d'origine fossile (pétrochimique) et biodégradables les plus connus et les plus utilisés sont sans conteste les polyesters aliphatiques tels que la polycaprolactone (PCL), les copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et les copolyesters aromatiques tels que le poly(butylène adipate-téréphtalate) (PBAT).

Les polyesters aliphatiques sont des polymères semi-cristallins, ayant une grande variété de propriétés physiques et mécaniques et une biodégradabilité variable. Les propriétés physiques des polyesters aliphatiques sont influencées par de nombreux facteurs, tels que la structure de l'unité de répétition, la flexibilité de la chaîne, la présence de groupes polaires, de co-monomères, la masse molaire, le degré de ramification, la cristallinité et l'orientation moléculaire .... Une large variété de propriétés peut donc être obtenues allant des matériaux vitreux aux matériaux caoutchouteux (Albertsson et Varma, 2002). Les propriétés physiques et mécaniques de certains polyesters commerciaux sont présentées dans le (Tableau 1).

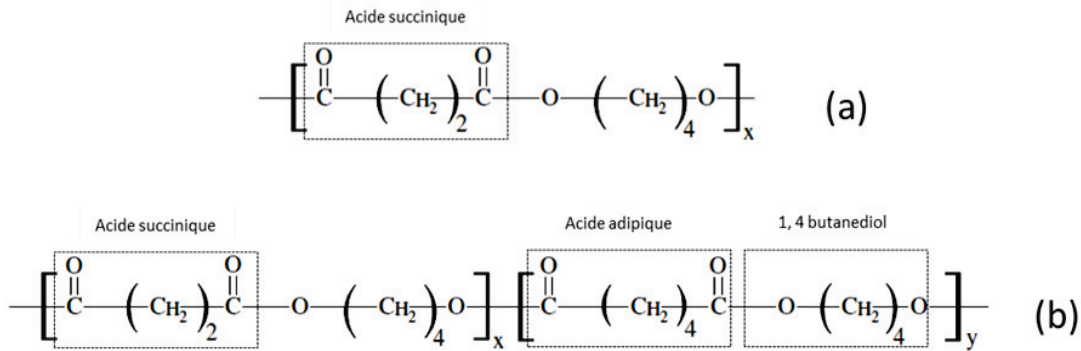
**Tableau 1** : Propriétés physiques et mécaniques de certains polyesters commerciaux (Avérous, 2004)

	PLA Don-Cargill (Natureworks)	PHBV Monsanto (Biopol D400G) HV = 7mol%	PCL Solway (CAPA 680)	PEA Bayer (BAK 1095)	PBSA Shoa (Bionolle 3000)	PBAT Eastman (Eastar Bio 14766)
Densité	1,25	1,25	1,11	1,07	1,23	1,21
Température de fusion (DSC) (°C)	152	153	65	112	114	110-115
Transition vitreuse (DSC) (°C)	58	5	-61	-29	-45	-30
Cristallinité (%)	0-1	51	67	33	41	20-35
Module d'Young (MPa) (NFT 51-035)	2050	900	190	262	249	52
Elongation à la rupture (%) (NFT 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Contrainte de traction maximale ou à la rupture (MPa) (NFT 51-035)	-	-	14	17	19	9
Biodégradation <sup>a</sup> Minéralisation (%)	100	100	100	100	100	100
Taux de transmission de vapeur d'eau ou WVTR à 25°C (g/m <sup>2</sup> /jour)	172	21	177	680	330	550

<sup>a</sup>A 60 jours de compostage contrôlé selon norme TSM 5336.

### I.1.3. Les poly(alkylène dicarboxylate)s

Le poly(butylène succinate) ou PBS et le poly(butylène succinate-co-adipate) ou PBSA (Figure 7) sont 2 exemples d'homo et copolyesters aliphatiques, commercialisés sous le nom de Bionolle® par Showa Highpolymer Inc. (Japon). Membres de la famille des poly(alkylène dicarboxylate)s, ils sont issus de la condensation de glycols (éthylène glycol, 1,4-butanediol) avec des acides dicarboxyliques aliphatiques (acide adipique, acide succinique) (Fujimaki, 1998). Ils sont aujourd'hui synthétisés à partir de ressources fossiles, mais devraient être biosourcés à l'avenir en tant que monomères pouvant être obtenus par fermentation bactérienne (Song et Lee, 2006).



**Figure 7 :** Structure chimique du : (a) Poly (butylène succinate) (PBS) et du (b) Poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA) (Fujimaki, 1998)

Les Bionolle® (PBS, PBSA) sont un thermoplastiques semi-cristallins, avec une température de fusion variante de 90 à 120°C (proche de celle du LDPE), une température de transition vitreuse de l'ordre de -45 à -10 °C (entre celles du PE et du PP), une densité d'environ 1,25g/m<sup>3</sup> (proche de celle du polyéthylène téréphtalate, PET) et des propriétés mécaniques situées entre celles du PE et du PP (**Tableau 2**).

**Tableau 2 :** Propriétés principales des différents grades de Bionolle® : PBSU 1000 (polybutylène succinate), PBSU 2000 Co1 et 3000 Co2 (polybutylène succinate-co-adipate) et PESU 6000 (polyéthylène succinate) (Fujimaki, 1998)

Item	(unité) méthode de mesure	Bionolle®					Références		
	Nom de matière	PBSU		PBSU Co.1	PBSU Co.2	PESU	PEBD	PEHD	PP
	Code provisoire	#1000	#2000	#3000	#6000	F082	5110	210	
MFR <sup>190°C</sup> (g/10min)	<JIS-K72103>	1,5	26	4,0	28	3,5	0,8	11	<sup>a</sup> 3
Densité (g/m <sup>3</sup> )	<JIS-K7112>	1,26	1,26	1,25	1,23	1,32	0,92	0,95	0,90
T <sub>m</sub> (°C)	<DSC>	114	114	104	96	104	110	129	163
T <sub>g</sub> (°C)	<DSC>	-32	-32	-45	-45	-10	-120	-120	-5
Contrainte au seuil d'écoulement (kg/cm <sup>2</sup> )	<JIS-K7113>	336	364	270	192	209	100	285	330
Elongation (%)	<JIS-K72113>	560	323	710	807	200	700	300	415
Rigidité 10 <sup>3</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	<JIS-K7203>	5,6	6,6	4,2	3,3	5,9	1,8	12,0	13,5
<sup>b</sup> Résistance au choc Izod (kg.cm/cm)	<JIS-K9203> 20°C	30	4,2	36	>40	10	>40	4	2
	-20°C	2,4	2,4	9,7	20	2,5			

Les valeurs ci-dessus sont des données typiques d'échantillons de feuilles pressées et ne sont pas garanties.

<sup>a</sup>Le MFR a été mesurée à 230 °C.

<sup>b</sup>La résistance au choc Izod a été mesurée sur des échantillons entaillés.

La régularité de la chaîne principale est un paramètre important, qui gouverne la capacité du polymère à cristalliser. Le copolymère de l'acide succinique, l'acide adipique et de 1,4-butenediol, le poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA) présente un degré de cristallinité inférieur à celui de l'homopolymère PBS. La cristallinité minimale du copolymère PBSA a été observée à une concentration de 50% en moles d'acide adipique et ses températures de fusion et de transition vitreuse diminuent quand sa teneur en unités adipates augmente (Ahn *et al.*, 2001; Montaudo et Rizzarelli, 2000).

Les polyesters aliphatiques ont montré des résultats prometteurs dans diverses applications telles que les matériaux d'emballage, les films de paillage ou les dispositifs médicaux biodégradables. Ils présentent cependant de mauvaises propriétés barrières aux

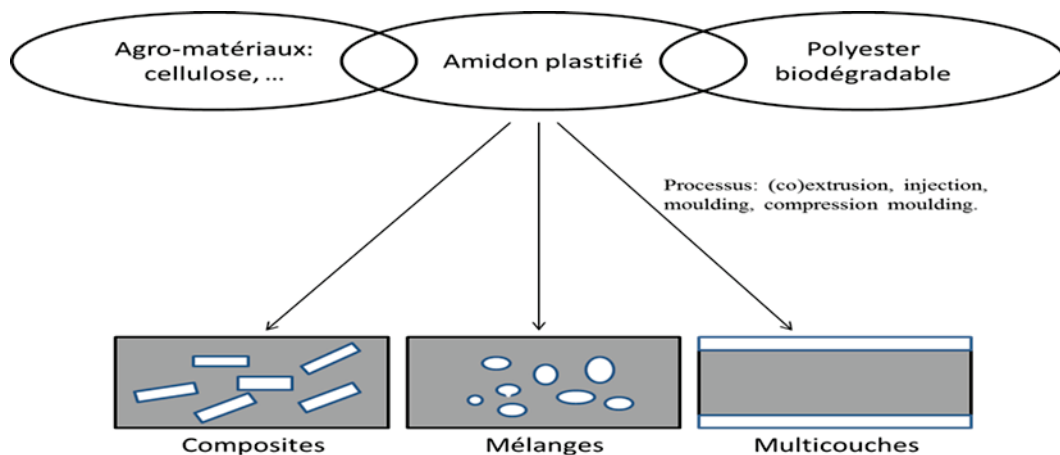
gaz qui peuvent néanmoins être améliorées en le mélangeant avec d'autres polymères biodégradables présentant de bonnes propriétés barrière aux gaz tels que l'amidon.

## 1.2. Mélanges de polymères biodégradables à base d'amidon plastifié

Le mélange de polymères est un processus facile à mettre en œuvre pour associer différents polymères. Le mélange représente une voie intéressante pour obtenir des matériaux avec un bon rapport amélioration des performances / prix. Cette approche est moins onéreuse que le développement de nouveaux polymères. En outre, les mélanges sont également couramment utilisés comme modèles pour tester la compatibilité entre les différentes phases de polymères car un mélange présente une grande surface interfaciale (ou d'interphase) par rapport aux structures multicouches (Avérous, 2004).

La plupart des polymères naturels sont des matériaux hydrophiles contenant des groupes hydroxyles ou des groupes polaires. D'autre part, la plupart des polymères synthétiques biodégradables, notamment les polyesters aliphatiques, sont semi-polaires. Allier ces deux types de polymères est d'un grand intérêt car cela pourrait conduire à l'élaboration d'une nouvelle gamme de matériaux polymériques biodégradables (Yu *et al.*, 2006).

Deux types de matériaux différents peuvent être associés à l'amidon plastifié (PLS), pour obtenir des matériaux compostables : les polyesters biodégradables ou agro-matériaux (lignines, cellulose, etc.). La **Figure 8** montre les différents types de structures, qui peuvent être obtenues et le procédé connexe (Avérous, 2004).



**Figure 8** : Schéma des systèmes multiphasés à base d'amidon plastifié : processus et structures (Avérous, 2004)

Le PLS a été largement utilisé dans les mélanges avec d'autres polymères et ces associations ont fait l'objet de nombreux brevets. Ces efforts de recherche considérables ont conduit à des mélanges à base d'amidon en cours de commercialisation, Mater-Bi® de Novamont (Italie) ou Bioplast® de Biotec (Allemagne). Pour produire ces mélanges commerciaux, l'amidon est mélangé avec des polymères non-biodégradables (polyoléfines) ou avec des polyesters biodégradables (le PCL par exemple), leurs applications concernent notamment les emballages, les couverts jetables, le jardinage, les loisirs, l'hygiène...

---

Dans le passé, des mélanges avec des polymères synthétiques, tels que le PE ou l'EVOH, ont été élaborés conduisant à des matériaux non biodégradables mais bio-fragmentables. Pour maintenir la fonction de compostage, différents mélanges biodégradables ont été développés. Un grand nombre de travaux ont été publiés sur ce sujet (**Tableau 3**). Nous trouvons des associations de PLS avec des agro-polymères comme les protéines ou les pectines. Mais la plupart des recherches se concentrent sur le mélange de PLS avec des polyesters biodégradables (PCL, PEA, PHBV, PBSA, poly(butylène adipate co-téréphthalate) (PBAT), PLA ou PHEE). Ces polyesters commerciaux présentent des propriétés intéressantes telles qu'un caractère plus hydrophobe, une perméabilité à l'eau plus faible et des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du PLS.

**Tableau 3 : Exemples de mélanges à base de l'amidon dans la littérature**

<i>Auteurs</i>	<i>Mélanges à base d'amidon</i>	<i>Type de PLS, Plastifiant</i>	<i>Compatibilisant</i>	<i>conditionnement avant mise en forme</i>	<i>procédé de mise en forme</i>	<i>Paramètres de mélangeage</i>	<i>Etudes réalisées</i>	<i>Principaux résultats</i>
(Prinos <i>et al.</i> , 1998)	PLS/LDPE	Amidon de maïs, 35% glycérol	EVA	Séchage à 80°C, 24h	Mélangeur interne	170°C, 80rpm, 15min	FTIR, DSC, TGA, propriétés mécaniques, MEB, biodégradation	Le mélange PLS/LDPE est immiscible, l'utilisation d'EVA comme compatibilisant améliore les propriétés mécaniques des mélanges mais diminue légèrement la biodégradabilité, l'EVA forme un complexe de type-V avec le PLS
(Bikiaris et Panayiotou, 1998)	PLS/LDPE	Amidon de maïs, 25% glycérol	(PE-g-AM)	Séchage à 80°C, 24h	Mélangeur interne	180°C, 60rpm, 15min	FTIR, MEB, DMTA, MEB, sorption d'eau, Biodégradation, propriétés mécaniques	La compatibilisation de mélange par le PE-g-AM améliore la dispersion du PLS dans le LDPE, les propriétés mécaniques des mélanges et diminue légèrement la biodégradabilité.
(Rodriguez-González et al., 2003)	PLS/LDPE	Amidon de blé, 29-40% glycérol	-	Séchage à 110°C	Extrudeuse bi-vis, mono vis	(110, 110, 110, 150, 150, 150°C), 150rpm	MEB, DSC, viscosité, morphologie (extraction sélective), résistance à la traction	Le contrôle de la teneur en glycérol, de la concentration de PLS dans le mélange et des paramètres du procédé peut produire une large variété de morphologies de mélange, pour le mélange PE/PLS (5:5:4:5), la phase PLS est totalement continue.
(Yoo <i>et al.</i> , 2002)	Amidon/PE	Amidon de maïs	m-PE	Séchage 90°C, 8h	Mélangeur interne	180°C, 60rpm, 10min	FTIR, MEB, propriétés mécaniques,	L'utilisation de m-PE comme compatibilisant améliore l'adhésion interfaciale entre le PE et le PLS et les propriétés mécaniques.
(Bagheri 1999)	Amidon/PP	Amidon de maïs	-	Séchage 80°C, 12h	rhéomètre Haake	180°C, 5, 10, 15, 20 min	FTIR, MEB, propriétés mécaniques	L'augmentation du temps de processus améliore la distribution et l'interaction entre le l'amidon et PP, l'amidon empêche la dégradation thermique du PP, augmente sa stabilité thermique et

(Roy <i>et al.</i> , 2011)	PLS/PP	Amidon de pomme de terre	-	Extrudeuse bi-vis	170-230°C	Propriétés mécaniques, MFI, DSC, TGA, densité, sorption d'eau	sa résistance à la rupture L'augmentation de la teneur en amidon dans le PP améliore les propriétés mécaniques, la dégradation thermique du PP et est accompagnée de l'augmentation de la densité, de la sorption à l'eau et de la diminution de la T° de fusion et du taux de cristallinité du PP
(Rosa <i>et al.</i> , 2010)	PLS/ PP	Amidon de maïs, 20% glycérol, ou biodiesel glycérol	-	Extrudeuse mono vis	210-190°C	DSC, TGA, propriétés mécaniques, biodegradation	L'ajout de PLS diminue les propriétés mécaniques du PP, augmente sa température de fusion et diminue sa stabilité thermique
(De Leo <i>et al.</i> , 2009)	PLS/ PP-g-AM	Amidon de pomme de terre, 40% glycérol	groupement anhydride maléique	Extrudeuse mono vis	150°C, 45rpm	DSC, MEB, DMA, propriétés mécaniques	Le mélange PLS/PP-g-AM présente des propriétés élastomérique, avec une Tg basse (-50°C) et une forte sensibilité à l'eau.
(Jiang <i>et al.</i> , 2006)	amidon acétylé thermoplastique (TPAS)/EVOH	Amidon acétylé tapioca, 50% glycérol	-	Mélangeur interne	150°C, 100rpm, 10min	DSC, DMA, propriété mécaniques	Formation d'un mélange miscible de TPAS/EVOH l'augmentation de la teneur en EVOH améliore les propriétés mécaniques de mélange, la stabilité thermique du TPAS et l'interaction entre EVOH et TPAS augmente en augmentant le % d'EVOH
(Villar <i>et al.</i> , 1995)	Amidon/EVOH	Amidon cireux, amidon natif, amidon haute teneur amylose, 15% glycérine	-	Extrudeuse mono vis	190°C Max, 110-160rpm	Viscosité du mélange en fonction de TC°, du taux de cisaillement, et de la teneur en eau	La viscosité a une dépendance en fonction de la température qui suit la loi d'Arrhenius, une dépendance en fonction de la teneur en eau de nature exponentielle et une dépendance en fonction du taux de cisaillement de type loi de puissance.
(George <i>et al.</i> , 1994)	Amidon/EVOH	Amidon cireux, amidon natif, amidon à haute teneur en amylose,	-	Extrudeuse mono vis	190°C Max, 110-160rpm	Propriétés mécaniques, sorption de la vapeur d'eau,	L'addition d'EVOH au PLS améliore la facilité du moulage par injection et la ductilité du PLS



	glycérol				densité	
(Coffin et Fishman 1993)	Amidon/Pectine	Amidon cireux, amidon haute teneur amylose, glycérol, urée, PEG	-	Casting	Propriétés mécaniques	L'addition de glycérol comme plastifiant augmente la flexibilité des films
(Fishmaif et al., 2013)	Amidon/Pectine	Amidon cireux, glycérol 22-30%	-	Extrudeuse bi-vis	MEB, TDMA, propriétés mécaniques	Le film de mélange est flexible à la température ambiante avec Tg-50°C et présente de bonnes propriétés mécaniques
(Dubois et Narayan 2003)	PLS/PLA	-	PLA-g-AM	Extrudeuse bi-vis	Propriétés mécaniques, biodégradation	Les compatibilisants utilisés améliorent l'adhésion et les propriétés mécaniques des mélanges
(Schwach et al., 2008)	PLS/PLA	Amidon de blé, 25% glycérol	PCL-dextrane	Mélangeur interne	DSC, propriétés mécaniques, H NMR	L'addition d'A-g-PLA comme comptabilisant au mélange a donné les meilleures propriétés mécaniques
(Martin et Avérous 2001)	PLS/PLA plastifié	Amidon de blé, 14, 26, 54% glycérol, PLA plastifié avec 10-20% glycérol, CITRO, m-PEG, PEG1500, PEG 400, OLA	-	Extrudeuse mono vis	Propriétés mécaniques, DSC, DMA, MEB	Une baisse significative de Tg et une augmentation de la force à la rupture en utilisant le PEG et des oligomères d'acide lactique comme plastifiant du PLA, les mélanges PLA/PLS ne sont pas compatibles et montrent une séparation de phase avec une Tg dépendante de la composition de mélange.
(Averous, et al., 2000)	PLS/PEA	Amidon de blé, 10, 18,24, 35% glycérol	-	Extrudeuse mono vis	DSC, DMA, propriétés mécaniques	Le mélange de PLS avec le PEA améliore les propriétés mécaniques du PLS plastifié avec un taux élevé de glycérol >18% et améliore la résistance du PLS à l'eau

(Averous et Fringant 2001)	PLS/PEA PLS/PCL PLS/PBSA PLS/PBAT	Amidon de blé, 10, 18, 24, 35% glycérol	-	Amidon 65% of H <sub>2</sub> O 8j	Extrusion mono-vis 130°C	MEB, angle de contact, propriétés mécaniques,	Les propriétés mécaniques des mélanges PLS/polyester montrent que les mélanges PLS avec PBSA, ou PCL présentent une faible compatibilité, par contre les mélanges de PLS avec du PEA ou du PBAT présentent une bonne compatibilité entre les interphases. Le mélangeage du PLS avec les polyesters améliore ses propriétés mécaniques et barrières.
(Willett <i>et al.</i> , 1998)	PLS/PHBV	Amidon de maïs, plastifié avec 5% acétylène citrate tributylel	PLS-g-PGMA	-	Extrudeuse bi-vis (130, 145, 150, 160, 160, 155°C), 100rpm	SEC, FTIR, Sorption d'eau, propriétés mécaniques, MEB	Amélioration des propriétés mécaniques (traction, flexion) pour l'amidon-g-PGMA par rapport à l'amidon non greffé, augmentation de la ténacité, le MEB montre une bonne adhésion entre l'amidon-g-PGMA et PHBV
(Zhang <i>et al.</i> , 1997)	SA/PHB	Amidon de pomme de terre	-	-	Casting	DES, FTIR, MEB, microscopie optique à polarisation	La T <sub>g</sub> du PHB n'est pas affectée par la teneur de SA dans les mélanges, T <sub>m</sub> montre un petit shift avec l'augmentation de la teneur en SA, ΔH <sub>f</sub> de mélange diminue par l'augmentation de la teneur en SA, pas d'interaction spécifique entre les composants par FTIR, le MEB montre une séparation de phase entre PHB et SA
(Willett et Shogren 2002)	Amidon/PLA Amidon/PHEE Amidon/PHBV Amidon/PBSA Amidon/PCL Amidon/PVOH Amidon/PEA Amidon/CA PLS/PU	-	-	Amidon contenant 10% eau+0,5% Talc	Extrudeuse bi-vis (27, 27, 50, 70, 80, 90, 130, 130°C), 500rpm	Densité, sorption d'eau, résistance à la compression, diffraction des rayons X, friabilité	L'addition de PLA, de PHE, et de PHBV a augmenté de manière significative l'expansion radiale et a donné des mousses de faible densité, la morphologie des mousses de l'amidon et polyesters montre une séparation de phase
(Lu <i>et al.</i> , 2005)	-	-	-	-	Casting	DSC, FTIR, propriétés mécaniques, mesure d'angle de contact	A 20% de PU le mélange est miscible, l'augmentation de la teneur en PU augmente la résistance à la traction, l'élongation à la rupture et la dureté du PLS
(Lu <i>et al.</i> , 2005)	PLS/PU	Amidon de blé, 20% glycérol	-	-	Extrudeuse mono vis (105, 110, 120°C), 40rpm (110/115/120/120°C),	Amidon de blé, 20% glycérol	-

(Landreau <i>et al.</i> , 2009)	PLS/PA	Amidon de blé, 30% glycérol	CMC-PLS	Séchage amidon, 170°C, 45min	Mélangeur interne Extrudeuse bi-vis	30rpm (60, 80, 90, 100, 130, 160, 180, 180, 180°C), 50rpm	Propriétés mécaniques, MEB, comportement rhéologique, sorption, extraction	La compatibilisation du PLS avec la CMC améliore les propriétés mécaniques des mélanges, la CMC diminue la tension interfaciale et augmente l'adhésion entre PLS et PA, le MEB, l'extraction sélective, et la conductivité montrent que les mélanges présentent une morphologie continue sur une large gamme de composition, de 30% à 90% de TPS, mais la phase amyliacée reste partiellement continue jusqu'à 80% de TPS
(Zeng <i>et al.</i> , 2011)	PLS/PBS PLS/RPBS	Amidon de maïs, 30% glycérol	Toluène-2,4-diisocyanate, CNO-PBS	Séchage Amidon 110°C, 8h	Extrudeuse bi-vis	(110, 120, 130, 130, 120, 110, 100°C), 100rpm	MEB, propriétés mécaniques, NMR, FTIR, angle de contact, sorption d'eau	La résistance à la traction du PLS a été augmentée 10 fois après mélangeage avec du RPBSA, la sorption d'eau par le mélange diminue en augmentation de la teneur en RPBSA
(Dean <i>et al.</i> , 2007)	Amidon/PBSA Amidon/PCL	Amidon à haute teneur en amylose	-	Ajout d'eau à 15% w/w	Extrudeuse bi-vis	160-170°C	TGA, DMA, MEB, Sorption d'eau, résistance à la rupture	Pour les deux mélanges PLS/PBSA, PLS/PCL, la résistance à l'impact augmente avec la teneur en polyester, la sorption d'eau augmente avec la teneur en amidon, Certains miscibilité sont observées dans les mélanges PCL/PL
(Mani et Bhattacharya 2001)	Amidon/PBS Amidon/PCL	Amidons avec différentes teneurs en amylose et en amylopectine	MA-polyester	Amidon avec 10-12% w/w eau	Extrudeuse bi-vis	(120, 130, 130, 120°C), 60rpm (120, 120, 120, 110°C), 60rpm	Sorption d'eau, DSC, DMA, diffraction de rayons X, microscopie optique	La traction diminue en augmentant la teneur en PLS, la sorption d'eau augmente en fonction de la teneur en PLS, la DMA révèle deux Tg un pour chaque polymère, la diffraction des rayons X montre que le pourcentage de cristallinité diminue en augmentant la teneur en PLS, l'utilisation de compatibilisant a amélioré l'adhésion entre le PLS et le polyester
(Averous et Boquillon 2004)	PLS avec cellulose fibre, lignocellulose composites/PCL ou /PEA	Amidon plastifié avec 30%, et 35% de glycérol	-	Amidon 65% <sub>or</sub> H	Extrudeuse monovis	100-130°C	Propriétés mécaniques, DMTA, TGA	L'addition de cellulose, de lignocellulose composites améliore la résistance thermique
(Ke et Sun	PLS/PLA	Amidon de maïs, 0, 11.9, 20, 30, 40,	-	-	Extrudeuse	120, 185, 185, 185°C,	DSC, MEB, diffraction des	La cristallinité des mélanges est affectée par les conditions de

	50% eau	bi-vis	100rpm	rayons X, sorption d'eau	mélangeage, le degré de gélatinisation de l'amidon augmente avec la teneur initiale en eau de l'amidon, la sorption d'eau par le mélange augmente avec la teneur initiale en eau de l'amidon
(Averous <i>et al.</i> , 2000)	Amidon de blé, 10, 18, 24, 35% glycérrol	Amidon 65%RH, 8j	Extrudeuse mono vis	100-130°C, 15 sec	Propriétés mécaniques, DSC, DMTA, angle de contact
(Sarazin <i>et al.</i> , 2008)	Amidon de blé, 24-26% glycérrol	-	Extrudeuse mono vis, et bi-vis	(110, 110, 110, 150, 150, 150°C), 150 rpm	L'ajoute de PLS et de PCL améliore les propriétés mécaniques du PLA, l'analyse par DMTA montre que les 3 polymères sont immiscibles,
(Wu 2003)	-	Séchage de l'amidon à 105°C, 24h	Mélangeur interne	100°C, 50rpm, 15 min	Le mélange de l'amidon avec le PCL affecte les propriétés mécanique du PCL, et l'utilisation de MAH comme comptabilisant améliore les propriétés de mélange, la résistance à l'eau par le mélange comptabilisé est meilleure que celle sans comptabilisant
(Avella <i>et al.</i> , 2000)	Amidon à haute teneur en amylose	Séchage d'amidon par lyophilisation	Mélangeur interne	80°C, 32rpm, 15min	L'utilisation de comptabilisant améliore les propriétés mécaniques, et l'adhésion entre les deux polymères
(Matzinos <i>et al.</i> , 2002)	Amidon de maïs, 20% glycérrol	-	Extrudeuse bi-vis	(80, 130, 150, 150°C), 80rpm	Le mixage de PLS avec le PCL augment les modules et diminue les autres propriétés mécaniques, la température de fusion de PCL a été baissée légèrement par l'addition de PLS indiquant une séparation de phase

### I.3. Mélanges PLS/Bionolle®

Dans la littérature, très peu de travaux sur les mélanges PLS/Bionolle sont présentés. [Zeng et al. \(2011\)](#) ont mélangé le poly(butylène succinate) (PBS) avec de l'amidon thermoplastique (PLS) pour améliorer les propriétés mécaniques et réduire l'absorption d'eau des matières plastiques à base d'amidon. Afin d'améliorer la miscibilité entre le TPS et le PBS, du « PBS réactif (RPBS) » contenant un groupe (-NCO) terminal a d'abord été synthétisé et ensuite mélangé avec le TPS. Ils ont observé que les propriétés mécaniques du PLS ont été largement améliorées après mélange avec le RPBS, la résistance à la traction a été multipliée par 10 par rapport à celle du PLS, même en introduisant 10% en poids de RPBS. Ils ont aussi montré que l'absorption d'eau du mélange a été réduite de manière significative avec l'augmentation de la teneur en RPBS. Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) suggèrent que le RPBS est distribué uniformément dans la matrice de PLS et que la taille de la phase RPBS a diminué : les auteurs attribuent ce phénomène à la réduction de la viscosité intrinsèque du RPBS. L'étude de l'angle de contact indique que le caractère hydrophobe de surface du mélange a été largement amélioré par rapport à celui du PLS. Avec l'amélioration des propriétés mécaniques et l'absorption d'eau réduite, les matériaux peuvent trouver des applications plus étendues.

[Dean et al. \(2007\)](#) ont étudié un mélange de poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA) et d'amidon gélifié, avec des proportions de PBSA variant entre 50 et 100%. Dans des mélanges contenant jusqu'à 70 % en poids de polyester (comme observé par microscopie électronique à balayage), une dispersion hiérarchique de la phase de l'amidon gélatinisé a été observée (des domaines de taille supérieure à 15 µm ou inférieure à 5 µm ont été distingués) et dans les mélanges contenant 70 à 90 % en poids de polyester, une phase dispersée plus singulière d'amidon gélatinisé a été observée dans la matrice de polyester. Ils ont observé que la résistance à l'impact augmente avec la teneur en polyester et que le module de traction atteint un maximum pour une teneur d'environ 80 % en poids de polyester dans le mélange et que la sorption d'eau augmente avec la teneur en amidon dans tous les mélanges.

[Lai et al. \(2006\)](#) ont étudié les différences entre l'utilisation de l'amidon natif et de l'amidon plastifié dans des mélanges avec le poly(butylène succinate) (Bionolle®). Ils ont constaté que la température de fusion diminue légèrement avec des proportions croissantes d'amidon plastifié et natif dans le mélange : l'amidon ajouté tend peut-être à perturber le réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires dans la matrice de Bionolle®. D'autre part, une forte augmentation de la cristallinité a été observée avec l'addition de l'amidon, l'amidon semble favoriser la nucléation dans les mélanges. La température de transition vitreuse et la température de fusion diminuent avec l'augmentation de la teneur en amidon dans les mélanges.

[Schwach et Avérous \(2004\)](#) ont préparé des mélanges à base d'amidon plastifié à 35% de glycérol avec différents polyesters biodégradables (PEA, PCL, PLA, PBAT, PBSA), ils ont examiné la compatibilité interfaciale de ces systèmes par plusieurs méthodes. Ils ont étudié l'évolution de la morphologie des mélanges en fonction de la composition par la méthode d'extraction sélective et en effectuant des observations par MEB. Ces auteurs ont montré l'existence d'une compatibilité partielle entre les systèmes qui augmentent dans le sens : PLS/PCL < PLS/PLA < PLS/PBAT < PLS/PBSA < PLS/PEA. En ce qui

---

concerne la morphologie des mélanges, ils ont déterminé le pourcentage de continuité du polyester dans le mélange et les courbes de développement de la morphologie co-continue mettant en évidence le seuil de percolation ainsi que la région de continuité complète du polyester. Les mélanges PLS/PBSA ont présenté une morphologie "phase dispersée dans matrice", jusqu'à 25% massique de polyester et une morphologie co-continue à partir de 40% massique de polyester.

#### **I.4. Conclusion**

L'amidon n'est pas un polymère conventionnel. En effet, l'amidon est bon marché, mais peu utilisable à l'état natif dans le domaine des matériaux utilisés en plasturgie. Sa transformation en amidon plastifié (ou PLS) est nécessaire afin de détruire sa structure cristalline. Cette étape de transformation est réalisable grâce aux procédés classiques de mise en œuvre et ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. Ils sont de ce fait bien connus et surtout bien maîtrisés. Les propriétés finales de l'amidon plastifié sont contrôlées par les conditions de transformation (température, énergie mécanique) et la teneur en plastifiants (eau et glycérol dans la plupart des cas). En fonction de la teneur en plastifiant, il est possible d'obtenir un matériau souple et déformable ou rigide et fragile. L'amidon plastifié reste cependant sensible aux conditions atmosphériques, principalement à l'eau, ainsi qu'au vieillissement. Dans tous les cas, ses propriétés mécaniques restent insuffisantes comparées à celles des polymères synthétiques classiques pour une application industrielle. De nombreuses stratégies ont été développées pour contribuer à l'amélioration de ses propriétés. L'une d'entre elles consiste à mélanger l'amidon plastifié à d'autres polymères naturels ou synthétiques, avec ou sans agent de comptabilisation.

---

# **Chapitre II**

## **II. Mélange de polymères non miscibles**

## II.1. Systèmes multiphasés : mélanges non miscibles

La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques années comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères. Depuis le début des années 1980, le nombre de mélanges de polymères commercialisés (par exemple PS/BR ou polystyrène choc, PP/EPR, PA/ABS, PA/EPDM, PA/PPO) n'a cessé de croître alors que durant cette même période, très peu de nouveaux polymères de base sont apparus (Koning *et al.*, 1998). Cette croissance des mélanges repose essentiellement sur des raisons économiques, la structure industrielle requise pour leur production étant plus légère que celle requise pour la production d'une nouvelle macromolécule. Dans son principe même, la mise au point de mélanges permet souvent de mieux approcher le rapport performance/coût nécessaire aux applications.

Les propriétés des mélanges de polymères non miscibles tels que PMMA/PET, PBT/PET et PP/EPDM peuvent résulter idéalement des combinaisons des propriétés de chacun des polymères constitutifs ou de propriétés intermédiaires. Ces mélanges sont obtenus à l'état fondu (plus rarement par voie solvant). Souvent un troisième composant jouant le rôle de comptabilisant est nécessaire pour le développement d'une morphologie contrôlée permanente et/ou pour les propriétés d'adhésion interfaciale. Il existe également des mélanges de polymères miscibles tels que PBT/PET, polystyrène choc/PPO et PMMA/PVF, leur utilisation commerciale reste cependant très atypique (Robeson, 1984).

La plupart des polymères sont non miscibles. L'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  selon le second principe de la thermodynamique :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Où :  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de mélange,  $\Delta S_m$  est l'entropie de mélange et T la température.

D'après ce principe, la condition nécessaire, mais non suffisante, pour que deux composés chimiques se mélangent spontanément est que  $\Delta G_m < 0$ . Cependant, dans le cas d'un mélange de polymères, l'augmentation d'entropie  $\Delta S_m$  est très faible par rapport à des substances de faible masse molaire. Ceci s'explique par un nombre de configurations très réduit pour des molécules de très grande masse molaire par rapport aux petites molécules. Par conséquent, pour avoir un système miscible, le terme enthalpique  $\Delta H_m$  doit être négatif ou très faible, ce qui est très rare. En effet, l'affinité entre deux chaînes de polymères de nature chimique différente est faible, ce qui conduit à des interactions répulsives : l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  est donc la plupart du temps positive. L'entropie de mélange  $\Delta S_m$  étant trop faible pour contrebalancer la variation d'enthalpie de mélanges, l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  est positive, ce qui entraîne la démixtion du système (Olabisi *et al.*, 1979).

Toute étude de la miscibilité d'un mélange de polymères va finalement permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes :



- les polymères sont non miscibles quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée
- les polymères sont miscibles en toutes proportions sur tout le domaine de température dans lequel ils sont stables
- les polymères sont partiellement miscibles : selon les conditions (température, composition), la situation thermodynamiquement stable correspond soit à l'existence d'une phase unique homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

## II.2. Procédés d'élaboration des mélanges

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la préparation des mélanges de polymères (Shaw, 1982) :

- Par voie fondue (mélangeur interne, extrusion) : cette méthode de mélangeage est la seule utilisée à l'échelle industrielle capable de produire un cisaillement élevé nécessaire à la dispersion des composants. Cette méthode donne la possibilité de contrôler la morphologie des mélanges en jouant sur la température de la masse fondue, le taux de cisaillement, le temps de mélange. En outre, des réactions mécano-chimiques peuvent se produire à l'état fondu (dégradation, greffage, ...) entre les différents constituants.
- Par voie solvant (dissolution des polymères dans un co-solvant puis lyophilisation ou séchage), cette voie est surtout réservée au laboratoire et peut conduire à des résultats variables en fonction des solvants utilisés. Un exemple classique de cet effet se produit dans le système PS / poly(éther de méthyle et de vinyle) où une seule phase peut être coulée à partir de la solution dans le toluène, par contre l'utilisation du chloroforme comme solvant donne deux phases (Bank *et al.*, 1971). En plus cette méthode plus coûteuse a des effets environnementaux indésirables du fait de l'utilisation de solvants parfois nocifs.

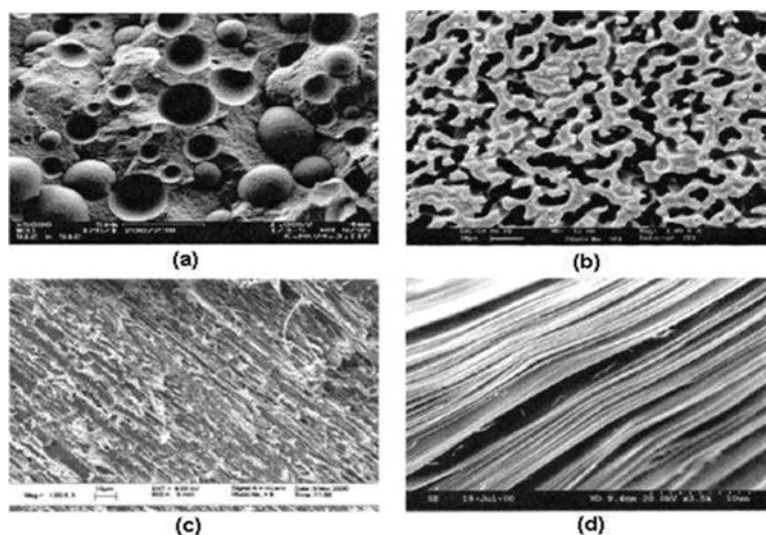
## II.3. Morphologie des mélanges

Les mélanges de polymères conduisent généralement à des systèmes multiphasés dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des différentes phases. De ce fait, il est important de connaître la morphologie des mélanges de polymères, et d'étudier son développement au cours du procédé de mise en œuvre utilisé, et selon la composition du système (proportion relative des différents composants du système). En effet, le type de morphologie formée et le dimensionnement de chaque phase déterminent les propriétés finales du matériau (propriétés mécaniques, thermiques, propriétés de transport ...) (Willemse *et al.*, 1998).

Différents types de morphologies peuvent être obtenus lors du mélange de polymères non-miscibles selon la nature des polymères (tension interfaciale, viscosité et rapport de viscosité des deux polymères), la fraction volumique des deux polymères et les conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, etc.) (Willemse *et al.*, 1998).

Deux types de morphologies peuvent être observés lors du mélange de deux polymères non-miscibles (Pötschke et Paul, 2003) en fonction de leurs proportions relatives :

- morphologies nodulaire à fibrillaire : lorsqu'un des deux polymères est fortement minoritaire, il est dispersé sous la forme d'inclusions dans la matrice constituée du polymère majoritaire. Selon les paramètres et les propriétés des polymères du mélange, les nodules peuvent présenter une structure sphérique, cylindrique ou lamellaire (de type sandwich) (Figure 9, a, c, d).
- morphologie co-continue : lorsque la fraction volumique de la phase minoritaire augmente, une structure composée de deux phases continues est observée par percolation des nodules de chacune des phases. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules coalescent formant deux phases continues distinctes (Figure 9, b). Les phases sont complémentaires et chacune représente exactement le négatif de l'autre.



**Figure 9 :** Illustration des différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich) (Pötschke et Paul, 2003)

## II.4. Caractérisation de la morphologie des mélanges de polymères

### II.4.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique très utilisée permettant d'obtenir des images en deux dimensions de la surface d'échantillons et permettant ainsi l'observation des différentes morphologies obtenues après mélange. La bonne préparation de l'échantillon et le choix du type de la surface à observer sont des facteurs importants pour obtenir des bonnes observations. L'observation de la surface après cryofracture permet de mettre en évidence une troisième dimension d'observation ou une information qualitative liée à l'adhérence interfaciale alors que les coupes réalisées au microtome

facilitent les traitements informatiques des images obtenues. Une extraction sélective au préalable permet des observations souvent plus pertinentes (Prochazka *et al.*, 2005).

#### II.4.2. Extraction sélective des polymères dans le mélange

Dans la littérature, cette méthode est utilisée pour la caractérisation de la morphologie des mélanges de polymères (Chaput *et al.*, 2004; Galloway *et al.*, 2004; Prochazka *et al.*, 2005; Willemse *et al.*, 1998; Averous et Fringant, 2001), la difficulté réside souvent dans le choix d'un système de deux polymères avec des solvants très sélectifs.

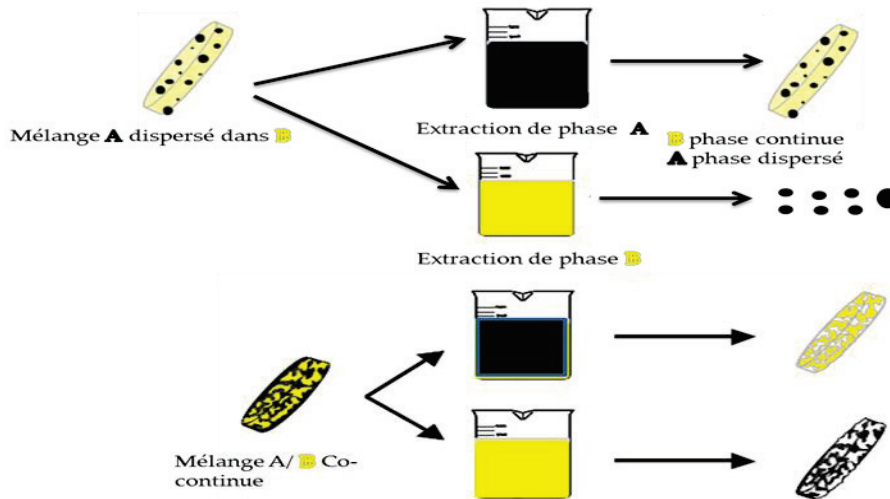
Le principe de cette méthode est une mesure pondérale effectuée après extraction par solubilisation dans un solvant spécifique (immersion ou Soxhlet, **Figure 10**) de l'une des phases polymères (phase A) d'un mélange A/B. Le résidu insoluble (phase B + phase A inaccessible au solvant) est ensuite pesé après élimination du solvant résiduel. Ces extractions sont répétées pour la phase B dans un autre solvant propre au polymère B. L'IC(A) représente donc le taux extractible de polymère A du mélange A/B. Il est défini comme suit :

$$IC(A) = \frac{m_{initial} - m_{final}}{m_{initial} \times \varphi_A} \quad (2)$$

Où  $\varphi_A$  est la fraction massique du composant A,  $m_{initial}$  et  $m_{final}$  la masse du matériau respectivement avant et après l'étape d'extraction.

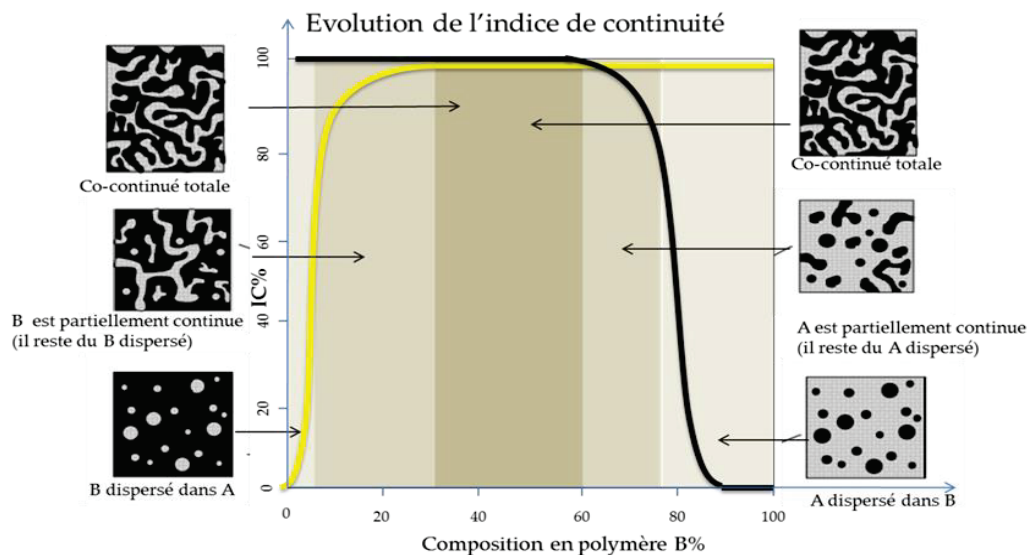
La difficulté de cette méthode de caractérisation réside dans le choix des deux solvants spécifiques qui doivent être capables d'extraire chacune des phases sans affecter la seconde de manière à quantifier la morphologie des deux composants.

On considère qu'une phase polymère (A) est **totale**ment continue lorsque cette phase traverse de part en part l'échantillon sans avoir à franchir d'interface avec l'autre phase polymère (B) et qu'il n'existe aucune zone fermée de cette phase (A) (absence de polymère occlus). Dans ce cas la phase polymère (A) est totalement accessible au solvant et son IC est égal à 100%. Si la morphologie est de type « gouttelettes/matrice », où la phase polymère (A) est **partiellement continue** certaines zones de l'échantillon sont inaccessibles au solvant sans franchissement d'interface. Ces zones ne pourront donc être dissoutes que si certaines de leurs frontières arrivent jusqu'à la surface où elles seront en contact avec le solvant. Deux cas se présentent : soit l'échantillon est immergé dans le solvant de la matrice et la structure s'effondre, soit il est mis en solution dans le solvant de la phase dispersée (inaccessible) et l'échantillon n'est pas altéré (**Figure 10**).



**Figure 10** : Illustration schématique de l'extraction sélective d'un mélange de polymères d'après (Prochazka *et al.*, 2005)

En travaillant sur toute la gamme de composition, on peut construire un diagramme de continuité qui représente assez bien l'évolution de la morphologie avec la composition (**Figure 11**). Pour une faible proportion de (B), l'IC est faible car B est inaccessible ou accessible partiellement au solvant. Lorsque le pourcentage de B augmente dans le mélange, l'IC augmente jusqu'à atteindre 100%, le polymère B est alors totalement continu ce qui sous-entend une parfaite accessibilité lors de l'extraction sélective. Réciproquement, si l'extraction est réalisée avec le solvant sélectif de la phase polymère (A), on obtient la courbe « symétrique » noire. Un domaine de co-continuité peut alors être défini pour lequel chaque polymère est 100% extractible. La largeur de ce domaine dépend du rapport de viscosité et d'élasticité entre les deux composants.

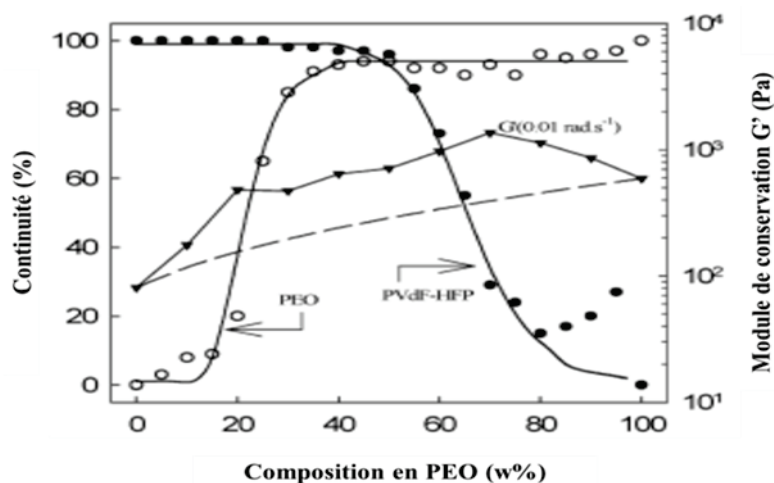


**Figure 11** : Courbe de continuité d'un mélange de deux polymères A/B d'après (Barthès, 2010)

Les conditions de réalisation de l'extraction sélective doivent être adaptées à chaque mélange (choix des solvants sélectifs, taille et forme des échantillons à extraire, temps de dissolution et d'élimination de solvant) (Galloway *et al.*, 2004).

### II.4.3. Techniques complémentaires

La rhéologie étudie l'écoulement des matériaux. Elle s'intéresse à la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées, son but principal étant de relier le comportement macroscopique d'écoulement du matériau à sa microstructure. A l'état fondu, deux facteurs principaux gouvernent l'écoulement du matériau : la viscosité des systèmes et leur comportement visco-élastique, intermédiaire entre un comportement solide élastique idéal « de Hooke » et un comportement liquide idéal dit « newtonien ». La rhéologie à l'état fondu permet donc d'étudier la morphologie de mélange de polymères via leurs propriétés visco-élastiques, si les polymères se prêtent à une analyse rhéologique classique. Par exemple, le changement de module de conservation (module élastique)  $G'$  varie en fonction de la morphologie de mélange ou bien l'établissement d'un réseau percolant peut être caractérisé par cette technique. [Castro \*et al.\* \(2004\)](#) ont tracé  $G'$  à basse fréquence en fonction de la composition et ce tracé montre clairement des zones différenciées (**Figure 12**). Selon les auteurs, l'observation de 2 maxima d'élasticité attribuée par les auteurs à l'apparition de la co-continuité.



**Figure 12** : Superposition de courbes de co-continuité et du module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la teneur en PEO. ((●) continuité de PVDF, (○) continuité de PEO, (▲)  $G'$  à 150 ° C et 0,01 rad s<sup>-1</sup>) ([Castro \*et al.\*, 2004](#)).

D'autres techniques, parfois plus indirectes, ont été utilisées pour la caractérisation de la morphologie des mélanges de polymères telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), la traction ou les propriétés choc, la perméation (à l'eau, aux gaz), ou la sorption/désorption ([Taguet \*et al.\*, 2009](#); [Schwach \*et al.\*, 2008](#); [Zhang \*et al.\*, 1997](#); [Carrot \*et al.\*, 2007](#); [Roy \*et al.\*, 2011](#); [Hu \*et al.\*, 2005](#); [Dlamini \*et al.\*, 2011](#); [Jang et Lee, 2004](#); [Leuenberger \*et al.\*, 1995](#); [Pan \*et al.\*, 2009](#); [Caraballo \*et al.\*, 1996](#)).

### II.5. Paramètres influençant la formation des morphologies

Pendant la mise en œuvre des mélanges de polymères, plusieurs paramètres critiques jouent un rôle important dans la détermination de la taille finale et de la distribution de taille de la phase minoritaire tels que : la température, la tension interfaciale, la composition, le ratio de viscosité des phases, le temps de mélangeage, la vitesse et

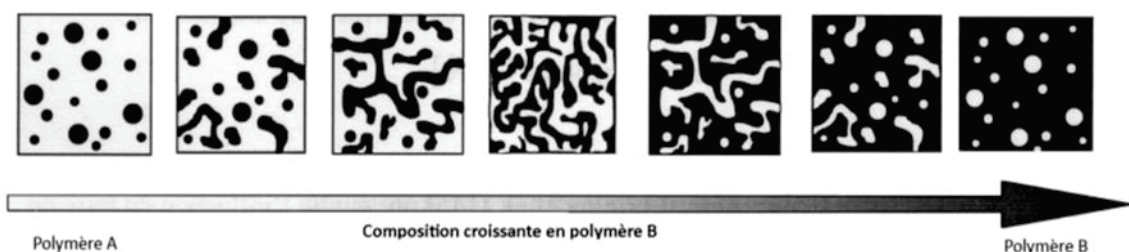
l'appareillage utilisé (intensité du mélangeage). Le mélangeage des polymères à l'état fondu pose deux problèmes :

- la forte viscosité qui empêche la diffusion et la turbulence des polymères au niveau moléculaire
- la dégradation probable des polymères, à cause de la température et du cisaillement

Pour résoudre ces problèmes, une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la formation des mélanges de polymères est nécessaire. De nombreux travaux (Plochocki *et al.*, 1990; Scott et Macosko, 1991; Sundararaj *et al.*, 1992; Scott et Macosko, 1995) ont été réalisés afin de comprendre l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères soumis à un écoulement forcé. Dans le cas des morphologies dispersées, la morphologie finale est le fruit de l'équilibre dynamique entre rupture et coalescence qui s'établit lors du mélange à l'état fondu.

### II.5.1. La composition

Comme indiqué précédemment, la composition joue un rôle important sur le mécanisme de formation de la morphologie finale obtenue. A faible concentration, la phase minoritaire se trouve dispersée dans la matrice et on observe une morphologie de type nodules. Lorsque la concentration augmente, on assiste progressivement à un phénomène de coalescence des domaines dispersés jusqu'à percolation de la phase minoritaire qui devient partiellement continue. Pour une plage de composition souvent proche de 50/50, il n'y a plus ni matrice, ni phase dispersée dans le mélange et on peut avoir une morphologie co-continue. Cette morphologie co-continue peut être partielle si certains nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules percolent. La concentration de chaque constituant pour atteindre le domaine de co-continuité dépend de plusieurs paramètres, tels que le cisaillement appliqué, l'histoire thermique ou la tension interfaciale entre les polymères. Au-delà du domaine de co-continuité, le mélange subit une inversion de phase, c'est-à-dire que la phase dispersée devient matrice et inversement (Figure 13).



**Figure 13** : Evolution de la morphologie d'un mélange binaire de polymères en fonction de la composition d'après (Barthès, 2010)

Sundararaj et Macosko (1995) ont trouvé que pour les mélanges de polymères incompatibles, la taille finale des particules augmente avec la concentration de la phase dispersée, du fait de l'augmentation de la coalescence. La distribution de taille des particules s'élargit également à des concentrations plus élevées.

Lee et Han (1999) ont montré que dans tous les cas de morphologies dispersées, la phase dispersée était la phase minoritaire et la phase majoritaire formait la matrice quels que soient les rapports de viscosité. Pour les mélanges viscoélastiques, une composition en phase dispersée supérieure à 0,5% peut conduire à des phénomènes de coalescence. Une augmentation de la taille des gouttes dispersées avec la composition se produit alors. Une augmentation de la taille des domaines est également observée pour les mélanges ayant une phase dispersée en forme de fibres.

Pour les mélanges à morphologie co-continue, la composition joue principalement un rôle pour la détermination des limites de la zone de co-continuité. Bhadane *et al.* (2006) ont montré le développement progressif de la morphologie continue avec l'augmentation de pourcentage de la phase minoritaire, pour atteindre la morphologie co-continue à des teneurs élevées de la phase minoritaire, cette morphologie n'étant maintenue que sur une échelle de composition relativement restreinte (environ 20 unités de composition).

### II.5.2. Influence de la viscosité

Depuis de nombreuses années, il est clair que le rôle de la viscosité est important dans l'obtention des morphologies (Jana et Sau, 2004; Sundararaj *et al.*; 1995b; Bhadane *et al.*, 2006; Avgeropoulos *et al.*, 1976).

Le rapport de viscosité ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure des échantillons. Cependant, les domaines dispersés de tailles les plus faibles et les plus homogènes sont observés pour des valeurs de rapport de viscosité proches de 1. Les valeurs inférieures semblent faciliter la déformation des domaines sous l'effet du cisaillement. Plus simplement, lorsque les deux phases se trouvent en quantités similaires dans les mélanges, la plus fluide a tendance à encapsuler la plus visqueuse.

### II.5.3. Influence de l'élasticité

L'effet de l'élasticité sur la morphologie a été peu étudié. Cependant, certaines études montrent qu'il est difficile d'obtenir une dispersion fine si l'élasticité de la phase minoritaire est supérieure à celle de la matrice (Vanoene, 1972). D'autres études montrent qu'une augmentation de l'élasticité de la goutte conduit à une diminution de la déformabilité de celle-ci alors qu'une augmentation de l'élasticité de la matrice conduit à une augmentation de la déformation de la phase dispersée (Mighri *et al.*, 1997).

De la même manière, d'autres auteurs montrent qu'en proportion suffisante, la phase la plus élastique tend à encapsuler la phase la moins élastique pour devenir la matrice (Bourry et Favis, 1998).

### II.5.4. La tension interfaciale

La tension interfaciale joue un rôle important au cours de l'établissement des morphologies. Elle a une influence importante sur la stabilité des structures étirées présentes dans les mélanges. En effet, si la valeur de tension interfaciale pour un système est faible, les domaines occlus présentant des formes étirées seront peu affectés par les

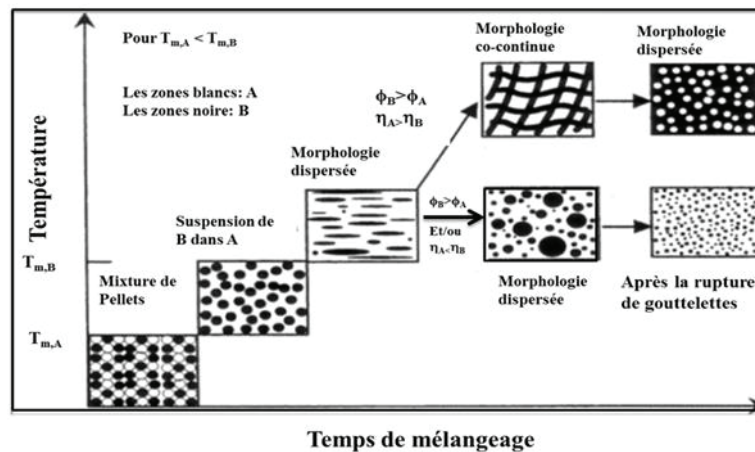
effets d'interface, des filaments même très fins seront stables. A l'opposé, pour des systèmes possédant des tensions interfaciales importantes les effets d'interface seront très marqués et la plupart des filaments seront déstabilisés et rompus en gouttelettes. Dans ces conditions, il est donc difficile de former des morphologies co-continues stables pour des compositions faibles en phase dispersée (Willemse *et al.*, 1998).

### II.5.5. La mise en œuvre

Les conditions de mélange des polymères ont une forte influence sur la morphologie générée. Par exemple, la contrainte subie par un polymère dans une extrudeuse ou un malaxeur est très différente. Il convient donc de prendre en compte l'influence de différents paramètres de mise en œuvre tels que la température, le temps de mélange, le type et le taux de cisaillement.

#### II.5.5.1. Influence de la température et du temps de mélangeage

Lee et Han (1999, 2000) ont étudié l'influence de la température et du temps de mélange sur la morphologie (Figure 14). Ils ont montré que la température de mélange (en comparaison avec les températures de fusion des deux polymères) a un effet sur l'établissement de la phase dispersée de l'un des composants dans l'autre. D'après cette étude, pour des temps de mélange suffisamment longs et des taux de cisaillement suffisamment élevés, les morphologies finales sont toujours de type dispersion dans une matrice.



**Figure 14 :** Evolution de la morphologie d'un mélange de polymères incompatibles en fonction de la température et du temps de mélangeage (Lee et Han, 1999; Lee et Han, 2000)

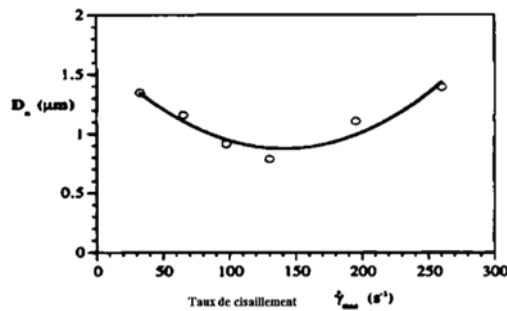
Bu et He (1996) ont étudié l'influence du temps de mélangeage sur la morphologie de deux polymères immiscibles, le polyamide (PA) et le polyéther sulfone (PSE), ils ont montré que pour un temps de mélangeage court, la morphologie de chaque phase dépend non seulement de la composition, mais également de la différence de viscosité des deux phases. En augmentant le temps de mélange, l'effet du rapport de viscosité devient, de moindre importance et la morphologie est déterminée principalement par la fraction volumique de chaque phase.



### II.5.5.2. Influence de la vitesse et du taux de cisaillement

L'influence du taux de cisaillement sur la taille des gouttes dispersées dans différents mélanges de polymères a été étudié par [Sundararaj et Macosko \(1995a\)](#) qui ont montré l'évolution de la taille de nodules de polypropylène dispersés dans un mélange polystyrène / polypropylène (PS/PP) en fonction du taux de cisaillement (**Figure 15**).

Dans la première partie de la courbe, l'augmentation du taux de cisaillement entraîne une diminution de la taille des gouttes de PP. Cependant, la taille des nodules augmente à nouveau pour de fortes valeurs de taux de cisaillement (au-dessus de  $150 \text{ s}^{-1}$ ). Ils montrent qu'il existe un cisaillement optimum pour lequel les tailles des gouttes sont minimales.



**Figure 15** : Evolution de la taille des nodules dispersés de PP dans un mélange PS/PP (92/8) en fonction du taux de cisaillement ([Sundararaj et Macosko, 1995a](#))

### II.5.5.3. Influence de l'appareillage

Les mélanges de polymères peuvent être réalisés en utilisant plusieurs types d'appareils, comme les mélangeurs internes et les extrudeuses mono- ou bi-vis.

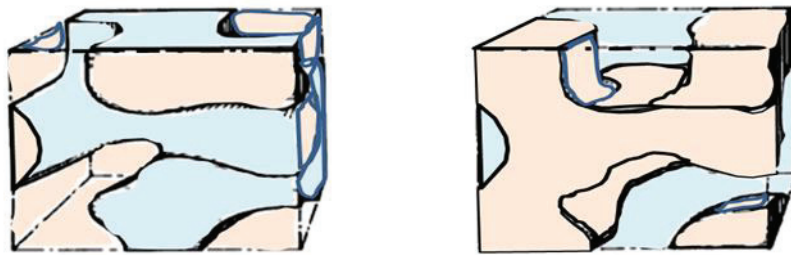
[Gallego et al. \(2008\)](#) ont utilisé deux méthodes de mélangeage, extrusion et mélangeur interne, pour préparer des mélanges de polyamide 6 avec un élastomère. Ils ont montré que l'extrudeuse conduit à une meilleure répartition de la phase dispersée dans les mélanges et que le mélange par extrusion présente les meilleures propriétés mécaniques.

Une autre étude réalisée par [Sundararaj et al. \(1995b\)](#) a montré que le type d'appareillage a un effet seulement sur la taille des gouttes et la largeur de la distribution de tailles pour les mélanges avec des compositions supérieures à 10%.

Le type d'appareillage joue donc un rôle seulement si le temps de résidence dans l'extrudeuse est inférieur au temps minimum nécessaire pour que toutes les réductions de taille aient lieu (seulement quelques secondes de temps de résidence à environ  $100 \text{ s}^{-1}$ ). [Sundararaj et al. \(1992\)](#), [Lee et Han \(1999\)](#) et [Lee et Han \(2000\)](#) ont confirmé ces observations pour de nombreux mélanges dans diverses conditions.

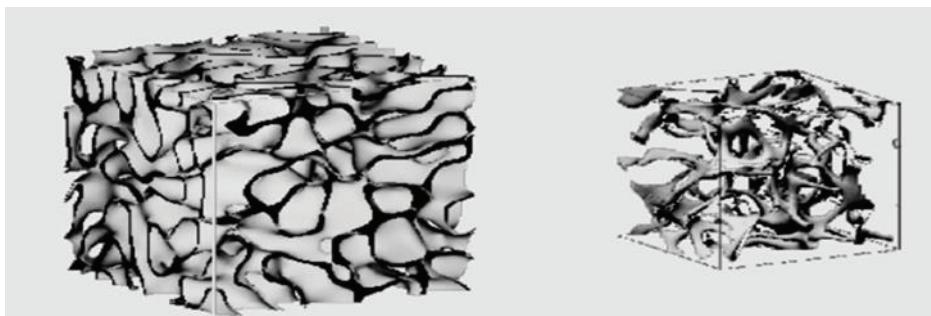
## II.6. Morphologies co-continues

Pötschke et Paul (2003) lors de leurs études sur la formation et les propriétés de la morphologie co-continue dans les mélanges de polymères, ont défini la morphologie co-continue selon deux approches différentes. La première décrit une structure parfaitement co-continue de façon classique illustrée par la **Figure 16**, dans un mélange de polymère co-continu, chaque composant est une phase de polymère avec sa propre structure en forme de réseau interne donnant ses propres propriétés. Dans un mélange co-continu binaire, la surface de chaque phase est une réplique topologique exacte de l'autre. Elles se complètent parfaitement et forment une structure antitopique. Cette échelle peut aller du niveau moléculaire dans le cas des réseaux de polymères interpénétrés au niveau microscopique dans le cas des mélanges binaires de polymères



**Figure 16** : Exemple de structure avec deux composants parfaitement continus (Pötschke et Paul, 2003)

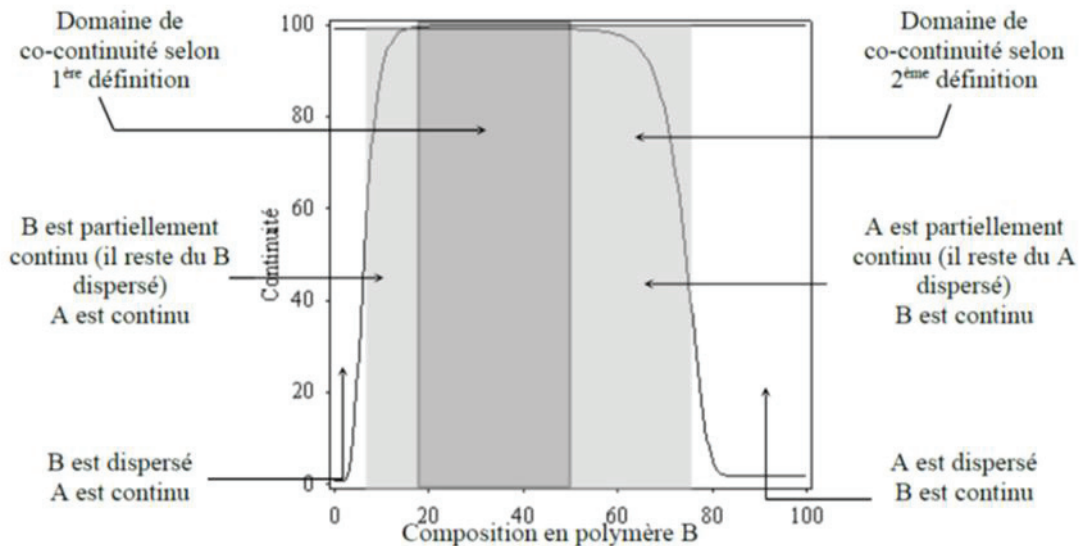
La deuxième définition vient d'une approche basée sur la théorie du seuil de percolation. Elle prend en compte le fait que les structures formées par fusion de mélange de polymères représentent une coexistence de divers types de structure et non d'un seul réseau dynamique (**Figure 17**). Dans cette définition, une partie de chaque phase ou la totalité forme une structure qui traverse tout l'échantillon. Cette approche permet à plusieurs types de structures de coexister. Par exemple, une partie d'une des deux phases peut se présenter sous forme de domaines isolés n'appartenant pas à la structure percolant. La distinction entre de la co-continuité partielle et de la co-continuité totale peut alors être faite (Lyngaae-Joergensen et Utracki, 1991).



**Figure 17** : Exemple de structures ayant une co-continuité totale ou partielle (Lyngaae-Joergensen et Utracki, 1991)

Dans ce cas, la première définition peut être vue comme un cas particulier de la deuxième dans lequel le degré de co-continuité est de 100% pour chacune des phases. Ce degré de co-continuité définit le pourcentage de polymères qui appartient à la structure continue.

La **Figure 18** illustre l'évolution de la morphologie jusqu'à obtention d'une morphologie co-continue totale, en fonction de la fraction volumique des composants. Elle montre la fraction volumique pour laquelle le système passe d'une structure contenant uniquement des domaines discrets (séparés, isolés) d'une seule phase à un système contenant une structure infinie (avec des domaines discrets parfois) et peut être également exprimé par la fraction volumique critique, ou le seuil de percolation, représenté sur la **Figure 18**.



**Figure 18** : Diagramme de continuité avec les différents types de structures d'après (Pötschke et Paul, 2003; Daux *et al.*, 2013)

La zone foncée délimite la zone de compositions dans laquelle la co-continuité est totale (Chacune des deux phases est totalement extractible  $IC = 100\%$ ) et la zone claire, la zone de co-continuité partielle (Une phase avec  $IC = 100\%$  l'autre avec un  $IC > 50\%$ ). Aux deux extrémités, les zones blanches indiquent le domaine de compositions dans lequel la morphologie est du type « gouttelettes - matrice ». Il montre la différence entre les deux définitions de la morphologie co-continue. Ce diagramme obtenu par extraction sélective (cf. chapitre IV partie expérimentale) est essentiel à l'étude des morphologies. Il permet de caractériser quantitativement la morphologie en fonction de la composition. Il est propre à chaque système et dépend évidemment des propriétés intrinsèques de chaque polymère mais aussi des conditions de préparation des mélanges.

Pour développer une structure co-continue dans un mélange de deux polymères incompatibles, Pötschke et Paul (2003) ont expliqué que les deux composants doivent posséder la même viscosité et être en fractions volumiques égales (équivalumes, «equiviscous mixing »), dans ces conditions, il est très probable d'obtenir une structure co-continue. Mais dans la plupart des systèmes, les viscosités des composants sont différentes. La phase la moins visqueuse tend à être la matrice car cela minimise la dissipation d'énergie dans le champ d'écoulement. Pour compenser cette tendance, la fraction volumique du composant le plus visqueux doit être augmentée dans la même mesure que la différence des viscosités, pour maintenir la connectivité entre les phases, selon le schéma présenté sur la **Figure 19** :

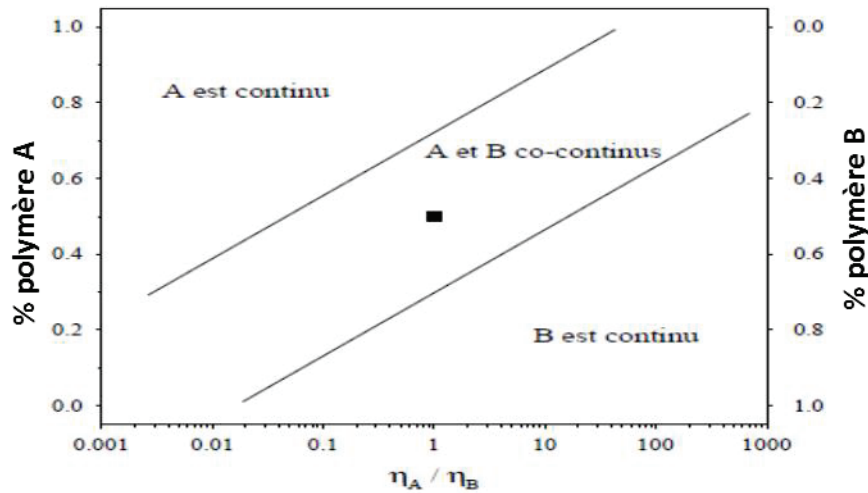


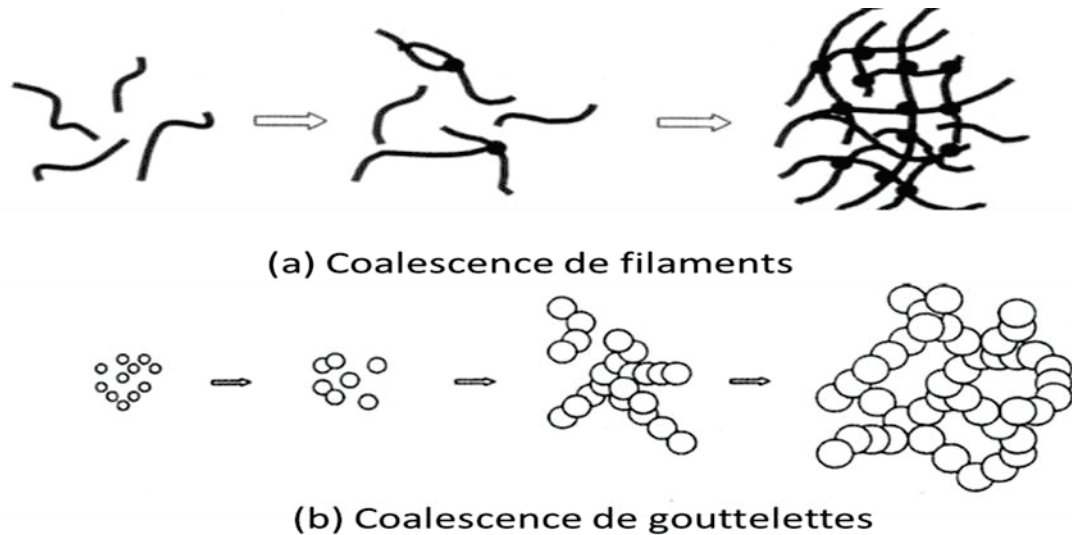
Figure 19 : Relation entre la zone de co-continuité, la composition et le rapport de viscosité, d'après (Pötschke et Paul, 2003)

## II.7. Mécanisme de formation de la morphologie co-continue

Le mécanisme de formation et d'évolution de la morphologie co-continue des mélanges de polymères pendant la mise en œuvre et en fonction du temps n'est pas entièrement compris et sa description reste incomplète. Les différentes études sur le sujet se concentrent sur deux mécanismes différents : un mécanisme basé sur la coalescence de particules dispersées ou de fibres (filaments) pour donner un réseau tridimensionnel, et l'autre proposant la formation de feuilletts qui se déchirent en structures étirées formant un réseau.

En ce qui concerne le mécanisme de formation de morphologies co-continues par coalescence de particules ou de fibres, Li *et al.* (2002) ont étudié le rôle des différentes interfaces sur le développement de la morphologie co-continue lors du mélange des polymères. Ils ont examiné trois types de systèmes : (i) des mélanges binaires incompatibles avec une forte tension interfaciale, (ii) des mélanges binaires compatibles, et (iii) des mélanges ternaires (compatibilisés par un copolymère bloc) avec faible tension interfaciale. Ils ont attribué le type de mécanismes mis en jeu à la valeur de la tension interfaciale du système.

Pour des systèmes possédant une faible tension interfaciale, la formation de la structure continue et co-continue se produit par coalescence de fibres ou filaments (Figure 20a), puisque dans ces systèmes, le rapport de viscosité a peu d'influence sur la microstructure et la phase dispersée forme des fibres très stables (durée de vie des filaments > durée de vie des gouttelettes). Par contre, pour les systèmes avec une forte tension interfaciale, le temps de vie des filaments est bien plus faible que pour les systèmes compatibles, ce qui conduit à une formation préférentielle de gouttelettes et la formation de structures co-continues se fait alors par coalescence de gouttelettes (Figure 20b). Finalement, les systèmes compatibilisés par un copolymère bloc présentent aussi un phénomène de coalescence de gouttelettes même si cette coalescence est très réduite.

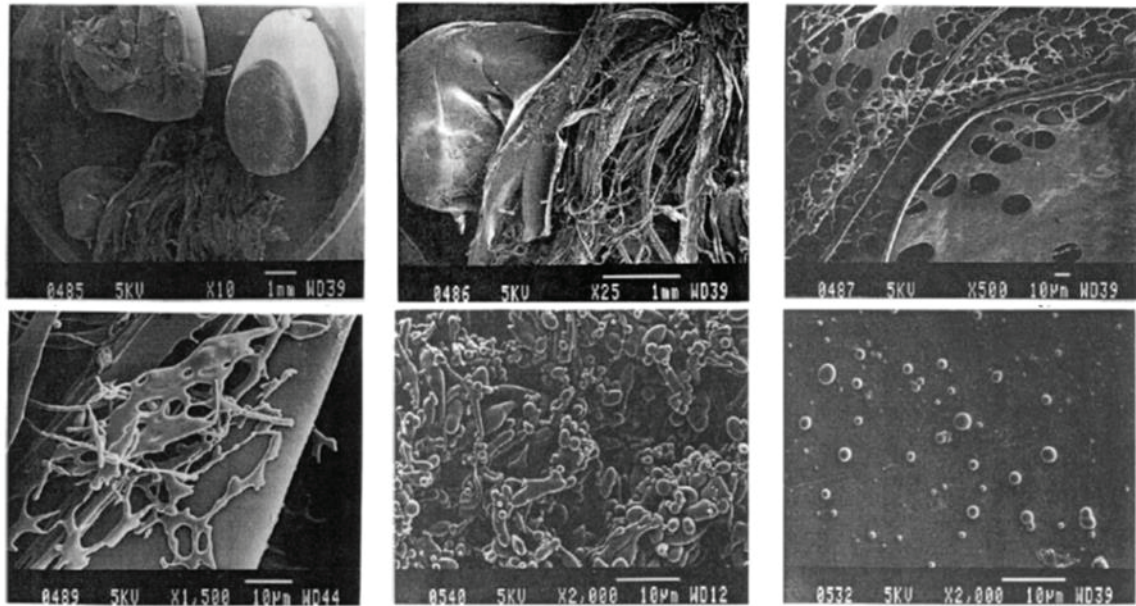


**Figure 20** : Mécanismes de formation des morphologies co-continues proposées par [Li et al. \(2002\)](#)

Pour la formation de morphologies co-continues par déchirure de feuillets ou de rubans, [Scott et Macosko \(1991\)](#) et [Sundararaj et al. \(1995b\)](#) ont montré, comme le présente la **Figure 21**, qu'au début du processus, la phase dispersée forme une structure de type feuillet ou ruban par fusion ou ramollissement des granulés entraînés le long des parois chaudes et sous l'action du cisaillement complexe et des forces d'élongation. A un certain moment, au sein de ces structures se forment alors des « trous » (composés de matrice), dûs au cisaillement et à la tension interfaciale. La concentration et la taille des trous augmentent, formant alors une structure de type « dentelle ».

Cette structure toujours soumise aux cisaillements, aux gradients de température et à l'effet de tension interfaciale s'effondre en formant de petites structures irrégulières qui deviennent sphériques. Après cette première étape s'établit un équilibre dynamique entre les forces visqueuses et les forces interfaciales. Ce processus se fait très rapidement et de très petites particules sont générées très vite en grand nombre. Ce mécanisme est valable principalement pour les mélanges dans lesquels la matrice possède une température de fusion ou de transition vitreuse inférieure ou du même ordre que celles de la phase dispersée.

[Sundararaj et al. \(1996\)](#) ont montré le même mécanisme quand la phase dispersée possède une température de fusion ou de transition vitreuse inférieure à celle de la matrice (c'est-à-dire se fluidifie en premier) : un mécanisme d'inversion de phase se produit. Au début de ce processus, la phase minoritaire forme une phase continue qui enrobe la phase majoritaire, quand la phase majoritaire est fondue, une commutation de la phase continue s'est produite et la phase majoritaire forme la phase continue dans la structure finale.



**Figure 21** : Evolution de la morphologie d'un système PS/PA pendant le processus de mélange ([Scott et Macosko, 1991](#))

[Bhadane et al. \(2006\)](#) ont montré que pour les polymères non-miscibles, le développement de la continuité de la phase et la morphologie co-continue sont fortement influencées par la nature de l'interface. Ils ont étudié un système binaire de très faible tension interfaciale et ont démontré que même avec une faible composition de mélange, la phase dispersée existe sous forme de fibres de très petit diamètre de 50-200 nm et que le développement de la continuité se fait par la coalescence fibre à fibre. Ils ont observé que le rapport de viscosité n'a pratiquement aucune influence sur le pourcentage de continuité ou la morphologie. En revanche, un grand changement dans la contrainte de cisaillement de la matrice a un effet important sur le diamètre des pores.

[Zumbrunnen et Chhibber \(2002\)](#) ont mis en évidence la formation de structures continues imbriquées l'une dans l'autre pour une large gamme de compositions. Ils ont montré que pour une faible gamme de composition allant de 75 à 85%, cette structure reste stable avec l'augmentation du temps de mélange uniquement.

Ils expliquent la formation de ces structures par la coalescence entre différents feuillets. En effet, en début de mélange, des feuillets se forment ; plus le rapport de fraction volumique se rapproche de 1 plus l'épaisseur des feuillets diminue et l'influence des forces interfaciales devient non négligeable. Elles conduisent à la formation de trous. Pour les feuillets qui sont très proches les uns des autres, la formation de trous dans l'un conduit à la coalescence de deux autres (**Figure 22.a**). La coalescence des deux feuillets provoque un drainage de la matière fondue (**Figure 22.b**) qui conduit à la diminution d'épaisseur puis à la formation d'un trou à l'endroit où le feuillet est le plus fin (**Figure 22.c**). Il se forme ainsi deux structures continues imbriquées l'une dans l'autre (**Figure 22.d**).

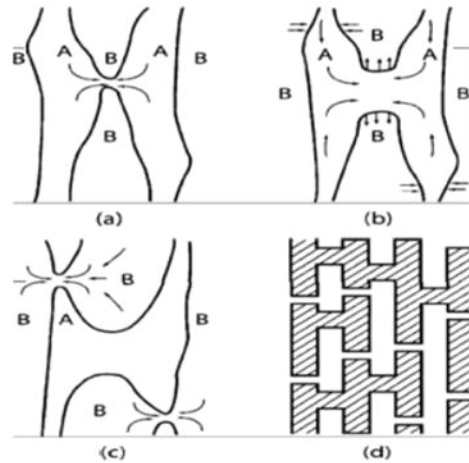


Figure 22 : Schéma de coalescence d'inter-feuillets proposé par [Zumbrunnen et Chhibber \(2002\)](#)

## II.8. Conclusion

Bien que la plupart des polymères soient immiscibles, l'utilisation des mélanges de polymères pour avoir des nouveaux matériaux de mélange avec des propriétés nouvelles parfois améliorées par synergie des propriétés de chacun des constituants présente un intérêt industriel et économique. Dans ce chapitre nous avons montré dans un premier temps les procédés d'élaboration des mélanges de polymères et les différentes morphologies résultantes. Dans un deuxième temps, nous avons montré le développement de la morphologie de mélanges au cours de procédés de mise en œuvre et les paramètres influençant sa formation et enfin les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de la morphologie de mélange. Une liste non exhaustive des principales méthodes expérimentales présentes dans la littérature et permettant d'étudier les domaines de la morphologie a pu être dressée. Parmi elles, l'extraction sélective a particulièrement retenu notre attention : cette technique permet en effet d'étudier de façon indirecte la continuité des phases dans les systèmes multiphasés, en déterminant le pourcentage de la phase de polymère accessible au solvant et de mettre en évidence le type de morphologie de mélange (dispersée, co-continue). De plus, en complément avec les observations microscopiques, cette technique est un outil simple et très efficace pour l'étude de la morphologie des mélanges de polymères.

---

# **Chapitre III**

## **III. Transport de matière dans les mélanges de polymères**



### III.1. Introduction

Le rôle de l'emballage a longtemps été limité à une simple protection physique, garantissant une quantité nominale de produit, limitant l'impact des chocs mécaniques, les contaminations microbiologiques extérieures et l'oxydation. De nouvelles fonctions sont apparues comme celles *des emballages ou matériaux actifs* conçus pour contenir des constituants actifs destinés à être libérés de manière contrôlée dans les denrées alimentaires ou à absorber des substances provenant de celles-ci.

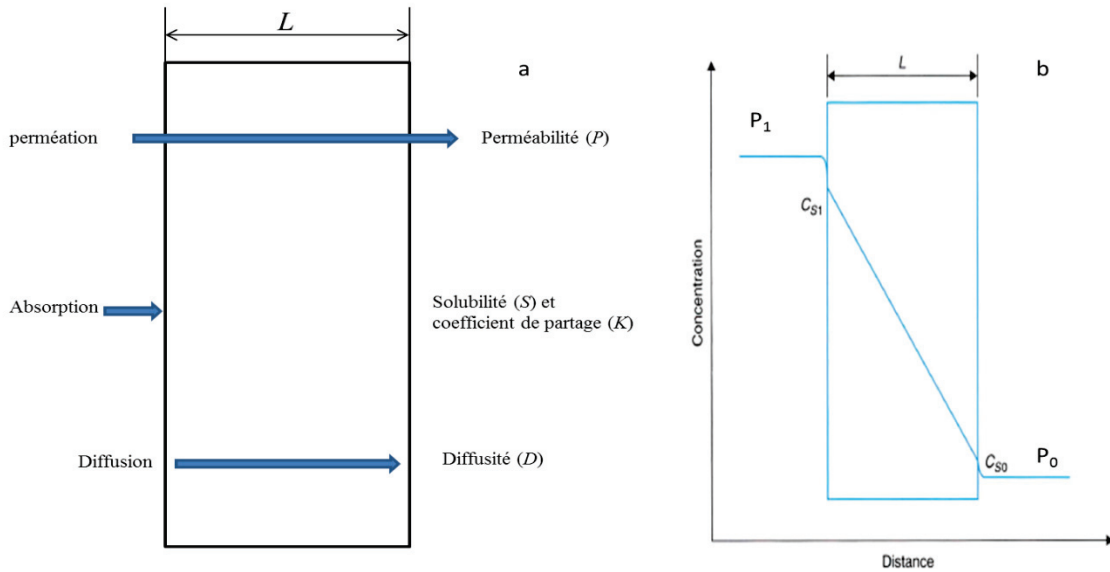
Les matériaux actifs sont de plus en plus souvent réalisés à partir de polymères biodégradables pour : (i) le développement de systèmes à libération contrôlée de principes actifs (ex : médicaments) où la biocompatibilité et la sécurité toxicologique de ces matériaux sont des caractéristiques importantes, (ii) l'emballage alimentaire où la problématique environnementale est manifeste et l'intérêt pour le concept plus récent d'emballage actif à libération contrôlée est croissant. De ce fait, la réflexion scientifique ayant pour objet le contrôle de la libération de substances actives à partir de systèmes polymères est transdisciplinaire, intéressant à la fois les domaines de la pharmacie/médecine/cosmétique/produit d'hygiène/textiles à usage technique et l'agroalimentaire (Pinheiro *et al.*, 2013). La diffusion, activée ou non par la plastification, le gonflement, l'érosion du polymère et/ou sa dégradation sont des mécanismes qui conduisent à la libération de composés à partir de matériaux actifs. En effet, selon le système (polymère/composé(s) actif(s)) et les conditions environnementales, des mécanismes différents de diffusion peuvent prévaloir (Faisant *et al.*, 2002).

Au cours des dernières années, une grande attention a été portée au domaine des mélanges de polymères en raison de leurs propriétés nouvelles nées de l'association de composants de natures différentes (caractéristiques mécaniques, légèreté, résistance aux solvants, à l'eau, à l'abrasion, etc...). Les mécanismes de transport de molécules au sein de mélanges de polymères sont également importants : les membranes à base de mélanges de polymères sont utilisées pour la conception de membranes de haute performance, pour l'osmose inverse, la séparation de gaz, la pervaporation et les applications en emballage alimentaire (George *et al.*, 2000; George et Thomas, 2001).

### III.2. Les phénomènes de transport membranaire dans les emballages

La perméation, la sorption (ou absorption), la diffusion (migration) et les transferts à l'interface sont des phénomènes caractéristiques des transferts de matière qui se produisent dans les systèmes d'emballage à base de polymères selon Han et Scanlon (2014) (Figure 23.a). Les transferts de molécules à travers un matériau d'emballage ou à travers une membrane sont souvent décrits comme des processus irréversibles (Miller, 1960). Une force motrice thermodynamique généralisée est nécessaire pour susciter le mouvement des molécules, qui, pour le mouvement des gaz et des solutés, est le gradient de potentiel chimique de ces espèces. Pour la plupart des applications des emballages et membranes, la surface à travers laquelle le transfert se produit est grande par rapport à l'épaisseur, de sorte qu'un flux unidimensionnel est considéré. Le coefficient de

proportionnalité reliant le flux (par unité de section transversale) à la force motrice (Miller, 1960) peut être considéré comme une résistance du matériau d'emballage ou de la membrane au passage de l'espèce donnée (Figure 23.b).



**Figure 23 :** Les phénomènes de transfert de masse avec les coefficients caractéristiques associés et le profil de concentration pendant le transfert de masse en régime permanent.  $p_1$  et  $p_0$  sont les pressions partielles de gaz dans l'environnement (amont) et à l'intérieur de l'emballage (aval), respectivement, tandis que  $C_{s1}$  et  $C_{s0}$  sont respectivement les concentrations de gaz à la surface extérieure et intérieure du matériau d'emballage. (Han et Scanlon, 2014)

La *perméation* est le transport sélectif de molécules (perméat) à travers la paroi d'un matériau gouverné par un gradient de pression partielle amont-aval ou de concentration en molécules transportées (Figure 23.b). La perméation résulte de la solubilisation (S) des espèces transportées dans le polymère (face amont) puis de leur diffusion (D) à travers la matière : les taux de transmission du gaz et de la vapeur d'eau des matériaux d'emballage (ou flux) permettent la détermination expérimentale des coefficients de perméabilité  $P$  normés par rapport à la géométrie membranaire et aux conditions opératoires (gradient de pression ou de concentration amont-aval), eq (6), et (7). La mesure de la perméabilité ( $P$ ) nécessite un perméamètre doté d'une cellule de perméation convenablement dimensionnée comprenant deux compartiments (amont et aval) séparés par le film testé.

La *sorption* (et son homologue la désorption) mesurent l'affinité à l'équilibre d'une substance donnée pour deux milieux avec lesquels elle entre en contact. L'affinité d'une substance pour un matériau peut être exprimée par la solubilité (S) pour les milieux gazeux/polymère, ou par le coefficient de partage (K) pour les milieux denses (liquides ou solides). Le scalping des arômes (ex : le D-limonène -composant de l'arôme d'orange-sorbé dans l'épaisseur d'un matériau d'emballage conditionnant du jus d'orange est un bon exemple de sorption dans l'emballage (Han et Scanlon, 2014)). Le D-limonène présente une affinité beaucoup plus élevée pour la couche de plastique que pour le jus, dans lequel il doit de préférence se trouver. La solubilité  $S$  du gaz dans le matériau d'emballage peut être exprimée par l'équation (3) :

$$S = \frac{n \cdot V_{stp}}{V_m \cdot P_1} \quad (3)$$

où  $S$  est la solubilité,  $P_1$  est la pression partielle du gaz en amont ( $C_1$ ) (**Figure 23.b**),  $n$  est le nombre de moles de gaz qui se dissolvent dans le matériau d'emballage,  $V_{stp}$  est le constant du gaz idéal, et  $V_m$  est le volume du matériau d'emballage dans laquelle le gaz se dissout.

Les concentrations de gaz au niveau des surfaces du matériau d'emballage (**Figure 23.b**) peuvent être exprimées selon la loi de Henry dans des conditions standards de température et de pression (Geankoplis, 1993):

$$C_{s1} = \frac{S \cdot p_1}{V_{stp}}, \text{ et } C_{s0} = \frac{S \cdot p_0}{V_{stp}} \quad (4)$$

La *diffusion* caractérise l'aptitude d'un composé à se mouvoir plus ou moins rapidement dans le polymère, mesurée par le coefficient de diffusion ou diffusivité ( $D$ ) (Han et Scanlon, 2014). Ce coefficient est accessible de manière indirecte lors d'une expérience de perméation (par le « time-lag » (temps de retard) caractéristique du régime transitoire) ou par des expériences mettant en jeu le phénomène de sorption (ou désorption) par l'enregistrement des cinétiques.

### III.3. Le mécanisme de diffusion

Le transport de molécules à travers une membrane de polymère se produit en raison du mouvement moléculaire aléatoire de molécules individuelles (mouvement Brownien) qui vise à égaliser la différence de concentrations, de pression ou plus généralement de potentiel chimique établie à dessein entre les différents milieux dans les expériences de diffusion nécessaires à la détermination de  $P$ ,  $S$ ,  $K$  ou  $D$  et lors des opérations de conditionnement (atmosphère modifiée par exemple) (George et Thomas, 2001).

La première loi de diffusion de Fick donne l'expression du flux  $J$  d'espèces transportées dans le sens de l'écoulement.  $J$  est proportionnel au gradient de concentration établi dans l'épaisseur de la membrane ( $\partial c / \partial x$ ).

$$J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (5)$$

Ici,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce transportée. L'équation (5) est applicable à la diffusion à l'état stationnaire, c'est à dire lorsque le gradient de concentration est constant dans le film dans le temps et donc que le flux est constant c'est-à-dire pendant le régime permanent. La simplification est valide quand l'épaisseur de la membrane considérée est beaucoup plus petite que les autres dimensions (diffusion monodimensionnelle). Si cette condition n'est pas vérifiée, les phénomènes de diffusion dans les autres directions ( $y$  et  $z$ ) ne peuvent plus être négligés.

Cette équation est principalement utilisée pour les expériences de perméation en régime permanent. Après intégration, si les concentrations  $C_{s1}$ ,  $C_{s0}$  et  $D$  restent constantes (**Figure 23.b**) et définies par les équations (4), le flux à l'état d'équilibre est donné par l'équation (6) :

$$Flux J = D \frac{C_{s1} - C_{s0}}{L} = D \frac{S(p_1 - p_0)}{V_{stp} \cdot L} = P \frac{p_1 - p_0}{V_{stp} \cdot L} \quad (6)$$

Avec la perméabilité (P) qui est définie par le produit de la diffusivité par la solubilité:

$$P = D \cdot S \quad (7)$$

Les coefficients impliqués dans le transfert de masse sont respectivement la perméabilité (P), le coefficient de diffusion (D) et la solubilité (S) dans le cas d'un gaz ou le coefficient de partage (K) pour un soluté. Le **Tableau 4** résume les définitions et les unités (du système international) de ces coefficients dans ces 2 cas (Han et Scanlon, 2014).

**Tableau 4** : Résumé des transferts de masse à travers le matériau d'emballage (Han et Scanlon, 2014)

Transmission de gaz		Perméation de soluté	
<b>Flux J</b>	Coefficient de transfert de masse	<b>Flux J</b>	Coefficient de transfert de masse
<b>Perméation</b> $P \frac{\Delta p}{V_{stp} \cdot L}$	Perméabilité $P (m^2 s^{-1} Pa^{-1})$ $\left[ \frac{m^3 \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa} \right]$	$P \cdot \Delta C$	Perméabilité $P \left[ \frac{m}{s} \right]$
<b>Diffusion</b> $D \frac{\Delta C}{L}$	Diffusivité $D \left[ \frac{m^2}{s} \right]$	$D \frac{\Delta C}{L}$	Diffusivité $D \left[ \frac{m^2}{s} \right]$
<b>(Ab) sorption</b> $S \frac{D \cdot \Delta p}{V_{stp} \cdot L}$	Solubilité $S (Pa^{-1}) \left[ \frac{m^3}{m^3 \cdot Pa} \right]$	$h_m \cdot \Delta C$	Coefficient de transfert de masse à la surface $h_m \left[ \frac{m}{s} \right]$

La seconde loi de Fick décrit l'état de non-équilibre des processus de transport où la concentration instantanée est proportionnelle à la variation du profil de concentration dans l'épaisseur de la membrane ( $\partial c / \partial x$ ) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (8)$$

Il s'agit d'un cas idéal dans lequel la membrane est isotrope et le coefficient de diffusion est indépendant de la distance, du temps et de la concentration locale en espèce transportée. En fonction des conditions aux limites, de nombreuses solutions sont disponibles pour l'équation (8). Elles seront présentées et utilisées dans le chapitre IV.

### III.4. Facteurs influençant la diffusion

#### III.4.1. Influence de la nature des matrices polymères et des pénétrants

Le mécanisme de transport d'une substance donnée varie d'un polymère à l'autre selon les propriétés dites « barrière » de celui-ci. En effet, les propriétés de transport dépendent du volume libre au sein du polymère et de la mobilité segmentaire des chaînes de polymères elle-même affectée par de nombreux paramètres tels que la nature chimique du motif de répétition, le degré de polymérisation, le taux de réticulation, le taux de cristallinité et l'orientation, la température, la plastification éventuelle ... (George et Thomas, 2001). Cette mobilité est généralement mesurée par la température de transition vitreuse (Tg) des polymères qui influence considérablement les propriétés de transport. Les polymères ayant de faibles températures de transition vitreuse possèdent une plus

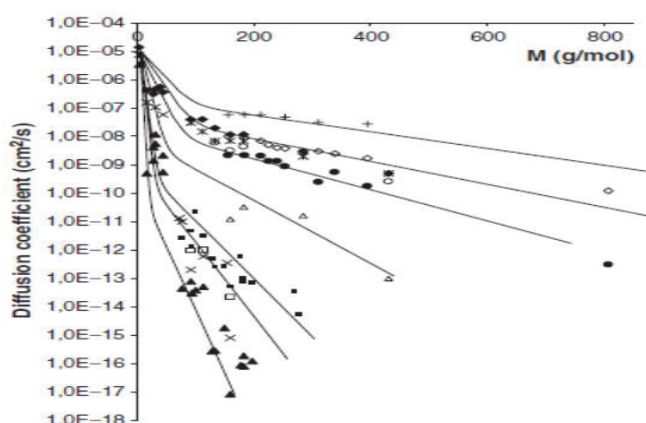
grande mobilité et par conséquent la diffusivité des composés transportés sera plus élevée (Hu, 2003).

La masse moléculaire du polymère influence également de façon significative le phénomène de transport. Quand le poids moléculaire des polymères augmente, le nombre d'extrémités de chaîne diminue et la  $T_g$  augmente. Par exemple, pour une série d'échantillons de polystyrène, la diffusivité d'un ensemble de solvants organiques (acétone, benzène, etc.) peut diminuer d'un facteur dix, en augmentant le poids moléculaire de 10 000 à 300 000 g.mol<sup>-1</sup> (Berens et Hopfenberg, 1982).

L'influence de la densité des matériaux membranaires sur le transport a également été démontrée. Par exemple, dans le cas de la diffusion du limonène au sein de différents polyéthylènes (plastomères de PE, PEBD, PEBDL et PEHD), Limm *et al.* (2006) ont montré que plus la densité augmente, plus le coefficient de diffusion diminue.

La taille et la géométrie des molécules pénétrantes vont bien évidemment également influencer leur transport au sein d'une matrice polymère. Une diminution de la diffusivité liée à l'augmentation de la taille de l'espèce transportée a été rapportée par plusieurs auteurs (Kwan *et al.*, 2003a; Prager *et al.*, 1953, Reynier *et al.*, 2001; Yi-Yan *et al.*, 1980). La polarité du pénétrant et les interactions migrant/matrice qui en découlent sont également influentes. Dans des matrices apolaires, les molécules polaires diffusent deux à trois fois moins vite que leurs homologues apolaires (Koszinowski 1986).

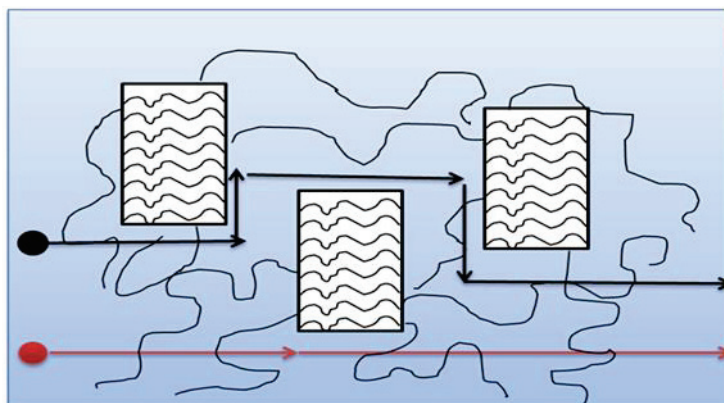
Dole *et al.* (2006) ont généralisé cette approche à de nombreux polymères thermoplastiques afin de montrer l'influence de la nature de la matrice polymère (PEHD, PEBD, PP, PA, PS, PVC, PVDC, PET) sur le transport à 40°C de migrants de divers poids moléculaires (Figure 24). Plusieurs décades séparent les valeurs de D dans les polymères vitreux et caoutchouteux et ceci d'autant plus que la masse moléculaire du migrant augmente. Ces différences sont associées à une décroissance plus rapide de D dans les polymères vitreux avec la masse moléculaire du migrant. L'absence de mouvements moléculaires de grande amplitude dans les matrices vitreuses est responsable du plus grand confinement et piégeage dans ces polymères à l'état vitreux (Vitrac et Joly, 2009).



**Figure 24 :** Variation des coefficients de diffusion expérimentaux en fonction de la masse molaire des substitués (1,1,1-trichloroéthane, toluène, chloro-benzène, diméthylsulfoxyde (DMSO), phénylcyclo-hexane, benzophénone, heptadécanoate de méthyle, 2,5-thiophenediylbis, Uvitex, diméthoxyacétophénone) dans du PVDC □, PA (à 60% d'humidité relative) Δ, PS ×, PEHD \*, PEBD ♦, PVC plastifié ○, PET séché ▲, PP en contact avec du tripélarbonate de glycérol ◇, PP à 40°C ● et PP à 70°C (Dole *et al.*, 2006).

### III.4.2. Influence de la morphologie cristalline de la matrice polymère

Les polymères semi-cristallins présentent généralement de meilleures propriétés barrières que les polymères amorphes pour des températures de transition vitreuse respectives proches : la diffusion a essentiellement lieu dans la phase amorphe (plus faible quantitativement) car les cristallites sont généralement considérés comme étant imperméables (**Figure 25**).



**Figure 25** : Comparaison entre la diffusion d'une molécule dans un polymère semi-cristallin (chemin noir) et amorphe (chemin rouge). La présence de régions imperméables, comme les cristallites, conduit à un chemin plus tortueux.

La phase amorphe des polymères semi-cristallins présente des propriétés parfois différentes de leurs homologues amorphes (exemple PET semi-cristallin et PET amorphe) car les « défauts » de la chaîne (extrémités de chaînes de nature différente, ramifications, défaut de tacticité, etc...) et les additifs sont en grande partie rejetés dans cette phase pendant la cristallisation (Hedenqvist et Gedde, 1996). Par ailleurs, la taille et la perfection des cristallites, leur taux et leur orientation peuvent varier et affecter la diffusivité. En effet, les cristallites piègent partiellement les chaînes de la phase amorphe qui interagissent avec les molécules diffusantes, réduisant ainsi leur mobilité (Limm et Hollifield, 1996; Sammon *et al.*, 1997; Hedenqvist et Gedde, 1996). Dans les polymères semi-cristallins, la diffusion est supposée confinée aux régions amorphes et est souvent considérée comme étant de type Fickienne classique (Hedenqvist et Gedde, 1996).

La cinétique de transport dans un polymère semi-cristallin dépend également de l'orientation du polymère (Moisan, 1980). Cette propriété, obtenue par étirage mécanique, provoque une orientation privilégiée à la fois des chaînes individuelles dans la phase amorphe et des domaines cristallins pour donner un matériau anisotrope. Cette orientation agit sur la diffusion i) par perte locale de mobilité macromoléculaire des molécules de liaison dans les couches inter-lamellaires et ii) par augmentation de la tortuosité du chemin de diffusion (diffusion apparente) (Peterlin, 1975; McGonigle *et al.*, 2001; Litvinov *et al.* 2010).

Pour conclure, la diffusion de petites molécules dans les polymères semi-cristallins est (dans la majorité des cas) retardée par deux mécanismes différents : i) l'imperméabilité des cristallites (l'hélium, l'hydrogène... pouvant constituer des exceptions...) conduisant à des chemins de diffusion étendus et tortueux du fait de la nécessité de contourner les cristallites ii) et la réduction de mobilité des molécules inter-cristallites.

Ces effets sont pris en compte dans l'équation (9) par un facteur géométrique de tortuosité ( $\tau$ ),  $D$  et  $D_a$  qui sont respectivement les diffusivités du polymère semi-cristallin et de son analogue amorphe.  $\beta$  est introduit comme étant un facteur dit « contraignant » décrivant le deuxième mécanisme du retard de la diffusion induit par la réduction de mobilité des molécules de liaisons (inter-cristallites) de la phase amorphe, par ancrage dans un cristallite (Nilsson *et al.*, 2010).

$$D = \frac{D_a}{\beta \cdot \tau} \quad (9)$$

### III.4.3. Influence de la plastification par l'eau des polymères hydrophiles

Lorsqu'ils sont exposés à des humidités relatives croissantes ou directement immergés dans un milieu aqueux, les polymères hydrophiles s'hydratent progressivement, ce qui provoque la relaxation des chaînes de polymère par plastification avec une augmentation consécutive de volume (gonflement), si la teneur en eau est élevée parfois jusqu'à dissolution du matériau s'il est hydrosoluble ou perte d'intégrité par fragmentation. Le phénomène de relaxation influence le mécanisme de transport de composés par diminution de la température de transition vitreuse (plastification par l'eau) (Siepmann *et al.*, 2002). Chiang et Fernandez-Garcia (2003) ont montré qu'il existe deux populations de molécules d'eau. La première population d'eau occuperait le volume libre, alors que la seconde formerait des clusters d'eau par liaisons hydrogène. Seule cette dernière population provoque le gonflement du polymère. D'autre part, l'augmentation de la perméabilité gazeuse quand l'humidité relative augmente est très souvent expliquée par la diffusivité. Cependant, elle est parfois également liée à une augmentation concomitante de la solubilité (Dole *et al.*, 2004).

On distingue trois types de comportements caractéristiques des cinétiques comparées de diffusion de l'eau et de relaxation associée (Del Nobile *et al.*, 2009) :

- i. La diffusion Fickienne (nommée cas I) pour laquelle la diffusion de l'eau est lente devant la relaxation du matériau. La diffusion a donc lieu dans un matériau uniformément relaxé et le front de diffusion se déplace proportionnellement à la racine du temps.
- ii. Le transport pour laquelle la diffusion de l'eau est rapide devant la relaxation du matériau qui est plus lente. La diffusion a donc lieu dans un matériau « en cours » de relaxation. Il se forme une zone dans laquelle le polymère « se relaxe » : la vitesse du front de diffusion est alors constante dans le temps. Ce transport est nommé cas II.
- iii. La diffusion anormale est utilisée quand les vitesses de relaxation du polymère et la diffusion de l'eau sont de même ordre de grandeur. La vitesse du front de diffusion est modifiée au cours du temps. Cette diffusion anormale peut être intermittente : comportements de transport de type Fickien dans les premiers temps de sorption puis apparition du cas II.

Dans le cas de l'amidon en contact avec de l'eau liquide, cette dernière diffuse dans l'amidon entraînant ainsi la relaxation des chaînes de polymère avec parfois une expansion de volume (gonflement). La contre-diffusion de molécules actives (ou

d'additifs) préalablement incorporés dans l'amidon est par conséquent impactée par le taux d'hydratation local. Ce phénomène d'activation de la diffusion par plastification de l'amidon par l'eau contribue souvent à une libération des molécules préalablement incorporées plus rapides (Siepmann *et al.*, 2002). Certains auteurs utilisent les gaz comme sondes permettant de caractériser la plastification pour la rapidité de leur réponse (le coefficient de diffusion des gaz étant élevé). Par exemple, Dole *et al.* (2004) ont montré que la perméabilité à l'oxygène des films à base d'amidon plastifié augmente exponentiellement avec la teneur en glycérol dans l'amidon variant de 12 à 40% en poids.

#### III.4.4. Influence de la température

Les phénomènes de diffusion d'une molécule dans un polymère, à une pression donnée, sont des processus activés par la température, suivant les lois de type Arrhenius suivantes (George et Thomas, 2001) :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (10)$$

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (11)$$

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (12)$$

Où  $E_D$  et  $E_p$  sont respectivement les énergies d'activation de la diffusion et de la perméation,  $\Delta H_s$  est l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de migrant dans la matrice de polymère et  $D_0$ ,  $S_0$  et  $P_0$  sont les facteurs pré-exponentiels et représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infinie. Avec l'énergie d'activation de la perméation qui est égale à la somme d' $E_D$  et  $\Delta H_s$  :

$$E_p = E_D + \Delta H_s \quad (13)$$

Les énergies d'activation et l'enthalpie de la sorption  $\Delta H_s$  peuvent être calculées en utilisant les représentations de Van't Hoff.

#### III.5. Transport dans les mélanges de polymères non miscibles

Le transport au sein des mélanges de polymères dépend de nombreux facteurs souvent interdépendants : la nature des différentes phases en présence, leurs interactions, leur miscibilité, leur morphologie cristalline et évidemment la composition des mélanges. Les mélanges de polymères peuvent être hétérogènes ou homogènes. Dans les mélanges homogènes, le processus de diffusion est influencé par les interactions entre les différents polymères qui peuvent modifier la mobilité des macromolécules (Paul, 1984). Pour les mélanges hétérogènes, les interactions interfaciales, la nature caoutchoutique ou vitreuse des différentes phases en présence ainsi que leurs morphologies cristallines respectives sont déterminants. La plupart des mélanges de polymères sont hétérogènes. Par conséquent, les effets sur la perméabilité sont très dépendants des paramètres sus-cités et de la méthode d'élaboration des matériaux (Lai *et al.*, 1987; George et Thomas, 2001).



Les mélanges de polymères sont largement utilisés dans le domaine pharmaceutique dans un contexte de libération contrôlée d'agents actifs médicamenteux. Plusieurs avantages sont alors à noter: (i) l'ajustement facile des modes de libération souhaités des médicaments, les propriétés mécaniques et les mécanismes de libération contrôlée, (ii) l'amélioration de la forme médicamenteuse et sa stabilité pendant le stockage et (iii) la possibilité de développer de nouvelles stratégies de relargage contrôlé de médicaments spécifiques. Cependant, ces systèmes sont plus complexes que les systèmes monomatériaux (à base d'un seul polymère). Par exemple, les mélanges de polymères peuvent conduire à des interfaces de faibles qualités, les dispersions aqueuses de polymères peuvent flocculer et les plastifiants/additifs éventuellement présents se redistribuer éventuellement d'un polymère dans l'autre pendant le processus d'élaboration et / ou durant le stockage de longue durée par migration (Siepmann *et al.*, 2008a).

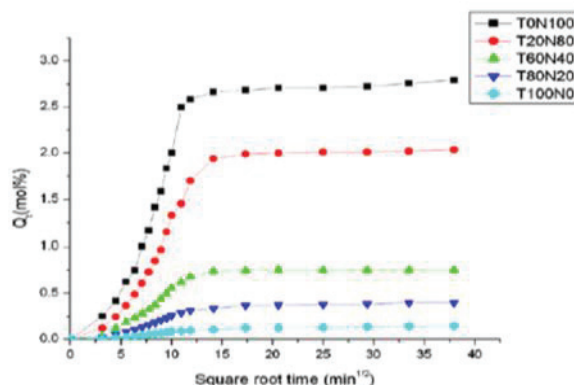
Les propriétés de transport des mélanges de polymères sont sensibles aux changements de la morphologie du matériau, notamment en raison du phénomène de percolation qui rend les chemins de diffusion plus ou moins tortueux (Leuenberger *et al.*, 1995). La diffusion tortueuse est habituellement observée dans les systèmes pour lesquels cette dernière est sélective selon les phases traversées, si les polymères constitutifs présentent des propriétés de transport respectives bien différenciées (Cao *et al.*, 2004).

L'étude des mécanismes de transport via la détermination de la perméabilité, de la solubilité (cinétique et valeur plateau) peut fournir indirectement une bonne connaissance de la morphologie des mélanges. En faisant simplement varier la composition du mélange des polymères, les propriétés du film qui en résultent peuvent être modulées afin de proposer différents modèles de libération (Lecomte *et al.*, 2003). Fait intéressant, non seulement la pente des courbes de libération (ou flux d'espèces actives) peut être modifiée, mais aussi leur forme, en raison de changements dans les mécanismes sous-jacents de libération de molécules par activation par l'eau ou par la chaleur (Siepmann *et al.*, 2008).

Willett (1995) a étudié la cinétique de sorption de l'eau par des mélanges amidon-polyoléfinés (i.e. 11, 22, 33, 44, 55% d'amidon). Les polyoléfinés utilisés sont des homopolymères tels que le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène haute densité (PEHD) et des copolymères de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle (EMA), de l'éthylène d'acrylate d'éthyle (EEA) et de l'éthylène et de l'acrylate de n-butyle (EBA). Les coefficients de diffusion (D) de l'eau dans les mélanges ont été déterminés en utilisant une analyse Fickienne des premières étapes des isothermes de sorption. Les valeurs de D mesurées sont plus faibles que celles de l'amidon pur ce qui est un résultat attendu mais plus surprenant, la présence d'amidon diminue les valeurs de D des matrices polyoléfinés. Les résultats observés sont tels que  $D_{HDPE} < D_{LDPE} < D_{DEBA} < D_{DEEA} < D_{DEMA}$ . Les auteurs expliquent ce phénomène essentiellement par les morphologies cristallines des matrices, donc sur la base de la réduction de cristallinité de ces dernières, avec l'eau qui diffuse plus rapidement à travers les copolymères. La réduction du coefficient de diffusion observée suite à l'addition de l'amidon est expliquée par le phénomène concomitant d'hydratation de ce dernier (encapsulé) qui inclut également dans sa formulation une molécule capable de capter l'eau (oxyde de calcium).

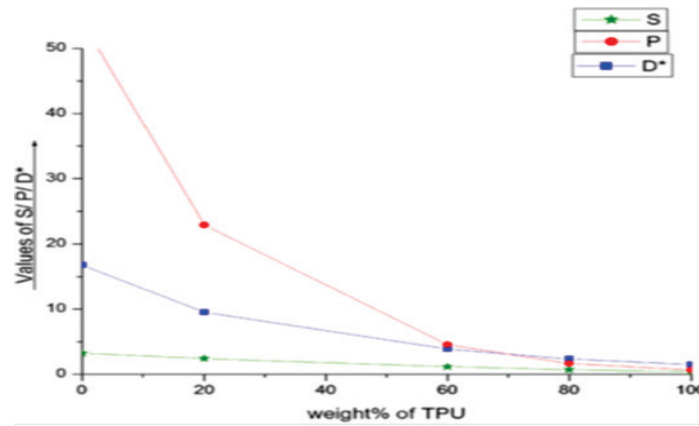
Al Minnath *et al.* (2011) ont étudié les propriétés de transport de trois solvants le benzène, le toluène et le xylène d'une nouvelle variété de membranes à base de mélanges de polyuréthane thermoplastique (PU) et de caoutchouc naturel (NR) à différentes

températures (30, 50 et 70 °C) pour comprendre l'effet du rapport de mélange, de la température et de la taille du pénétrant sur les propriétés de sorption. Ils ont constaté que le comportement de sorption varie dans l'ordre suivant PU0NR100 (0% de polyuréthane thermoplastique, 100% de caoutchouc naturel) > PU20NR80 > PU60NR40 > PU80NR20 > PU100NR0, c'est-à-dire que l'absorption de solvant à l'équilibre augmente avec la teneur en caoutchouc naturel dans les mélanges, qui absorbe le plus de solvant (**Figure 26**).



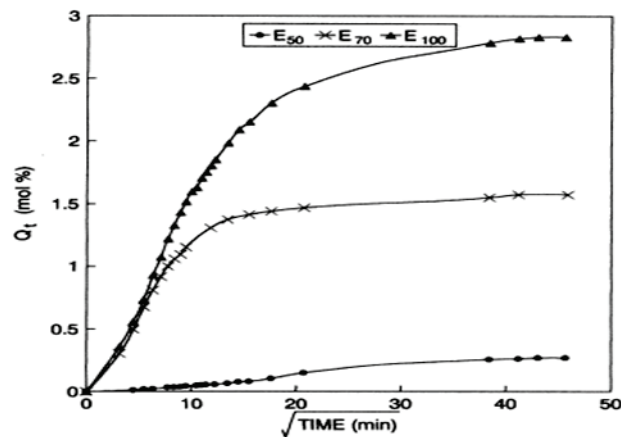
**Figure 26** : Courbes de sorption d'homopolymères et des compositions de mélange (■ PU0NR100, ● PU20NR80, ▲ PU60NR40, ▼ PU80NR20, ◆ PU100NR0) dans le xylène à 30°C (Al Minnath *et al.*, 2011)

Le mélange TPU semi-cristallin et NR introduit des régions rigides dans la matrice NR, ce qui réduit la sensibilité du caoutchouc naturel au solvant. Le coefficient de solubilité (S), le coefficient de perméabilité (P) et le coefficient de diffusion intrinsèque ( $D^*$ ) des échantillons à 30 °C ont été calculés pour le benzène, ils sont représentés sur la **Figure 27**. Les valeurs de S,  $D^*$  et P diminuent régulièrement avec l'augmentation de la teneur en TPU. Une tendance similaire a également été observée pour les deux autres solvants. Dans les mélanges PU60NR40 et PU80NR20 le système est plus cristallin que dans PU20NR80. Cela peut être dû à la domination du TPU cristallin notamment dans les deux premiers mélanges qui agit comme une barrière de diffusivité. Cependant, lorsque la concentration de NR augmente, le processus de diffusion est continu à travers la phase de NR, ce qui conduit à l'augmentation de l'absorption avec l'augmentation de la teneur en NR. Dans les films de mélanges TPU / NR et de NR, le mécanisme du transport s'écarte de la loi de Fick observée dans les caoutchoucs classiques et peut être classé comme anormal (Cas III). Ces écarts par rapport au mode Fickien sont associés au temps de relaxation des segments de polymère nécessaire pour répondre à la contrainte de gonflement et se « réarranger » pour accueillir les molécules de solvant. La déviation maximale a été observée pour les films de TPU. La cristallinité du TPU réduit efficacement la flexibilité des chaînes macromoléculaires et les volumes disponibles dans la matrice NR, amenant ainsi le mécanisme à s'écarter du modèle Fickien dans les mélanges.



**Figure 27** : Variation de S, P ( $\times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) et D\* ( $\times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) avec la teneur en TPU pour le benzène (Al Minnath *et al.*, 2011)

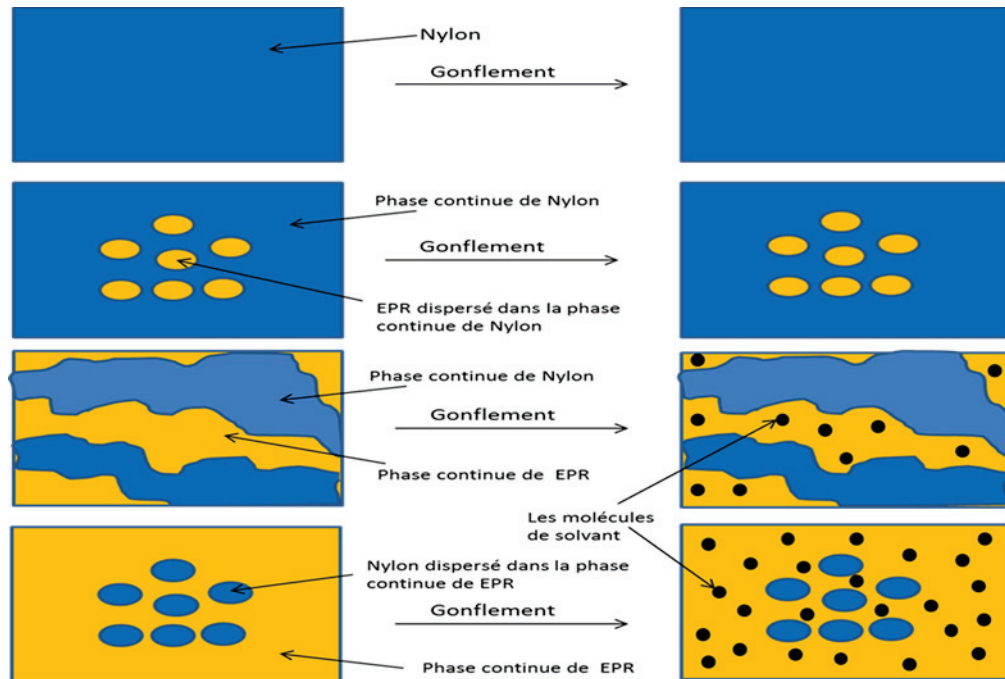
George *et al.* (2000) ont étudié les cinétiques de sorption du benzène dans des mélanges nylon-6/caoutchouc d'éthylène-propylène (EPR). Le caoutchouc et le nylon présentent des quantités très différenciées de benzène sorbé, maximales pour l'EPR et proches de zéro pour le PA 6 et le mélange contenant un taux d'EPR inférieur à 30%. Le nylon pur est semi-cristallin et plus dense, limitant les sites de sorption. L'absorption de solvant augmente avec l'incorporation croissante d'EPR (50%, 70% ou 100% d'EPR) comme présenté **Figure 28**. Le transport de benzène du mélange à 50% d'EPR est différent de celui à 100% d'EPR où l'on quitte le régime Fickien (linéarité en racine du temps jusqu' à demi-sorption environ). Les mélanges à 70 et 100% d'EPR ont un comportement de sorption similaire, même si l'absorption de solvant est évidemment plus élevée dans ce dernier cas.



**Figure 28** : Effet du rapport de mélange nylon / EPR sur l'absorption du benzène (%mol) (George *et al.*, 2000)

En revanche, on peut regretter que la quantité sorbée ne soit par normée par rapport à la valeur à l'équilibre qui ne semble pas toujours être atteinte. Cependant, l'« absence » de sorption de solvant par le mélange à 30% d'EPR peut être expliquée sur la base de la morphologie du système. Pour ce mélange, l'EPR est dispersé sous forme de gouttelettes dans une matrice continue de nylon. Cette matrice de nylon continue limite le gonflement et l'absorption du solvant alors que pour le mélange à 50% d'EPR, une morphologie co-continue est observée. Pour le mélange à 70% d'EPR, le nylon est à son tour dispersé dans une matrice continue d'EPR. La fraction volumique de la phase cristalline décroît avec l'augmentation de la teneur en caoutchouc dans les systèmes à 50% et 70% d'EPR.

Ce facteur, ainsi que la morphologie des systèmes accélèrent considérablement le processus de gonflement dans ces deux systèmes. Le gonflement se remarque par la forme non Fickienne de l'isotherme. Les auteurs poursuivent leur analyse par le modèle schématique donné **Figure 29** afin de visualiser les différents modes de transport.



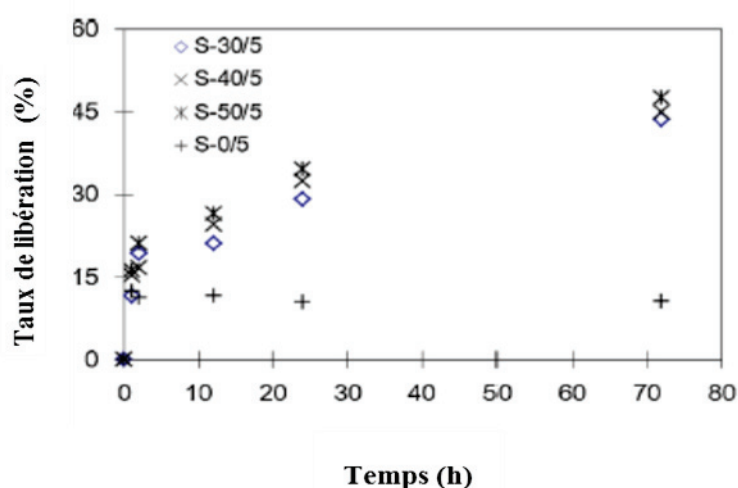
**Figure 29** : Modèle schématique présentant l'influence de la morphologie du mélange sur le processus de transport. d'après [George et al. \(2000\)](#)

[Johnson et Thomas \(1999\)](#) ont préparé des mélanges de caoutchouc naturel (NR)/caoutchouc naturel époxydé (ENR). Ils ont étudié la morphologie, les propriétés mécaniques et les propriétés de transport d'une série homologue d'alcane (pentane, hexane, heptane et octane) de 27 à 60 °C. La perméabilité et les coefficients de solubilité et de diffusion ont été calculés. Ils ont trouvé que l'absorption de solvant était maximale avec 100% de caoutchouc naturel et minimale avec 100% de caoutchouc naturel époxydé. L'absorption maximale de solvant diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de caoutchouc naturel époxydé.

[Evangelista et al. \(1991\)](#) ont rapporté que l'absorption d'eau par des films de mélange amidon/PE mesurée après 24 h d'immersion augmente linéairement avec la teneur en amidon. [Jasberg et al. \(1992\)](#) ont démontré quant à eux que l'absorption d'eau par un mélange ternaire amidon, polyéthylène et copolymère de l'éthylène et de l'acide acrylique augmente de façon significative lorsque la teneur en amidon dépasse 30 à 40% en poids du mélange et n'est pas linéaire. Leurs résultats ne sont pas directement comparables à ceux d'[Evangelista et al.](#) car l'amidon dans leurs matériaux composites a été gélatinisé et n'est donc plus sous forme granulaire. Le comportement de sorption observé dans les résultats d'[Evangelista et al.](#) et de [Jasberg et al.](#) est en revanche en accord avec l'effet de percolation dans les mélanges amidon / LDPE décrit par [Peanasky et al. \(1991\)](#). Selon ce modèle, il existe des voies connectées qui facilitent la sorption de l'eau lorsque la teneur en amidon est supérieure au seuil de percolation pour des systèmes où l'épaisseur est beaucoup plus grande que le diamètre des particules d'amidon. Ce seuil est atteint pour une fraction de volume de l'amidon dans le mélange d'environ 0,31, ce qui correspond à environ 40 % en poids d'amidon. En dessous de ce seuil, seules les particules d'amidon

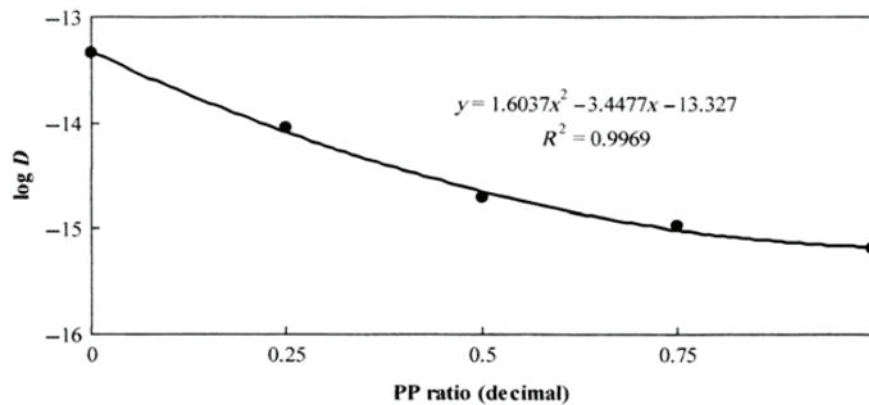
proches de la surface sont accessibles à l'eau et le taux d'absorption d'eau est alors beaucoup plus faible. [Peanasky et al., \(1991\)](#) ont montré que les effets de percolation sont importants dans l'hydrolyse et l'élimination de l'amidon à partir de mélanges amidon / LDPE par l'HCl concentré. L'absorption d'eau à l'équilibre dans les composites plastiques-amidon devrait présenter une relation linéaire avec la concentration de l'amidon si la loi des mélanges était respectée. Les effets de percolation décrits par [Peanasky et al.](#) doivent donc être pris en compte lors des suivis de la cinétique de sorption d'eau et des mesures des perméabilités à la vapeur d'eau.

[Bie et al. \(2013\)](#) ont développé un matériau antimicrobien sur la base d'un mélange de poly (acide lactique) / amidon / chitosane, dans lequel le chitosane agit comme un agent actif antimicrobien et dans lequel le PLA et l'amidon sont utilisés comme un dispositif à libération lente. Ils ont montré que l'augmentation de la teneur en amidon a considérablement amélioré le caractère hydrophile des mélanges, ce qui est favorable pour la diffusion du chitosane incorporé, de grade hydrosoluble. En outre, la libération de chitosane observée se produit en deux étapes, d'abord une étape de libération très rapide qui représente la solubilisation du chitosane débouchant en surface suivie d'une étape de libération lente mais durable du chitosane de la paroi des films (**Figure 30**).



**Figure 30** : Taux de libération du chitosane incorporé dans des mélanges amidon / PLA en fonction du temps ([Bie et al., 2013](#))

Dans d'autres travaux, [Chen et al. \(2012\)](#) ont étudié les propriétés de libération du tocophérol à partir des films de mélange polyéthylène basse densité (LDPE) / polypropylène (PP) pour diverses compositions des matériaux. Plus la teneur en PP dans le mélange est importante et plus la libération de tocophérol est lente (**Figure 31**). Cette observation est principalement due à la Tg du PP plus élevée que celle du LDPE ainsi qu'au taux de cristallinité plus élevé du PP selon les auteurs.



**Figure 31** : Diffusivité du tocophérol en fonction de la teneur en PP dans des films à base de mélange LDPE / PP à 40°C (Chen *et al.*, 2012)

Nous pouvons noter à partir de cette présentation bibliographique sur le transport dans les mélanges de polymères que les travaux réalisés dans la littérature sur les propriétés de transport concernent le plus souvent des mélanges de polymères immiscibles, des mélanges binaires de deux polymères hydrophiles, hydrophobes ou un hydrophile et l'autre hydrophobe, et parfois des mélanges ternaires de polymères. L'effet de la nature des différentes phases dans les mélanges, leur morphologie cristalline ou amorphe, et la composition des mélanges sur les propriétés de transport ont été étudiés. Les études portent également sur la sorption et la perméation des solvants ou de gaz à travers des membranes en fonction de la composition des mélanges. Peu d'études traitent de la morphologie des mélanges et de l'impact de cette morphologie sur le contrôle de la libération d'agents antimicrobiens.

### III.6. Mécanismes de libération contrôlée de composés antimicrobiens

Idéalement, la conception d'un système d'emballage antimicrobien nécessite une réflexion poussée visant à déterminer la bonne adéquation entre cinétique de libération et cinétique de croissance microbienne côté aliment. Lorsque le taux de transfert d'un agent antimicrobien est plus rapide que la vitesse de croissance des micro-organismes cibles, la concentration effective peut être temporairement largement supérieure à la concentration minimale inhibitrice des micro-organismes cibles (ou CMI) et provoquer leur mort. Cependant, les agents «en sur-nombre» sont inutiles et peuvent engendrer des modifications organoleptiques inacceptables ou une meilleure résistance bactérienne. De plus, l'aliment peut interférer et cette concentration locale élevée ne pas être maintenue dans le temps (jusqu' à la fin de la DLC) par exemple, par dégradation des agents, par absorption sélective dans les aliments qui sont de composition complexe (Han, 2005; Han, 2013).

Au contraire, lorsque le taux de migration est trop lent pour maintenir la concentration au-dessus de la CMI, les micro-organismes cibles peuvent se développer et le but recherché n'est pas atteint. De plus, les systèmes d'emballage actif piégeant des molécules non volatiles nécessitent un contact intime entre la surface de l'emballage et l'aliment (Han, 2005; Han, 2013).

La littérature ne propose pas encore d'études relatives aux vitesses comparées de transfert de masse des agents antimicrobiens et croissance des micro-organismes cibles. Dans la suite de ce chapitre, les systèmes à libération contrôlée et non contrôlée seront présentés même si les systèmes à libération non contrôlée destinés à des applications alimentaires sont plus abondants. Il conviendra donc d'appliquer les connaissances acquises à partir des applications pharmaceutiques (libération de principe actif) pour l'industrie alimentaire (Mastromatteo *et al.*, 2010).

La libération contrôlée des agents actifs peut être réalisée en utilisant différents systèmes avec des mécanismes de libération différents tels que : le système réservoir, la libération activée par plastification et la libération induite par la dégradation (Mastromatteo *et al.*, 2010).

### III.6.1. Le système réservoir

Un système réservoir est constitué d'un agent actif contenu dans une barrière qui contrôle sa vitesse de libération (**Figure 32**). Les barrières peuvent être micro-poreuses, macro-poreuses ou denses, ces dernières sont les plus couramment utilisées. La vitesse de libération à partir d'un système réservoir dépend de la perméabilité de la barrière et de sa géométrie (épaisseur de la paroi, surface d'échange) et des conditions d'essais. Dans un réservoir contenant un excès d'agent actif, la vitesse de libération suit une cinétique d'ordre zéro (c'est à dire que la vitesse de libération est constante). Selon ces auteurs, les principales étapes de la libération d'un principe actif à partir d'un système de réservoir sont :

- La diffusion de l'agent actif à l'intérieur du réservoir ;
- La dissolution ou le partage de l'agent actif entre le réservoir porteur du fluide et la barrière ;
- La diffusion à travers la barrière et le partage entre la barrière et le milieu d'élution (par exemple l'aliment environnant) ;
- Le transport de l'agent actif à partir de la surface de la barrière dans l'aliment.

L'étape limitant la vitesse de la libération de l'ingrédient actif est la diffusion à travers la barrière polymère modélisée mathématiquement. Plusieurs excellentes publications portant sur des équations mathématiques pour décrire les systèmes de réservoirs ont été publiées. Manca et Rovaglio (2003) ont proposé une approche générale pour la libération des principes actifs de médicaments microencapsulés, basé sur un système de microcapsule caractérisé par des particules sphériques ayant le même diamètre et la même épaisseur de revêtement.

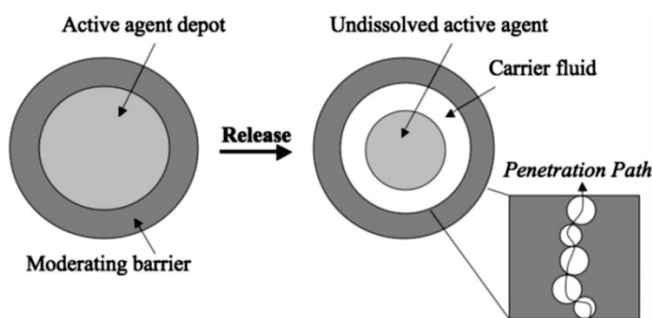


Figure 32 : Mécanisme de libération dans un système de réservoir (Mastromatteo *et al.*, 2010)

### III.6.2. La libération activée par la plastification (hydratation-gonflement)

Dans les systèmes emballage/aliment, la cinétique de transfert à l'aliment est contrôlée pour partie par les coefficients de diffusion de l'agent actif au sein du polymère ( $D_p$ ) et au sein de la matrice alimentaire ( $D_f$ ). Le phénomène le plus lent contrôle la cinétique globale de transfert et dans la plupart c'est la diffusion au sein du polymère qui est limitante en raison de son faible coefficient de diffusion ( $D_p$ ). Lorsque le polymère est placé dans un milieu contenant une petite molécule compatible thermodynamiquement (ex : plastifiant), le polymère peut être plastifié par sorption d'une quantité variable de ce plastifiant. Le coefficient de diffusion de l'agent actif au sein du polymère plastifié est le plus souvent augmenté (globalement ou localement voir III.4.3), ce qui se traduit par une cinétique de migration dans l'aliment plus élevée. Le plastifiant le plus souvent utilisé dans le cas du conditionnement d'un produit alimentaire humide est l'eau provenant de l'aliment lui-même, qui aura une action plastifiante si, bien évidemment, le matériau actif est hydrophile. En effet, comme présenté auparavant dans ce chapitre (III.4.3), la membrane peut présenter un abaissement de sa température de transition vitreuse qui peut même dans certains cas passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (Mastromatteo *et al.*, 2010).

Dans le cas d'une géométrie plane (film), la quantité d'agent actif libéré au temps  $t$  ( $M_t$ ) est donnée par l'équation suivante (Crank, 1979; Peppas, 1984) provenant de la résolution de la seconde équation de Fick :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_a t^n \quad (14)$$

Où  $M_\infty$  est la quantité libérée à l'équilibre (temps infini) parfois abusivement remplacée par la quantité initialement incorporée dans le polymère ( $M_0$ ).  $K_a$  et  $n$  sont des paramètres du système qui dépendent à la fois de la nature des interactions polymère - pénétrant - agent actif et de la géométrie du dispositif de libération. Le paramètre  $n$  peut prendre une série de valeurs qui indiquent le type de transport. Lorsque  $n = 0,5$ , le composé actif est libéré par diffusion dite de type Fickienne (phénomène stochastique) observée dans les polymères totalement vitreux ou caoutchouteux. Lorsque  $n = 1$ , la diffusion est proportionnelle au temps (cas II de la sorption/et diffusion concomitante) précédemment décrite. Dans ce dernier cas, la cinétique de sorption du solvant par le polymère est dépendante de la cinétique de gonflement et de relaxation des chaînes de polymère. «Le transport super cas II» se produit lorsque  $n > 1$ . Dans la région  $0,5 < n < 1$ , le processus de diffusion est une combinaison de diffusion Fickienne et non Fickienne et est connu comme «diffusion anormale». Plusieurs approches sont rapportées dans la littérature pour



prendre quantitativement en compte la diffusion stochastique (liées au mouvement brownien) et le phénomène de relaxation macromoléculaire impliqués dans la diffusion de masse (Buonocore *et al.*, 2003; Del Nobile *et al.*, 1996). Flores *et al.* (2007) ont proposé un modèle mathématique capable de décrire la libération de sorbate de potassium à partir d'un film comestible à base d'amidon de tapioca. Une combinaison linéaire des mécanismes décrits ci-dessus est un des moyens les plus simples pris en compte mathématiquement :

$$M(t) = M_R(t) + M_F(t) \quad (15)$$

où  $M(t)$  est la quantité totale de substance active libérée au temps  $t$ ,  $M_F(t)$  est la contribution relative à la quantité libérée au temps  $t$  par phénomènes purement stochastiques (Fick) et  $M_R(t)$  est la contribution relative à la quantité libérée au temps  $t$  à cause des phénomènes de relaxation de polymère.

Dans le cas particulier de la diffusion au travers d'un film plan avec des conditions de limites constantes, la solution de la deuxième loi de Fick est la suivante (Langer et Peppas, 1983) :

$$M_F(t) = M_F^{eq} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left[ -D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{l^2} \right] \right\} \quad (16)$$

Où:  $M_F^{eq}$  est la quantité de composé de bas poids moléculaire libérée à l'équilibre par suite du transport Fickien,  $D$  est le coefficient de diffusion à travers le polymère plastifié,  $l$  est l'épaisseur du film.

La relaxation du polymère peut être décrite quantitativement grâce à une équation cinétique du premier ordre de type :

$$M_R(t) = M_R^{eq} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (17)$$

où  $M_R^{eq}$  est la quantité de composés de bas poids moléculaire libérée à l'équilibre par suite de la relaxation du polymère,  $\tau$  est le temps de relaxation associé à la relaxation du polymère.

Flores *et al.* (2007) ont constaté que le modèle proposé est corrélé de manière satisfaisante avec les données expérimentales, ce qui suggère que, malgré la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la libération d'un composé actif de la matrice polymère, le modèle adopté peut être utilisé pour obtenir des informations utiles sur le mécanisme de libération des composés de bas poids moléculaire à partir de films.

Une approche plus complexe a été proposée par Buonocore *et al.* (2003). Ces auteurs ont développé un modèle mathématique capable de prédire la cinétique de libération de composés antimicrobiens (ex : lysozyme, nisine et benzoate de sodium) à partir d'un film d'alcool polyvinylique réticulé (PVOH) dans une solution aqueuse. Le modèle tient compte de la diffusion des molécules d'eau dans le film, et de la contre-diffusion des agents antimicrobiens incorporés. En particulier, il a été considéré que la diffusion de l'agent antimicrobien à partir d'un polymère hydraté peut être considérée comme anormale (conditions aux limites dynamiques). L'étude a été menée en s'appuyant sur

l'élaboration de deux modèles, l'un décrivant la cinétique de sorption d'eau et l'autre décrivant la libération du composé antimicrobien. L'hypothèse retenue par les auteurs est que les volumes élémentaires plastifiés sont de volume variable lors de l'hydratation. Le premier modèle a été ajusté aux données expérimentales de sorption d'eau et les paramètres obtenus ont été utilisés dans le second modèle en fonction des données de libération. Le bilan matière pour le plastifiant et pour la substance active a été résolu numériquement au moyen de la méthode des éléments finis. Le modèle permet une bonne prédiction de la cinétique de libération des trois agents antimicrobiens préalablement piégés dans 4 films de PVOH plus ou moins réticulés.

### III.6.3. La libération induite par dégradation physique

La dégradation physique des systèmes procède par deux mécanismes d'érosion différents : (i) à la surface où l'érosion est hétérogène, et (ii) dans la masse où l'érosion est homogène (Langer et Peppas, 1983). Dans le premier cas, la dégradation du polymère est beaucoup plus rapide que l'infiltration d'eau dans la masse de polymère. La dégradation se produit principalement dans les couches extérieures du polymère, ce qui affecte seulement la surface et non les parties intérieures de la matrice (procédé hétérogène). En revanche, le cœur des polymères érodés se dégrade lentement et l'absorption d'eau par le système est beaucoup plus rapide que la dégradation physique du polymère. Ainsi, l'ensemble du système est rapidement hydraté et les chaînes de polymère sont clivées dans l'ensemble du dispositif. Par conséquent, l'érosion n'est pas limitée à la surface du polymère (procédé homogène). Hopfenberg (1976) suppose que le taux de libération de l'agent à partir d'un système érodable est proportionnel à la surface du dispositif qui change avec le temps. Tous les processus de transfert de masse impliqués dans le contrôle de la libération du principe actif sont considérés comme devant être ajoutés à un processus d'ordre zéro unique (caractérisé par un taux constant,  $k_0$ ) limité à la zone superficielle du système. Ce processus d'ordre zéro peut correspondre à un phénomène physique ou chimique simple, mais il peut également résulter de la superposition de plusieurs processus, tels que le gonflement différencié, la dissolution, le désenchevêtrement et le clivage de chaînes ou la fragmentation du matériau.

### III.7. Dispositifs antimicrobiens à libération contrôlée pour applications dans le domaine de l'emballage alimentaire

Les antimicrobiens incorporés dans les polymères doivent être choisis en fonction de leur spectre d'activité, de leur mode d'action, de leur nature chimique, du taux de croissance et de l'état physiologique des micro-organismes ciblés. La solubilité de l'agent antimicrobien dans l'aliment est également un facteur crucial (Han, 2003; Han, 2013). Si l'agent antimicrobien est compatible avec les matériaux d'emballage, il peut être incorporé dans les matériaux d'emballage sans détérioration de leur intégrité physique et mécanique selon Han et Floros (1998). Cependant les propriétés des aliments et des emballages traditionnels (en termes de paramètres de solubilité) sont très différentes : un agent antimicrobien soluble dans une matrice alimentaire (souvent aqueuse) le sera difficilement dans un emballage conventionnel (souvent apolaire).

Le **Tableau 5** montre des dispositifs antimicrobiens à libération contrôlée étudiés dans la littérature pour des applications dans le domaine de l'emballage alimentaire. Dans ce tableau, une large gamme d'agents antimicrobiens a été étudiée afin de contrôler leur relargage via des emballages alimentaires expérimentaux vers des simulants alimentaires ou des aliments. Leur activité antimicrobienne a été testée contre une large gamme des bactéries cibles responsables de la détérioration des aliments. Parmi les agents antimicrobiens étudiés nous pouvons distinguer les acides organiques, les huiles essentielles, les bactériocines, les pédiocines, le lysozyme, le chitosane et la natamycine. Des emballages à base de polymères synthétiques comme le PE, le PP, l'EVOH, le LDPE ou de polymères biodégradables comme des protéines, des polysaccharides, des polyesters ont été utilisés comme matrice hôte des agents antimicrobiens. Les films d'emballages utilisés ont été formulés par voie solvant dans la plupart des études. Par contre peu des films d'emballages ont été réalisés par voie fondue, ce qui peut être dû à l'instabilité thermique ou à la volatilité des agents antimicrobiens. Les agents antimicrobiens ont été incorporés dans les matrices polymères à des proportions variant de 0,1% à 50% en masse selon le mécanisme antimicrobien utilisé (film, enrobage, etc...), la limite de solubilité et la concentration minimale inhibitrice (CMI) de l'agent antimicrobien ont été étudiées.

Le mécanisme de libération de ces agents antimicrobiens a été étudié à des températures de diffusion de 20 à 40°C à partir de l'emballage vers des simulants alimentaires comme l'eau, l'éthanol, des solutions tampons, des gels à humidités relatives contrôlés ou vers des aliments comme le fromage. Les films chargés par les agents antimicrobiens ont été disposés soit à la surface de milieux récepteurs (cas des gels et des aliments), soit immergés dans des milieux liquides avec ou sans agitation pour étudier plus formellement la libération des actifs. Dans la plupart des études, les coefficients de diffusion, la CMI et le diamètre d'inhibition des agents antimicrobiens ont été déterminés. Les coefficients de diffusion calculés présentent des ordres de grandeur très variables allant de  $10^{-5}$  jusqu'à  $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  selon le type de polymères ou de mélanges de polymères utilisé, la nature de l'agent antimicrobien, et la température. Cependant il est encore difficile de cartographier ces résultats afin de les comparer car les méthodologies sont très diversifiées. Les cinétiques de libération des agents antimicrobiens sont de nature variées. Nous pouvons trouver des cinétiques de libération de type Fickiennes dans les polymères totalement amorphes ou semi-cristallins, ou bien des cinétiques de type anormales plus certains cas souvent dans les mélanges de polymères immiscibles.

Tableau 5 : Exemples des dispositifs antimicrobiens pour des applications dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Agent anti-microbien, %	Matrice	Nature de l'agent AM	Voie d'incorporation	D	Simulant / milieu d'essai	Conditions de diffusion	Méthode de mesure	Souche cible	CMI	Référence
thymol 35% w/w	Protéines de maïs, zéine, fibres d'épeautre, de son de blé	Huile essentielle	Casting par voie solvant, mono et multicouches films	$D/l^2$ selon l'épaisseur $1,42 \times 10^{-4} \pm 6,54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $8,25 \times 10^{-5} \pm 4,21 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ Selon le % de fibre $1,38 \times 10^{-4} \pm 8,93 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $2,04 \times 10^{-4} \pm 7,06 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Eau	température ambiante	Immersion de film dans conteneur d'eau	-	-	Mastromatteo <i>et al.</i> , 2009
trans-cinnamaldéhyde (1 g/9 g PA)	LDPE/polyamide	Huile essentielle	Casting voie solvant, bicouches polyamide enrobé par LDPE	0,013, 0,029, 0,035 $\mu\text{g/mL/h}$ La vitesse de libération a diminué à 0,013 $\mu\text{g/mL/h}$ à (4°C) par rapport aux $T^\circ$ plus élevées (0,029 et 0,035 $\mu\text{g/mL/h}$ à 21 et 35°C). La vitesse de libération à pH 4 est plus élevée.	Ethanol 10%	$T^\circ$ 4, 21, 35 °C pH 4, 7, 10	Immersion de film dans un tube contenant le simulant	-	-	Han <i>et al.</i> , 2008
sorbate de potassium 1% w/w	$\kappa$ -carraghénane	Acide organique	Casting par voie solvant, film monocouche	La diffusion n'est pas affectée par le pH, et diminution de D de $4,24 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à $1,29 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ avec la diminution de $T^\circ$ de 40 à 5°C	Tampon phosphate	$T^\circ$ 5, 25, 40 °C pH 3,8, 5,2, 7	Système continu se composant d'une cellule avec une pompe péristaltique	-	0,05-0,3g/100 mL	Choi <i>et al.</i> , 2005
acide acétique, acide propénoïque (1-2%)	chitosane	Acide organique	Casting par voie solvant, film monocouche	La diffusion n'est pas affectée par le pH, et une diminution de D de $2,95 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à $1,19 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour l'acide acétique, de $1,87 \times 10^{-12}$ à $0,91 \times 10^{-12}$ avec la diminution de $T^\circ$ de 24 à 4°C pour l'acide propénoïque	Eau	$T^\circ$ 4°C, 10°C, 24 °C pH 5,7, 6,4, 7	Immersion de film dans l'eau	-	-	Ouattara <i>et al.</i> , 2000
Acide sorbique 80mg/100ml	gluten de blé cire d'abeille	Acide organique	Casting par voie solvant, film monocouche	$D_{\text{gluten}}/D_{\text{agar}} = 120$ $D_{\text{cire}}/D_{\text{agar}} = 3,7 \cdot 10^6$	gel d'Agar à 2%	20°C	Film sur gel d'agar	<i>S. cerevisiae</i>	0,2%	Guillard <i>et al.</i> , 2009

## Suite de tableau

huile essentielle d'ail nisine sorbate de potassium	chitosane	Huile essentielle Bactériocine Acide organique	Casting par voie solvant, film monocouche	-	Diffusion sur gélose	-	huile essentielle d'ail 100µl/g PS 100mg/G Nisine 51000 UI/g contre <i>S. aureus</i> <i>L.monocytogenes</i> <i>B. cereus</i>	Pranoto <i>et al.</i> , 2005
nisine 6400 AU ml <sup>-1</sup>	LDPE	Bactériocine	Enrobage sur le film	-	Eau, tampon phosphate pH 3,5	T° 4°C, 25°C	-	Mauriello <i>et al.</i> , 2005
α-tocophérol 3% nisine 3%	Copolymère acétate de vinyle-éthylène	Antioxydant Bactériocine	Enrobage sur le film	$D_{nisine} = 0,93 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_{\alpha\text{-tocophérol}} = 2,91 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ sauf 8,6% de nisine incorporée qui a migré	émulsion composée de 66% d'eau et 32% d'huile de paraffine avec 2% d'émulsifiant	T° 10°C	-	Lee <i>et al.</i> , 2004
nisine 50% (Nisaplin®) natamycine 8%	Dérivé de cellulose	Bactériocine	Casting par voie solvant	-	fromage	23°C	-	dos Santos Pires <i>et al.</i> , 2008
Lysozyme 4mg/ml	PVOH réticulé mono, et multicouches	Enzyme	Casting par voie solvant	-	Eau	Température ambiante	-	Buonocore <i>et al.</i> , 2005
Lysozyme (479-958 g/cm <sup>2</sup> )	Protéine de zéine de maïs, combinée avec l'albumine de pois chiches, albumine de sérum bovin, et disodium EDTA	Enzyme	Casting par voie solvant	Vitesse de la libération 23 UI/cm <sup>2</sup> /min	Eau	T° 4°C	-	Güçbilmez <i>et al.</i> , 2007

Suite de tableau

Lysozyme 1,5%	acétate de cellulose	Enzyme	Casting par voie solvant	$2,33 \times 10^{-9}$ - $2,33 \times 10^{-10}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les films poreux, et $6,17 \times 10^{-10}$ - $1,5 \times 10^{-10}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les films denses	Eau	T° 4°C	Une côté du film en contact avec l'eau	<i>Micrococcus lysodeikticus</i> <i>Escherichia coli</i> (NRRL B-3008), <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> (NRRL NRS-762)	-	Gemili <i>et al.</i> , 2009
Pédiocine 50%	Acétate de cellulose	Pédiocine	Casting par voie solvant	-	Milieu de culture	T° 36°C	Immersion de film dans une boîte de Pétri	<i>L. innocua</i> ATCC 33090, <i>Salmonella</i> sp. ATCC6539	-	Santiago-Silva <i>et al.</i> , 2009
TiO <sub>2</sub>	Polypropylène	Métal	Coating (enrobage)	-	Eau	T° 37°C	Solution de souche posée sur la surface de film	<i>E. coli</i> ATCC 11775	-	Chawengkijwanitch et Hayata 2008
TiO <sub>2</sub>	Polyéthylène	Métal	Extrusion	-	Eau	T° 20°C	Suspension bactérienne déposée sur la surface des films	<i>E.coli, S.aureus</i>	-	Xing <i>et al.</i> , 2012
ZnO	Polyéthylène	Métal	Coating (enrobage)	-	Milieu de culture (agar)	T° 37°C	Film posé à la surface de l'agar	<i>E.coli</i>	-	Tankhiwale Bajpai 2012
Lactocine 705, lactocine AL705	EVOH-LLDPE Copolymère/PA-PE/PP multicouches	Bactériocine	Casting	-	Agar	T° 30, 10, 5°C	Film posé à la surface de l'agar	<i>Lactobacillus plantarum</i> CRL691, <i>Listeria innocua</i>	-	Blanco Massani <i>et al.</i> , 2012
Pédiocine	Cellulose	Bactériocine	Pulvérisation sur le film	-	Agar	T° °C	Film posé à la surface de l'agar	<i>L. monocytogenes</i>	-	Ming <i>et al.</i> , 1997
Acide sorbique anhydride (1-2%)	Polyéthylène	Acide organique	Casting	60% récupéré après 90	Agar	Température ambiante	La solution de migrant est solubilisé dans l'agar	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium</i> sp	-	Weng et Chen, 1997
Sorbate de potassium	Agar gel	Acide organique	-	$8,8, 8,9$ , ou $9,2 \times 10^{-10}$ $\text{m}^2/\text{s}$	Solution Tampon Le migrant est solubilisé dans le gel	T° 25°C	-	-	-	Giannakopoulos et Guilbert, 1986

## Suite de tableau

Sorbate de potassium (25% w/v)	Fromage américain Fromage mozzarella	Sel d'acide organique	-	$1,31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $6,74 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	Le migrant est posé à la surface d'un fromage	Température ambiante	-	-	Han et Floros, 1998
Sorbate de potassium	Méthyl cellulose, Hydroxypropylméthyl cellulose	Sel d'acide organique	-	Perméabilité $10^{-9}$ - $10^{-11} \text{ (mg/s cm}^2 \text{)} \text{ (cm}^3 \text{)}$	Eau	-	-	-	Vojdani et Torres, 1989
Acide sorbique 80mg/100ml solution)	Gluten de blé, gluten-cire d'abeille, gluten mono glycéride acétylé	Acide organique	Casting	$7,5, 4,1, 3,1 \times 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$ $5,6, 3,0, 2,2 \times 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$ $3,2, 2,2, 1,6 \times 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$	Eau	T° 20, 10, 4°C	Immersion du film dans l'eau	-	Redl <i>et al.</i> , 1996
Sorbate de potassium 3,3-10%	Protéines de lactosérum	Sel d'acide organique	Casting	$5,38-9,76 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	Eau + glycérol à $a_w$ 0,8	T° 25°C	Immersion du film dans l'eau	-	Ozdemir et Floros, 2004; Sadikoglu, <i>et al.</i> , 2006
Sorbate de potassium (0,1 – 0,5% w/w)	Amidon et amidon acétylé plastifié avec glycérol	Sel d'acide organique	Casting	$6,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	Gel d'agar	T° 4°C	Le film est posé à la surface d'un gel	-	López <i>et al.</i> , 2013
Chitosane 5-10%	Mélange PLA/Amidon plastifié	Polymère	Extrusion	Deux étapes de diffusion 0-24,5% et de 24,5-47,5%	Gel d'agar	Température ambiante	Le film est posé à la surface de gel	-	Bie <i>et al.</i> , 2013
Natamycine 4-8%	Alginate / Chitosane	-	Casting	$2,6 \times 10^{-11}$ - $2,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Eau	T° 25°C	Immersion de film dans l'eau	-	da Silva <i>et al.</i> , 2012

### III.8. Conclusion

Les phénomènes de transport au sein des polymères dépendent de nombreux facteurs explicités dans ce chapitre. Pour résumer, il est possible de citer la température de transition vitreuse, elle-même dépendante de la teneur en espèces plastifiantes éventuellement sorbées (souvent l'eau), la morphologie des systèmes, la masse moléculaire et la géométrie des molécules diffusantes.

En ce qui concerne les systèmes actifs et plus spécifiquement les systèmes antimicrobiens, leur conception passe le plus souvent par une étape de casting par voies aqueuses ou solvant, mettant le plus souvent en jeu des biopolymères comestibles. Le casting permet i) le piégeage ainsi que le dosage aisé de la substance active idéalement répartie par ce mode de mise en œuvre ii) la réalisation à température ambiante pour éviter toute dégradation des agents piégés ii) la possibilité de réaliser des systèmes multicouches ou des revêtements avec ainsi un contrôle différencié du transport (par perméation sélective à travers les couches vierges selon leur nature).

Les agents antimicrobiens retenus sont principalement des acides organiques, des bactériocines ou des enzymes utilisés comme conservateurs alimentaires, certains de prix très élevés (nisine). Leurs mécanismes de diffusion et leurs activités antimicrobiennes contre des bactéries cibles sont alors étudiés (**Tableau 5**) mais la comparaison des différents systèmes reste délicate en regard des conditions toujours très différentes d'études proposées dans la littérature.

Pour terminer, la littérature ne propose pas encore d'études relatives aux vitesses comparées de transfert de masse des agents antimicrobiens et de croissance des micro-organismes cibles : les stratégies d'association antimicrobiens-(bio) polymères, les procédés de mise en œuvre, le contrôle de la libération des actifs représentent sans doute un champ d'investigations encore large.



## Objectifs et démarches de travail

---

A la suite de cette étude bibliographique, il apparaît que la bio-protection ou bio-préservation des aliments peut mettre en jeu la migration contrôlée d'entités antimicrobiennes libérées à partir de polymères ou films hôtes formulés/imprégnés préalablement, ceci par opposition aux stratégies d'incorporation directe de « conservateurs » dans la formulation des aliments. Ce phénomène de migration est largement étudié/modélisé dans le contexte sanitaire relatif à la contamination des aliments par les additifs initialement présents dans les polymères d'emballage.

Pour surmonter les limitations de barrières passives préparées avec les formulations classiques, le développement de matériaux à libération contrôlée présente un intérêt croissant atteint par l'incorporation des composés actifs dans des matrices polymériques. Fait intéressant, la libération contrôlée des médicaments et l'orientation de l'emballage actif répondent à des questions similaires: la formulation de polymère(s) avec des ingrédients actifs et l'optimisation des mécanismes de libération par la conception de systèmes innovants à libération contrôlée.

Les systèmes étudiés dans la littérature comprennent a) l'incorporation de l'actif antimicrobien directement dans la masse d'emballages mono ou multicouche comestibles ou non obtenu par enduction ou contre collage sur un/des substrats classiques traités superficiellement ou non. Le substrat peut également se comporter comme une barrière plus ou moins sélective pour les actifs, ou b) l'encapsulation des agents actifs, ou bien c) le greffage des agents actifs en surface du matériau d'emballage.

Des travaux ont été menés précédemment au sein de notre laboratoire pour réaliser des systèmes d'emballage antimicrobiens afin de maîtriser la contamination des aliments par des flores d'altération ou pathogènes au cours de leur conservation et prolonger leur durée de vie. [Guiga et al. \(2010\)](#) ont élaboré des films bi-couches et tri-couches d'emballage antimicrobien à base d'éthylcellulose / hydroxypropylméthylcellulose (EC/HPMC) et éthylcellulose / hydroxypropylméthylcellulose / éthylcellulose (EC/HPMC/EC) contenant de la nisine comme agent antimicrobien, ils ont montré que la nisine de films bi-couches CE / HPMC est totalement désorbée en moins de 0,5 h, tandis que les films à trois couches ont permis de prolonger la libération de la nisine de plus de 20h, prouvant que les films multicouche avec des couches hydrophobes d'EC pourraient être un moyen potentiel de contrôler la libération de la nisine de bio-emballages antimicrobiens. D'autres travaux ont été menés par [Chollet et al. \(2009\)](#) sur des films à base de polyéthylène recouverts avec une couche d'HPMC chargée avec de la nisine. Ils ont montré que le processus de diffusion est régi par des interactions entre la matrice de l'aliment, le simulant et la nisine. Des nouveaux travaux ont été réalisés par [Jbilou et al., \(2013\)](#) sur la biodégradabilité de mélanges PBSA/farine de maïs pour des applications d'emballage alimentaire, d'autres ont été menés par [Léonard et al., \(2014\)](#) sur la conception d'une matrice biopolymérique à base d'alginate et d'alginate-caséinate piégeant des bactéries lactiques bio-protectrices (LAB) pour contrôler la croissance des micro-organismes indésirables dans les aliments. Ces travaux ont montré que l'activité anti-*Listeria* de cellules de bactéries lactiques était plus élevée dans des matrices à base d'alginate et de caséinate que d'alginate seul indiquant une meilleure libération des agents antimicrobiens à partir de cette matrice. [Bayarri et al. \(2014\)](#) ont montré que les films à base de complexe pectine-lysozyme peuvent contrôler la libération du lysozyme pour développer des films antimicrobiens comestibles pour protéger les aliments contre les micro-

organismes sensibles au lysozyme, et en particulier ceux qui produisent des enzymes pectinolytiques.

Le but de ces travaux de thèse est le développement d'un emballage actif original, biphasé et biodégradable utilisable pour la libération d'actifs antimicrobiens non volatils, répondant à une exigence de mise en œuvre par les voies classiques de transformation des matériaux plastiques (extrusion). L'originalité de ces mélanges réside dans la recherche d'une stratégie de contrôle de la libération d'espèces actives dissoutes dans l'une des phases du système et générée par la tortuosité/ disponibilité des chemins de diffusion obtenue en jouant sur les proportions relatives de 2 polymères en mélange. Cette stratégie repose sur la dispersion des agents actifs hydrophiles et non volatils dans la phase polaire continue d'un emballage réalisé à partir d'un mélange de polymères incompatibles ce qui facilite leur transfert vers les aliments au contact, en traversant la matrice formant un réseau ouvert. La phase entourant la matrice polaire continue peut alors assurer des spécifications techniques non remplies par la phase fonctionnalisée (performances mécaniques ou barrières aux gaz notamment, etc.).

Durant ces travaux, il a fallu répondre à plusieurs exigences et surmonter différentes limites:

- Choix des polymères :

Du fait que la plupart des actifs antimicrobiens (à l'exception notable des huiles essentielles) sont hydrosolubles, ils requièrent donc une matrice hôte également polaire pour s'y solubiliser avant toute diffusion vers les aliments eux-mêmes principalement aqueux (à l'exception des produits gras), donc les polymères hydrosolubles sont des matrices hôtes idéales pour la plupart des biomolécules antimicrobiennes, mais avec des propriétés mécaniques faibles, une forte sensibilité à l'eau et des modes de mise en œuvre difficiles. Le mélange de ces polymères avec les polyesters biodégradables peut améliorer ces faiblesses. Les polymères biodégradables retenus sont l'amidon plastifié (PLS), biosourcé et de coût modéré permettant la solubilisation des molécules actives polaires, et le PBS (ou PBSA) matériau renouvelable à faible empreinte carbone, présentant une température de fusion basse (85°C) compatible avec une stratégie à plus long terme d'incorporation d'actifs peu thermostables, et qui permettrait de pallier les faibles propriétés de l'amidon (performances mécaniques, sensibilité à l'eau). Pour s'affranchir de la présence de glycérol (co-diffusion probable, séparation de phase), les systèmes PBSA/PLS seront modélisés par des mélanges PBSA/PEO. Ce dernier polymère ne requiert pas de plastifiant pour être transformé hormis l'eau. Le PEO est alors utilisé comme substituant de l'amidon.

- Choix des actifs antimicrobiens:

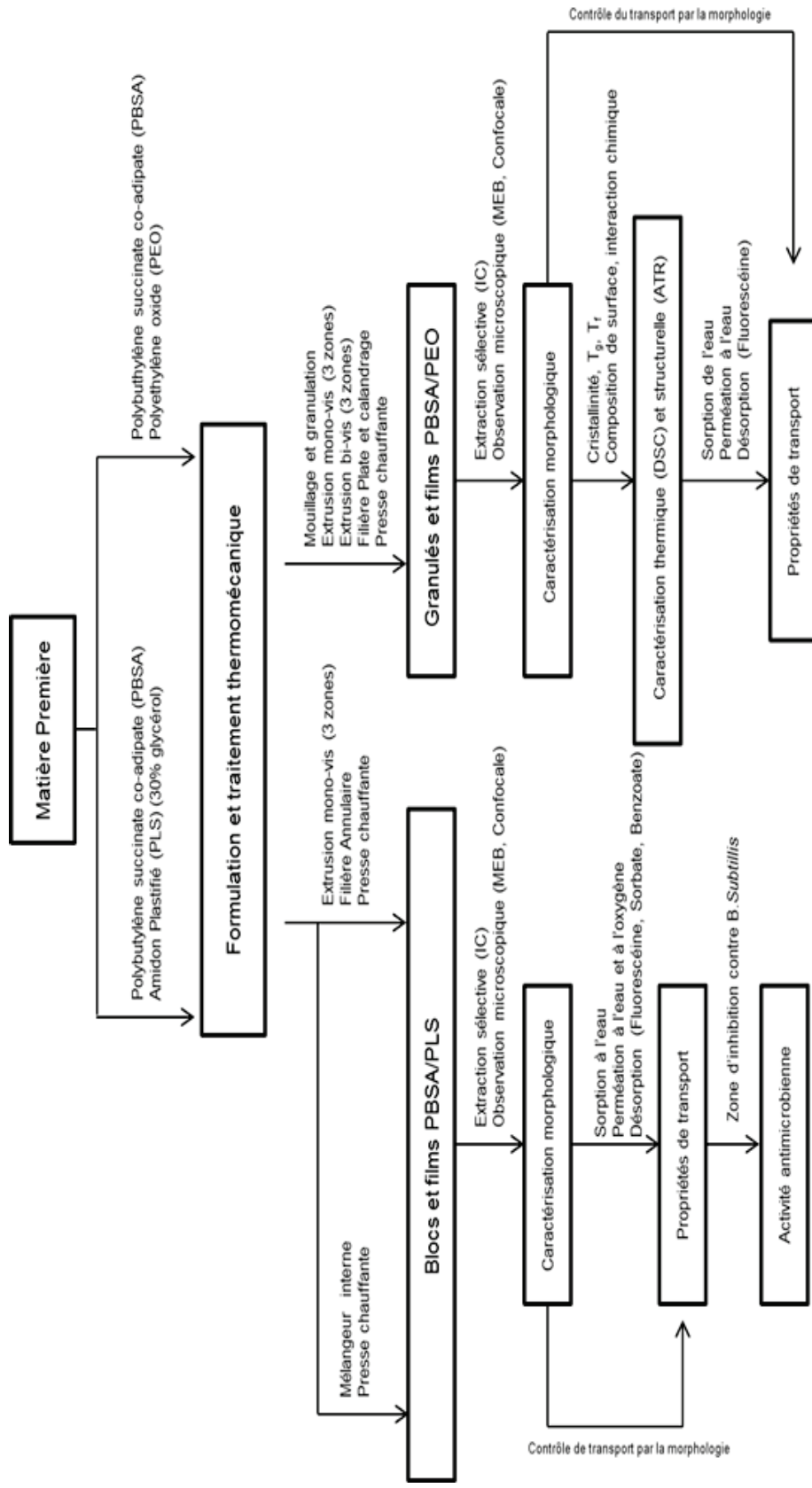
Les actifs antimicrobiens peuvent être classés en deux familles : les composés volatils tels que les huiles essentielles, les alcools, l'acide acétique..., et les composés non volatils tels que les acides organiques (acide sorbique, benzoïque, propionique, etc...), des peptides comme la nisine, des protéines comme le lysozyme ou encore des composés comme la natamycine, ...etc. Du fait que le mélange des polymères par voie fondue nécessite une température de mise en œuvre relativement élevée et l'instabilité thermique des antimicrobiens volatils, le choix des agents antimicrobiens s'est basé sur des

antimicrobiens non volatils. Les antimicrobiens retenus sont le sorbate de potassium (E202), le benzoate de sodium (E211) qui sont utilisés comme conservateurs alimentaires.

- Techniques expérimentales :

1. La préparation de plusieurs mélanges immiscibles biodégradables fabriqués à partir de PLS polaire (ou de PEO) et de PBSA ou PBS semi-polaires par voie fondue en utilisant des procédés de plasturgie classique (extrusion, mélangeur interne). Ces mélanges avaient une large gamme de compositions pour étudier la relation entre la morphologie des mélanges et la libération contrôlée de migrants utilisés comme modèles de molécules actives.
2. La préparation des films à partir des mélanges extrudés par différentes méthodes telles que la presse chauffante, l'extrusion par une filière annulaire, l'extrusion par une filière plate et l'étude de l'effet de ces procédés d'élaboration des matériaux sur la morphologie des mélanges dans les films.
3. L'étude de la morphologie des mélanges (extrudats, films) : i) par extraction sélective de chaque phase enrichie par des observations microscopiques, ii) à partir des informations recueillies à partir des propriétés de transport sélectif de l'oxygène et de la vapeur d'eau à travers des expériences de perméation de gaz, iii) à partir des expériences de sorption de l'eau, que le transport peut être modifié / activé par l'absorption d'eau par la phase polaire PLS (ou PEO) et iv) des études de désorption de fluorescéine (migrant modèle facilement détectable incorporé dans la phase PLS (ou PEO)). Les migrants (oxygène, vapeur d'eau, et la fluorescéine) ont spécialement été choisis en fonction de leur polarité pour diffuser préférentiellement à travers la phase de PBSA (oxygène) ou la phase de PLS (ou PEO) (vapeur d'eau ou fluorescéine) des mélanges, donnant ainsi des informations directes sur la continuité de phase.
4. L'étude des phénomènes de transport par l'intermédiaire de migrants modèles hydrophiles non antimicrobiennes (gly et gly-gly) et antimicrobiennes (sorbate de potassium et benzoate de sodium) permettra de mieux comprendre l'effet de la morphologie des mélanges sur le mécanisme de diffusion. Le transport pourrait être activé par l'eau et contrôlé par la morphologie de mélange.
5. L'évaluation de l'activité antimicrobienne des films formulés avec les actifs antimicrobiens (sorbate de potassium, benzoate de sodium) contre des microorganismes contaminant potentiellement des aliments.

L'ensemble de démarches expérimentales réalisées dans ce travail de thèse est synthétisé par la (**Figure 33** qui résume les différentes relations entre les procédés de formulations, la morphologie, les propriétés de transport et l'activité antimicrobienne.



**Figure 33 :** Schéma explicatif de différentes démarches expérimentales et liens entre les procédés de formulation, la morphologie des mélanges, les propriétés de transport et l'activité antimicrobienne

---

**PARTIE 2**

**MATERIELS ET METHODES**

**EXPERIMENTALES**

---

---

# **Chapitre IV**

## **IV. Matériels et Méthodes**

---

Ce chapitre est consacré aux matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Ce manuscrit étant rédigé sous forme de publications, certains matériels et méthodes sont déjà décrits dans les articles. Par conséquent, cette partie sera allégée mais permettra d'apporter des précisions et des compléments pour faciliter la compréhension des protocoles opératoires. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les différents procédés de mélange et de mise en forme employés pour la réalisation des mélanges. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisations utilisées au cours de l'étude.

## IV.1. Matériaux polymères retenus dans cette étude

Les polymères choisis doivent répondre à plusieurs critères, comme indiqué précédemment:

- Polymères biodégradables et incompatibles (un des polymères doit être hydrophile pour solubiliser des migrants d'intérêt, et l'autre hydrophobe avec une bonne tenue mécanique)
- Mise en œuvre aisée par voie fondue
- Possibilité d'extraction sélective par un solvant spécifique

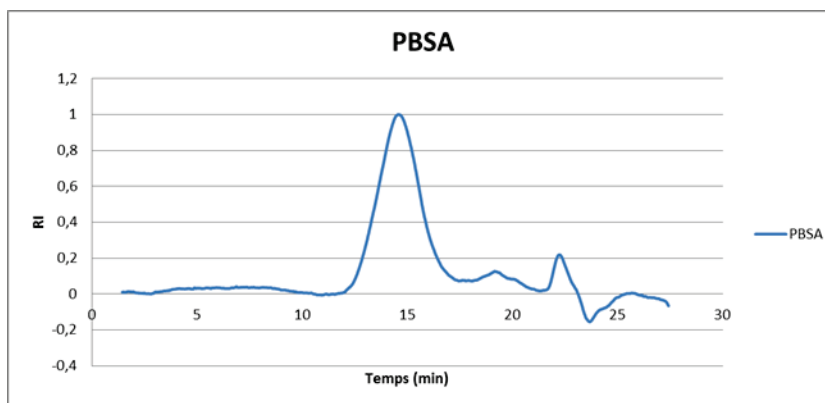
### IV.1.1. L'amidon plastifié

L'amidon utilisé dans ce travail, est l'amidon de maïs plastifié (PLS) avec 30% de glycérol en poids par rapport à la matière sèche, fourni par Cleextral S.A (Firminy, France). D'après le fournisseur, il contient 74% d'amylopectine et 26% d'amylose. Il contient moins de 0,2% de protéines résiduelles et moins de 0,7% de lipides.

### IV.1.2. Le poly(éthylène succinate co-adipate) (PBSA)

Le polyester PBSA utilisé dans cette étude est fourni par NaturePlast (Ifs, France). Il a été choisi pour ses différentes applications (extrusion - thermoformage, fabrication de films). Un certain nombre des caractéristiques du lot de PBSA employé pour ces travaux de thèse ont dû être déterminées expérimentalement. Les résultats correspondants sont rapportés ci-après.

Les masses molaires moyennes et la distribution de masse absolue de PBSA pur ont également été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et sont présentées dans le **Tableau 6** et sur la (**Figure 34**), en utilisant le chloroforme comme éluant, une colonne PL gel 5 $\mu$ m Mixed C 300x7,5 mm à 22°C, et un détecteur UV Waters 486 (longueur d'onde = 280 nm) (Waters France, Guyancourt, France), détecteur de diffusion de la lumière Wyatt TREOS (3angles) (Wyatt technologies, Toulouse, France) et un refractomètre RI Shimadzu RID 10A (Shimadzu, Marne la Vallée, France).



**Figure 34** : Chromatogramme de PBSA par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

**Tableau 6** : Masses molaires moyennes et la distribution de masse absolue de PBSA pur déduites du chromatogramme d'exclusion stérique

polymère	$M_n$ (g/mole)	$M_p$ (g/mole)	$M_w$ (g/mole)	$M_w/M_n$
PBSA	$6,415 \times 10^4$	$6,715 \times 10^4$	$1,025 \times 10^5$	1,598

### IV.1.3. Le polyoxyéthylène PEO

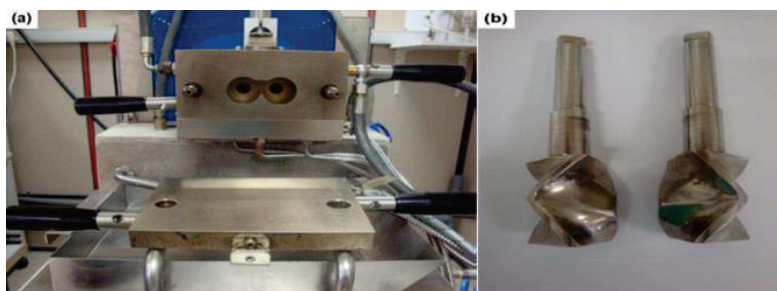
Le polyoxyéthylène PEO de masse molaire moyenne égale à  $M_w = 200000 \text{ g.mole}^{-1}$ , choisi pour son hydrophilie qui lui confère une bonne solubilité dans l'eau, est fourni par Sigma Aldrich.

## IV.2. Procédés de mélange et de mise en forme de polymères

### IV.2.1. Mélangeur interne

Le mélangeur interne utilisé est de type Thermo-Haake Rheomix 600 (Thermo Scientific, Villebon sur Yvette, France) de volume égal à  $60 \text{ cm}^3$  avec des pales de type «roller rotor» couplé à une unité mère (Haake Rheocord300p, Vreden, Germany). Cet appareil présente l'avantage de pouvoir préparer des mélanges à partir de faibles quantités de matière. Il est constitué d'une chambre interne fermée, à l'intérieur de laquelle les deux pâles tournent en sens contrarotatif (**Figure 35**). Le remplissage doit correspondre à 70% de ce volume afin d'obtenir un mélangeage efficace. Le couple ainsi que l'évolution de la température sont suivis et enregistrés en continu. Lorsque le mélangeage est terminé, l'échantillon est récupéré à l'aide de spatules et refroidi à température ambiante.





**Figure 35** : Mélangeur interne Haake Rheomix 600 (a) chambre de malaxage et (b) Pâles contrarotatives du mélangeur

Pour les mélanges préparés par mélangeur interne, la vitesse de mélangeage utilisée est de 50 tours par minute. Cette vitesse correspond à un cisaillement de  $25 \text{ s}^{-1}$ . La température de mélangeage ( $120^\circ\text{C}$ ) a été choisie nettement supérieure à la température de fusion du PLS (comprise entre  $110^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ ) et du PBSA (comprise entre  $85^\circ\text{C}$  et  $93^\circ\text{C}$ ), pour s'assurer de l'homogénéité des polymères fondus. Le temps de mélangeage a été fixé à 10 minutes à partir du maximum du pic du couple du mélangeur interne et correspond à une durée supérieure à la durée nécessaire pour obtenir une valeur stable du couple que ce soit pour les polymères purs ou les mélanges.

#### IV.2.2. Extrusion

Les mélanges PBSA/PLS ont été préparés à partir de granulés de PBSA et de PLS en utilisant une extrudeuse (Scamex, Crosne, France) mono-vis (30cm de longueur et 2 cm de diamètre). En revanche, les mélanges PBSA/PEO ont été préparés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis (deux vis de 30 cm de longueur et 1,8 cm de diamètre). Les paramètres de l'extrusion utilisés sont présentés dans le **Tableau 7** et **Tableau 8**. Pour une meilleure homogénéisation, chaque formulation a été extrudée 2 fois avec entre les deux extrusions une étape de granulation (granulateur SCAMEX de type granu-couteaux).

**Tableau 7** : Paramètres de l'extrusion mono-vis pour l'élaboration des mélanges PBSA/PLS

<b>Température Zone1</b>	<b>120°C</b>
<b>Température Zone2</b>	120°C
<b>Température Zone3</b>	110°C
<b>Température de la matrice</b>	132°C
<b>Temps de résidence</b>	55-60 s
<b>Vitesse de rotation de la vis</b>	50 tr/min

**Tableau 8** : Paramètres de l'extrusion bi-vis pour l'élaboration des mélanges PBSA/PEO

<b>Température Zone1</b>	<b>90°C</b>
<b>Température Zone2</b>	90°C
<b>Température Zone3</b>	90°C
<b>Température de la matrice</b>	106°C
<b>Vitesse de rotation de la vis</b>	50 tr/min

### IV.2.3. Mélanges PBSA/PLS

Avant le mélangeage, l'amidon plastifié a été conditionné à 50% d'humidité relative (HR) et 23°C jusqu'à masse constante (pendant environ une semaine). Une fois équilibrés en humidité, les granulés d'amidon plastifié et de polyester ont été mélangés par agitation manuelle pendant 5 min. Deux lots de mélanges ont été préparés par voie fondue en utilisant un mélangeur interne pour le premier lot et une extrudeuse mono-vis pour le deuxième, puis mis en forme par compression pour obtenir des films. Différents mélanges PBSA / PLS (de 0 à 100% en poids de PBSA, **Tableau 9**) ont été préparés à partir de granulés de chacun des composants.

Les mélanges ont alors été désignés selon la nomenclature suivante : PBSA10 pour les mélanges contenant 10% massique de PBSA et 90% d'amidon plastifié.

**Tableau 9** : Mélange PBSA/PLS (le code est basé sur le pourcentage de PBSA)

Code	PBSA0	PBSA10	PBSA20	PBSA30	PBSA35	PBSA40	PBSA45	PBSA50
PBSA (% en poids)	0	10	20	30	35	40	45	50
PLS (% en poids)	100	90	80	70	65	60	55	50
Code	PBSA55	PBSA60	PBSA65	PBSA70	PBSA80	PBSA90	PBSA100	
PBSA (% en poids)	55	60	65	70	80	90	100	
PLS (% en poids)	45	40	35	30	20	10	0	

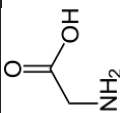
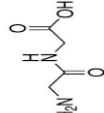
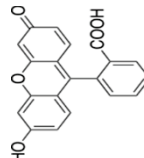
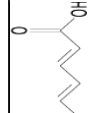
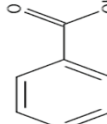
### IV.2.4. Mélanges PBSA/PLS/migrants

Afin d'étudier le mécanisme de transport dans les différents mélanges et l'effet de la morphologie correspondante sur les propriétés de transport, des migrants d'intérêts ont été choisis. Dans un premier temps, des migrants hydrophiles « modèles » (solubles dans la matrice polaire amylicée) de masses moléculaires variables permettant de diversifier l'effet de la morphologie sur les propriétés de transport et d'évaluer la possibilité de contrôler leur diffusion en fonction des paramètres morphologiques ont été retenus. Ces migrants sont faciles à doser et quantifier et thermiquement résistants. Dans un second temps, des agents antimicrobiens ont été incorporés dans les formulations afin d'évaluer leur diffusion.

Le **Tableau 10** regroupe les différents migrants retenus ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

Avant d'être incorporés dans la phase amylicée, les différents migrants sont solubilisés dans une quantité d'eau égale à 9% de la masse d'amidon, calculée par rapport à la prise de masse de l'amidon dans une atmosphère à 50% HR et 23°C (Godbillot *et al.*, 2006), la solution obtenue est ensuite pulvérisée sur les granulés d'amidon. Les granulés sont alors conditionnés dans une atmosphère à 50% HR et 23°C pendant 1 semaine avant d'être mélangés avec les granulés de PBSA par extrusion.

Tableau 10 : Les propriétés des migrants utilisés dans les mélanges

Type de migrants	Nom de migrant	Structure chimique	Mw g/mol	Solubilité massique dans l'eau à 20°C	Nature	pKa	T° de fusion °C	Souches cibles	fournisseur	% Pureté	Concentration massique dans le PLS
	Glycine (Gly)		75,06	22,5%	Acide aminé E640	2,4	240	-	Sigma Aldrich	>99%	0,15%
	Di glycine (Gly-Gly)		132,12	13,2%	Acide aminé	3,13		-	Sigma Aldrich	>99,5%	0,15%
Molécules modèles	Fluorescéine de sel de sodium		376,26	50%	Xanthène	6,4	315		Sigma Aldrich	>99,5%	0,05%
Agents antimicrobiens commerciaux	sorbate de potassium		112	58,2% pour le sorbate de potassium et 1,6 g/L (0,16%) pour l'acide sorbique	Sel d'acide organique E202	4,76	270	les levures, les moisissures et des nombreuses bactéries	Sigma Aldrich	>99%	1,3%
	benzoate de sodium		122	63% pour le benzoate de sodium et 2,9 g/L (0,29%) pour l'acide benzoïque	Sel d'acide organique E211	4,2	>300	les levures, les moisissures et des nombreuses bactéries	Sigma Aldrich	>99,5%	1,3%

### IV.2.5. Mélanges PBSA/PEO

Le polyoxyéthylène a été fourni sous forme de poudre par Sigma Aldrich. Afin de le mélanger avec les granulés de PBSA, une étape de mouillage de la poudre de PEO est indispensable. Une masse humide à partir de la poudre est préparée en ajoutant de l'eau avec mélangeage. L'eau a été versée goutte à goutte à l'aide d'une burette (1mL d'eau pour 6,25g de poudre) dans un malaxeur (Kenwood, Clichy, France). 5 min de mélangeage (50 tours/min) permettent alors d'obtenir une masse humide qui est alors extrudée avec une extrudeuse monovis (3 zones de température à 80°C de consigne donnant une température de la matière de 96°C à 100 tours/min). Après refroidissement, les joncs obtenus sont granulés (granulateur Scamex (Crone, France) et conditionnés dans une atmosphère à 50% HR et 23°C avant d'être mélangés avec le PBSA.

Les mélanges PBSA/PEO ont ensuite été préparés par extrusion bi-vis selon le protocole précédemment décrit. Le **Tableau 11** résume les différentes formulations PBSA/PEO selon la même nomenclature que pour les mélanges PBSA/PLS.

**Tableau 11** : Mélanges PBSA/PEO (chaque code est basé sur le pourcentage de PBSA)

Code	PBSA0	PBSA10	PBSA20	PBSA30	PBSA35	PBSA40	PBSA45	PBSA50
PBSA (% en poids)	0	10	20	30	35	40	45	50
PEO (% en poids)	100	90	80	70	65	60	55	50
Code	PBSA55	PBSA60	PBSA65	PBSA70	PBSA80	PBSA90	PBSA100	
PBSA (% en poids)	55	60	65	70	80	90	100	
PEO (% en poids)	45	40	35	30	20	10	0	

### IV.2.6. Préparation des films par thermoformage

#### IV.2.6.1. Thermoformage par presse hydraulique

Une presse manuelle (Specac ltd, London, UK), constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants et d'un système de refroidissement des plateaux par circulation d'eau est utilisée pour préparer des disques de films d'épaisseur contrôlée. La température des plateaux varie entre 90 et 120°C selon la nature de l'échantillon. Après une phase de préchauffage des plaques sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène, une pression de 4 tonnes a été exercée pendant 20s puis l'ensemble a été refroidi par circulation d'eau.

#### IV.2.6.2. Filière annulaire et filière plate

Des films d'environ 200µm d'épaisseur ont également été préparés à partir des granulés de mélange en ajoutant une quatrième zone à l'extrudeuse mono-vis comprenant une filière annulaire ou une filière plate suivie d'une phase de calandrage. La température de la quatrième zone a été fixé à 110°C pour les mélanges PBSA/PLS et 90°C pour les mélanges PBSA/PEO.

### IV.3. Caractérisation morphologique

#### IV.3.1. Détermination de la continuité de mélange par extraction sélective

L'indice de continuité des différents mélanges a été évalué par la méthode de l'extraction sélective de l'une des deux phases par un solvant sélectif. Pour les mélanges PBSA/PLS, il est possible de trouver un solvant sélectif pour chacune des deux phases. Pour la phase de PBSA, le solvant le plus simple qui n'affecte pas la phase PLS est le dichlorométhane. Des tests de solubilité de PBSA dans le dichlorométhane ont été réalisés à température ambiante. Une dissolution complète a alors été atteinte en 24h.

Pour la phase amyliacée (PLS), il n'existe pas véritablement un solvant sélectif. Nous avons utilisé l'acide chlorhydrique HCl (6 mol.L<sup>-1</sup>) afin d'hydrolyser l'amidon. Des tests préalables d'hydrolyse avec 200 mL HCl (6 mol.L<sup>-1</sup>) sur des échantillons 100% PLS et 100% PBSA pendant 24h, 48h et 72h à température ambiante ont pu montrer que 48h sont suffisantes pour hydrolyser complètement l'amidon sans affecter le PBSA. L'extraction du PBSA a été réalisée avec du dichlorométhane (99,9%, Chimie Plus, Dénicé, France) dans un extracteur liquide-solide de type Soxhlet. Des échantillons de forme cubique de masse comprise entre 1 et 2 g préalablement conditionnés dans une atmosphère à 23°C et 50% HR ont été extraits pendant 24h. Après extraction, la cartouche de cellulose contenant l'échantillon a été séchée pendant 48h à 70°C puis reconditionnée dans une atmosphère à 23°C et 50% HR avant d'être pesée. L'amidon étant plastifié avec 30% de glycérol, la distribution de glycérol entre les deux phases a dû être prise en compte dans le calcul de l'indice de continuité. Un bilan de masse (bilan matière) du glycérol a pu être réalisé en se basant sur le résultat du dosage du glycérol restant dans l'échantillon après l'extraction par un GC-FID (Clarus 500, Perkin Elmer, Courtaboeuf, France) en utilisant une colonne RTX-WAX (30 m-0,32 mm 0,25µm) (Restek, Lisses, France).

L'indice de continuité de PBSA qui exprime la partie continue de la phase PBSA accessible au solvant a alors pu être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ continuité de PBSA} = \frac{(M_{\text{initiale}} - M_{\text{finale}}) + M_{\text{glycérol extrait}}}{(M_{\text{PBSA}} + M_{\text{glycérol}}) \text{ dans l'échantillon avant extraction}} \times 100 \quad (18)$$

Où :

$M_{\text{initiale}}$  : la masse de l'échantillon avant l'extraction

$M_{\text{finale}}$  : la masse de l'échantillon après l'extraction

Pour la phase amyliacée, l'extraction a été réalisée par l'immersion des échantillons préalablement conditionnés (23°C, 50% HR) dans un bécher contenant 200 mL d'HCl (6 mol.L<sup>-1</sup>, Chimie Plus, Dénicé, France) sous agitation pendant 48h à température ambiante. Les échantillons ont ensuite été séchés à 70°C pendant 48h, reconditionnés puis pesés

L'indice de continuité pour le PLS est donné par la relation :

$$\% \text{ de continuité de PLS} = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{finale}}}{M_{\text{PLS dans l'échantillon avant l'extraction}}} \times 100 \quad (19)$$

Pour les mélanges PBSA/PEO l'extraction sélective a été réalisée uniquement pour la phase PEO en utilisant l'eau comme solvant spécifique. L'indice de continuité du PEO est calculé selon l'équation (19). Aucun solvant spécifique pouvant extraire le PBSA sans affecter le PEO n'a été identifié. Deux grammes de chaque formulation (granulés ou de films) ont été introduits dans un bêcher contenant 250 ml d'eau à 20 °. Après 24 h, les échantillons ont été séchés pendant 24 h à 50 ° C. La procédure d'extraction a été répétée trois fois.

### IV.3.2. Observations microscopiques

#### IV.3.2.1. Microscopie électronique à balayage

L'observation microscopique de la morphologie des mélanges a été réalisée avec un Microscope Électronique à Balayage (MEB) Hitachi S3000-N équipé d'un système de Microanalyse X Thermo Noran Quest 2 L au centre de microscopie électronique stéphanois de l'université Jean Monnet (St Etienne, France). Ces observations ont été réalisées à la surface et au centre de l'échantillon après extraction sélective de l'une des deux phases. Avant observation, chaque surface a été métallisée par une fine couche d'or/palladium pendant 60 s à l'aide d'un métalliseur Polaron SC7620. Les échantillons ont ensuite été observés sous haut vide. La tension d'accélération était généralement de 5 kV. Les distances d'observation étaient de l'ordre de 8 mm. Une platine réfrigérante de type Peltier réglée à -3,5 °C a été utilisée pour limiter les échauffements des échantillons. Ainsi aucune dégradation des morphologies n'a été observée pendant les investigations. Les grossissements choisis pour l'observation des morphologies étaient compris entre 100 et 20 000 fois.

#### IV.3.2.2. Microscopie confocale à balayage laser d'échantillons préalablement formulés avec de la fluorescéine

Les observations ont été réalisées avec un microscope confocal à balayage laser Zeiss LSM 510/Meta Axiovert 200 (Carl Zeiss, Marly le Roi, France) sous une excitation à 488 nm (laser argon) et une détection à 505nm à l'aide d'un filtre « long pass 505 nm », l'objectif utilisé était un  $\times 40$  (NA 1.3 huile (sténopé 1 unité Airy, dont la section optique est de 1 $\mu$ m). Les films préalablement formulés avec 50 ppm de fluorescéine ont été coupés de manière transversale à l'aide d'un microtome avant leur observation, les échantillons ont ensuite été placés et scellés entre une lame et une lamelle avec une goutte d'eau déposée juste avant l'observation pour éviter la dissipation de la fluorescéine. Pour les mélanges PBSA/PEO des pièces de films ont été pressés à 120 ° C entre une lame et une lamelle pour assurer un contact intime sans média d'immersion pour empêcher la migration de la fluorescéine et scellés avec du vernis.

### IV.3.3. Expériences de sorption de l'eau

Le mélange a été préparé par deux étapes d'extrusion suivies d'un passage par une filière annulaire pour diminuer l'effet du thermoformage sur la morphologie de mélange. Ces expériences ont été réalisées sur des films préparés à partir de ces mélanges PBSA/PLS à l'aide d'une presse chauffante. Des films d'épaisseur  $230 \pm 10 \mu\text{m}$  et de 25mm de diamètre ont été préparés pour les expériences de sorption de la vapeur d'eau.

#### IV.3.3.1. Cinétique de sorption de la vapeur d'eau des films PBSA/PLS

La cinétique de sorption de la vapeur d'eau a été déterminée en plaçant les échantillons dans une enceinte climatique Vötsch (Week 0028 MI, Balingen, Allemagne) à une humidité et à une température contrôlées. La sorption de la vapeur d'eau est enregistrée à l'aide d'une microbalance électronique Radwag (Radom, Pologne) placée à l'intérieur de l'enceinte et connectée à un micro-ordinateur (PC) pour enregistrer les données. Pour chaque formulation, environ 11 films de masse (2-3g), d'épaisseur  $230 \pm 10 \mu\text{m}$  et de 25mm diamètre ont préalablement été conditionnés à une humidité relative (HR) de 45% et à 20°C. Ensuite, les films ont été placés dans l'enceinte réglée à 75%HR et 20°C. La prise de masse des films a alors été enregistrée en fonction du temps pour chaque formulation et le coefficient de diffusion apparent ( $D_1$ ) de la vapeur d'eau a ainsi pu être déterminé à partir des données de la cinétique de sorption d'eau en utilisant la solution de l'équation de Fick à des temps courts ( $w(t)/w_\infty \leq 0,6$ ) Eq (20) :

$$D_1 = \frac{\pi \beta_1^2 e^2}{16} \quad (20)$$

Où :  $e$  est l'épaisseur de film,  $\beta_1$  la pente de début de la courbe expérimentale  $w(t)/w_\infty = f(\sqrt{t})$ ,  $w(t)$  est la masse de l'échantillon en fonction du temps ( $t$ ) et  $w_\infty$  leur masse à l'équilibre.

#### IV.3.3.2. Isothermes de sorption de l'eau des films PBSA/PEO

La sorption d'eau à 23 ° C pour des films PBSA/PEO avec des compositions différentes ont été réalisées par gravimétrie en utilisant une microbalance (Q5000SA, TA Instruments, Guyancourt, France). Des films de masse d'environ 5-6mg et de diamètre ( $220 \pm 10 \mu\text{m}$ ) ont été séchés à 45 °C (sous flux dynamique d'azote sec) jusqu'à poids constant (variation  $< 0,005\%$  en poids pendant 30 minutes) avant d'être équilibrée à des humidités relatives différentes (0, 20, 40, 60, 75, 85 et 95% RH), (variation  $< 0,005\%$  en poids pendant 30 minutes).

### IV.3.4. Expérience de perméation

#### IV.3.4.1. Perméation à l'eau des films PBSA/PLS

Comme l'illustre la **Figure 36**, des films de mélange PBSA/PLS d'épaisseur  $330 \pm 10 \mu\text{m}$  ont été scellés entre deux masques de papier aluminium (Labomoderne, Paris, France),

laissant une zone de film non couverte d'environ  $5\text{cm}^2$  de surface. La résine époxy Araldite (Bostik, USA) a été utilisée pour assurer l'étanchéité à l'eau et l'étanchéité à l'air au niveau des zones de contact entre les films et les masques. Toutes les surfaces d'échange réel ont été recalculées par analyse optique après le dépôt de résines époxy (elles étaient comprises entre  $4,1$  et  $4,9\text{ cm}^2$ ). Ensuite les masques contenant les films ont été fixés de façon hermétique à l'aide de graisse sur des coupelles contenant une solution saturée de NaCl, qui assure une humidité relative de  $75\%$  HR à  $23^\circ\text{C}$  à l'intérieur de la coupelle. Une fois les coupelles avec les films fermées par ces couvercles, les coupelles ont été placées dans une chambre climatique à  $50\%$  HR et  $23^\circ\text{C}$ .



**Figure 36** : Illustration de la méthode de quantification de la perméation des films à la vapeur d'eau

La quantité de vapeur d'eau qui passe à travers le film, de l'intérieur des coupelles ( $75\%$  HR) vers l'extérieur ( $50\%$  HR) est exprimée par la perte de masse de coupelle dans le temps. Le coefficient de perméation à l'eau a alors été déterminé en traçant la courbe correspondant à la perte d'eau en fonction de temps et calculé par l'équation (21)

$$P = \frac{\beta \times E}{S} (\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{jour}) \quad (21)$$

Où :

$\beta$  : pente du graphe représentant la perte en eau en fonction du temps ( $\text{g}_{\text{eau}}/\text{j}$ )

E : épaisseur de l'échantillon de film ( $\mu\text{m}$ )

S : surface du film séparant les deux milieux ( $\text{m}^2$ )

#### IV.3.4.2. Perméation à l'eau des films PBSA/PEO

De la même façon des films (0, 10, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90 et  $100\%$  PBSA, et d'épaisseur typique d'environ  $220 \pm 10\ \mu\text{m}$ , pré-conditionnés pendant une semaine à ( $50\%$  HR et  $23^\circ\text{C}$ ) ont été scellés sur des masques de feuilles d'aluminium, (Labomodern, Paris, France), laissant une zone de film ouverte d'environ exactement de  $3.14\text{ cm}^2$ . La résine époxy Araldite (Bostik, Courbevoie, France) a été utilisée pour assurer l'étanchéité à l'eau et à l'air au niveau des zones de contact entre les films et les masques de feuilles. Toutes les surfaces d'échange réel ont été recalculées par analyse optique après le dépôt de résines époxy (elles étaient comprises entre  $2$  et  $3\text{ cm}^2$ ). Le taux de transmission de la vapeur d'eau a été déterminé de la même façon que les films PBSA/PLS par la méthode de la coupelle à  $23^\circ\text{C}$  pour un gradient de pression partielle égale à  $50\text{-}75\%$  d'humidité relative.



La perméabilité théorique ( $P$ ) de films multicouches (épaisseur totale  $L$ ) comprenant des couches de propriétés différentes ( $P_i, l_i$ ) pris en sandwich ensemble est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{L}{P} = \frac{l_1}{p_1} + \frac{l_2}{p_2} + \dots + \frac{l_n}{p_n} \quad (22)$$

où  $l$  est l'épaisseur des couches 1, 2, ... n

#### IV.3.4.3. Perméation à l'oxygène des films PBSA/PLS

Le taux de transmission d'oxygène a été déterminé à 23°C et 50% d'humidité relative à l'aide d'un perméamètre Systech 8001 (Gruter et Marchand, Nanterre, France) équipé d'un capteur d'oxygène colorimétrique. Les échantillons ont été placés entre les deux compartiments d'une cellule de perméation maintenus respectivement à 1 bar (pression partielle d'oxygène en amont), alors que le compartiment aval a été balayé par de l'azote pur (ASTM D-3985-81) (F02 Committee 2009). Le flux d'oxygène a été enregistré jusqu'à l'état d'équilibre.

Le coefficient de perméabilité de l'oxygène ( $P_e$ ) a été calculé selon l'équation (23) :

$$P_e = \frac{Qt_{e_{O_2}} \times \text{Epaisseur}_{\text{film}}}{\text{Aire}_{\text{film}} \times \text{Temps} \times \Delta P_{\text{perméant}}} \quad (\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{atm}) \quad (23)$$

### IV.4. Caractérisations thermique et structurale des films PBSA/PEO

#### IV.4.1. Caractérisation thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des mélanges PBSA / PEO ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'un appareil DSC Q20 (TA Instruments, Guyancourt, France). Dix milligrammes d'échantillons de chaque film sont pesés directement dans les creusets hermétiques appropriés. Deux cycles de chauffage/refroidissement ont été effectués, de 30°C à 150°C à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>. La température de fusion  $T_m$  a été prise de la valeur du pic de l'endotherme de fusion des premier et second balayages de chauffage. Le taux de cristallinité relatif (ou normalisé) du PBSA et de PEO dans les mélanges ont été calculées à partir de l'intégration de l'air de leurs pics de fusion ( $\Delta H_m$ ) divisé par les chaleurs de fusion ( $\Delta H_{\text{réf}}$ ) respectives de polymères purs 100% cristallins (déterminé en effectuant la même analyse thermique) et en tenant compte de la proportion de chaque phase dans les mélanges selon la formule :

$$C (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\text{réf}} \times \phi} \times 100 \quad (24)$$

Où :

$\Delta H_f$  : enthalpie de fusion de l'échantillon (J/g)

$\Delta H_{\text{réf}}$  : enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (J/g)

$\emptyset$  : fraction massique du PBSA ou du PEO

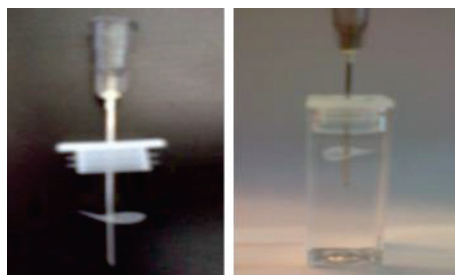
#### IV.4.2. Spectroscopie ATR-FTIR

Des échantillons de dimension de (2cm x 2cm) et d'épaisseur de 200 $\mu\text{m}$  ont été découpés de films de chaque formulation PBSA/PEO. Ces échantillons sont analysés ensuite par le spectromètre infrarouge BRUKER IRTF Alpha, équipé d'un module ATR platineum (ZnSe ATR cristal, profondeur à 1000  $\text{cm}^{-1}$ : 1.66  $\mu\text{m}$ ). Les spectres infrarouge moyen de films ont été enregistrés de 400 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ , 24 scans) puis une classification spectrale basée sur spectres bruts (gamme complète) a été réalisée en utilisant une analyse de cluster basé sur un algorithme de classification hiérarchique avec la procédure Opus Ident (logiciel Opus 5.5, Bruker optique).

#### IV.5. Expériences de désorption des molécules non volatiles

##### IV.5.1. Désorption de la fluorescéine

La désorption de la fluorescéine dans l'eau à 23°C a été réalisée avec des films de mélange PBSA/PLS et PBSA/PEO préalablement formulés avec de la fluorescéine de sodium à 500ppm/PLS et 50ppm/PEO comme indiqué précédemment. Les films d'épaisseur de 60 $\pm$ 10 $\mu\text{m}$  (70 $\pm$ 10 $\mu\text{m}$  pour les films PBSA/PEO) ont été coupés à l'aide d'un emporte-pièce en forme de disque de 8mm de diamètre et suspendus à une aiguille qui passait à travers le bouchon d'une cellule avant d'être immergés dans 4 mL d'eau distillée placée dans une cellule de polystyrène jetable de spectrofluorimètre (**Figure 37**). Le système de désorption a été collé avec une résine époxy Araldite® (Bostik-USA) pour éviter toute évaporation de l'eau. La désorption de la fluorescéine dans l'eau en fonction du temps a été suivie à l'aide d'un spectrofluorimètre LS 55 (Perkin Elmer, Courtaboeuf, France). Le système de désorption (cuve + film suspendu) a été excité à 490 nm en partie inférieure et l'émission a été enregistrée en fonction du temps à des longueurs d'onde variées en fonction de la concentration de chromophore (entre 540 et 590 nm) afin d'éviter tout phénomène de saturation et d'avoir une sensibilité suffisante dès la première heure de diffusion. Au moins quatre répétitions ont été réalisées pour chaque composition.



**Figure 37** : Dispositif expérimental pour le suivi de la désorption de la fluorescéine dans l'eau par spectrofluorimétrie

Les coefficients de diffusion apparents de chaque formulation ont été calculés à partir de la courbe de cinétique de désorption  $\frac{I_t}{I_\infty} = f(\sqrt{t})$  en utilisant l'équation (20).

#### IV.5.2. Désorption du sorbate de potassium dans l'eau

Les cinétiques de désorption du sorbate de potassium introduit dans la phase amyliacée de matériaux mélanges ont été réalisées à 20°C par mise en contact des films (8mm de diamètre) avec 3 mL d'eau dans une cuve en quartz de spectrophotomètre. Les films d'épaisseur environ 200±10 µm et d'environ 15 mg de chaque formulation ont été suspendus à une aiguille qui passe à travers le bouchon de la cuve comme indiqué précédemment pour la désorption de la fluorescéine. Le système de désorption a été collé avec une résine époxy Araldite® (Bostik-USA) pour éviter toute évaporation de l'eau. Afin d'homogénéiser en permanence la concentration dans le liquide, le flacon a été agité sur une table d'agitation orbitale à raison d'une vitesse de 40 ± 2 tours par minute.

Le dosage du sorbate de potassium a été réalisé en mesurant l'absorbance à 280 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV (WPA BiowaveII, Biochrom Ltd, Cambridge, Royaume-Uni). Une gamme étalon a été préalablement établie afin de vérifier la linéarité entre l'absorbance et la concentration en sorbate de potassium dans l'eau.

#### IV.5.3. Désorption du benzoate de sodium dans l'eau

Des films (2×3cm) d'environ 200±10 µm d'épaisseur de chaque formulation PBSA/PLS (PBSA30, 60, 65, 70, 80) préalablement formulés avec du benzoate de sodium (1,3%/PLS contenu dans chaque formulation comme indiqué précédemment) ont été découpés et mis en contact avec 8 mL d'eau contenant 0,02% d'azide de sodium (NaN<sub>3</sub>) pour empêcher tout développement microbien dans un flacon hermétique à 20°C. Le flacon a été agité sur un support d'agitation magnétique à une vitesse environ 40±2 tours.min<sup>-1</sup> afin d'homogénéiser en permanence la concentration dans le liquide. La cinétique de désorption a été suivie en prélevant des échantillons de 0,1 mL à différents temps de migration (~17 prélèvements effectués avec des écarts de temps permettant de mieux décrire la variation de flux de matière en fonction du temps). Les échantillons prélevés sont filtrés avant d'être analysés par chromatographie en phase liquide en utilisant des filtres avec des pores de 0,22 µm de diamètre (Millex® GP, Millipore, Bedford, MA, USA). A la fin de la cinétique, les prélèvements ont entraîné une réduction de 21 à 22% du volume d'eau. Toutes les cinétiques de désorption ont été répétées trois fois.

Les concentrations de benzoate de sodium dans l'eau ont ensuite été déterminées par chromatographie en phase liquide (chaîne HPLC associée) équipée d'une Pompe CLHP binaire Perkin Elmer 250 (Norwalk, Connecticut, USA), d'un passeur automatique d'échantillons Perkin Elmer Series 200, et d'un détecteur UV à barrette de diode 235c. La séparation a été effectuée avec une colonne Metacarb (Varian Metacarb 87H forme H+, d.i × longueur 0,78 x 30 cm, Palo Alto, CA, USA) chauffée à 65°C. L'éluant employé était solution aqueuse d'acide sulfurique (à 20 mmol.L<sup>-1</sup>) à un débit de 0,6mL.min<sup>-1</sup>, le volume d'injection était de 50 µL et la détection a été effectuée à une longueur d'onde de 210 nm. Pour toutes les mesures, une pré-colonne (ref. A-5210-GC) a été montée en série avec la colonne. Afin de déterminer les limites de détection et de quantification, une gamme d'étalonnage a été établie en injectant des solutions de benzoate de sodium à différentes concentrations connues.

Un bilan matière tenant compte les prélèvements successifs effectués tout au long de la cinétique de désorption conduisant à la perte de 21 à 22 % du volume initial d'eau en raison des prélèvements a été réalisé pour corriger la concentration mesurée par le dosage en HPLC.

#### IV.5.4. Désorption de la glycine (Gly) et de la di-glycine (Gly-Gly)

Cinq films (2×3cm) de chaque formulation PBSA/PLS (PBSA30, 60, 65, 70, 80) préalablement formulés avec de la glycine (Gly) ou de la di-glycine (Gly-Gly) (0,15%/PLS contenu dans chaque formulation comme indiqué précédemment) séparés par des toiles tissées en inox et d'environ 200±10 µm d'épaisseur ont été mis en contact avec 15 mL d'eau contenant 0,02% de NaN<sub>3</sub> dans un flacon hermétique à 20°C. Le système a été agité sur un support d'agitation magnétique à une vitesse environ 40±2 tours.min<sup>-1</sup>. La cinétique de désorption a été suivie en prélevant des échantillons de 0,2 mL à différents temps de migration (~14 prélèvements effectués). Les échantillons prélevés ont été filtrés avant d'être analysés par la méthode Cd-ninhydrine.

La méthode Cd-ninhydrine est largement utilisée pour la détermination quantitative de la teneur en acides aminés libres dans des produits à base de protéines. La méthode Cd-ninhydrine proposé par [Baer \*et al.\* \(1996\)](#) a été utilisé comme suit : 100 µL d'échantillon ont été mélangés avec 200 µL d'eau dans un petit flacon de 4 mL, 600 µL du réactif Cd-ninhydrine ont ensuite été ajoutés et le mélange a été chauffé à 84 °C dans un bain marie pendant 5 min. Après refroidissement les contenus des flacons ont ensuite été placés dans une microplaque, et l'absorbance a été enregistrée à l'aide d'un lecteur microplaque (Biotek ELX800, Bedfordshire, Royaume-Uni) à 490nm.

Le réactif Cd-ninhydrine a été préparé en solubilisant 0,8 g de ninhydrine (Sigma AldrichSt Quentin-Fallavier, France) dans 80 mL d'éthanol absolu (Chimie Plus,Dénicé, France), ensuite 10mL d'acide acétique glacial (Chimie Plus) et 1g de CdCl<sub>2</sub> (Sigma Aldrich) dissous dans 1 mL d'eau ont été ajoutés à la solution.

Une gamme étalon a été élaborée afin de déterminer les seuils de quantification de Gly et Gly-Gly par la méthode Cd-ninhydrine.

## **IV.6. Etude de l'activité antimicrobienne des films PBSA/PLS contenant du benzoate de sodium et du sorbate de potassium**

### **IV.6.1. Préparation des films avec le benzoate de sodium et le sorbate de potassium**

Deux solutions de benzoate de sodium et de sorbate de potassium à une concentration de 25% (m/m) ont été préparées dans un tampon phosphate à pH =5. Chaque solution obtenue a ensuite été pulvérisée sur les granulés d'amidon plastifié pour avoir une concentration de l'agent antimicrobien dans l'amidon de 5% (m/m). Les granulés ont alors été conditionnés dans une atmosphère à 50% HR et 23°C pendant 1 semaine avant d'être mélangés avec les granulés de PBSA par extrusion comme indiqué précédemment. Des films de 2 cm de diamètre et 200µm d'épaisseur ont été préparés pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne.

### **IV.6.2. Milieux utilisés**

- Le milieu Tryptic Soy Broth (TSB, bouillon tryptone soja) (Biokar, Beauvais, France) est un milieu nutritif d'enrichissement liquide polyvalent utilisé pour la culture de micro-organismes aérobies modérément exigeants. Il est préparé à une concentration de 30 g de poudre de TSB par litre d'eau distillée puis autoclavé à 121°C.
- Le milieu Tryptic Soy Agar (TSA) (Biokar, France) est un milieu polyvalent gélosé qui favorise la croissance de micro-organismes non exigeants et modérément exigeants. Ce milieu est préparé à une concentration de 40 g de poudre de TSA par litre d'eau distillée puis autoclavé à 121°C.

### **IV.6.3. Souches et conditions de culture**

La souche utilisée dans cette étude est *Bacillus subtilis* ATCC 6633. Cette souche a été conservée dans du milieu TSB supplémenté avec 15% de glycérol à -20 °C et propagée deux fois avant utilisation comme suit : la souche est fournie dans un cryotube de 1,2mL et stockée à -20°C. 1mL du cryotube est prélevé puis transféré dans un flacon de type Schott de 50 mL de TSB (pré-culture), pour ensuite être incubé une nuit à 37°C. Après 12 heures, une coloration de Gram est réalisée afin de vérifier la pureté de la souche. Après confirmation, le contenu du flacon de type Schott est réparti en deux tubes stériles à centrifugation. Une fois équilibrés, ils sont centrifugés à 10 000 g pendant 15 min à 4°C. Chaque culot est resuspendu dans 25mL de milieu TSB à 15% de glycérol. Ces 25 mL sont ensuite aliquotés dans des cryotubes de 1,2mL puis stockés à -20°C.

#### **IV.6.4. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films avec du sorbate de potassium ou du benzoate de sodium contre *Bacillus subtilis* dans un milieu gélosé**

Le milieu TSA (ensemencé préalablement avec la souche cible à  $10^5$ UFC/mL) a été coulé dans des boîtes de Petri. Lorsque le milieu s'est solidifié, les films (2 cm de diamètre et 200  $\mu$ m d'épaisseur) avec les composés antimicrobiens ont été déposés sur la gélose. Les boîtes ont ensuite été placées à 4°C pendant 6 h pour permettre la diffusion de l'agent antimicrobien avant d'être incubées à 37°C. Les résultats ont été observés après 24 h d'incubation en mesurant le diamètre d'inhibition autour de chacun des films avec ou sans (témoin) agent antimicrobien.

---

# **PARTIE 3**

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

---

## **Chapitre V**

### **V. Mélanges de polymères à base de PBSA/PLS : morphologie des films et libération contrôlée**

---



## V.1. Introduction

Des mélanges biphasés de deux polymères immiscibles Polybutylène Succinate Adipate (PBSA)/Amidon plastifié (PLS) de différentes compositions ont été préparés par voie fondue à l'aide d'un mélangeur interne ou par extrusion mono-vis. L'influence de la formulation et du procédé d'élaboration sur la morphologie des matériaux obtenus (15 mélanges de 0% à 100% en masse de PBSA) a été étudiée selon différentes approches :

- i) par extraction sélective de chacun des deux polymères par un solvant approprié : le dichlorométhane permettant de solubiliser uniquement le PBSA ou une solution d'HCl permettant l'hydrolyse du PLS de manière à déterminer le taux d'extraction des chacune des phases ou indice de continuité
- ii) par observations microscopiques (microscopies à balayage et microscopie confocale) avant et/ou après extraction de chacune des phases
- iii) par enregistrement des cinétiques de sorption d'eau (incrément de pressions partielles en vapeur d'eau variant de 45 à 75% HR) et valeurs plateaux afin de vérifier si les chemins de diffusion offerts majoritairement à la vapeur d'eau par le PLS sont influencés par la morphologie des mélanges
- iv) par le suivi de l'évolution de la perméabilité des matériaux à la vapeur d'eau d'une part et au dioxygène d'autre part. En effet, les coefficients de perméabilité du PLS et du PBSA pour ces 2 gaz présentent des évolutions contrastées intéressantes : le PLS est barrière à l'oxygène et perméable à l'eau, le PBSA étant comparativement perméable à l'oxygène et barrière à l'eau. Les flux enregistrés peuvent ainsi être reliés aux chemins de diffusion préférentiellement empruntés (PBSA ou PLS) donc indirectement à la morphologie des mélanges.
- v) pour terminer, la libération dans l'eau d'une molécule modèle mimant un actif antimicrobien (fluorescéinate de sodium) a été étudié pour vérifier si la migration de cette espèce est effectivement gouvernée par la morphologie des mélanges. Dans ce but, le fluorescéinate de sodium a été préalablement introduit dans la phase amyliacée, avant mélanges avec le PBSA et sa répartition en faveur de cette phase est vérifiée (microscopie confocale à balayage laser).

## V.2. Contexte des matériaux d'emballage à libération contrôlée

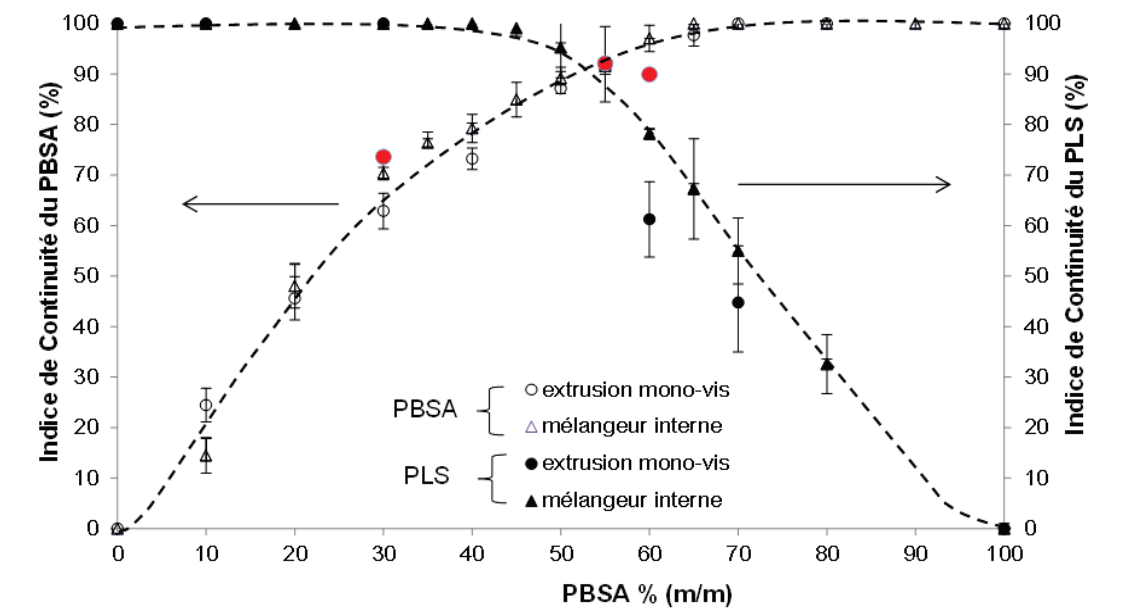
Dans le contexte des matériaux à libération contrôlée, il est nécessaire de préciser que des films d'épaisseurs contrôlées ( $330\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$ ) ont été préparés par thermoformage. Par conséquent, la question de la rétention (stabilité) de la morphologie des mélanges après ce court traitement de thermoformage a été prise en compte. Trois formulations « témoins » (contenant 30% , 55% ou 60% en masse de PBSA) ont également été extraites de la même façon que l'ensemble des formulations après une étape de thermoformage utilisée pour faire des films afin de vérifier si les courbes de continuité étaient les mêmes quelle que soit la forme des matériaux (petits blocs ou films d'environ  $330\mu\text{m}$  d'épaisseur). Pour les trois compositions testées, les points ont été superposés à la courbe de continuité du PBSA, ce qui indique par conséquent une morphologie inchangée. Cependant, pour la courbe de continuité du PLS, les données n'étaient pas assez reproductibles pour conclure clairement. Ces expériences d'extraction sélective ont été appuyées par des observations

en microscopie confocale pour des films contenant 70% de PBSA (soit 30% de PLS préalablement marqué avec 50 ppm de fluorescéinate de sodium), les photos montrent la conservation de cette structure après le thermoformage avec une percolation partielle des nodules probablement induite par la diminution drastique de l'épaisseur de 330 à 75 $\mu$ m.

### V.3. Résultats

#### V.3.1. Etude morphologique par extraction sélective et observations microscopiques

Comme indiqué sur le diagramme de continuité (**Figure 38**) reprise de la publication), l'extraction sélective montre dans un premier temps qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux méthodes d'élaboration des matériaux (mélangeur interne ou extrudeuse monovis). Dans un second temps, nous observons que le PBSA passe d'une morphologie dispersée pour des formulations contenant 10% et 20% de PBSA à une morphologie partiellement continue due à une coalescence partielle des nodules pour les formulations dont la teneur en PBSA est comprise entre 20% et 60% pour atteindre une continuité totale pour les formulations contenant plus de 60% de PBSA. Le PLS, quant à lui, est dispersé dans la matrice de PBSA pour les formulations contenant entre 70% et 80% de PBSA (20% à 30% de PLS). Pour des concentrations plus élevées de PLS dans le mélange, la phase PLS devient partiellement continue pour atteindre une continuité totale pour les formulations contenant moins de 45% de PBSA (plus de 55% de PLS). A ce stade, il est important de noter l'absence de morphologie co-continue, c'est-à-dire que les deux phases ne présentent pas en même temps une continuité totale. Ces résultats sont confirmés par les observations microscopiques (**Figure 38** de la publication).



**Figure 38** : Diagramme de continuité du PBSA (symboles vides) et du PLS (symboles pleins) en fonction de la teneur en PBSA. Influence du procédé d'élaboration (mélangeur interne ou extrusion mono-vis) sur l'extraction de chacune des phases. Les symboles rouges représentent les trois essais témoins sur des films d'environ 330 $\mu$ m d'épaisseur.

### V.3.2. Perméation à l'oxygène et à la vapeur d'eau

Des expériences de perméation sélective ont été conduites avec de la vapeur d'eau, composé polaire, et de l'oxygène composé apolaire choisis comme sondes utiles à l'élucidation de la morphologie des films. En effet, l'eau privilégiera les chemins polaires offerts par le PLS et l'oxygène les chemins semi-polaires du PBSA. Comme attendu, la perméabilité à l'oxygène des films de mélanges PBSA/PLS augmente avec la teneur en PBSA dans le mélange, tandis que le taux de transmission de vapeur d'eau diminue. La publication discute plus précisément des résultats obtenus avec la figure 3 à l'appui. Les résultats obtenus sont confrontés aux phénomènes de percolation. En conclusion, la perméation de petites molécules telles que l'eau et l'oxygène s'est avérée être un outil complémentaire à l'extraction sélective et aux observations microscopiques pour une étude morphologique d'un mélange de polymères immiscibles. Les résultats sont en effet en accord avec le diagramme de continuité de chacune des 2 phases précédent. Par ailleurs, cette étude de la perméation permet de conforter la courbe de continuité du PLS qui est plus difficile à obtenir par extraction sélective.

### V.3.3. Cinétique de sorption de la vapeur d'eau

La détermination des propriétés de sorption d'eau donne des informations sur la phase polaire (PLS). La figure 4 de cette première publication montre la teneur en eau à l'équilibre à 45% et 75% HR à 20°C pour les différents mélanges. Comme attendu, l'addition du PBSA dans les formulations diminue la prise en eau des différents mélanges à l'équilibre. A 45%RH, les valeurs expérimentales sont superposées aux valeurs théoriques calculées selon une loi des mélanges. A 75% RH, en revanche, pour les formulations contenant plus de 60% de PBSA, les valeurs à l'équilibre sont significativement plus faibles que celles attendues par la théorie. Ces résultats sont expliqués par le gonflement plus difficile des nodules de PLS, prisonniers dans une matrice de PBSA. La figure 5, présente le coefficient de diffusion apparent de l'eau en fonction de la teneur en PBSA pour les différentes formulations. Ce coefficient de diffusion apparent diminue lorsque la teneur en PBSA augmente. Là encore, nous pouvons conclure que la sorption d'eau est gouvernée par la morphologie des mélanges.

### V.3.4. Désorption de fluorescéinate de sodium

Des films formulés avec du fluorescéinate de sodium, soluble dans l'eau et donc principalement localisé dans la phase PLS sont préparés afin de suivre la cinétique de désorption dans l'eau du fluorescéinate. Comme attendu, les résultats de la cinétique de libération démontrent clairement que le flux du composé modèle est contrôlé par la composition de mélange avec l'apparition d'un temps de retard (time-lag) pour les mélanges avec un important pourcentage de PBSA (80%), le calcul des coefficients de diffusion apparents de la fluorescéine  $D_{\text{fluorescéine}}$  montre clairement que  $D_{\text{fluorescéine}}$  dans les mélanges PBSA / PLS diminue progressivement avec la teneur en PBSA jusqu'à une valeur plateau pour les formulations contenant plus de 40% de PBSA dans les mélanges et lorsque l'indice de continuité du PLS diminue en dessous de 100%. Ces résultats peuvent être expliqués par la tortuosité de plus en plus importante des chemins de diffusion (en PLS) lorsque la teneur en PBSA des mélanges augmente. La diffusion du

---

fluorescéinate est clairement influencée par la morphologie des mélanges et son relargage pourrait donc être contrôlé par la composition des mélanges.

#### **V.4. Conclusion**

Les différentes études menées sur ses premiers travaux de thèse et les résultats obtenus ont permis de conclure sur l'influence de la morphologie sur les propriétés de transports dans un mélange de 2 polymères non miscibles. Les phénomènes de diffusion sont contrôlés par la tortuosité générée par la présence de PBSA dans le cas du relargage du fluorescéinate de sodium et par l'hydratation limitée de la phase polaire en présence de fortes teneurs en PBSA dans le mélange pour les phénomènes de sorption d'eau. En guise de perspective, il faudrait désormais extrapoler ces premiers résultats à la diffusion de molécules migrantes plus grosses dans un contexte de fonctionnalisation de matériaux d'emballage avec des molécules antimicrobiennes.

**L'ensemble des résultats sont rapportés dans la publication ci-jointe « Polybutylene succinate adipate/starch blends: A morphological study for the design of controlled release films » publiée dans Carbohydrate Polymers 108 (2014) 272–280.**



## Polybutylene succinate adipate/starch blends: A morphological study for the design of controlled release films



Fadi Khalil, Sophie Galland, Amandine Cottaz, Catherine Joly\*, Pascal Degraeve

Université de Lyon, Université Lyon 1-ISARA Lyon, Laboratoire de Biotechnologie et Dynamique Microbienne aux Interfaces Alimentaires (BioDyMA, EA n°3733), IUT Lyon 1 site de Bourg en Bresse, Technopole Alimentec, rue Henri de Bolseieu, F-01000 Bourg en Bresse, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 December 2013  
Received in revised form 18 February 2014  
Accepted 19 February 2014  
Available online 28 February 2014

#### Keywords:

Polymer blends  
Morphology  
Release  
Migration  
Permeation  
Active packaging

### ABSTRACT

Films made of plasticized starch (PLS)/poly(butylene succinate co-butylene adipate) (PBSA) blends were prepared by thermomechanical processing varying the PBSA proportions in blends to obtain biphasic materials with distinct morphologies. These morphologies were characterized by selective extraction of each phase, microscopic observations, and selective water/oxygen permeation properties. These experiments allowed identifying the blend compositions corresponding to the beginning of partial continuity (cluster partial percolation) until total continuity of each phases. This property was related to the controlled release of model molecule (fluorescein) previously dispersed in the PLS and revealed that its release depended on the tortuosity of the PLS phase tailored by the polymer blends composition and by the limited swelling of the PLS when entrapped in the PBSA phase. Future applications will focus on food preservatives dispersed in PBSA-PLS blends to obtain active antimicrobial packaging put in direct contact with intermediate to high moisture foods.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

To overcome the limitations of passive barrier prepared with conventional formulations, the development of controlled release materials presents a growing interest achieved by the incorporation of active compounds in polymer matrices. In food, cosmetic or pharmaceutical packaging, embedded molecules play an active role to preserve the properties of the packaged products. Meanwhile, in Europe, regulation on such active packaging limited the applications and research effort for a long time (Regulation EC no. 1935/2004, EC no. 450/2009) while in modern drug delivery, strategies to optimize the release profile of the active compounds were designed (Siepmann, Siepmann, Walther, MacRae, & Bodmeier, 2008).

Amongst the studied systems, immiscible polymers blends are promising ones when used as materials or coatings. As they are immiscible (or partially miscible), polymer blends usually lead to biphasic structures with evolving morphologies playing with their composition: matrix-dispersed particle structures, matrix-fiber structures, lamellar structures or co-continuous structures. Selective solvent extraction, microscopic observations and

viscoelastic properties are usually used to investigate these blends (Castro, Carrot, & Prochazka, 2004; Schwach & Avérous, 2004). According to Pötschke and Paul (2003), the polymer blend morphology is based on the percolation concept. When the percolation occurs, one part or the totality of one of the two phases forms a continuous structure that permeates the whole sample and eventually dominates the properties of the blend. A distinction between partial continuous structures and full continuity can be made. When one phase is totally continuous, it can be traversed from side to side without crossing any interface. When the polymer phase is partially continuous, some sample areas are inaccessible (without crossing any interface).

Transport properties of such polymer blends are sensitive to changes in material morphology especially because of the percolation phenomenon which makes diffusion paths more or less tortuous (Leuenberger, Bonny, & Kolb, 1995; Romm, 2002). In fact, the blend morphology can be well investigated by permeation properties (Espuche, Escoubes, Pascault, & Taha, 1999). For example, Soney, Ninan, and Sabu (2001) studied the variation of gas permeability of membrane made of SBR (styrene butadiene rubber and natural rubber- i.e. NR-) with different volume fractions of natural rubber. They concluded that matrix-dispersed morphology makes tortuous path for the gaseous molecules until the dispersed phase (NR) becomes a continuous one and thereby enhances a sharp permeability increase. From theoretical and experimental

\* Corresponding author. Tel.: +33 474472142; fax: +33 474455253.  
E-mail address: [catherine.joly@univ-lyon1.fr](mailto:catherine.joly@univ-lyon1.fr) (C. Joly).

approaches, Park, Cohen, and Langer (1992) concluded on a drastic permeability increase at the percolation threshold where the minor component starts to make a continuous channel across the membrane. Other authors used partially miscible blends to successfully adjust drug diffusivity, or delivery of proteins (Lyu, Sparer, Hobot, & Dan, 2005) playing with the hydration properties to activate the diffusion.

Over the last decades, literature has focused on biodegradable or biosourced polymer blends (Auras, Harte, & Selke, 2004; Woodruff & Huttmacher, 2010; Yu, Dean, & Li, 2006) involving a renewable polymer and aliphatic polyesters (PCL, PLA, PHA, PBS, PBSA, etc.), studied to achieve better physical properties (mainly mechanical properties, water sensitivity, etc.). Amongst natural polymers, starch has been widely studied because it is suitable for plastic processing (extrusion or injection) when plasticized with both water and polyols (generally glycerol) (Averous & Boquillon, 2004; Rodriguez-Gonzalez, Ramsay, & Favis, 2006) to be called Plasticized Starch or PLS. Amongst the polyesters, polybutylene succinate (PBS) and copolymers (PBSA – i.e. poly(butylene succinate-co-butylene adipate) are noteworthy because of their intrinsic thermal properties located in between polypropylene and polyethylene ones, which are the synthetic polymers frequently used as packaging materials. Moreover, PBS and copolymers are nowadays synthesized from fossil resources but are expected to be “all green” in the future as monomers can be obtained by bacterial fermentation (Song & Lee, 2006).

In this work, several blends made from polar PLS and semi-polar PBSA have been investigated to study the possible relationships between blends morphology and the controlled release of migrants/probes used as model molecules. The applications, once morphology explained, will focus on dispersion of food preservatives in blends to design antimicrobial packaging materials.

The blends morphology was thus investigated by combining information resulting from:

- (1) selective extraction of each phase enriched by microscopic observations
- (2) selective transport properties of oxygen and water vapor through gas permeation experiments
- (3) water sorption experiments (since transport can be modified/activated by water sorption of PLS)
- (4) fluorescein desorption studies.

## 2. Materials and methods

A series of biphasic blends made of plasticized corn starch (30%wt. glycerol, on a dry matter basis) (PLS) manufactured by Clextral S.A. (Firminy, France) and PBSA, purchased from NaturePlast (Caen, France) were prepared as described below. For fluorescein desorption studies and confocal scanning laser microscopy observations, PLS was formulated with fluorescein sodium salt (Sigma–Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France).

### 2.1. Blends preparation

Various PBSA/PLS blends (from 0 to 100 wt.% PBSA content, Table 1) were prepared from granules of each component. PLS granules were previously equilibrated at 50% RH and 23 °C until constant weight (i.e. for one week). The blends are denoted as follows: PBSA10 means that the blend contains 10% of PBSA and 90% of PLS. Two methods of blend preparation were used.

#### 2.1.1. Melt blending

The melt blending was carried out in a Haake internal batch mixer Rheomix 600<sup>®</sup> (Thermo Scientific, Villebon sur Yvette, France). The mixing temperature was set to 120 °C. The roller speed

was 50 rpm. The average shear rate was estimated to be 25 s<sup>-1</sup>. After 10 min mixing, the torque was found to be constant.

### 2.1.2. Extrusion process

**2.1.2.1. PLS/PBSA blends.** Extrusion was performed by two runs in a three-zone single-screw extruder (Scamex, Crosne, France) (heated at 120, 120, and 110 °C, respectively). A fourth zone at 110 °C of a vertical downright annular die was added to prepare tubular extruded films. The rotation speed of the extruder screw was set at 50 rpm which gave an approximate residence time of ~55–60 s. The sample stands issued from the first run were pelletized (Scamex pelletizer, Scamex) and, as previously described, re-extruded to get a better homogeneity.

**2.1.2.2. Labeled PLS/PBSA blends.** PLS phase was labeled with fluorescein sodium salt at two concentrations: 50 and 500 ppm before blending with PBSA for two purposes. Fluorescein sodium salt was added to PLS for confocal scanning laser microscopy observations of the blends (fluorescein being a fluorescent probe for PLS phase visualization) and for the release study in water, respectively. The extrusion process was the same as described in the former paragraph but starch pellets were previously sprayed by an adequate amount of aqueous solution of fluorescein sodium salt. This amount was calculated to reach the global water uptake of starch corresponding to a storage at 50% RH (i.e. 9 wt.%) (Godbillot, Dole, Joly, Rege, & Mathlouthi, 2006) and needed for starch extrusion. Moreover, pellets were conditioned at 50% RH and 23 °C for one week before extrusion.

### 2.1.3. Samples conditioning

All the samples prepared either by melt blending or by extrusion were conditioned (50% RH and 23 °C for one week) before being characterized.

### 2.1.4. Films preparation

Samples from blends were pressed molded into films by using a constant thickness film maker mold placed in a hydraulic press equipped with platens heated at 120 °C (Specac, EuroLabo, Saint Chamond, France), a 4 ton pressure was applied for 20 s. The duration of fluorescein desorption kinetics, water sorption as well as oxygen and water vapor permeability measurement experiments depended on membrane thicknesses. Therefore films with different controlled thicknesses were prepared in order to get a suitable duration for these experiments and to limit the immobilization of corresponding instruments. Typical thicknesses were around 60 ± 10 μm for measurements of fluorescein desorption kinetics with a spectrofluorimeter, 230 ± 10 μm for water sorption in a climatic chamber and 330 ± 10 μm for gas permeation (O<sub>2</sub> and water vapor).

## 2.2. Blend morphology characterization

Selective solvent extraction and microscopic observations were combined for the evaluation of the blends morphology. Before and after extraction, as previously mentioned, sample pieces (1–2 g) have been conditioned for one week at 50% RH and 23 °C before weighing (especially after PBSA removal).

### 2.2.1. Solvent extraction

Extraction of each polymer phase by a selective solvent allowed quantifying its continuity index. Solvents have to be carefully chosen to dissolve or extract completely each phase without any influence on the second one. In this study, PBSA was dissolved in dichloromethane (99.9%, Chimie Plus, Denice, France) during 24 h whereas PLS was hydrolyzed in 6 mol L<sup>-1</sup> HCl during 48 h (Sarazin, Li, Orts, & Favis, 2008; Schwach & Averous, 2004). The extraction

**Table 1**  
PBSA/PLS blends (the code is based on the PBSA percentage).

Code	PBSA0	PBSA10	PBSA20	PBSA30	PBSA35	PBSA40	PBSA45	PBSA50
PBSA (wt.%)	0	10	20	30	35	40	45	50
PLS (wt.%)	100	90	80	70	65	60	55	50
Code	PBSA55	PBSA60	PBSA65	PBSA70	PBSA80	PBSA90	PBSA100	
PBSA (wt.%)	55	60	65	70	80	90	100	
PLS (wt.%)	45	40	35	30	20	10	0	

procedure was repeated 3 times to constant weight in a Soxhlet extraction apparatus for PBSA and directly in a beaker with a large excess of HCl solution at room temperature for PLS. After extraction, the samples were dried (70 °C, 48 h) and reconditioned (50% RH, 23 °C) as previously mentioned before weighing because of the starch hygroscopic properties.

Elsewhere, the distribution of glycerol between both phases had to be taken into account. Glycerol mass balance between extracted samples and solvent was analyzed by assaying glycerol by GC-FID (Clarus 500, Perkin Elmer, Courtaboeuf, France) using a RTX-WAX column (30 m–0.32 mm–0.25 μm) (Restek, Lisses, France). The continuity of one phase can be defined as the fraction of polymer that belongs to a continuous phase, which can be evaluated with the following expression [Eq. (1)]:

$$\% \text{ continuity of } f = \frac{(\text{weight of whole sample} - \text{weight of whole sample after extraction of } f) + \text{weight of extracted glycerol}}{(\text{weight of } f + \text{weight of glycerol}) \text{ in the sample before extraction}} \times 100 \quad (1)$$

#### 2.2.2. Scanning electron microscopy (SEM)

After dissolution (or hydrolysis) of one phase in the appropriate medium, samples were examined with a Hitachi S3000-N Scanning Electron Microscope (Vernières-le-Buisson, France) at 5 kV accelerating voltage. The bulk and the material surface were observed.

#### 2.2.3. Confocal laser scanning microscopy (CLSM)

The films made of PBSA70 were formulated with 50 ppm of fluorescein sodium salt and prepared by extrusion as previously described. CLSM observations were performed with a Zeiss LSM 510/Meta Axiovert 200 (Carl Zeiss, Marly le Roi, France) confocal laser scanning microscope (excitation at 488 nm (argon laser), detection Long Pass 505 nm filter, 40× objective/NA 1.3 oil (pinhole 1 Unit Airy i.e. 1 μm optical section)). Transversal sections (15 μm thick) were prepared using an ultra-microtome. Just before the observation, water and a coverslip were added, and the preparation was sealed with nail varnish.

#### 2.3. Oxygen and water permeation

Films (0, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 80, and 100% PBSA, typical thicknesses around 330 ± 10 μm, preconditioned one week at 50% RH and 23 °C) were sealed between two aluminum foil masks, purchased from Lippke GmbH (Neuwied, Germany), leaving an uncovered film area of 5 cm<sup>2</sup>. Araldite epoxy resin (Bostik, USA) was used to insure water tightness and air tightness at the contact zones between the films and the foil masks. All actual exchange surfaces after deposition of epoxy resins were recalculated by optical analysis (between 4.1 and 4.9 cm<sup>2</sup>). Oxygen and water permeation measurements were performed on two different batches of samples (specific extrusion for each batch).

Oxygen transmission rates were determined at 23 °C and 50% RH using a Systech B001 permeameter (Gruter et Marchand, Nanterre, France) equipped with a coulometric oxygen sensor. Samples were placed between the two compartments of a permeameter cell maintained respectively at 1 bar (upstream oxygen partial pressure), whereas the downstream compartment was swept by pure nitrogen (ASTM D-3985-81). Oxygen fluxes were

recorded until the plateau value (steady state) and transformed in oxygen permeability coefficient units often used in literature (cm<sup>3</sup> μm/m<sup>2</sup> day atm) multiplying it by the film thickness in relevant units (μm). To convert (cm<sup>3</sup> μm/m<sup>2</sup> day atm) in SI units (mol/m s Pa), these values have to be multiplied by 5.28 × 10<sup>-21</sup>, and by 10<sup>-2</sup> to convert in cm<sup>3</sup> m/m<sup>2</sup> d kPa, respectively. Oxygen permeameter was periodically calibrated (inter-laboratory comparative testing) by Smithers Pira (Leatherhead, UK) (<http://www.smitherspira.com/testing/material-properties/plastic/barrier-properties.aspx>).

Water vapor (WVTR) transmission rates were determined at 23 °C and for a partial pressure gradient equal to 50–75% RH. WVTR were measured by the “wet cup method” as the water vapor fluxes

were very high, placing the film sample of the tested blends over the top of a pre-made water tight metal cup. The cup contained a sodium chloride saturated aqueous solution and was placed in a climatic chamber (50%).

#### 2.4. Water vapor sorption

Water sorption kinetics were determined by placing samples in a Vötsch (Week 0028 MI) climatic cell (Balingen, Germany) with controlled humidity and temperature. Water uptake was measured continuously with a Radwag electronic microbalance (Radom, Poland) located inside the cell and connected to a computer system. For each formulation, around 11 films (2–3 g) (each film having a diameter of 25 mm, a thickness of 230 ± 10 μm) previously conditioned at 45% RH and 20 °C until constant weight underwent a water vapor partial pressure increment from 45% to 75% RH.

The apparent diffusion coefficients ( $D_1$ ) of water vapor were determined from the kinetics of water uptake data using the first Fick equation solution at short times ( $w_t/w_\infty \leq 0.5$ ) [Eq. (2)]:

$$D_1 = \frac{\pi \beta_1^2 e^3}{16} \quad (2)$$

- where  $e$ , the sample thickness and  $\beta_1$ , the slope of the beginning of the experimental curve ( $W(t)/W_\infty = f(\sqrt{t})$ ) when linear
- where  $W(t)$  is the sample weight as a function of time and  $W_\infty$  their weight at equilibrium.

Water uptakes (WU) at 45% and 75% RH at equilibrium were calculated after a film drying step for 48 h at 60 °C from the Eq. (3):

$$\% \text{WU} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad (3)$$

- where  $W_2$  and  $W_1$  are the weight of the dry and hydrated sample, respectively.

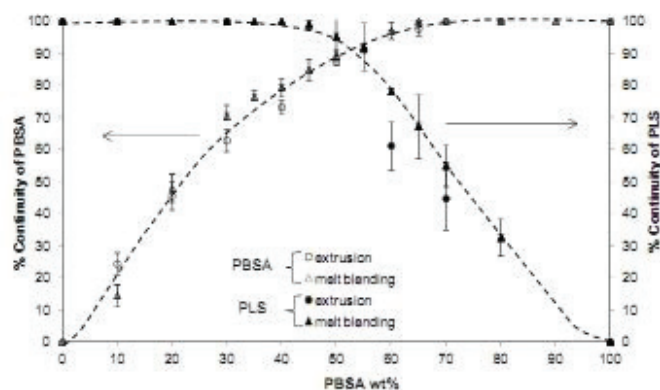


Fig. 1. Continuity diagram of PBSA (empty symbols) and PLS (full symbols) as a function of PBSA content, influence of the elaboration process (melt blending or extrusion) on the extractability of each phase (percentage of extractable considered polymer) as a function of the blend composition.

### 2.5. Fluorescein desorption experiments

Desorption in water of fluorescein from formulated films was monitored with a LS 55 spectrofluorimeter (Perkin Elmer, France) at 22 °C. Films (thickness of  $60 \pm 10 \mu\text{m}$ ) were previously formulated with fluorescein sodium salt (500 ppm/PLS content as previously stated) before being properly shaped as disks of 8 mm diameter, suspended from a needle passing through the cap cell before being immersed in 4 mL distilled water placed into disposable polystyrene spectrofluorimeter cells. The desorption systems were glued with Araldite<sup>®</sup> epoxy resin (Bostik-USA) to prevent any water evaporation. All systems (cell + suspended film) were excited at 490 nm and the emission was recorded as a function of time at wavelengths depending on the chromophore concentration (between 540 and 590 nm) to avoid any saturation phenomenon and to have enough sensitivity at the first time of diffusion thanks to a four-position automatic cell changer. The apparent diffusion coefficients were calculated from the desorption kinetics curves using Eq. (2) (the linearity between the emission signal and the fluorescein concentration had been previously verified).

### 3. Results and discussion

Several compositions of PLS/PBSA blends were prepared and coded depending on the PBSA content mainly from PBSA 10 to PBSA 80 (Table 1). For example, PBSA10 was made of 10 wt.% PBSA + 90 wt.% PLS.

Two different processing methods were used to investigate the influence of the blend formulation on their morphology: an internal blender and a mono screw extruder (two runs). As PLS and PBSA are immiscible, biphasic blends were obtained whatever the processing method. Then, films with controlled thicknesses were prepared by thermoforming to study the impact of the blend formulation on the one dimension diffusion (1D) of migrants, paying attention to the potential evolution of the morphology induced by thermoforming.

#### 3.1. Blend morphology study by selective extraction and imaging

##### 3.1.1. Selective extraction

Selective extraction associated with microscopic observations is the basic analysis used to investigate the morphology of polymer blends (Castro, Prochaška, & Carrot, 2005). It consists in a

gravimetric solvent extraction of the dispersed phase achieved by a suitable solvent (or reactant). This operation was performed for both phases (see Eq. (1)): PBSA was solubilized by dichloromethane, while starch was hydrolyzed in a concentrated HCl bath, as no suitable solvent for starch extraction is available.

Fig. 1 shows the continuity diagram for the two phases (PBSA and PLS) obtained from materials blocks (1–2 g). Both curves present the same shape giving the proportion of the dispersed polymer able to be extracted as a function of the PBSA proportion. As expected, the curves increase regularly until 100% when extractable polymer forms the continuous phase. This evolution occurs when one of the polymers (the minor component) is trapped by the second one (the major component) into a droplet/continuous phase morphology. The diagram shows no significant difference between the two methods of mixing used in this work (melt blending or extrusion) although melt blending was initially supposed to ensure better mixing. Several materials (from PBSA 30 to 70) were also extracted after a thermoforming step used to make films in order to verify if the continuity curves are the same whatever the materials shape (small blocks or films – 330 mm). For the three tested compositions, the points were superimposed (data not shown for clarity) to the PSA continuity curve, supposing an unchanged morphology. However, for the PLS curve, data were not reproducible enough to conclude clearly.

For the 10% to 20% PBSA blends, the PBSA phase is mainly dispersed in the PLS phase. Then between 20% and 60% PBSA, the PBSA phase begins to be partially continuous (partial nodules coalescence) presenting a continuity index superior to 50%. The full continuity of PBSA (100% continuity index (CI)) is reached above 55% PBSA taking into account the experimental error bar. This value will be interesting for the following transport properties study, since this also means that above 55% PBSA in blends, a continuous PBSA paths network is formed throughout the materials. Then, for the other curve, the majority of the PLS phase is dispersed (PLS nodules) in PBSA phase from 70% to 80% PBSA blends (20–30% PLS). For higher PLS contents, PLS begins to be partially continuous and the full PLS continuity seems to be reached for PBSA contents lower than 45–50%. From data in Fig. 1, no co-continuous morphology is noticeable when each phase presents simultaneously an overlapping with a percentage of continuity equal to 100% for both polymers (Galloway, Koester, Paasch, & Macosko, 2004; Li, Ma, & Favis, 2002; Pötschke & Paul, 2003). In the literature devoted to starch based blends, it is rare to find any continuity for PLS because



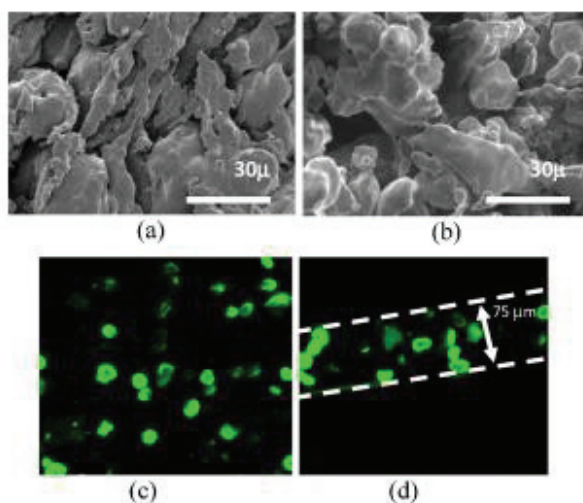


Fig. 2. SEM images of (a) PBSA30 and (b) PBSA60 after extraction with dichloromethane and CLSM observations of PBSA70 showing fluorescein-labeled PLS nodules (c) after extrusion (film thickness 320 μm) or (d) after extrusion and thermoforming (film thickness: 75 μm).

no suitable solvent is available for starch, as stated previously. For that reason, PLS phase underwent an acidic hydrolysis for 48 h. This step was difficult to manage and required optimization: when the hydrolysis lasted a longer time (72 h) the percentage for PLS was slightly over 100% (data not shown). This could only be explained by a partial degradation of the PBSA phase (ester bond hydrolysis) even if pure PBSA immersed in 6 mol L<sup>-1</sup> HCl showed no significant weight decrease for the same duration. This could be explained by a difference in PBSA crystallinity rate (and thus PBSA acidic hydrolysis kinetics) as a function of the PLS content as already reported (Jbilou et al., 2013). Therefore, the PLS continuity curve (Fig. 1) was constructed with the data resulting from a 48 h hydrolysis in HCl. It can thus be considered as an approximation with probable slightly underestimated or overestimated values depending on blend composition and crystallinity rate of PBSA. Consequently, the global morphology of the blends is not completely elucidated by such a diagram of continuity (Fig. 1). For that reason, other investigations by techniques such as microscopic observations were also performed.

### 3.1.2. Scanning electron microscopy and confocal laser scanning microscopy

Fig. 2 presents the SEM images of 2 PBSA-PLS blends observed after extraction of the PBSA phase (PBSA30 and PBSA60, Fig. 2(a) and (b)). In addition, PBSA70 blend films made from PLS phase previously labeled with fluorescein sodium salt (50 ppm) were observed by confocal laser scanning microscopy (CLSM).

The SEM images show the highly textured structure obtained for starch based phase (Fig. 2(a)) when PLS phase is 100% continuous. Indeed, the PLS matrix seems to be stretched to form further the expected network attempted for a future continuous phase (Fig. 2(b)). For this type of blend with 30% of PBSA (Fig. 2(a)), the continuity percentages of PBSA and of PLS are around 65% and 100%, respectively. Then, for 60% of PBSA (Fig. 2(b)), the continuity percentage of PBSA is roughly 100%. A macroscopic PBSA network seems to appear by percolation of the stretched nodules by mechanical shear stress. The CLSM observations show the nodular

structure of the PBSA70 blends (Fig. 2(c)) obtained after the annular die and highlighted the conservation of this structure after thermoforming (Fig. 2(d)) (nodules). However, a partial nodule percolation would be noticeable probably induced by the drastic decrease in thickness from 320 to 75 μm.

As a conclusion of the selective extraction study completed by microscopic observations, no significant influence of the process of mixing used to make blends and of the materials shape (small blocks or films) seemed to be observed. Simple single screw extrusion can thus be used to prepare materials. Secondly, as expected, different morphologies can be achieved as already described from embedded nodules to partial continuity and to total phase continuity. These observations are consistent with the double curve shown on the continuity diagram (Fig. 1). In the context of controlled release materials, it is necessary to work with materials with a controlled shape. Films with controlled thicknesses were prepared by thermoforming at high temperature. Consequently, the question of the retention (stability) of the morphology of blends following this short thermoforming treatment had still to be addressed.

### 3.2. Indirect blends morphology study by transport property assessment

At this stage of the study, the blend morphology study was completed by assessing the transport properties (permeation, sorption and diffusion) of different molecules in order to state about the continuity of the two phases, the morphology stability, and the expected controlled release.

#### 3.2.1. Oxygen and water vapor permeation

Gas permeation properties of films made of thermoformed PBSA/PLS blends were determined to quickly assess the transport properties and the interface quality between phases. Interface quality can be clearly assessed by this technique since "defects" lead generally to high and abnormal gaseous fluxes.

Oxygen and water vapor were used as selective apolar and polar probes, respectively, giving information on the continuity of each

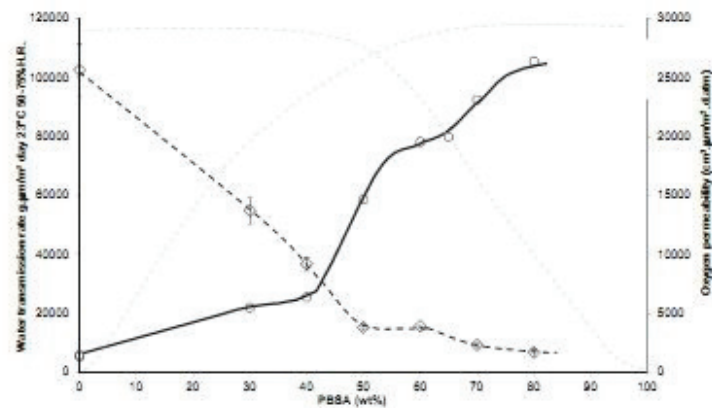


Fig. 3. Oxygen permeability and water vapor transmission rate as a function of the blend composition. Curves from Fig. 1 (gray lines) were added for correlation purposes.

phase. In fact,  $O_2$  diffuses preferentially through the PBBSA paths, whereas water molecules diffuse preferentially through the PLS ones. The results are displayed in Fig. 3. Oxygen and water vapor permeation fluxes are in good agreement with biphasic materials with two phases presenting a rather good adherence with permeation coefficient values in the range of those expected for each component (<http://www.succipack.eu>; Dole, Joly, Espuche, Afnic, & Gontard, 2004). As expected, the oxygen permeability of films made of PBBSA/PLS blends increased with PBBSA content, while the water vapor transmission rate decreased. Oxygen permeability as a function of PBBSA content in blends presents a double S-shape with 2 significant discontinuities: the first increase is more important when PBBSA contents increase from 40% to 55% than from 60% to 75%. This first discontinuity (starting at 40%) is probably due to the beginning of the PBBSA nodules percolation inducing the possibility for  $O_2$  to diffuse preferentially through the newly formed network structure (PBBSA diffusion paths network) until a plateau value where the continuity index of PBBSA phase reached 100%. The second discontinuity is attributed to a secondary percolation threshold taking place when the remaining disconnected small clusters start coalescing to form a continuous network. Conversely, the same behavior is observed for water vapor transmission rate of PLS phase. Water vapor fluxes decrease rapidly up to 50% PBBSA content in blends and remain then quite constant from 50% to 80% PBBSA content, except the slight event observed simultaneously to the secondary percolation phenomenon reported for the PBBSA phase: the second discontinuity (which makes paths unavailable for water diffusion) is concomitant with the percolation of the remaining small PBBSA clusters. It has to be noticed that these experiments have been made on two different batches of samples, from differentiated extrusion campaigns underlining the fact that this phenomenon is not an artifact. The threshold for the beginning of the main PLS phase separation (depercolation) is less marked than for oxygen. This is probably due to starch plasticization (by water swelling) which could activate the water transport in blends with high PLS contents.

As a conclusion, depending on the relevant choice of the probes, permeation of small probe molecules is a rapid tool complementary to solvent extraction and microscopic observations to get additional information on the morphology of immiscible polymer blends with phases differing in their permeation properties as in the present case. Results are in very good agreement with previous collected data (continuity diagram and microscopic observations),

and it is now clear that the continuity curve obtained for starch in Fig. 1 is rather accurate and that the short ultimate step of thermoforming performed to get constant materials thickness for transport studies does not seem to modify significantly the morphology of blends.

### 3.2.2. Water vapor sorption experiments

The determination of water sorption properties (water uptake and kinetics) gives information on PLS phase availability for water. More specifically, it was here interesting to disconnect the thermodynamic effects (water solubility) from the kinetic ones (diffusion) as they are merged in the water permeation study. Fig. 4 shows the water content at equilibrium at 45% and 75% RH at 20 °C for the different blends. As expected, PLS (polar polymers) and PBBSA (semi-polar polymers) have a very different intrinsic water uptake at 75% RH: more than 30 wt.% water uptake against less than 1 wt.%, respectively.

Up to 11 films were used simultaneously to minimize the sampling scattering and to record significant amounts of water. In Fig. 4, the results are compared with the theoretical ones (dotted lines) according to the mixing law, taking into account the contribution of the experimental water uptakes of each component. As expected, the addition of PBBSA decreases the water uptake of the blends at equilibrium as PBBSA is less hydrophilic than PLS. At low RH (45%),

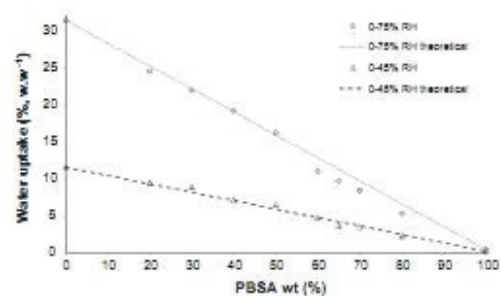


Fig. 4. Water uptake at 45% and 75%RH (experimental data, dotted lines for the calculated water uptake values at 45% --- and 75% ----) as a function of PBBSA content for PBBSA/PLS films.

278

F. Khalti et al. / Carbohydrate Polymers 108 (2014) 272–280

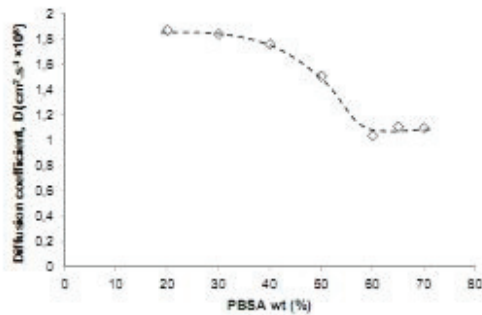


Fig. 5. Apparent diffusion coefficients of water in PBSA/PLS blends versus PBSA content.

experimental and theoretical data are superimposed: experimental values can be well predicted by the mixing law. At higher RH (75%), experimental data at high PBSA contents (from PBSA60 to PBSA80) are lower than the predicted ones. This discrepancy corresponds to the beginning of the PBSA phase continuity in the blends (beginning when PBSA composition of blends exceeded 55%). These results can be explained by the limited swelling of PLS nodules entrapped in a continuous PBSA phase (Belard, Dole, & Avérous, 2009). Unfortunately, it was not possible to make measurements at higher RH values (>75%) to study higher swelling degree as glycerol exudation was observed for such plasticized films and perturbed the analysis.

Fig. 5 presents the apparent water diffusion coefficient ( $D_{\text{water}}$ ) versus PBSA content, obtained for a water vapor partial pressure increment corresponding to a RH increase from 45% to 75% RH at 20 °C.  $D_{\text{water}}$  for PBSA 80 was not calculated as a time lag was observed (Eq. (2) not applicable).  $D_{\text{water}}$  decreases with addition of PBSA to remain nearly constant beyond 60% of PBSA (Fig. 5). This phenomenon occurs progressively when diffusing paths increase in tortuosity until PBSA forms a continuous phase:  $D_{\text{water}}$  remains then constant (i.e. above 55% (Fig. 1) or 60% (Fig. 5) PBSA content in PLS/PBSA blends). The water sorption kinetics are governed by the blend morphology with an interesting S-shape control.

### 3.2.3. Desorption study

Blends were formulated with water soluble fluorescein sodium salt mainly located in polar PLS phase as already observed by CSLM (Fig. 2). Films from pure PLS to PBSA80 blends were prepared in order to study the kinetics of fluorescein release into a water bath. This allowed to study the mass transfer of an easily detectable compound of a higher molecular mass ( $376 \text{ g mol}^{-1}$ ) than water. As expected, fluorescein release kinetics decrease from PBSA0 to PBSA80 films as shown in Fig. 6. Normalized values are scattered depending probably on the samples homogeneity. However, it is obvious that fluorescein desorption kinetics were governed by the PBSA content in the blends. For PBSA80 blend, a noticeable lag time before fluorescein desorption can be observed.

The apparent diffusion coefficients of fluorescein ( $D_{\text{fluorescein}}$ ) in blends can be estimated on the basis of a Fickian behavior: the corresponding values are displayed in Fig. 7.  $D_{\text{fluorescein}}$  in PBSA/PLS blends gradually decreases with PBSA content up to a plateau value corresponding to a 40% PBSA content in blends when PLS continuity index decreases below 100%. A similar plateau was already observed for water molecules; however, the corresponding PBSA content threshold was higher (60%). The gradual decrease of  $D_{\text{fluorescein}}$  is probably due to the increase of the tortuosity of the PLS phase paths crossing the PBSA/PLS blends when the PBSA content increases. Interestingly, fluorescein delivery is highly dependent on the blends morphology and its release can be controlled by the blend composition.

### 3.2.4. Discussion on transport properties

Diffusion paths available for water seem to be less selective than those elected by fluorescein. Fluorescein has a higher molecular mass and seems to be able to cross the films only through PLS continuous paths (which appeared in blends containing less than 40% PBSA): a total PLS continuity was thus necessary for fluorescein desorption.

Water vapor could probably cross the PBSA thin barriers: partial continuity is not an actual barrier for water and it is obvious that it is necessary to have a total continuity for PBSA to finally decrease its apparent diffusion coefficient (i.e. 60% PBSA materials).

A simple tortuosity factor ( $\tau$ ) used for diffusion through heterogeneous systems can be calculated from Eq. (4). It corresponds to the ratio of effective paths length  $e_{\text{eff}}$  (diffusion sinuous path length

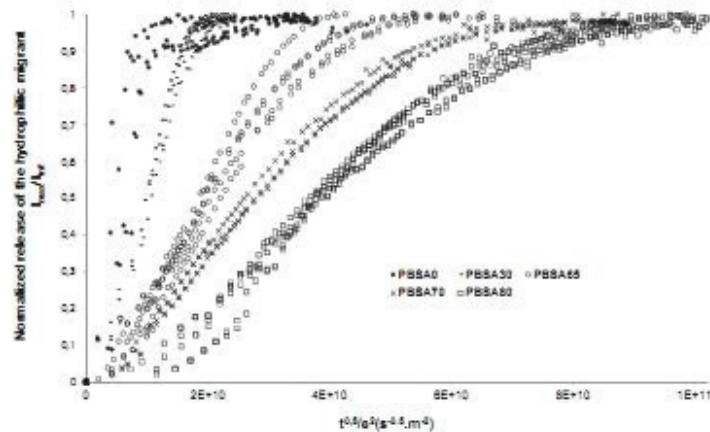


Fig. 6. Fluorescein desorption kinetics from PBSA/PLS blends into water as a function of the blend composition. The intensity ratio corresponds to the percentage of released fluorescein.

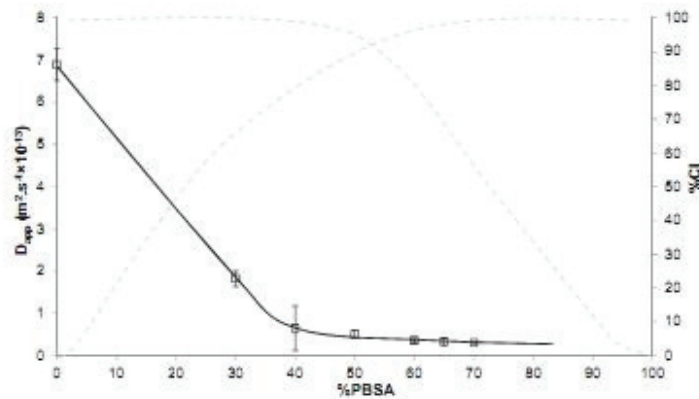


Fig. 7. Apparent diffusion coefficient of fluorescein in PLS/PBSA blends as a function of PBSA content. The PBSA continuity curve from Fig. 1 (dotted line) is added for memory.

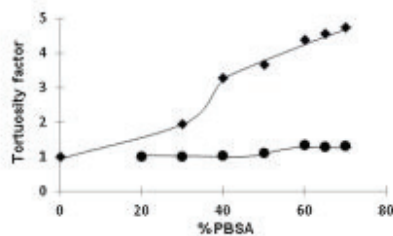


Fig. 8. Calculated tortuosity factor for fluorescein (squares) and water (circles). Lines are only guides for eyes.

assuming that diffusion occurs only in the polar PLS phase for the same  $D$  for all blends) to the actual sample thickness  $e_{ref}$  (direct length in Eq. (2)).

$$\tau = \sqrt{\frac{D_1}{D_{ref}}} = \frac{e_{eff}}{e_{ref}} \quad (4)$$

$D_1$  is the apparent diffusion coefficient (Eq. (2)) and  $D_{ref}$ , the apparent diffusion coefficients in pure starch materials (fluorescein) or through the blend with the lowest PBSA content (20% PBSA for water sorption). Indeed,  $D_{ref}$  is the diffusion coefficient in PLS which should be constant when transport occurs in this phase, whatever the material composition.  $\tau$  represents thus the multiplying factor to apply to the sample thickness to approximate the effective path length taken by the diffusing molecule. In Fig. 8, this factor is represented as a function of the material composition for water and fluorescein.

As already discussed, fluorescein is much more impacted by the tortuosity factor (path length multiplied up to five times) than water which can partially pass through the thinnest PBSA cluster walls.

#### 4. Conclusion

This paper deals with the morphological study of PBSA/PLS blends for the design of controlled release active materials. Films with distinct morphologies were designed by changing the blend composition. The blend compositions for which each polymer phase forms a continuous phase available for intrinsic diffusion

paths were identified: PLS and PBSA phase continuities were observed for blends containing 50–55% PLS and 55–60% PBSA, respectively.

Release was controlled by the diffusion path tortuosity and by the limited swelling of the polar phase. Fluorescein release was clearly more impacted than water by the tortuosity factor tailored by the blend composition. This behavior is promising for the controlled release of polar migrants: it should be possible to extrapolate these results to higher molecular mass molecules, which would take the most tortuous paths to diffuse playing with their specific affinity to one phase of such a biphasic polymer blend. Migrants with higher molecular mass like food preservatives (embedded in packaging materials and/or coatings) could thus present a well controlled release resulting from a tailored tortuous morphology achieved by a relevant polymer blend composition for which the swelling of the polar phase is limited by its entrapment in the other phase.

This study is being continued on such perspectives.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Dergham Co. Ltd. (Tartus, Syria) for financing the Ph.D. grant of Fadi Khalil, Fonds de Développement de la Recherche (FDR) du technopole Alimentec (Bourg en Bresse, France) for partially funding this project, Dr. Frédéric Prochazka (Laboratoire IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères), Université Jean Monnet, Saint Etienne, France) for technical support and fruitful discussions, Annie Perrin and Dr. Patrice Dole (Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles (CTCPA), Bourg en Bresse, France) for oxygen permeation and gas chromatography experiments, advices and comments and Annie Rivoire (CTM, Lyon, France) for CSLM observations.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.062>.

#### References

- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4, 833–864.

- Averous, L., & Bocuillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122.
- Belard, L., Dole, P., & Avérous, L. (2009). Study of pseudo-multilayer structures based on starch-polycaprolactone extruded blends. *Polymer Engineering & Science*, 49, 1177–1186.
- Castro, M., Carrot, C., & Prochazka, F. (2004). Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends. *Polymer*, 45, 4095–4104.
- Castro, M., Prochazka, F., & Carrot, C. (2005). Co-continuity in immiscible polymer blends: A gel approach. *Journal of Rheology*, 49, 149–160.
- Dole, P., Joly, C., Espuche, E., Aïric, I., & Contard, N. (2004). Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 335–343.
- Espuche, E., Escoubes, M., Pascault, J. P., & Taha, M. (1999). Transport properties of thermoplastic/thermoset blends. *Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 27, 473–483.
- Galloway, J. A., Koester, K. J., Paasch, B. J., & Macosko, C. W. (2004). Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends. *Polymer*, 45, 423–428.
- Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Roge, B., & Marnichouli, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, 96, 380–386. <http://www.sciencedirect.com>
- Jblilou, F., Joly, C., Galland, S., Belard, L., Desjardins, V., Bayard, R., et al. (2013). Biodegradation study of plasticized corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends. *Polymer Testing*, 32, 1565–1575.
- Leuenberger, H., Bonny, J. D., & Kolb, M. (1995). Percolation effects in matrix-type controlled drug release systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 115, 217–224.
- Li, J., Ma, P. L., & Favis, B. D. (2002). The role of the blend interface on morphology in cocontinuous polymer blends. *Macromolecules*, 6, 2005–2016.
- Lyu, S. P., Sparer, R., Hobot, C., & Dan, K. (2005). Adjusting drug diffusivity using miscible polymer blends. *Journal of Controlled Release*, 102, 679–687.
- Park, T. C., Cohen, S., & Langer, R. (1992). Poly(L-lactic acid)/pluronic blends: Characterization of phase separation behaviour, degradation, and morphology and use as protein-releasing matrices. *Macromolecules*, 25, 116–122.
- Pöschke, P., & Paul, D. R. (2003). Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*, 43, 87–141.
- Regulation CE no. 1935/2004, CE no. 450/2006.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2006). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol contents. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 352–361.
- Ramm, F. (2002). Theories and theoretical models for percolation and permeability in multiphase systems: Comparative analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99(2002), 1–11.
- Sarazin, P., Li, G., Orts, W. J., & Favis, B. D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, 49, 596–609.
- Schwach, E., & Avérous, L. (2004). Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. *Polymer International*, 53, 2115–2124.
- Siepmann, F., Siepmann, J., Walcher, M., MacRae, R. J., & Bodmeier, R. (2008). Polymer blends for controlled release coatings. *Journal of Controlled Release*, 125, 1–15.
- Soney, C. C., Niran, K. N., & Sabu, T. (2001). Permeation of nitrogen and oxygen gases through styrene-butadiene rubber, natural rubber and styrene-butadiene rubber/natural rubber blend membranes. *European Polymer Journal*, 37, 183–191.
- Song, H., & Lee, S. Y. (2006). Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 352–361.
- Woodruff, M. A., & Hurmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer-polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35, 1217–1256.
- Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31, 576–602.

---

## **Chapitre VI**

**VI. Mélanges de poly (butylène succinate-co-butylène adipate)/poly éthylène oxyde PBSA/PEO : relations entre structure et libération contrôlée**

---

## VI.1. Introduction

Le choix d'utiliser l'amidon à l'état caoutchoutique permet (ou permettra) i) de préserver les actifs par une transformation à « basse température » avec une quantité d'eau limitée, ii) d'obtenir un matériau dense flexible avec une cinétique de libération «rapide» dans la plupart des milieux récepteurs sur une large plage d'activité en eau : il sera alors possible d'envisager la libération par contact avec des aliments modèles (gels) ou réels.

Cependant, cette condition implique une teneur élevée en plastifiant et le choix a été fixé à 30% massique de glycérol. La présence de plastifiant peut poser des problèmes lors de l'étude de la morphologie et des propriétés de transport des matériaux à base de mélanges PBSA/PLS (Khalil *et al.*, 2014). En effet, le glycérol i) peut être partiellement présent dans la phase PBSA et modifier ses propriétés et ceci de manière variable selon les compositions des matériaux, ii) peut être en séparation de phase dans l'amidon selon l'humidité relative ambiante iii) peut migrer en surface au cours du temps notamment en présence d'une forte teneur en eau : l'étude de la sorption d'eau et du gonflement de la phase PLS dans l'eau et dans des atmosphères à plus de 75% d'humidité relative n'a pas été possible pour cette raison iii) peut interférer avec les propriétés de libération par co-diffusion avec les migrants retenus iv) peut interférer avec certaines techniques de dosages v) peut modifier les cinétiques de vieillissement de l'amidon dans le temps.

Pour s'affranchir de ces difficultés, ce travail propose l'étude des mélanges de polymères modèles exempts de plastifiant (hormis l'eau) : la phase-hôte amidon plastifié a été substituée par un polymère caoutchoutique hydrophile «modèle» ( $T_g$  inférieure à la température ambiante) : le polyéthylène oxyde (PEO) qui peut être transformé sans plastifiant autre que l'eau et à température plus basse que celle de l'amidon plastifié : sa température de fusion est voisine de 65°C.

Des mélanges PBSA/PEO ont ainsi été préparés en différentes proportions par voie fondue : la température de transformation est limitée cette fois par la température de fusion du PBSA (85°C). Comme pour les mélanges précédents (PBSA/PLS), la phase PEO modèle pourra être l'hôte privilégié de composés antimicrobiens modèles ou réels également polaires. La morphologie, les propriétés physico-chimiques et de transport (sorption, perméation, diffusion) de ces mélanges modèles ont été étudiées selon des approches voisines de celles du chapitre précédent (Khalil *et al.*, 2014) toujours dans le but d'élucider l'effet de la morphologie des mélanges sur leurs propriétés de transport.

## VI.2. Principaux résultats

### VI.2.1. Etude morphologique

Le PEO étant soluble dans l'eau, la morphologie des différents mélanges a été aisément évaluée par extraction sélective du PEO dans l'eau. La figure 1 de la publication (reprise ci-dessous) montre l'indice de continuité du PEO dans les différents mélanges en fonction de la composition pour les granulés (après extrusion bivis et granulation) et pour les films (après extrusion monovis et calandrage puis thermoformage dans le cas de nécessité de

réduction d'épaisseur pour accélérer le transport). L'extraction en parallèle du PBSA n'as pas été possible : aucun solvant sélectif propre au PBSA n'a été identifié sans que le PEO ne soit visiblement affecté.

Les deux courbes de la figure 1 (films et granulés) présentent une évolution comparable avec une décroissance attendue du taux de PEO extractible en fonction de la teneur en PBSA des mélanges. Cependant, contrairement aux courbes obtenues pour les matériaux PBSA/PLS, un pseudo plateau est observé pour des formulations comprenant entre 10 et 50% de PBSA pour les granulés, et entre 10 et 65% pour les films : l'accessibilité du PEO reste importante sur un large domaine de composition (IC du PEO entre 80 et 90%). En regard, sur ces mêmes plages de composition, 10 à 20% de la masse de PEO est piégée de façon irréversible par la phase PBSA. L'indice de continuité du PEO devrait diminuer plus rapidement quand le pourcentage de PBSA augmente dans le mélange. De ce fait, la phase de PEO restée hautement accessible au solvant (l'eau) jusqu'à la fin du plateau révèle une continuité quasi-totale.

Après ce pseudo plateau, les granulés et les films se comportent différemment: l'indice de continuité du PEO diminue à partir de PBSA65 pour les films mais plus tôt (à partir PBSA55) pour les granulés et dans ces 2 cas, un point d'inflexion pour la formulation PBS75 est observé. Le PEO est extractible (phase quasi-continue) sur une plus large plage de composition si les matériaux sont sous forme de films ce qui suggère que leur morphologie est pour partie perturbée par les contraintes thermomécaniques générées par la filière plate suivie par le procédé de calandrage.

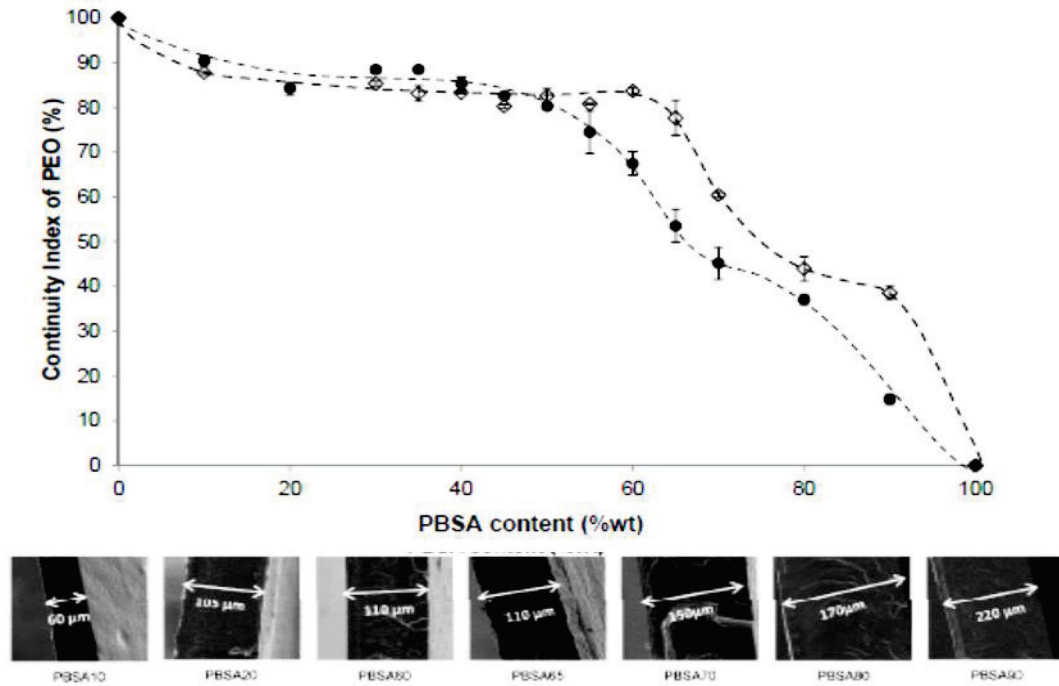
Ces résultats peuvent indiquer la formation d'une texture multicouche avec couches de PEO accessibles (en peau ?).

La morphologie n'est pas totalement élucidée par l'étude précédente portant sur l'extraction sélective du PEO et semble s'écarter de la morphologie obtenue pour les matériaux du chapitre précédent. Des caractérisations complémentaires sont alors effectuées :

- Des observations par Microscopie Electronique à Balayage ont été effectuées avant et après extraction du PEO par l'eau. Avant extraction, aucune morphologie particulière n'a pu être observée, le contraste de phases étant insuffisant. En revanche, après extraction du PEO, les films sont amincis mais restent autosupportés quelles que soient les formulations ce qui permet après séchage de déterminer leurs nouvelles épaisseurs (**Figure 39**).
- une étude structurale de composition de surface par spectroscopie infrarouge (ATR) a permis de diviser les films en 2 groupes selon leur composition. Quand le taux de PBSA est inférieur à 65%, la surface des films est principalement constituée de PEO, au-delà de PBSA.

Ces résultats confirme l'obtention d'une morphologie inattendue de type multicouches (couche riche en PEO/ couche riche en PBSA/ couche riche en PEO) et pour des faibles teneurs en PEO une morphologie de type gouttelettes de PEO dispersées dans une matrice de PBSA pour les forts taux de PBSA.





**Figure 39 :** Indice de continuité de la phase PEO des (●) granules et des (◇) films en fonction de la teneur en PBSA et observation MEB après extraction du PEO

## VI.2.2. Caractérisation thermique des mélanges par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés pour les différentes compositions afin de déterminer les propriétés thermiques des mélanges : températures de fusion, de cristallisation du PEO et du PBSA ( $T_m$  et  $T_c$ ) ainsi que les enthalpies de fusion ( $\Delta H_m$ ). Les principaux résultats sont attribués au PEO:

- Les deux températures de fusion et de cristallisation du PEO diminuent significativement avec l'augmentation de la proportion de PBSA dans le mélange de 66 à 38 °C et de 50 à 30 °C respectivement dans les deux cycles.
- Aucun pic endothermique n'a été observé pour les films PBSA90, ce qui signifie que le PEO incorporé dans le film PBSA90 (environ 10% de la masse totale de film) est amorphe.

Le PBSA modifie la cristallisation du PEO et l'inhibe totalement lorsque les formulations contiennent des teneurs élevées de PBSA indiquant qu'une fraction de PEO pourrait être soluble ou intimement mêlée au PBSA. Cette teneur est sans doute en relation avec les 10% massique de PEO piégée irréversiblement (non extraite à l'eau).

### VI.2.3. Sorption et Perméation à la vapeur d'eau

Toujours dans un souci d'élucidation de la morphologie des mélanges, des essais de sorption d'eau et de perméation à la vapeur d'eau ont été menés sur l'ensemble des formulations.

Les résultats de la sorption de la vapeur d'eau montrent que la quantité d'eau absorbée (à 75 et 85%RH) diminue avec l'augmentation de la teneur en PBSA dans les films ce qui est attendu. Cependant, les données expérimentales ne sont pas en bon accord avec la quantité d'eau absorbée calculée théoriquement selon une simple loi des mélanges. En effet, expérimentalement, les mélanges absorbent moins d'eau que prévu théoriquement. Les sites de sorption du PEO sont étonnamment moins disponibles pour l'eau dans les mélanges à l'exception des formulations contenant 90% de PBSA pour lequel le PEO est amorphe selon les résultats de la DSC et est ainsi capable d'absorber plus d'eau que celle prévisible par la loi des mélanges. La phase la plus polaire est sans doute potentiellement modifiée par la présence de PBSA, en interaction forte avec le PEO au dépend de l'eau. Les peaux superficielles de PEO sont sans doute partiellement « dopées » par le PBSA dans la morphologie pseudo-multicouche et réciproquement pour le PBSA.

La même étude à 95% HR montre qu'à cette teneur d'humidité relative élevée, les quantités d'eau absorbée sont expérimentalement et théoriquement proches ce qui semble s'expliquer par le gonflement des systèmes (clusters d'eau).

La perméation à la vapeur d'eau a également été mesurée sur les films car le PBSA et le PEO purs présentent tous deux des valeurs de transmission à la vapeur d'eau très différentes. Il sera ainsi possible d'effectuer une mesure directe du flux d'eau en fonction de la morphologie car les molécules d'eau privilégient les chemins de diffusion polaires offerts par la phase PEO. Les résultats montrent, dans un premier temps, que le flux diminue très rapidement avec l'augmentation de la teneur en PBSA. Ensuite un plateau est identifié pour des formulations avec une teneur en PBSA comprise entre 30 et 70% de PBSA. Une seconde diminution est alors notée. Ces résultats sont en accord avec la courbe de continuité de la phase PEO présentant trois étapes de baisse de continuité, avec des amplitudes contrastées. Ces valeurs traduisent l'existence d'une couche barrière de PBSA (le plateau) dont la plus faible perméabilité reste dominante dans la majorité des systèmes de composition intermédiaire.

### VI.2.4. Désorption de fluorescéine de sodium

Lors du chapitre précédent, la libération de fluorescéine a été explorée avec des systèmes PBSA/PLS, et le contrôle des flux est manifeste et laisse même présager une libération ralentie pour des molécules de plus forte masse (peptides par exemples). De ce fait, la cinétique de désorption dans l'eau de fluorescéine à partir des systèmes PEO/PBSA a été explorée toujours en fonction de la composition des films. 3 types de comportements sont distingués selon la composition :

- Pour les mélanges avec des teneurs en PBSA comprises entre 10% et 70% inclus de PBSA : le transport est rapide car il se produit principalement via la dissolution

du PEO. La morphologie ne semble pas influencer les cinétiques de libération même si l'on pouvait le supposer à partir du système à 65% de PBSA.

- Pour des teneurs en PBSA supérieures à 70%, la cinétique de libération est cette fois très dépendante de la morphologie présentant même un temps de latence en particulier pour les mélanges avec plus de 90% de PBSA. Le temps de latence semble lié au transport du migrant de la phase PEO, agissant alors comme un réservoir, à travers la phase PBSA. Dans ce cas, la forme de la cinétique se rapproche d'une cinétique de perméation pour laquelle la libération est proportionnelle au temps.

### VI.2.5. Conclusion

Dans cette étude, des mélanges PBSA/PEO ont été élaborés par voie fondue (extrusion) et une analyse des relations morphologie-structure/propriétés est proposée. L'étude morphologique des différents mélanges a pu mettre en évidence deux types de morphologie : pour les teneurs élevées en PEO, une morphologie inattendue de type pseudo-multicouche (couche riche en PEO/ couche riche en PBSA/ couche riche en PEO) et pour des faibles teneurs en PEO une morphologie de type gouttelettes de PEO dispersées dans une matrice de PBSA.

La première morphologie est considérée comme sujette à l'érosion permettant une libération rapide due à la dissolution du PEO tandis que la seconde peut être envisagée pour une libération lente et contrôlée.

En comparaison avec les systèmes originaux à base de PBSA/PLS, les systèmes « modèles » proposés, libèrent « trop » rapidement ou « trop » lentement la fluorescéine. En perspective, il serait intéressant de se concentrer sur les paramètres capables de contrôler plus finement les flux transférés en ajustant la température de cristallisation et la masse moléculaire moyenne du PEO pour moduler l'érodabilité de systèmes (morphologie cristalline) ainsi que l'activité de l'eau du milieu aval récepteur. Ces systèmes modèles restent donc intéressants par l'absence de plastifiant de type polyols mais le contrôle des flux en « tout-ou-rien » n'est pas encore satisfaisant à ce jour.

**L'ensemble des résultats obtenus de cette étude est rapporté dans la publication ci-dessous « Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) / Polyethylene oxide blends for active packaging: structure-controlled release relationships » soumis au Journal Applied Polymer Science, le 29 Mars 2015.**

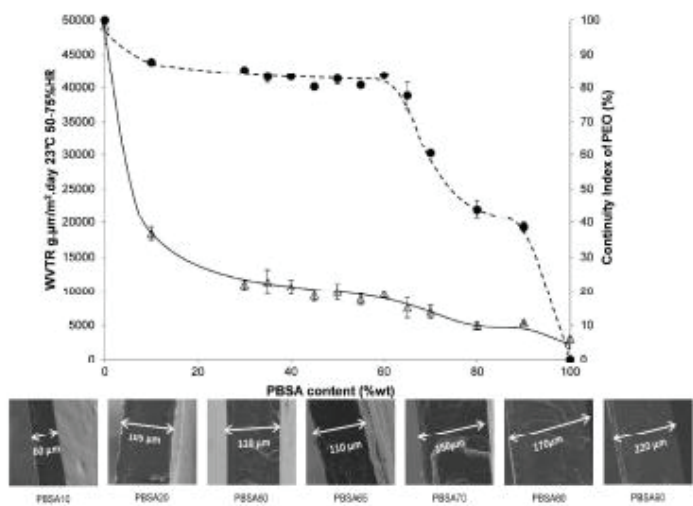


**Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) /  
polyethylene oxide blends for active packaging: structure-  
controlled release relationships**

Journal:	<i>Journal of Applied Polymer Science</i>
Manuscript ID:	Draft
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Keywords:	blends, Biopolymers & renewable polymers, morphology, packaging, thermal properties

SCHOLARONE™  
Manuscripts

Review



PBSA/PEO films = correlation between Water Vapor Transmission Rate and Continuity Index of the PEO phase.  
931x562mm (120 x 120 DPI)

1     **Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) / polyethylene oxide blends for**  
2                   **active packaging: structure-controlled release relationships**

3     Amandine Cottaz, Fadi Khalil, Sophie Galland, Fouzia Jbilou, Isabelle Adt, Pascal Degraeve,  
4     Catherine Joly\*

5     Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1 - ISARA Lyon, Laboratoire de  
6     Bioingénierie et Dynamique Microbienne aux Interfaces Alimentaires (BioDyMIA, EA n°3733),  
7     IUT Lyon 1 site de Bourg en Bresse, Technopole Alimentec, rue Henri de Boissieu, F-01000 Bourg  
8     en Bresse, France

9     \*To whom correspondence should be addressed: Catherine Joly mail to [catherine.joly@univ-](mailto:catherine.joly@univ-lyon1.fr)  
10    [lyon1.fr](mailto:catherine.joly@univ-lyon1.fr)

11    Phone number: +33474472142 Fax number: +33474455253

12    **Abstract**

13    Varying the formulation and processing conditions of polymer blends allows the design of materials  
14    with a large range of morphologies. Active materials embedding active compounds in a devoted  
15    phase are promising applications of such blends. In this study, 13 poly(butylene succinate-co-  
16    butylene adipate) (PBSA)/polyethylene oxide (PEO) blends were extruded in a slit die. Their  
17    morphologies were characterized by water extraction (PEO dissolution), scanning electron  
18    microscopy observations, FTIR spectroscopy, water vapor permeation and differential scanning  
19    calorimetry. Two morphologies were obtained i) pseudo multilayer films made of PEO-rich layer  
20    /PBSA-rich layer/ PEO-rich layer and ii) PEO nodules dispersed in the PBSA-rich matrix for the  
21    highest PBSA contents. The desorption in water of fluorescein (previously entrapped in PEO) was  
22    monitored to investigate the release properties of these materials: the first systems were erodible  
23    ones with a fast delivery (PEO dissolution) whereas the second ones showed a much slower release  
24    (permeation through PBSA matrix).

1

John Wiley & Sons, Inc.

25 **Keywords:** active materials; polymer blends; morphology; release; PEO, PBSA

26

## 27 1. Introduction

28 Food packaging plays the role of physical protection for foodstuffs with relevant mechanical and  
29 barrier properties limiting oxidation and microbiological spoilage or contamination. In order to  
30 improve the quality of packaged foods and/or to extend their shelf life, active food contact materials  
31 can be designed to absorb or release relevant substances. Amongst these active systems,  
32 antimicrobial materials allow a controlled release of antimicrobial molecules onto surfaces of  
33 perishable foods to control undesirable microorganisms during their shelf life period.<sup>1</sup> However,  
34 although announced since the 1990s, development and commercialization of these packagings in  
35 European Union, are still hampered for many reasons such as: i) *their processability*: the strategies  
36 used to incorporate active agents are limited by their thermal stability and are often incompatible  
37 with conventional plastic manufacturing conditions (for usual food grade plastics)<sup>2</sup> ii) *their*  
38 *efficiency*: a release which is more or less well-controlled even by current modelling (with  
39 migration prediction tools) and their *antimicrobial activity loss* during uncontrolled storage as well  
40 as during the contact with foods<sup>3</sup> iii) *their cost* which is always higher than for a conventional  
41 "passive" packaging<sup>4</sup> and iv) for the *regulatory issues*.<sup>5</sup>

42 Most of the antimicrobial agents require devoted matrices or systems to be efficiently incorporated  
43 and then released.<sup>6</sup> As most of them are water soluble, these agents often require a polar matrix to  
44 be well solubilized before migration into the foodstuffs. However, most of the manufactured  
45 plastics used as food contact materials (for direct contact) are non-polar (polyethylene or  
46 polypropylene) or semi-polar ones (i.e. polyethylene terephthalate). Furthermore, these polymers  
47 require high temperatures to be converted into packaging which has been often reported not to be  
48 relevant with respect to the thermal stability of natural antimicrobial food preservatives.<sup>7-9</sup> This  
49 situation explains why most of the active packagings which are studied are polar ones mainly based

2

John Wiley & Sons, Inc.

50 on polysaccharides, proteins, polyols and derivatives.<sup>10-15</sup> However, their use is very limited as  
51 bulky materials mainly because of their high cost, high sensitivity to the ambient relative humidity  
52 modulating drastically their properties and because of the challenging routes to be conceived for  
53 their processing.

54 To overcome such bottlenecks, research in pharmacy devoted to drug controlled release has  
55 promoted new systems based on immiscible polymers blends.<sup>16,17</sup> These systems could also be  
56 promising as active materials or coatings<sup>18</sup>. Indeed, varying both composition and processing  
57 conditions of polymer blends allows the design of materials with a large range of morphologies  
58 associated to specific release properties. Blends of two immiscible or partially miscible polymers  
59 are often prepared to make biphasic materials with evolving morphologies: matrix-dispersed  
60 particle structures, matrix-fiber structures, lamellar structures or co-continuous structures.<sup>19</sup> The  
61 blends become active materials when active agents are incorporated into a relevant phase (i.e. the  
62 polymeric phase in which the active agent is soluble) before being mixed with the second polymer  
63 by plastic compounding. In a previous study<sup>18</sup>, several blends made from polar PLS (glycerol  
64 PLasticized Starch) and semi-polar PBSA (Poly(Butylene Succinate-co-butylene Adipate) were  
65 prepared in order to investigate the relationships between blend morphology and the controlled  
66 release of probes/migrants used as model active agents for diffusion. PBSA was retained to balance  
67 the well-known weaknesses of the starch phase properties. The release was controlled by the  
68 tortuosity of the diffusion paths. The morphology was tailored by the material composition but the  
69 kinetics of release of active molecules dispersed in the PLS phase could be considered as potentially  
70 too slow to be applied to perishable foods with a short shelf life (from several days to a few weeks).  
71 In the present study, the morphology and controlled release properties of films made of  
72 polyethylene oxide (PEO) /PBSA blends were investigated. The choice of PEO will allow the melt  
73 blending below 100°C, which is favorable to preserve a large panel of active agents from thermal  
74 degradation (i.e. nisin<sup>20</sup> for further applied studies. Moreover, PEO is a biocompatible,



75 biodegradable and water soluble polymer. These specific features make it applicable also for drug  
76 delivery purposes. The desorption would process through both the solubility of the matrix in water  
77 (controlled dissolution of the PEO phase) and specific diffusion paths to design a packaging with a  
78 broad range of controlled release properties which will be assessed by a model migrant  
79 (fluorescein).<sup>21</sup>

## 80 2. Materials and methods

81 The materials selected for the preparation of polymer blend films were a commercial poly(ethylene  
82 oxide) (PEO) powder with a number-average molecular weight  $M_n$  of 200 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Sigma  
83 Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France) and pellets of PBSA (statistic copolyester with 80% of  
84 succinic acid <sup>22</sup>) was purchased from NaturePlast (PBE 001 reference, Caen, France). For  
85 fluorescein migration studies and confocal scanning laser microscopy observations, PLS was  
86 formulated with fluorescein sodium salt (Sigma Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France) as  
87 described below.

### 88 2.1. Preparation of PBSA/ labelled-PEO blends

#### 89 2.1.1. Preparation of PEO pellets labelled with fluorescein

90 PEO powder (2kg), previously equilibrated at 50% RH and 23°C until constant weight (i. e. for one  
91 week), was stirred in a mixer (Kenwood, KM286 Prospero, France) at a constant speed. Three  
92 hundred and twenty milliliters of a fluorescein sodium salt aqueous solution (50ppm/PEO (wt/wt  
93 dry basis)) were progressively added to 2 kg of PEO powder, the wetted mass was then  
94 homogenized for 5 min in the mixer. The wet mass was immediately extruded using a three-zone  
95 single-screw extruder (Rheoscam, Scamex, Crosne, France). The three zones of the extruder were  
96 heated at 80°C and the rotation speed was set at 100 rpm. The screw of the extruder had a length of  
97 220 mm, with a length/diameter ratio of 11. The samples issued from the first run were pelletized  
98 with a pelletizer (Pelletizer knives model, Scamex, Crosne, France) and equilibrated at 50% RH and  
99 23°C before use.

100 **2.1.2. PBSA/ PEO extrusion**

101 Various PBSA/fluorescein-containing PEO blends (from 0 to 100% wt. PBSA content, Table 1)  
 102 were prepared by mixing PBSA and PEO pellets of each component. The blends were denoted as  
 103 follows: PBSA10 means that the blend contained 10% of PBSA and 90% of PEO.

104 **Table 1:** PBSA/PEO blend formulation (the code is based on the PBSA percentage by weight)

105

Code	PBSA0	PBSA10	PBSA20	PBSA30	PBSA35	PBSA40	PBSA45	PBSA50
PBSA (%wt)	0	10	20	30	35	40	45	50
PEO (%wt)	100	90	80	70	65	60	55	50
Code	PBSA55	PBSA60	PBSA65	PBSA70	PBSA80	PBSA90	PBSA100	
PBSA (%wt)	55	60	65	70	80	90	100	
PEO (%wt)	45	40	35	30	20	10	0	

106 Homogeneous blends were prepared with the same Scamex extruder equipped with a three-zone  
 107 Scamex double-screw module. The three zones were heated at 90°C. Once pelletized with a Scamex  
 108 pelletizer, pellets were re-extruded with a four-zone single-screw extruder (Scamex). The four  
 109 zones were heated at 90°C. The extruder was equipped with a slit die followed by a three-roll  
 110 calendaring system to prepare extruded films. The screw rotation speed was set at 50 rpm which  
 111 gave an approximate residence time of ~55-60 s. The rotation speed of the calendar was 30 rpm for  
 112 a typical film thickness of 220 ± 10 µm.

113 **2.2. Characterization of PBSA/PEO films**

114 **2.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

115 The thermal properties of PBSA/PEO blends were determined by differential scanning calorimetry.  
 116 DSC analyses were performed with a DSC Q20 apparatus (TA Instruments, Guyancourt, France).  
 117 Ten milligrams of each film were weighted directly in appropriate pans sealed hermetically.  
 118 Samples were first heated from 30°C to 150°C with a heating rate of 10°C.min<sup>-1</sup>, before being  
 119 cooled to 30°C at 10°C.min<sup>-1</sup> and heated again for a second run also undergone from 30°C to 150°C

5

120 at  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . The melting temperature  $T_m$  was taken at the top of the melting endotherm of the first  
121 and second heating scans. Relative (or normalized) crystallinity rates of PBSA and PEO in the  
122 blends were calculated from the areas of their melting peaks on the basis of the respective heats of  
123 fusion of pure polymers (determined by performing the same thermal analysis) and taking into  
124 account the proportion of each phase in the blends.

### 125 2.2.2. ATR-FTIR spectroscopy

126 Mid-infrared spectra of PBSA films were recorded from 400 to  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $4\text{ cm}^{-1}$  resolution, 24  
127 scans) using a FTIR Alpha spectrometer (Bruker optics, Wissembourg, France) coupled to a  
128 Platinum ATR module (diamond ATR crystal, depth at  $1000\text{ cm}^{-1}$ :  $1.66\text{ }\mu\text{m}$ ). A spectral  
129 classification based on raw spectra (full range) using a cluster analysis based on a hierarchical  
130 classification algorithm with the Opus Ident procedure (Opus 5.5 software, Bruker optics) was  
131 carried out.

### 132 2.2.3. Water sorption isotherms

133 Sorption isotherms at  $23^{\circ}\text{C}$  for films with different compositions were performed gravimetrically  
134 using a microbalance (Q5000SA, TA Instruments, Guyancourt, France). The samples mass was  
135 about 5-6mg. The samples were dried at  $45^{\circ}\text{C}$  (under dynamic dry nitrogen flux) until constant  
136 weight (variation  $< 0.005\text{wt } \%$  for 30 min) before being equilibrated at different relative humidities  
137 (0, 20, 40, 60, 75, 85 and 95 % RH), (variation  $< 0.005\text{wt } \%$  for 30 min).

## 138 2.3. Blend morphology study

139 PEO extraction (by water) and microscopic observations were combined to investigate the blends  
140 morphology.

### 141 2.3.1. Selective extraction of PEO by water

142 Extraction of PEO phase by water allowed quantifying its continuity index. Two grams of each  
143 formulation (pellets or films) were introduced in 250 mL of water in a beaker at  $20^{\circ}\text{C}$  directly for

144 pellets, enclosed in a sealed metal for films. After 24 h, the samples were dried during 24 h at 50°C.  
145 The extraction procedure was repeated 3 times. The continuity index of PEO was defined as the  
146 fraction of polymer that belongs to a continuous phase and was calculated with equation (1):

$$147 \quad \% \text{ continuity of } i = \frac{(\text{weight of whole sample} - \text{weight of sample after extraction of } i)}{(\text{weight of } i) \text{ in the sample before extraction}} \times 100$$

148 
$$\text{Equation (1)}$$

149

### 150 **2.3.2. Scanning electron microscopy (SEM) observations**

151 After extraction of PEO, samples were examined with a Hitachi S3000-N scanning electron  
152 microscope (Verrières-le-Buisson, France) at 5 kV accelerating voltage. The samples were fractured  
153 after immersion in liquid nitrogen and sputter-coated with gold. The sections were observed.

### 154 **2.3.3. Confocal laser scanning microscopy (CLSM)**

155 The films were formulated with 50 ppm of fluorescein sodium salt and prepared by extrusion, as  
156 previously described. CLSM observations were performed with a Zeiss LSM 510/Meta Axiovert  
157 200 (Carl Zeiss, Marly le Roi, France) confocal laser scanning microscope (excitation at 488nm  
158 (argon laser), detection with a Long Pass 505nm filter, 40× objective/NA 1.3 oil, (pinhole 1Unit  
159 Airy i.e. 1µm optical section)). Films pieces were pressed at 120°C between a microscope slide and  
160 a coverslip to ensure an intimate contact without immersion media to prevent fluorescein migration  
161 and sealed with nail varnish.

### 162 **2.3.4. Water vapor transmission rate (WVTR)**

163 Films (0, 10, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90 and 100% PBSA, typical thickness around  
164 220±10 µm, preconditioned one week at 50% RH and 23°C) were each sealed on one aluminum foil  
165 mask, purchased from Labomoderne (Paris, France), leaving an uncovered film area of 3.14 cm<sup>2</sup>.  
166 Araldite epoxy resin (Bostik, Courbevoie, France) was used to insure water and air tightness at the

7

167 contact zones between the films and the foil masks. All actual exchange surfaces after deposition of  
168 epoxy resins recalculated by optical analysis were between 2 and 3 cm<sup>2</sup>. Water vapor transmission  
169 rates (WVTR) were determined at 23°C for a partial pressure gradient equal to 50-75% RH. WVTR  
170 were measured by the “wet cup method” as the water vapor fluxes were high enough, placing the  
171 films over the top of a pre-made watertight metal cup. The cup contained a sodium chloride  
172 saturated aqueous solution and was placed in a climatic chamber (50% RH, 23°C). Theoretical  
173 permeability (P) of multilayered films (total thickness l) comprising layers of different properties  
174 (P<sub>i</sub>, l<sub>i</sub>) sandwiched together was calculated with the following equation where l stands for the  
175 thickness of the layers 1, 2, ..., n.:

$$176 \quad L/P = l_1/P_1 + l_2/P_2 + \dots + l_n/P_n$$

177 Equation (2)

#### 178 2.4. Desorption kinetics of fluorescein from films to water

179 Desorption kinetics of fluorescein from PEO phase of films to water was monitored with a  
180 spectrofluorometer (LS 55, Perkin Elmer, Courtaboeuf, France) at 23°C as a function of the film  
181 composition. Extruded films were molded to reduce their thicknesses to a constant value (70 ±  
182 10 μm) using a thin film making kit placed in a hydraulic press equipped with platens heated at  
183 120°C (Specac, Eurolabo, Saint Chamond, France), a 4 ton pressure was applied for 20s. Films were  
184 previously formulated with fluorescein sodium salt (50 ppm/PEO weight content as previously  
185 described) before being properly shaped as disks of 8 mm diameter. One disk was suspended from a  
186 needle passing through the cap cell before being immersed in 4 mL distilled water placed into  
187 disposable poly(methylmethacrylate) (PMMA) spectrofluorometer cells. All systems (cell +  
188 suspended film) were excited at 490 nm thanks to a four-position automatic cell changer. The  
189 emission was recorded at 560 nm to avoid any saturation phenomenon and to have enough  
190 sensitivity at the beginning of each fluorescein desorption experiment. Migration tests were  
191 replicated 4 times for each blend composition.

192 **3. Results and discussion**

193 **3.1. Blend morphology study**

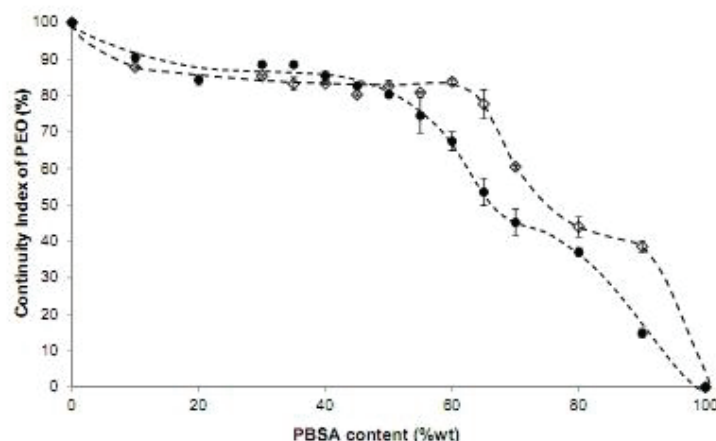
194 The blend morphology was investigated thanks to solvent extraction and SEM observations in order  
195 to investigate the relationships between the transport properties and the structure of films which  
196 could be used as active materials.

197 **3.1.1. Selective extraction of PEO**

198 PEO being water soluble, the blend morphology was investigated after water extraction in order to  
199 determine the percentage of PEO able to be extracted from the blends (i.e. PEO available to  
200 water).<sup>23</sup> In the literature, this percentage is defined as the continuity index (CI) of the extracted  
201 phase. In Figure 1, both pellets and films thereof have been extracted (until constant weight) with  
202 water for all compositions and the CIs were displayed as a function of the blend composition. Both  
203 curves showed the same trend: a monotonous decrease in PEO continuity index from 100 to 0%.  
204 Meanwhile, when the PBSA content increased, a pseudo plateau was noticeable between 10 and 50  
205 wt. % PBSA for pellets, and between 10 and 65 wt. % PBSA for films. This pseudo plateau means  
206 that an important part of the PEO phases in this region (from 80 to 90 %) was available for water  
207 dissolution probably because belonging to the continuous phase. Reciprocally, an amount of 10 to  
208 20 wt % of PEO was irreversibly entrapped by PBSA in that plateau region. In details, for the first  
209 experimental point of the plateau (PBSA 10), PBSA (10%wt) is surprisingly able to entrap nearly  
210 its own mass of PEO (10%wt). This surprising result was also observed qualitatively as films kept  
211 their integrity as thinner but fragile films when immersed in the water bath. At those high PEO  
212 percentages, the CI values were expected to be close to 100% as always observed in the literature  
213 for other blends.<sup>23</sup> Here, the PBSA phase had a preserved structure after processing and water  
214 immersion and was still able to partially entrap the second phase (PEO): water was thus likely not  
215 able to penetrate into PBSA crystallites to reach and solubilize entrapped PEO. This phenomenon  
216 has already been reported with crystalline/crystalline blends such as PBS (polybutylene

217 succinate)/PEO. Authors explained this property as a PEO segregation within the interlamellar  
218 regions of PBS.<sup>24</sup> In that way, the originality of this study compared to literature was to quantify the  
219 amount of PEO (10 to 20% wt) sufficiently well entrapped inside PBSA crystallites or co-  
220 crystallites not to be removed by a simple dissolution in water (Figure 1). Meanwhile, as the PBSA  
221 content increased, the PEO should have decreased more quickly, but PBSA phase appeared to  
222 entrap an unexpected “pseudo” constant value of PEO. In other words, the PEO phase remained  
223 highly available for water until the end of the plateau revealing a probable skin layer mainly  
224 composed of PEO.<sup>25</sup>

225 After the pseudo plateau, pellets and films acted differently: the PEO continuity indexes declined  
226 faster until PBSA 65 for films but sooner (from PBSA55) for pellets showing both an inflexion  
227 point at PBS70. PEO was more extractable from films as their morphology can be somehow  
228 perturbed by the mechanical stress induced by the slit die followed by the calendaring process. A  
229 more pronounced shoulder (inflexion point) was observed for films: for example, for PBSA20 up to  
230 40-50% of PEO were still extractable against only about 15 % of PEO for pellets. As a conclusion,  
231 pellets and films seemed to show nearly the same behavior except for the high PBSA contents,  
232 which could probably be due to a differentiated rheology of fluxes at molten state.<sup>25</sup>



233

234 **Fig. 1:** Continuity index of PEO in PBSA/PEO pellets (●) and films (◇) as a function of the PBSA  
235 content.

236

### 3.1.1. SEM and CLSM observations of films

237 SEM observations have been performed before and after (Figure 2) the water extraction of films in  
238 order to precise the multiphasic structure of the systems. Before extraction, no peculiar  
239 morphologies (e. g. embedded nodules) were observed. This observation was consistent with the  
240 literature regarding PEO/PBS blends<sup>26,27</sup> which suggests the presence of partially miscible systems  
241 or of nodules of very small size possibly obtained following twin screw extrusion (data not shown).

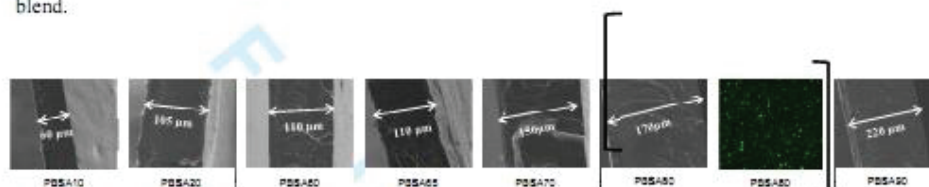
242 After the PEO removal, as the film integrity was preserved, it was possible to determine the new  
243 film thicknesses after the PEO extraction (Figure 2). The new thicknesses (originally 220  $\mu\text{m}$ ) were  
244 equal to nearly 60  $\mu\text{m}$  for PBSA 10, 105-110  $\mu\text{m}$  for PBSA 20 to 65, 150  $\mu\text{m}$  for PBSA 70 and  
245 reached 170  $\mu\text{m}$  for PBSA 80 before being nearly unchanged for PBSA 90 (Figure 2). From these  
246 results, it was now possible to conclude to a multilayered structure made of an inner layer of a  
247 PBSA-rich phase surrounded by skin layers made of a PEO-rich phase. Belard *et al.*<sup>25</sup> also obtained

11



248 pseudo-multilayered systems for PCL (polycaprolactone)/PLS blends aiming at surface properties  
 249 modifications of materials.

250 To complete these investigations, since the PEO polar phase was labeled with fluorescein sodium  
 251 salt (before melt blending with PBSA), confocal laser scanning microscopy observations of blends  
 252 with the highest PBSA percentages (exceeding 60%) were performed. A typical microphotograph  
 253 (Figure 2, PBSA 80) showed independent particle populations finely dispersed in the PBSA-based  
 254 blend.

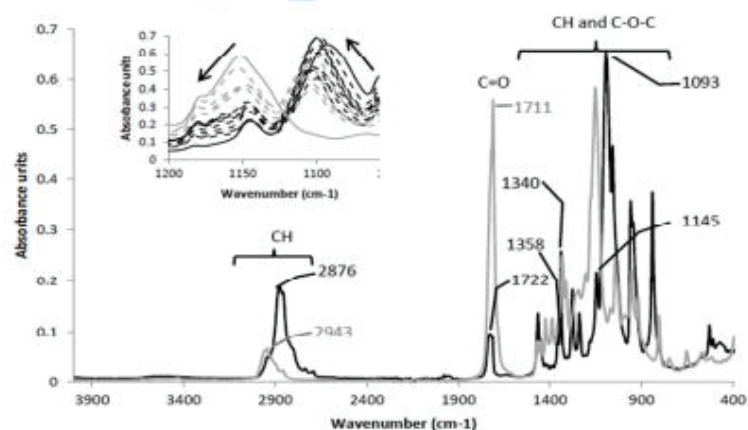


255 **Fig. 2:** SEM observations of cryofractured films after PEO extraction by water (PBSA 90 was  
 256 observed with a twice lower magnification) and CLSM microphotograph of PBSA80 showing  
 257 fluorescein-labeled PEO nodules embedded in PBSA matrix (scale: square size  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ ).

### 258 3.1.2. Blend surface analysis by ATR- FTIR

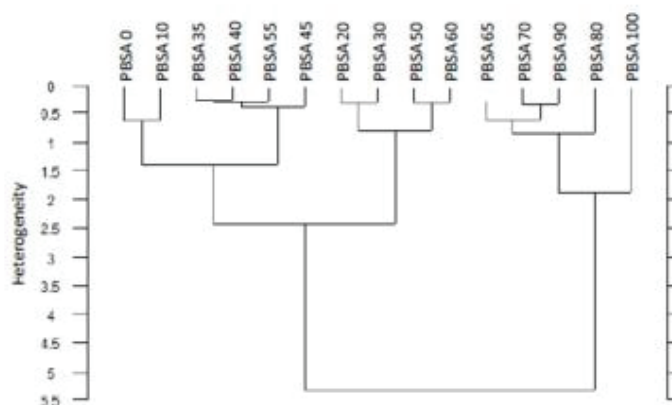
259 ATR-FTIR analyses were performed in order to investigate the surface properties of blends. In  
 260 Figure 3, spectra of films made of neat PEO and PBSA were analyzed and taken as references  
 261 according to Hexig et al.<sup>28-30</sup>. PEO FTIR spectrum presented a typical band centered at  $2876 \text{ cm}^{-1}$   
 262 corresponding to the CH (from  $\text{CH}_2$  groups) stretching region. Such a peak was also present in  
 263 PBSA FTIR spectrum but at a  $2943 \text{ cm}^{-1}$  wavenumber and with a weaker absorbance. The main  
 264 specific bands for PBSA films were attributed to the carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ ) vibration region, centered at  
 265  $1711 \text{ cm}^{-1}$ . PEO and PBSA films spectra presented both some bands in the  $900$  to  $1500 \text{ cm}^{-1}$  region,  
 266 mainly assigned to CH (from  $\text{CH}_2$  groups) stretching and deformation. A band centered at  $1093 \text{ cm}^{-1}$   
 267 of PEO film spectrum could be attributed to the C-O-C elongation (ether function). From raw full  
 268 spectra of all PBSA/PEO films, a hierarchical classification was performed in order to group the  
 269 films on the base of their "surface" structural characteristics (the penetration depth of IR beam into

270 the sample was about 2  $\mu\text{m}$ ). The dendrogram obtained from cluster analysis (Figure 3) shows a  
 271 clear separation in 2 groups: the first cluster includes films containing less than 65%wt of PBSA  
 272 whereas the second one gathers films containing more than 65%wt of PBSA. These results  
 273 highlighted that the "surface" composition of films made from PEO/PBSA blends containing from  
 274 10 to 60%wt PBSA was more similar to PEO. This is consistent with previous proposition that the  
 275 PEO phase could be continuous or partially continuous in the superficial zone of these films, while  
 276 the superficial composition of films made from blends containing from 65 to 90%wt PBSA would  
 277 be similar to PBSA (PBSA partial/total continuity). The two clusters are obviously well marked  
 278 especially for the peak at 1150  $\text{cm}^{-1}$  (inset, Figure 3) and molecular interactions occurred between  
 279 both phases as significant peak shifts are noticeable<sup>31</sup> (see arrows in the inset).



280

281 **Fig. 3:** FTIR spectra of neat PEO (black line and black peak labelling) and neat PBSA films (grey  
 282 line and grey peak labelling). The inset corresponds to a focus (1250 to 1050  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers  
 283 area) for films made with 10 to 60% wt. PBSA (black dotted lines) and for films made with 65 to  
 284 90% wt. (grey dotted lines)



285

286 **Fig. 4:** Hierarchical clustering of the 15 PBSA/PEO films based on ATR-FTIR spectra analysis  
287 (full spectral range 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

288 Analysis of ATR-FTIR spectra of films was consistent with the existence of multilayered (or  
289 pseudo multilayered) films made from 0 to 65% PBSA (Figure 4) as proposed following selective  
290 extraction of PEO by water and SEM observations. When PBSA proportion in blends exceeded  
291 65% wt. (Figure 4), films surfaces would be mainly based on PBSA (as PBSA-rich skin layer)  
292 which would result from a phase inversion phenomenon.

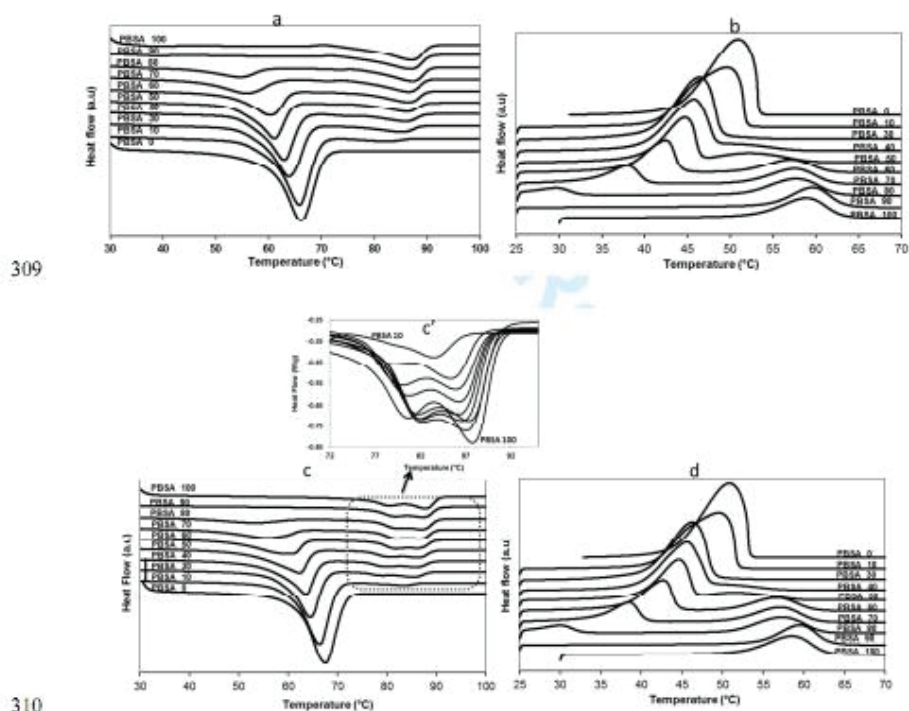
293

### 294 3.2. Crystalline morphology of blends

295 Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms (Figure 5, Table 2) were recorded and  
296 analyzed for nearly all films focusing on PEO and PBSA melting or crystallization temperatures  
297 ( $T_m$  and  $T_c$ ) and corresponding melting enthalpies ( $\Delta H_m$ ). These analyses were performed in order  
298 to investigate the crystalline morphology of blends to check whether the multilayered structure or  
299 any supplementary thermal event such as hot-pressing above  $T_m$  applied to obtain thinner films (for  
300 dimensioning of release systems) can modify any specific thermal properties. Two runs made of

14

301 both heating and cooling ramps were performed. The first run was useful for films used directly  
 302 after preparation (i.e. blend properties or water transport properties) and the second run for films  
 303 which were pressed at molten state before being used (i.e. for fluorescein desorption in water  
 304 experiments). Table 2 gathers collected values ( $T_m$ ,  $T_c$ , enthalpies) for PEO and PBSA when  
 305 measurable and for neat PBSA. As previously reported,<sup>32-34</sup> two melting peaks are noticeable for  
 306 the second heating ramp. These authors reported such usual multiple events for thermoplastic PBSA  
 307 because of crystal structure modification during the heating scan and/or the presence of melting, re-  
 308 crystallization, and re-melting phenomena.



310  
 311 **Fig. 5:** DSC thermograms of PEO/PBSA blends - 5a and 5b: first run (heating and cooling ramps),  
 312 5c and 5d: second run. (a.u.;: arbitrary units)

---

## **Chapitre VII**

**VII. Etude de la cinétique de libération dans l'eau de migrants modèles dispersés dans la phase PLS de films à base de mélanges PBSA/PLS : influence de la morphologie des films et de la nature du migrant**

## VII.1. Introduction

Dans le chapitre V, nous avons étudié la morphologie de matériaux élaborés avec des mélanges PBSA/PLS en proportions variables et son influence sur les propriétés de transport de petites molécules comme l'eau ou l'oxygène. Cette étude nous a permis d'identifier les compositions des mélanges pour lesquelles chaque polymère forme une phase continue avec des chemins de diffusion intrinsèques à l'aide de 2 migrants de faible masse moléculaire selon leurs polarités respectives (l'eau empruntant les chemins PLS, et l'oxygène les chemins PBSA). Par ailleurs, il a été observé que la diffusion de la fluorescéine préalablement incorporée dans la phase amyliacée (PLS) des mélanges est gouvernée par la tortuosité des chemins de PLS elle-même gouvernée par la morphologie des systèmes.

Dans cette partie, nous allons focaliser notre étude, pour à terme, répondre aux questions suivantes :

- i) Est-ce que la morphologie des mélanges PBSA/PLS peut contrôler la libération de molécules d'intérêt non-volatiles et hydrophiles ?
- ii) Est-ce que ce type de films à base de mélange de polymères PBSA/PLS peut être utilisé comme emballage actif antimicrobien à libération contrôlée afin de prolonger la durée de conservation d'aliments périssables emballés ?
- iii) Est-ce que les agents antimicrobiens incorporés dans des films conservent leur activité antimicrobienne après les procédés de mise en œuvre ?

Les résultats présentés ci-après répondent essentiellement à la question (i) dans la continuité du premier chapitre de résultats (chapitre V). Différentes molécules d'intérêts non-volatiles, hydrophiles et solubles dans la matrice de PLS ont donc été considérées en lieu et place de la fluorescéine sélectionnée pour sa fluorescence permettant une localisation et une quantification aisées. Le choix s'est porté sur des molécules thermostables, solubles dans les milieux de diffusion, faciles à doser et quantifier.

Deux types de molécules ont été choisis:

### Des molécules modèles non volatiles mais sans activité antimicrobienne

Un acide aminé libre, la glycine (Gly), et un dipeptide, la di-glycine, (Gly-Gly) ont été choisis dans cette étude, car ils ont au moins une fonction amine libre comme des agents antimicrobiens peptidiques ou protéiques utilisés dans le domaine alimentaire tels que la nisine (conservateur : E 234) et le lysozyme (conservateur : E 1105). De plus, leur structure simple avec une seule fonction amine libre permet de les doser aisément. D'autre part, leurs cinétiques de libération respectives devraient aussi être relativement rapides compte-tenu de leurs masses moléculaires respectives (75 et 132,1 g.mol<sup>-1</sup>).

### Des additifs alimentaires ayant un statut de conservateur

Le sorbate de potassium (E 202) et le benzoate de sodium (E 211) ont été utilisés. Bien que leurs masses molaires soient très proches (respectivement 112 et 122 g.mol<sup>-1</sup>), leurs structures chimiques diffèrent (**Tableau 10**).

Ces migrants ont été utilisés afin:

- d'étudier l'aptitude des films à base de mélange PBSA/PLS à être utilisés comme emballages actifs permettant une libération contrôlée de ces agents antimicrobiens
- d'évaluer leur activité antimicrobienne résiduelle dans les films après le traitement thermomécanique d'extrusion employé pour les élaborer

## VII.2. Cinétiques de désorption dans l'eau

### VII.2.1. Mise en œuvre des films de mélange pour les expériences de désorption

Seules les formulations contenant 30, 60, 65, 70 et 80% de PBSA ont été utilisées pour cette étude pour couvrir la gamme de morphologies identifiées lors de l'étude des mélanges PBSA/PLS comme pouvant contrôler le transport de molécules incorporées dans la phase PLS. Des films d'épaisseurs connues (environ  $200 \pm 10 \mu\text{m}$ ) ont été utilisés après extrusion mono-vis à l'aide d'une filière plate et d'une calandreuse (voir M&M, page 83).

Les quantités de migrants ajoutées à la phase PLS sont : 1,3% (m/m) de cette phase pour les acides organiques contre 0,15% pour la glycine et di-glycine.

### VII.2.2. Milieu de désorption

Le choix du milieu de désorption pour les tests de désorption devait répondre aux considérations suivantes :

- Etre proche des simulateurs d'aliments officiels des aliments périssables dont l'eau est généralement le constituant principal (CE 10 2011)
- Ne pas contenir d'impuretés susceptibles de réagir avec les molécules diffusantes ou les méthodes de détection des molécules d'intérêt incorporées dans la phase amyliacée des matériaux
- Ne pas plastifier, ou solubiliser le PBSA

L'eau distillée agitée a été retenue comme milieu de désorption simple mais pouvant cependant activer la diffusion des migrants par sorption préférentielle dans la phase amyliacée des mélanges. En effet, l'eau des aliments humides et périssables comme par exemple la viande fraîche peut également diffuser au sein de l'emballage. De plus, les migrants utilisés sont hydrosolubles pour en faciliter le dosage.

L'une des difficultés rencontrées lors de la réalisation des expériences de désorption est le dimensionnement des systèmes (rapport volume et géométrie des films par rapport au volume d'eau) pour obtenir une concentration en migrants détectable et quantifiable imposées i) par la méthode de dosage utilisée pour chaque migrant ii) par la concentration initiale en molécules diffusantes (ou mélanges de molécules) qui ne doit pas être trop

élevée de manière à éviter une possible séparation de phase et/ou afin de ne pas modifier les propriétés de la matrice (PLS).

### VII.2.3. Calcul du coefficient de diffusion apparent

D'une manière générale, la libération d'un composé à partir de biopolymères hydrophiles au contact d'une phase aqueuse (l'amidon dans notre cas) se produit en deux étapes concomitantes : i) les molécules d'eau diffusent dans l'amidon entraînant la baisse de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère par plastification avec une possible expansion de volume (gonflement) si le taux d'hydratation est élevé, ce phénomène est souvent rapide car les molécules d'eau sont de faibles masses moléculaires ii) en parallèle, la désorption des agents actifs s'effectue à travers le film jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. L'activation du transport par l'eau contribue donc à la libération de molécules initialement présentes dans le film de polymère vers la solution externe (Buonocore *et al.*, 2003).

Dans notre cas, la cinétique de libération de l'agent actif peut être modulée (comme discuté au chapitre V) par la cinétique de plastification par l'eau, elle-même variable selon la composition des mélanges.

Afin de caractériser le mécanisme de diffusion, la loi de puissance de Crank (1979) a été utilisée (équation (14), chapitre III) dans le but de déterminer  $n$ :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_a t^n$$

où  $M_t$  et  $M_\infty$  sont respectivement la masse libérée à partir du film à l'instant ( $t$ ) et à l'infini.

Comme déjà discuté au chapitre III partie bibliographique, lorsque  $n = 0,5$ , la diffusion est de type Fickienne, lorsque  $n = 1$ , «cas II», la diffusion est proportionnelle au temps et donc non Fickienne et dans la région où  $0,5 < n < 1$ , le processus de diffusion est une combinaison de diffusion Fickienne et non Fickienne connue comme «diffusion anormale».

Dans la présente étude, les valeurs de  $n$  sont calculées afin de qualifier le mécanisme de diffusion. Cependant, la diffusion de l'eau est supposée plus rapide que la diffusion de l'agent actif de plus forte masse : le chapitre V, figure 8 de la publication a effectivement montré une tortuosité bien inférieure pour l'eau probablement capable de franchir les barrières PBSA pour atteindre le PLS (contrairement à la fluorescéine), et pour mémoire les coefficients de diffusion de l'eau des mélanges varient de  $1,03 \cdot 10^{-12}$  à  $1,89 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour des films de polymère d'épaisseur  $L$  mis en contact avec un milieu de désorption, les coefficients de diffusion des espèces transportées peuvent être obtenus à l'aide de la solution suivante de la seconde loi de Fick, équation (25) :



$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-2(n+1)^2\pi^2 Dt}{L^2}\right] \quad (25)$$

En supposant que : 1) la diffusion est considérée unidirectionnelle, 2) l'équilibre thermique de l'échantillon est atteint dès le début de l'essai, 3) la concentration initiale du composé est uniforme dans le film et égale à zéro dans le milieu de désorption (le volume de milieu de désorption est beaucoup plus grand que celui du film), 4) les changements de dimension du film (gonflement dans notre cas) sont supposés négligeables, 5) le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration locale et du temps.

L'équation se simplifie pour des temps caractéristiques. Pour les temps courts de migration ( $M_t/M_\infty < 0,6$ ), l'équation (25) peut être simplifiée par l'équation (26) afin de déterminer la diffusivité apparente à partir de l'équation (27).

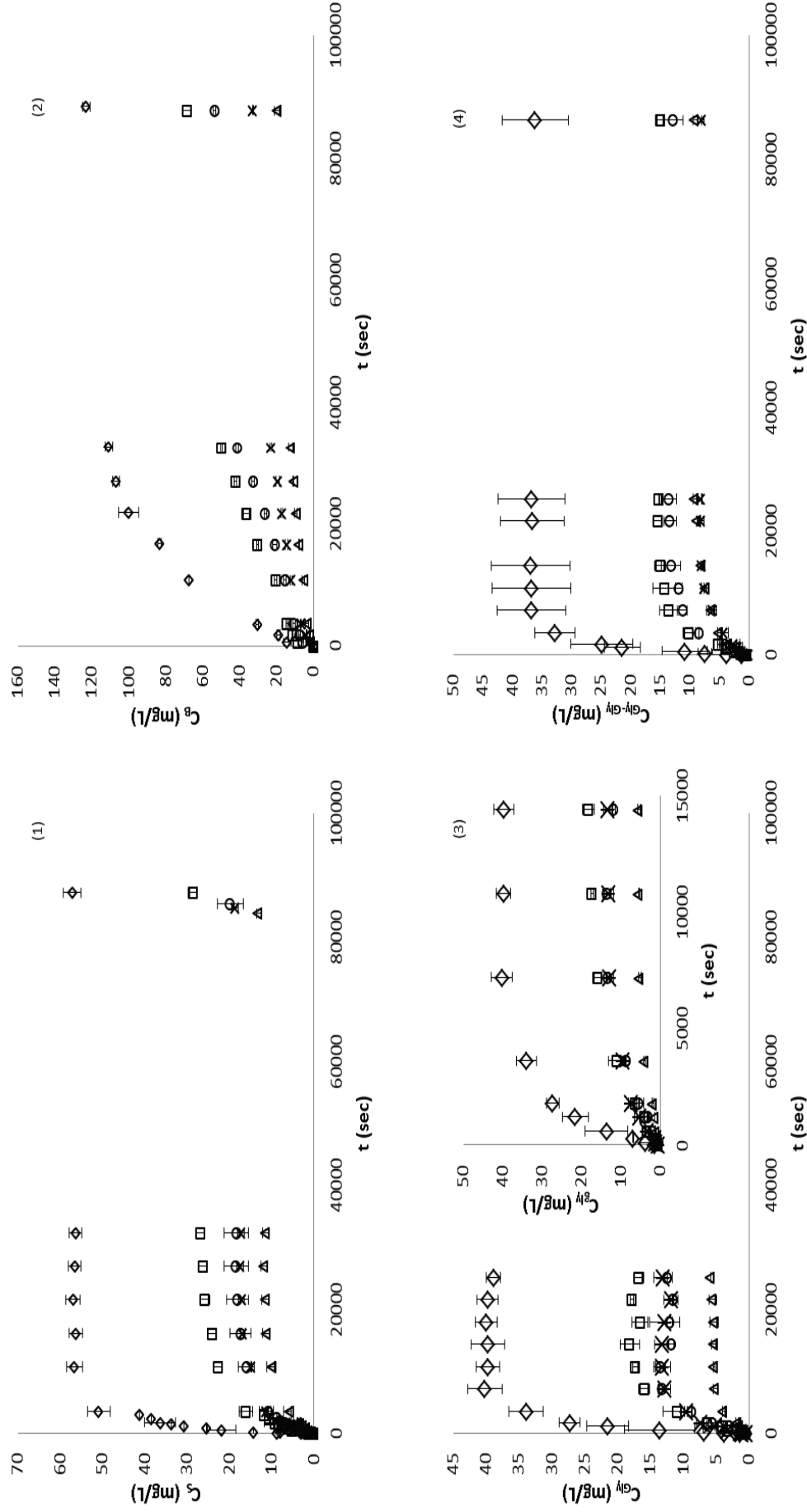
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{D \cdot t}{4\pi L^2}\right)^{1/2} = \rho \times t^{1/2} \quad (26)$$

$$D = \left(\frac{\rho \times L}{4}\right)^2 \times \pi \quad (27)$$

où  $\rho$  est simplement la pente du graphe représentant la cinétique de migration au temps  $t$  ( $M_t$ ) normée par rapport à la valeur à l'équilibre ( $M_\infty$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  et  $L$  l'épaisseur du film. Cette détermination est aisée mais limitée. Elle impose l'attente de la valeur plateau qui peut être parfois très longue et engendrer une dégradation à la fois du biopolymère ou de la molécule diffusante. En outre, un dimensionnement adéquat du système permettant la collecte d'un nombre de points suffisants aux premiers temps de la désorption est nécessaire.

#### VII.2.4. Résultats : cinétiques de désorption des migrants

Les cinétiques de désorption dans l'eau à 20°C obtenues pour chaque migrant sont présentées (**Figure 40**). La concentration dans le milieu de désorption a été déterminée par prélèvements successifs dans le temps et corrections itératives relatives à la concentration déterminée dans les volumes prélevés. Les expériences de désorption pour chaque migrant ont été répétées trois fois dans les mêmes conditions pour s'assurer de la reproductibilité des conditions de mise en contact et de mesure.



**Figure 40 :** Cinétiques de désorption 1) du sorbate de potassium (1,3% de la phase PLS), 2) du benzoate de sodium (cinétique tronquée pour comparaison, et complète en annexe) (1,3% de la phase PLS), 3) de la glycine (0,15% de la phase PLS), 4) de la di-glycine (0,15% de la phase PLS), à partir des films de mélange PBSA/PLS dans l'eau à 20°C. Effet de la proportion de PBSA (◇ PBSA30, □ PBSA60, ○ PBSA65, \* PBSA70, △ PBSA80) dans le mélange PBSA/PLS.

### VII.2.4.1. Effet de la proportion de PBSA dans les mélanges PBSA/PLS

La **Figure 40** propose une vision globale des cinétiques de migration dans l'eau en fonction du temps pour les 4 molécules pré-solubilisées (le sorbate de potassium, le benzoate de sodium, la glycine, et la di-glycine). Elle démontre clairement :

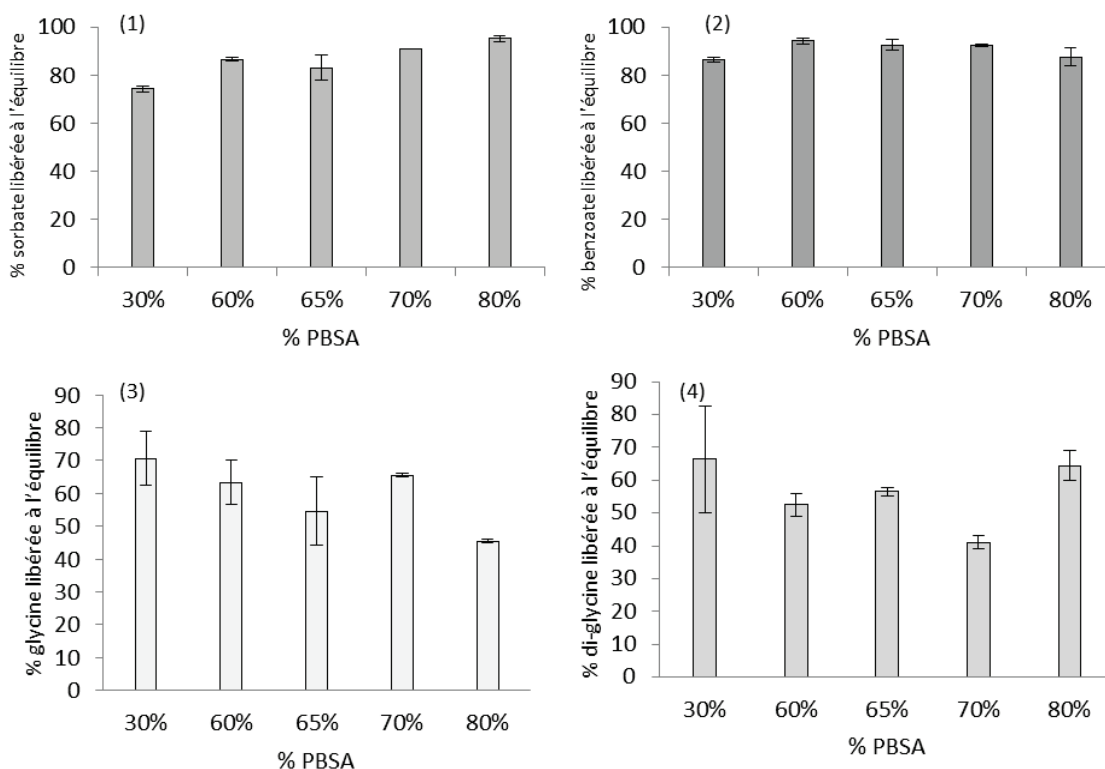
- i) que la quantité de molécules libérées est naturellement fonction du taux introduit (taux de phase amyliacée) ce qui est un résultat attendu
- ii) que la cinétique de libération du benzoate de sodium est très ralentie : l'arrivée à l'équilibre (plateau) est beaucoup plus tardive pour cette molécule mais semble à peu près identique pour les 3 autres molécules
- iii) qu'une analyse plus fine doit être effectuée pour visualiser l'influence de la composition des mélanges sur les cinétiques de libération des molécules

Avant de discuter plus en profondeur des résultats en termes de cinétique de diffusion, il est intéressant de s'intéresser aux quantités de molécules libérées à l'équilibre vis-à-vis des quantités initialement solubilisées ainsi qu'à leur éventuelle limite de solubilité selon les conditions de libération.

#### 1. Taux de migrants libérés

La (**Figure 41**) montre le taux de molécules libérées normalisé par rapport aux quantités initialement introduites lors de la formulation des différents films : de 40 à plus de 90% des molécules initialement introduites sont libérées. Une partie des migrants reste donc piégée dans le film par partage et/ou a pu être perdue (ou dégradée thermiquement) pendant les étapes de formulation, de mélangeage ou pendant le stockage des films. Les taux de libération des acides organiques présentent de plus faibles erreurs expérimentales, attribuées à la meilleure sensibilité de la technique de dosage et surtout à la quantité initialement introduite de près de 10 fois supérieure. Le sorbate de potassium est libéré à des taux variant de 74 à 95% de la quantité initialement introduite, et semble augmenter avec le taux de PBSA. Cette perte peut être expliquée par [López et al. \(2013\)](#). Ces auteurs ont rapporté une « perte » de 21% du sorbate de potassium incorporé dans des films à base d'amidon de maïs pendant le stockage par dégradation oxydative. En revanche, le taux de migration du benzoate de sodium est relativement constant (86 à 94%) selon la composition des mélanges. Les taux de glycine et de di-glycine libérés sont les plus faibles. Pour la glycine, ils sont constants jusqu'à 70% (aux erreurs d'expérience près), et diminuent quand le taux de PBSA atteint 80%. Le mélange avec 70%PBSA contenant de la di-glycine présente une valeur plus faible difficilement interprétable probablement dû à un problème d'homogénéité de la dispersion de lors du mélangeage.

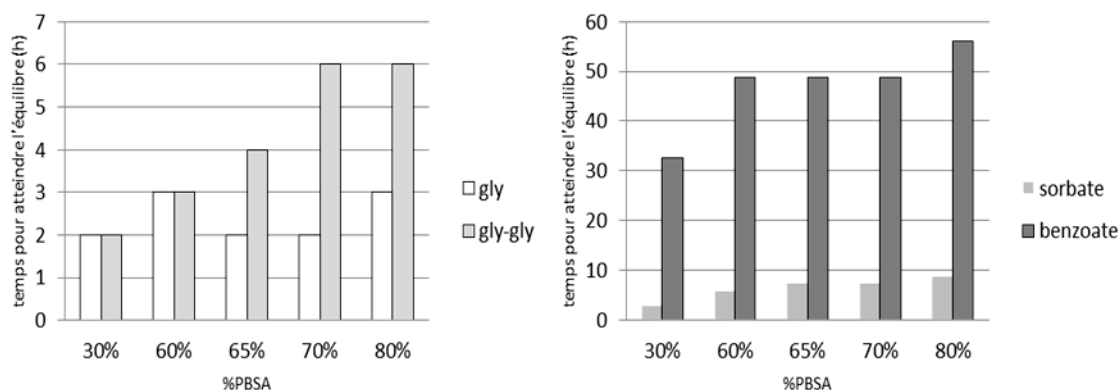
En conclusion, il ne semble pas y avoir d'effet significatif de la teneur en PBSA dans le mélange sur la proportion libérée à l'équilibre de ces migrants excepté pour le sorbate de potassium.



**Figure 41** : Taux de libération de 1) du sorbate de potassium, 2) du benzoate de sodium, 3) de la glycine 4) de la di-glycine à l'équilibre ( $t_{\infty}$ ) normés par rapport aux quantités initialement introduites dans les films lors de leurs formulations respectives

## 2. Temps pour atteindre l'équilibre et calcul des coefficients de diffusion

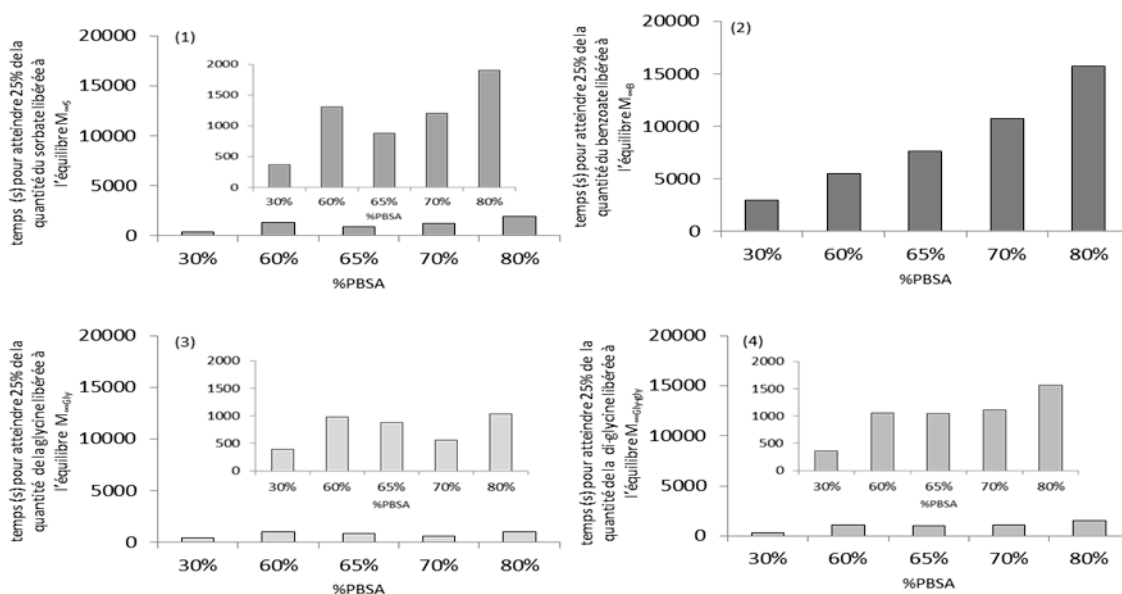
Les temps pour atteindre l'équilibre de désorption (ou la valeur plateau) de chaque migrant sont présentés dans la **Figure 42** après une analyse qualitative des courbes de la **Figure 40**. Ce temps augmente avec la teneur en PPSA dans les films pour tous les migrants considérés sauf pour la glycine qui présente des résultats plus aléatoires. Cette augmentation est surtout progressive pour les films formulés avec la di-glycine : le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec des formulations à 30, 60, 65, 70 et 80% de PPSA est respectivement de 2 h, 3 h, 4 h, puis 6h et 6 h augmentant ainsi d'un facteur 3. Ces évolutions sont moins nettes avec la glycine avec un temps qui semble relativement constant entre 2 et 3 heures pour atteindre l'équilibre (probablement en raison de sa plus petite taille). Le sorbate de potassium présente une augmentation monotone croissante de 3 à 9 heures. Le benzoate de sodium présente en revanche des temps d'arrivée à l'équilibre environ dix fois supérieurs variant seulement du simple au double en fonction de la composition des films (de 30 à près de 60 heures). On peut également noter que même avec des formulations de seulement 30% de PPSA (70% de PLS), le benzoate de sodium est fortement ralenti par rapport aux autres molécules testées. Une hypothèse pour expliquer cette différence de comportement par rapport à la glycine, la di-glycine et au sorbate de potassium pourrait résider dans l'encombrement stérique de la molécule qui présente un noyau aromatique et/ou dans sa solubilité peut être plus élevée dans la phase PPSA des mélanges.



**Figure 42 :** Temps (h) de désorption dans l'eau nécessaire pour atteindre l'équilibre pour : □ Gly, ■ Gly-Gly, ■ sorbate de potassium, ■ benzoate de sodium

Les temps nécessaires pour atteindre 25% de la quantité de migrant libérée à l'équilibre ont été également déterminés afin d'analyser la cinétique de diffusion pendant les premiers temps de diffusion (**Figure 43**). Nous pouvons également constater que ce temps augmente avec la teneur en PBSA dans les mélanges et ce pour tous les migrants sauf la glycine qui présente un comportement plus aléatoire : à nouveau seul le benzoate de sodium présente une évolution monotone marquée.

Ces premiers résultats sont prometteurs dans la mesure où l'objectif de ces travaux était précisément d'évaluer dans quelle mesure la morphologie de matériaux à base de mélanges de polymères permettait de contrôler la cinétique de relargage de composés introduits dans la phase la plus polaire.

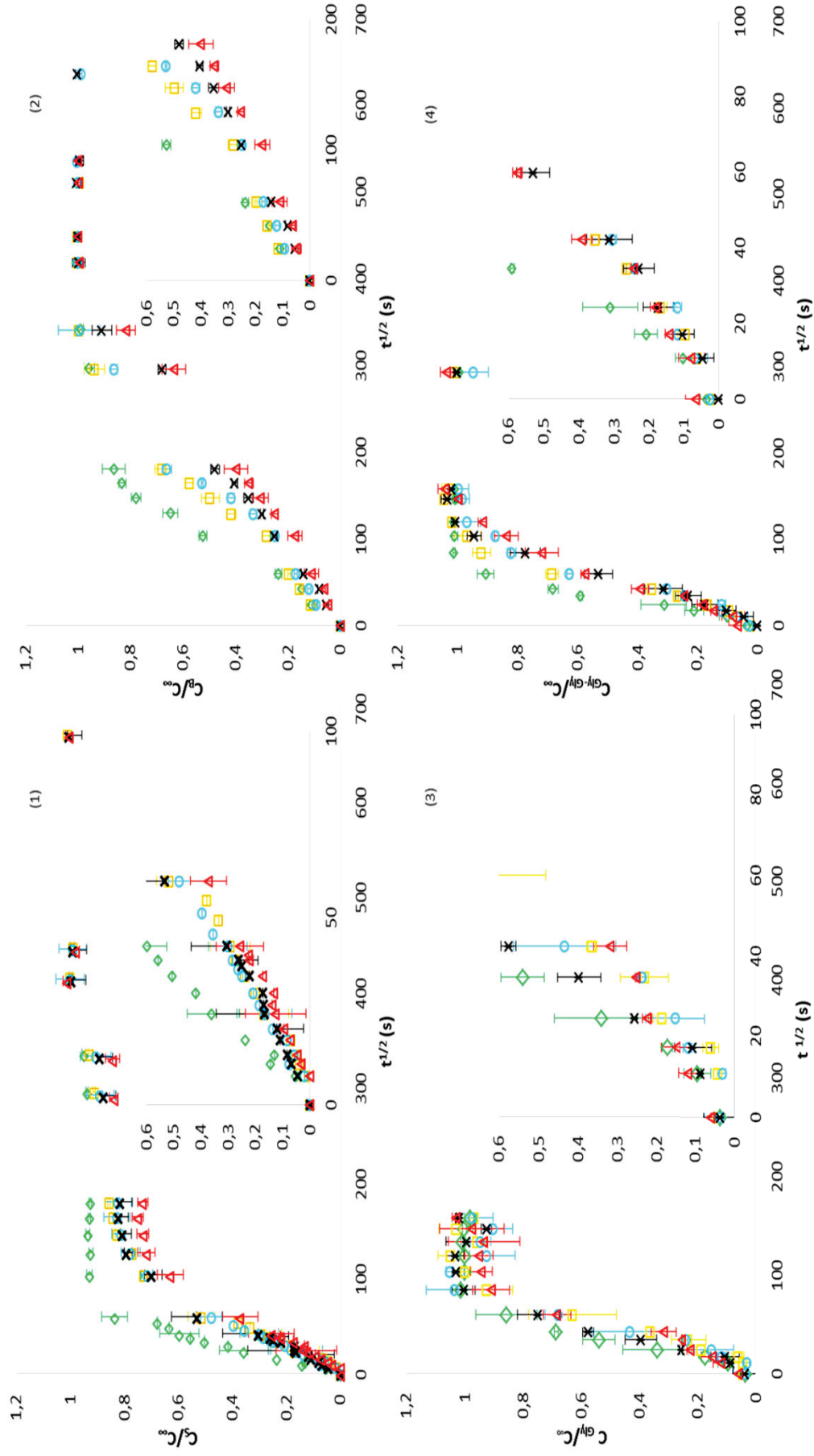


**Figure 43 :** Temps (s) nécessaires pour atteindre 25% de  $M_0$  pour 1) le sorbate de potassium, 2) le benzoate de sodium, 3) Gly, 4) Gly-Gly

Les cinétiques de libération normées par rapport à la valeur à l'équilibre et en fonction de la racine du temps sont proposées (**Figure 44**) pour les 4 migrants en fonction de la composition des mélanges. L'évolution de la concentration des 4 migrants varie parfois

---

de manière non linéaire en fonction de la racine carrée du temps pour les temps courts (**Figure 44**) : Des encarts pour  $m(t)/M_{\infty}$  entre 0 et 60% sont proposés afin de statuer sur le comportement Fickien des cinétiques de migration. L'allure parfois sigmoïdale peut être expliquée : i) par la mise en contact avec l'eau et le temps nécessaire pour que l'eau pénètre dans le film afin d'hydrater l'amidon lors de l'immersion, provoquant l'activation de la diffusion. Une préhydratation des systèmes en phase vapeur pour ces systèmes épais en regard de la cinétique de libération de la fluorescéine du chapitre (V) est habituellement réalisée pour pallier ces difficultés mais nos systèmes sont alors perturbés par l'exsudation du glycérol de la phase amylicée en surface ii) par la présence de glycérol qui peut également diffuser lors de l'immersion directe et perturber également le transport des molécules analysées. iii) pour les systèmes au-delà de 65% de PBSA, l'encapsulation de l'amidon formulé par la matrice PBSA génère des courbes de type perméation (également sigmoïdale avec « time-lag » comme remarqué à partir de PBSA 80% pour la fluorescéine vis-à-vis de la phase PBSA à traverser, iv) par la présence de phase amylicée débouchant en surface des films v) par la présence de molécules diffusantes possiblement présentes dans la phase PBSA lors du mélangeage.



**Figure 44** : Cinétiques de la désorption des migrants représentée sous la forme  $C(t)/C_\infty$  en fonction de  $t^{1/2}$  en fonction de (1) sorbate de potassium, (2) benzoate de sodium, (3) glycine, (4) di-glycine à partir des films de mélange PBSA/PLS. Effet de la proportion de PBSA (◇ PBSA30, □ PBSA60, ○ PBSA70, \* PBSA80, △ PBSA90) dans le mélange PBSA/PLS.

Le modèle de la loi de puissance a alors été appliqué aux données de diffusion pour explorer le mécanisme de libération aux temps courts ( $M_t / M_\infty < 0,6$ ) (équation 27). Les exposants de diffusion ( $n$ ) ont été calculés pour les différentes formulations. Ainsi que la constante de diffusion ( $k$ ) qui permet de calculer le coefficient de diffusion apparent selon la géométrie des films (épaisseur) (**Tableau 12**).

Le **Tableau 12** rassemble les valeurs de  $n$  et de  $k$  ainsi déterminées pour chaque migrant et chaque formulation de membrane. Un transport non Fickien ( $n \neq 0,5$ ) est donc observé pour beaucoup de migrants sauf le benzoate de sodium qui présente un mécanisme de diffusion de type Fickien aux temps courts ( $n$  proche de 0,5).

Cependant, aux regards des barres d'erreurs expérimentales, et afin de déterminer des ordres de grandeurs des coefficients de diffusion dans le but de dimensionner ultérieurement nos systèmes plus efficacement, les coefficients de diffusion ont été déterminés dans le suite de ce travail.

**Tableau 12** : Valeurs de  $n$ , de  $k$ , et de  $D_{app}$  pour chaque migrant selon la loi de puissance

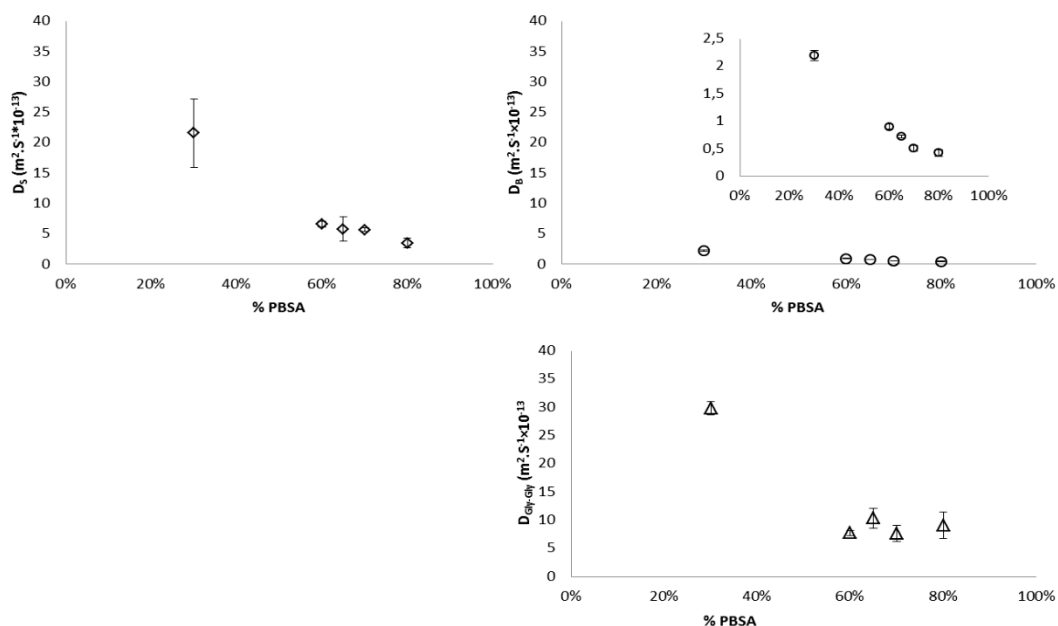
Formulation	constantes	PBSA30	PBSA60	PBSA65	PBSA70	PBSA80
glycine	$n$	0,68	0,81	0,73	0,68	<b>0,57</b>
	$k$	8,16	8,82	8,81	8,6	9,2
	$R^2$	0,978	0,96	0,98	0,94	0,94
	$D_{app} \times 10^{-13}$	Valeur comprise entre 27 et 3				
di-glycine	$n$	0,75	0,65	<b>0,54</b>	0,69	<b>0,56</b>
	$k$	7,84	9,13	9,83	9,09	9,28
	$R^2$	0,99	0,99	0,93	0,99	0,98
	$D_{app} \times 10^{-13}$	29,83	7,70	10,30	7,61	9,07
sorbate de potassium	$n$	0,62	0,80	0,68	<b>0,56</b>	0,71
	$k$	8,20	8,99	9,16	9,63	9,46
	$R^2$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,99
	$D_{app} \times 10^{-13}$	21,54	6,55	5,75	5,60	3,44
benzoate de sodium	$n$	<b>0,54</b>	<b>0,42</b>	<b>0,44</b>	<b>0,55</b>	<b>0,54</b>
	$k$	10,68	11,81	12,04	11,85	12,23
	$R^2$	0,95	0,96	0,96	0,99	0,98
	$D_{app} \times 10^{-13}$	2,19	0,90	0,72	0,51	0,42

Le coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) de chaque migrant a été calculé pour toutes les formulations selon la solution de la deuxième loi de Fick pour des temps courts de migration ( $M_t/M_\infty < 0,6$ ) (**Figure 45**). Pour la glycine, il n'est pas possible de donner de tendance claire excepté peut être pour le 80% (linéaire) et pour PBSA 30% qui semble être le plus rapidement désorbé (**Figure 44**). Pour la di-glycine, seul la composition à 30% de PBSA se distingue par sa cinétique plus rapide, au-delà de cette composition ; il n'y a pas de différence significative. La cinétique de libération de la glycine présente la même évolution. Dans les 2 cas, la formulation à 30% de PBSA (PBSA30) riche en phase hydrophile continue (l'amidon hydratable par l'eau) permet une désorption plus rapide de la glycine et di-glycine vers l'eau dans laquelle les membranes sont plongées. Selon les résultats du chapitre (V) relatif à l'étude morphologique des mélanges PBSA/PLS, la



formulation PBSA30 présente des nodules de PBSA dispersés dans la matrice de PLS, donc toute la phase PLS est accessible à l'eau et le coefficient de diffusion apparent des migrants est élevé.

Les coefficients de diffusion apparents du sorbate de K et du benzoate de Na (**Figure 45**) diminuent avec l'augmentation du pourcentage de PBSA dans les mélanges avec une plus forte dépendance à la composition cependant pour le benzoate de sodium, si l'on regarde les graphiques en encarts aux temps courts de la **Figure 44**. La différence dans les valeurs de  $D_{app}$  en fonction de la composition des mélanges peut être mise en corrélation avec la morphologie des matériaux. L'augmentation du taux de PBSA dans le mélange introduit des zones imperméables au transport dans la matrice de PLS, ce qui réduit le coefficient de diffusion apparent des migrants. Les formulations PBSA60, 65, et 70 présentent une zone particulière où l'inversion de phase a lieu avec plus de nodules « imperméables » dans la matrice de PLS, ce qui explique les valeurs plus faibles de  $D_{app}$  pour ces trois formulations. Avec le mélange à 80% de PBSA (PBSA80) dans lequel le PLS est dispersé dans la matrice de PBSA, les coefficients de diffusion apparents sont logiquement encore plus faibles, mais probablement dû à une diffusion globalement effectuée dans la phase PBSA.



**Figure 45** : Coefficients de diffusion apparents calculés pour les temps courts en fonction de la teneur en PBSA dans la formulation des films pour :  $\diamond$  sorbate (S),  $\circ$  benzoate (B),  $\Delta$  di-glycine (Gly-Gly). Pour le benzoate de Sodium, un grossissement est proposé dans l'encart

### 3. Solubilité des espèces dans les différents milieux

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats, il est nécessaire d'indiquer si les valeurs de pH des matériaux élaborés et des solutions de désorption sont telles que ce sont bien les formes sorbate et benzoate qui prédominent et non les acides organiques correspondants. En effet, cette précision a son importance, car si les solubilités respectives à 20°C dans l'eau du sorbate de potassium et du benzoate de sodium sont respectivement de 63% (m/m) et 66% (m/m), celles de l'acide sorbique et de l'acide benzoïque ne sont respectivement que de 0,16% (m/m) et 0,29% (m/m). Le pH du milieu

de désorption (l'eau) a été mesuré au début et à la fin de chaque expérience de désorption (**Tableau 13**).

**Tableau 13** : pH de la solution de désorption au début et à la fin de chaque expérience de désorption

Pourcentage de PBSA dans la formulation des membranes	Sorbate de potassium		Benzoate de sodium	
	pH initial de la solution	pH en fin de désorption	pH initial de la solution	pH en fin de désorption
30%	6,51	5,6	6,4	4,92
60%	6,5	5,55	6,45	4,99
65%	6,49	5,5	6,48	5,01
70%	6,56	5,51	6,47	5,1
80%	6,59	5,52	6,5	5,06

A la lueur des résultats du **Tableau 13**, on doit d'abord noter une baisse significative du pH de la solution de désorption de 6,5 à 5 ou 5,5. Cette baisse de pH n'est probablement pas uniquement imputable à la désorption du benzoate et du sorbate mais plus probablement liée au passage d'acide succinique et/ou d'acide adipique libres présents dans la phase PBSA des matériaux dans l'eau : en effet, le PBSA est sensible à l'hydrolyse qui provoque sa dégradation partielle en acides adipique ou succinique (recommandations de projet SUCCIPACK).

Sur la base des valeurs de pH mesurées au début des expériences de désorption (environ 6,5), compte-tenu des pKas de l'acide benzoïque (4,2) et de l'acide sorbique (4,76), on peut estimer que les proportions d'acide sorbique et d'acide benzoïque non dissociés sont respectivement de 6% et de 1,44% (Davidson *et al.*, 2005). En fin de désorption quand le pH des solutions de désorption du sorbate de potassium et du benzoate de sodium atteignaient respectivement environ 5,5 et 5, les proportions respectives d'acide sorbique et d'acide benzoïque non dissociés étaient de 10% et 12,7%. Sur cette base, il est donc possible de considérer en première approche que la quasi-totalité du sorbate de potassium et du benzoate de sodium restent sous leur forme initialement introduite de sel qui est la forme la plus hydrosoluble.

S'il n'y a aucun problème de solubilité dans l'eau de la solution de désorption, il faut cependant également s'interroger sur la solubilité du benzoate de sodium et du sorbate de potassium dans la phase PLS des films. La phase PLS est constituée de 30% de glycérol et de 70% d'amidon. Si ce mélange est pré-équilibré à 23°C dans une atmosphère à 50% d'humidité relative, il est possible d'estimer que la phase PLS fixe environ 10% d'eau (Godbillot *et al.*, 2006). En faisant l'hypothèse que le glycérol reste exclusivement dans la phase PLS des films, on peut estimer qu'avant de placer les films dans l'eau, le benzoate de sodium ou le sorbate de potassium sont solubilisés dans un mélange de glycérol et d'eau (75% / 25% respectivement). Notons qu'ils sont ajoutés à une concentration initiale de 1,3% (m/m) par rapport à la totalité de la phase PLS et donc à une concentration au moins 2 à 3 fois (> 3-4%(m/m)) plus élevée si on la ramène uniquement à la masse d'eau et de glycérol disponible pour solubiliser ces sels d'acides organiques. Il convient alors de noter que ces sels d'acides organiques très solubles dans l'eau (63% (m/m) pour le sorbate de potassium et 66% (m/m) pour le benzoate de sodium) le sont beaucoup moins dans le glycérol (0,2 % (m/m) pour le sorbate de potassium et 8,2% (m/m) pour le benzoate de sodium). Cependant comme un mélange eau-glycérol (à environ 25% d'eau dans les films puis plus dès qu'elles sont plongées dans l'eau lors des expériences de

désorption) et non du glycérol pur est présent dans la phase PLS des films, la solubilité du sorbate de potassium et du benzoate de sodium reste probablement très supérieure à la teneur en ces composés dans le mélange eau-glycérol présent dans la phase PLS des films.

Quelles que soient les proportions de PBSA des films, les taux de glycine (Gly) et de di-glycine (Gly-Gly) libérées à l'équilibre sont toujours plus faibles que celles en benzoate de sodium et en sorbate de potassium. Ceci est très probablement à relier à la plus faible solubilité dans l'eau de la glycine (22,5% (m/m) à 20°C) et de la di-glycine (21,2% (m/m) à 20°C) (Talukdar *et al.*, 1988) comparativement à celles du sorbate et du benzoate (respectivement 63% et 66% (m/m) à 20°C).

Les résultats du taux de libération de glycine et de di-glycine à l'équilibre (**Figure 41**) montrent que respectivement de 40 à 70% de glycine ou de di-glycine initialement introduits dans les films ont été libérés. Les différences entre le taux de libération de migrant pour chaque mélange et les différences avec les quantités initialement introduites peuvent être expliquées de la même manière par la limitation de solubilité de la glycine et de la di-glycine en présence de glycérol dans l'eau. Talukdar *et al.* (1988) ont montré que la solubilité de la glycine et de la di-glycine dans l'eau à 20°C diminuent en présence de glycérol dans l'eau (**Tableau 14**). Needham *et al.* (1971) ont observé que l'effet du pH sur la solubilité des acides aminés dans l'eau est très faible. Comme on l'a vu les valeurs de pH des solutions en début et en fin de désorption sont très proches : ces faibles variations de pH ne peuvent donc affecter de façon significative la solubilité de la glycine et de la di-glycine. Comme on le voit dans le **Tableau 14**, les solubilités de Gly et Gly-Gly dans un mélange eau-glycérol sont proches des teneurs initiales en ces composés dans l'eau et le glycérol présents dans la phase PLS des films : il ne peut donc être totalement exclu qu'avant introduction dans l'eau des films, une partie de ces composés soit en excès par rapport à leur solubilité, cependant l'amidon joue également un rôle de matrice de solubilisation.

**Tableau 14** : Solubilités de glycine et di-glycine à 20°C dans des solutions aqueuses d'eau et glycérol (Talukdar *et al.*, 1988)

Solvant	Solubilité à 20°C (en % (m/m))	
	glycine	di-glycine
Eau	22,55	21,23
Glycérol 10% (m/m)	18,50	17,02
Glycérol 30% (m/m)	12,70	11,27
Glycérol 50% (m/m)	8,30	6,93
Glycérol 70% (m/m)	4,52	3,40

On peut rappeler que le pourcentage final de libération de chaque migrant est plus affecté par la nature du migrant que par la formulation en PBSA et PLS des films. Sur la **Figure 41**: les pourcentages finaux de libération de la glycine (de 40 à 70%) et de la di-glycine (de 45 à 70 %) sont en effet plus faibles que ceux du sorbate de potassium (de 74 à 95%) et du benzoate de sodium (de 86 à 94%). Aux pH compris entre 5 et 6 auxquels se trouvent les membranes et la solution aqueuse dans laquelle elles sont placées, la fonction acide carboxylique libre de Gly et de Gly-Gly est en fait sous la forme carboxylate (-COO<sup>-</sup>) alors que la fonction amine libre (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) est chargée positivement. Il ne peut donc être totalement exclu que des interactions électrostatiques attractives entre les charges positives de Gly et de Gly-Gly et des groupements adipate ou succinate du PBSA aux

interfaces PBSA-PLS amènent à ce qu'une partie de Gly et de Gly-Gly soit retenue à l'intérieur des films.

#### VII.2.4.2. Effet de la nature des migrants

Les 4 migrants considérés (sorbate de potassium, benzoate de sodium, Gly, et Gly-Gly) ont des masses moléculaires de 75 g/mol (Gly), 112 g/mol (acide sorbique), 122 g/mol (acide benzoïque) et 132 g/mol (Gly-Gly). La plage de variation de masses moléculaires de ces 4 migrants est cependant trop étroite pour qu'un effet important de ce facteur sur leur coefficient de diffusion apparent soit attendu et ce d'autant plus que la structure chimique et la forme de l'acide benzoïque et de Gly-Gly par exemple sont très différentes. La seule comparaison en termes de masse molaire pourrait éventuellement concerner Gly et Gly-Gly car les masses moléculaires sont respectivement de 75 et 132 g/mol et que cet acide aminé libre et ce dipeptide comportent tous deux une fonction acide carboxylique et une fonction amine libre : Gly-Gly a mis plus de temps que Gly pour à la fois atteindre l'équilibre de désorption (**Figure 42**) et pour atteindre 25% de cette concentration à l'équilibre (**Figure 43**) : mais le coefficient de diffusion apparent de Gly est délicat à calculer. Les valeurs des coefficients de diffusion apparents de la di-glycine varient entre  $30 \times 10^{-13}$  et  $9 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et sont donc du même ordre de grandeur que ceux de la glycine qui varient de  $27 \times 10^{-13}$  à  $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (**Tableau 12**).

Les coefficients de diffusion de la glycine et de la di-glycine dans l'eau à 20°C ont été calculés selon la loi de Stocks-Einstein :

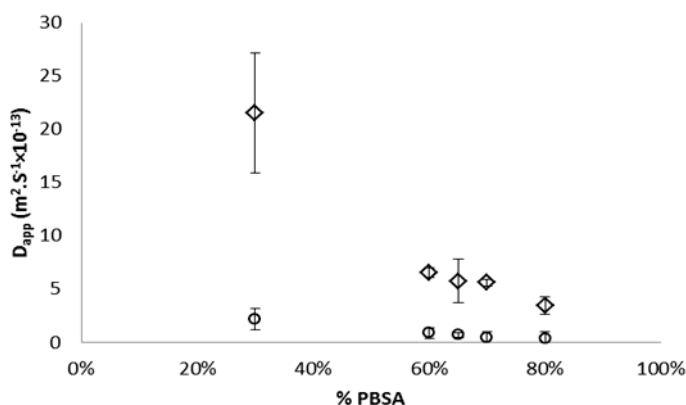
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta \cdot l_{rh}} \quad (28)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du solvant, et  $l_{rh}(m)$  le rayon de la molécule supposée sphérique et qui est alors nommé rayon hydrodynamique,  $k$  (J/K)= constante de Boltzmann ( $1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T(K)$  est la température absolue.

Les coefficients de diffusion de la glycine et de la di-glycine dans l'eau à 20°C sont de  $8,38 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4,91 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement, ils sont donc environ 1000 fois plus grands que ceux dans le mélange PBSA/PLS, ce qui montre l'intérêt de l'utilisation de mélanges de polymères pour ralentir la diffusion de migrants. [Yui et al. \(2013\)](#); [Umecky et al. \(2006\)](#) ont mesuré les coefficients de diffusion dans l'eau pour 10 acides  $\alpha$ -aminés, la glycine, l'alanine, l' $\alpha$ -amino n-acide butyrique, la norvaline, la valine, la norleucine, la leucine, l'isoleucine, l'alloseucine, et la tert-leucine à des concentrations infinitésimales, à la pression atmosphérique et à des températures de 293,2 à 333,2 K en utilisant la méthode de dispersion de Taylor. Ils ont montré que les coefficients de diffusion des acides aminés mesurés ont été principalement déterminés par leur masse molaire.

Les résultats du taux de libération de sorbate de potassium et de benzoate de sodium à l'équilibre, montrent que le benzoate a pris environ 10 fois plus de temps que le sorbate pour migrer à partir des films jusqu'à l'équilibre (**Figure 42**). Les masses molaires du sorbate et du benzoate étant quasiment équivalentes, cette différence est dans ce cas plus probablement à relier aux différences de structure de ces 2 molécules. Les coefficients de diffusion du sorbate et du benzoate dans les mélanges ont été calculés selon l'équation (27), et présentés en fonction de la teneur en PBSA dans le mélange (**Figure 46**).

Les coefficients de diffusion apparents du sorbate et du benzoate varient entre  $21 \times 10^{-13}$  et  $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et entre  $2 \times 10^{-13}$  et  $0,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement (**Tableau 12**). Les résultats montrent que le coefficient de diffusion apparent du benzoate est environ 10 fois plus faible que celui du sorbate pour toutes les formulations (**Figure 46**). Le plus faible coefficient de diffusion apparent du benzoate par rapport au sorbate est peut-être dû au noyau aromatique de l'acide benzoïque. L'effet de la forme et structure chimique de pénétrant a été déjà étudié dans la littérature, par exemple, [Johnson et Thomas, \(1999\)](#) ont rapporté que le coefficient de diffusion du cyclohexane est deux fois plus faible que celui du n-hexane dans le polyéthylène basse densité.



**Figure 46 :** Coefficients de diffusion apparents du  $\diamond$  sorbate et du  $\circ$  benzoate en fonction de la teneur en PBSA dans les mélanges de polymères constituant les membranes

Dans la littérature, beaucoup de travaux ont porté sur la détermination des coefficients de diffusion apparents du sorbate de potassium dans des films biodégradables. [López et al. \(2013\)](#) ont rapporté une valeur de  $0,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $4^\circ\text{C}$  pour des films à base d'amidon de maïs plastifié (1,5% glycérol) mis en contact avec le gel d'agar. [Yoshida et al. \(2010\)](#) ont indiqué une valeur de près de  $10 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans des films à base de chitosane, et [Choi et al. \(2005\)](#) une valeur de  $4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  dans des films à base de k-carraghénane. Enfin, [Buonocore et al. \(2003\)](#) ont rapporté des valeurs de 10 à  $40 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la diffusion du benzoate de sodium dans des films de PVOH à  $25^\circ\text{C}$ .

Les valeurs estimées des coefficients de diffusion apparents de l'acide sorbique et de l'acide benzoïque dans la phase PLS des matériaux élaborés sont donc cohérentes avec celles rapportées dans la littérature.

### VII.3. Activité antimicrobienne des films contenant du sorbate de potassium ou du benzoate de sodium : premiers résultats

#### VII.3.1. Mise en œuvre des films

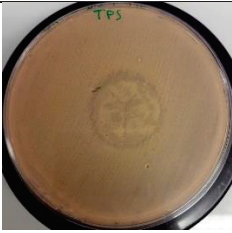

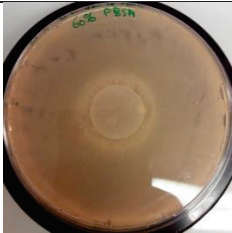

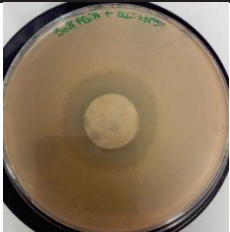
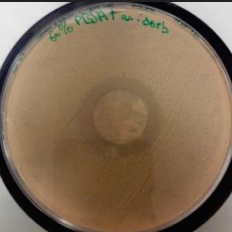
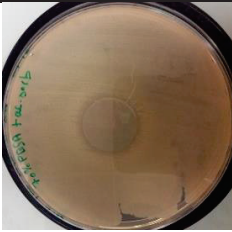

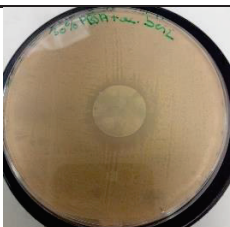
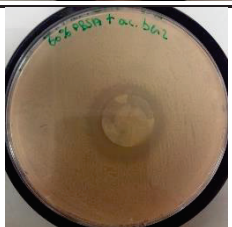
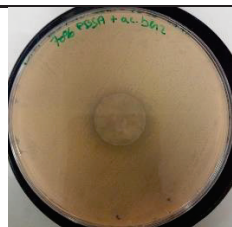
Les formulations qui ont été retenues pour cette étude contiennent 0, 30, 60, 70 et 100 % de PBSA (ou témoin PBSA). Les sels d'acides organiques sorbate de potassium et de benzoate de sodium ont été incorporés aux formulations (0 (ou PLS), 30, 60, 70) à un

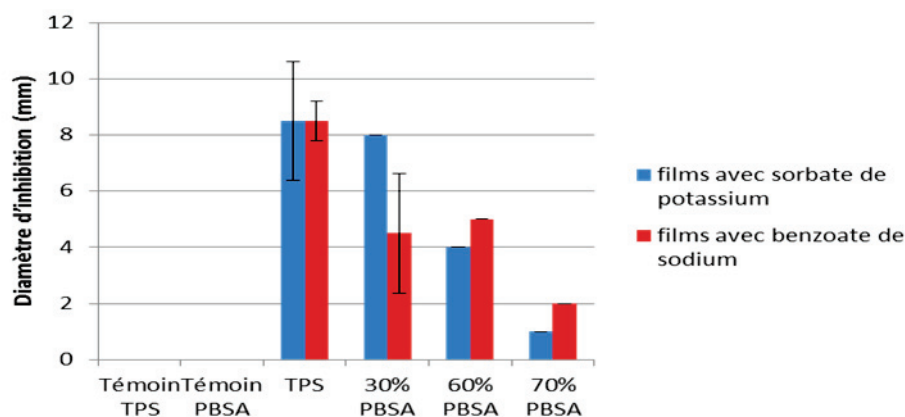
taux fixes par rapport à la quantité de PLS : soit 5% massique par rapport aux taux de phase amylacée de chaque mélange. Un témoin est également réalisé (sans acides organiques).

### VII.3.2. Résultats de l'évaluation de l'activité antimicrobienne

Afin de disposer d'une première évaluation de l'activité antimicrobienne des films élaborés, les diamètres de la zone d'inhibition entourant des échantillons de films déposés à la surface de milieux de culture gélosésensemencés avec des micro-organismes sensibles au sorbate ou au benzoate ont été mesurés. Lorsque l'agent antimicrobien est incorporé dans le film, il diffuse progressivement à travers le gel d'agar entraînant l'inhibition du développement ou la mort des bactéries qui y sont sensibles. Un film de 2 cm de diamètre (et 200 $\mu$ m d'épaisseur) a ainsi été appliqué à une plaque d'agar contenant la souche indicatrice : *B. subtilis*. Le **Tableau 15** montre les diamètres d'inhibition enregistrés pour des films témoins sans agent antimicrobien, des films avec du sorbate de potassium et des films avec du benzoate de sodium. Les deux films témoins (100% PBSA et 100% PLS sans benzoate et sans sorbate) n'ont présenté aucun effet inhibiteur contre *B. subtilis*. Ces résultats montrent tout d'abord que le sorbate et le benzoate incorporés dans les films conservent leurs activités antimicrobiennes même après les différents traitements thermomécaniques appliqués pour élaborer des films à base de mélange de PLS et de PBSA. Les films avec du sorbate ou du benzoate incorporés dans la phase PLS présentent cependant un diamètre d'inhibition (**Figure 47**) qui a diminué avec l'augmentation du pourcentage de PBSA dans le film. Ceci est probablement dû à la concentration décroissante de l'agent antimicrobien dans les films avec l'augmentation du pourcentage de PBSA : en effet, le taux d'acide sorbique (5%) ou benzoïque (5%) incorporé était fixe par rapport à la quantité de PLS qui diminuait quant à elle quand la teneur en PBSA augmentait. Le taux de sorbate dans les films a ainsi varié entre 1,5% pour les films à base de 30% de PLS (70% de PBSA) et 5% pour ceux à 100% de PLS (et donc 0% de PBSA). Le diamètre d'inhibition a été mesuré après 24h d'incubation, soit 24 h de diffusion par contact simple face entre le gel et le film déposé. La diminution de ce diamètre avec l'augmentation de la teneur en PBSA dans la formulation des films pourrait aussi résulter de l'évolution de la morphologie des films et tout particulièrement de leur tortuosité qui ralentirait le transfert de ces agents antimicrobiens vers le milieu gélosé. Ces agents antimicrobiens incorporés dans les films ont donc diffusé en concentration suffisante dans la gélose pour provoquer une inhibition de la croissance de la souche de *B. subtilis* employée.

**Tableau 15** : Zone d'inhibition de croissance de *B. subtilis* autour des films pour chaque formulation

Film	0% PBSA	30% PBSA	60% PBSA	70% PBSA
Témoins				
Films avec du sorbate de potassium				
Films avec du benzoate de sodium				



**Figure 47** : Diamètres d'inhibition de la croissance de *B. subtilis* en milieu gélosé autour d'échantillons de films à base de mélange de PBSA et de PLS contenant ou non (films témoins) 5% (m/m) de benzoate de sodium ou de sorbate de potassium par rapport à la phase PLS des membranes. Les diamètres d'inhibition ont été mesurés après 24 h d'incubation à 37 °C de boîtes de Petri contenant du milieu gélosé ensemencé en surface par *B. subtilis* avec une charge initiale de  $10^8$  UFC/mL

Les acides sorbique et benzoïque présentent une activité antimicrobienne seulement quand ils sont présents sous forme d'acides non dissociés. L'efficacité de ces acides dépend donc de leur constante de dissociation (pKa). Le benzoate de sodium a une valeur de pKa de 4,19, ce qui lui confère une activité optimale au-dessous de pH 4,0. Comme le pKa de la plupart des acides organiques est compris entre 3 et 5, ces conservateurs ne sont actifs qu'à des valeurs plus basses de pH (Skirdal et Eklund, 1993). L'acide sorbique est un acide gras insaturé avec une valeur de pKa relativement élevée (4,76), il est donc appliqué dans une grande variété de produits alimentaires. Cet acide est actif contre les levures, les moisissures et de nombreuses bactéries. Les micro-organismes et les moisissures résistantes au sorbate sont capables de dégrader le sorbate, produisant de

fortes flaveurs par la décarboxylation de l'acide sorbique en trans-1, 3- pentadiène (Davidson *et al.*, 2005; Kinderlerer et Hatton 1990). L'activité antimicrobienne démontrée par la présence de zones d'inhibition pour les 2 acides prouverait qu'une partie de ces acides sont sous forme non dissociée dans le gel d'agar.

Les travaux se doivent donc désormais d'être poursuivis pour évaluer si le ralentissement du transfert des agents antimicrobiens incorporés dans la phase PLS des membranes quand le taux de PBSA des formulations augmente permet effectivement d'inhiber plus durablement le développement de micro-organismes indésirables.

#### VII.4. Conclusion

L'effet de la morphologie des mélanges sur la cinétique de libération de migrants a été étudié, nous avons trouvé que la morphologie a un effet important sur le taux de libération des migrants. Pour la glycine et di-glycine, seuls les taux très majoritaires en amidon (PBSA 30%) présentent des cinétiques élevées bien différenciées, et il est difficile à ce stade de statuer efficacement sur la libération de ces composés sans modélisation plus avancés des phénomènes de transport notamment pour la glycine. Pour la di-glycine, une évaluation aux temps longs auraient été préférables mais discutables devant le nombre de points restreint des cinétiques. Cependant, le temps nécessaire à l'arrivée au plateau est un discriminant qualitatif utile pour la di-glycine avec une influence de la composition (le temps d'équilibre augmente avec le taux de PBSA).

De la même façon, les cinétiques de libération dans l'eau du sorbate de potassium et du benzoate de sodium sont également dépendantes de la morphologie des mélanges et ceci de manière plus prononcée. Les coefficients de diffusion apparents du sorbate et du benzoate ont respectivement diminué de  $21 \times 10^{-13}$  à  $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $2 \times 10^{-13}$  à  $0,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  avec l'augmentation de 30% à 80% de la teneur en PBSA dans le mélange constitutif des membranes. Le coefficient de diffusion apparent du benzoate de sodium est environ 10 fois plus faible que celui du sorbate de potassium.

Les résultats de la cinétique de désorption du sorbate de potassium et du benzoate de sodium dans le mélange de PBSA/PLS indiquent clairement que la morphologie des mélanges PBSA/PLS a un effet significatif sur la libération des actifs incorporés dans la phase PLS des membranes en contrôlant leur cinétique de désorption.

De plus, les résultats de l'activité antimicrobienne résiduelle dans les films ont montré un effet inhibiteur du sorbate et du benzoate incorporés dans les films contre *B. subtilis*, ce qui rend les films de mélange PBSA/PLS prometteurs pour une utilisation comme emballages antimicrobiens à libération contrôlée. Seuls des agents antimicrobiens (ou des molécules modèles) de faible masse moléculaire (de l'ordre de  $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ayant été employés, il convient désormais d'étudier également la cinétique de libération de composés antimicrobiens de masses moléculaires plus élevées pour mieux appréhender l'effet de ce paramètre sur les cinétiques de désorption d'actifs : il est ainsi envisagé d'ajouter dans la phase PLS des conservateurs tels que la nisine ( $E 234, 3 354 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ou le lysozyme ( $E 1105, 14 600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mais également des peptides antimicrobiens de masse moléculaire plus faible même si ceux-ci n'ont pas encore à ce jour un statut d'additif alimentaire (catégorie des conservateurs)



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du développement d'emballages biodégradables actifs pour la libération contrôlée d'agents antimicrobiens non volatils afin de prolonger la durée de conservation d'aliments périssables placés directement à leur contact. Le caractère hydrosoluble de la plupart des agents antimicrobiens (à l'exception notable des huiles essentielles) requiert l'utilisation d'une matrice polymérique hôte hydrophile ou polaire pour solubiliser ces actifs. Cependant, les faibles propriétés mécaniques et de résistance à l'eau de la plupart des matériaux à base de biopolymères hydrophiles tels que l'amidon limitent leur utilisation et les développements industriels. Le mélange de polymères offre une opportunité prometteuse pour surmonter cette faiblesse via les systèmes multiphasés. En effet, ajouter une deuxième phase polymère de caractère hydrophobe cette fois permet de renforcer les propriétés mécaniques et de résistance à l'eau et de processabilité des polymères hydrophiles. En outre, concernant l'application de ces mélanges de polymères en tant que matériaux actifs, la phase hydrophobe peut se comporter comme une « barrière de diffusion » établie pour ralentir la libération des agents antimicrobiens vers les matrices alimentaires à travers la recherche de systèmes co-continus (partiellement ou totalement).

Le principal objectif du travail présenté dans cette thèse est de développer des films biodégradables *par voie fondue* à base de *mélanges de polymères* qui contiennent des molécules modèles (actives ou non actives) afin d'étudier l'effet de leur morphologie sur la cinétique de libération de ces molécules pour au final examiner leur aptitude à en *contrôler la libération*.

### ➤ **Etude de la morphologie et des propriétés de transport de mélange PBSA/PLS**

Dans cette première partie, des films à base de PBSA/PLS ont été élaborés par voie fondue. Deux méthodes de préparation de ces mélanges ont été employées : l'extrusion (monovis) et l'utilisation d'un mélangeur interne (type Brabender). Leurs morphologies ont été caractérisées directement par des observations microscopiques après extraction sélective de chacun des deux polymères (le PBSA ou l'amidon de maïs plastifié) et indirectement par la mesure des isothermes de sorption d'eau ou par mesure des perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Enfin, les propriétés de libération des matériaux ont été étudiées en incorporant diverses molécules d'intérêts dont le fluorescéinate de sodium incorporée lors de l'élaboration des matériaux, cette molécule fluorescente hydrophile a été considérée comme un migrant modèle : la fluorescence intrinsèque de cette molécule a facilité le suivi de son transfert des matériaux vers des solutions aqueuses (contact double face par immersion).

#### - **Morphologie des mélanges PBSA/PLS**

Les matériaux à base de mélanges de PBSA et d'amidon en proportions variables ont présenté des morphologies différentes : présence de nodules de PBSA incorporés dans une phase continue d'amidon plastifié (PLS), ou inversement, pour les formulations extrêmes, et continuité partielle ou totale d'une des deux phases pour les compositions intermédiaires. Pour les mélanges à 10 et 20% de PBSA, la phase de PBSA est principalement dispersée dans la matrice d'amidon plastifié dont la continuité reste totale en-deçà de 45% de PBSA. Ensuite, entre 20 et 55% de PBSA, la phase PBSA commence à être partiellement continue car elle présente un indice de continuité supérieur à 50%.

Aucune zone de morphologie co-continue n'a été identifiée. La continuité totale de la phase PBSA est atteinte au-dessus de 55% de PBSA. Pour les mélanges contenant entre 70 et 80% de PBSA, la majorité de la phase PLS est dispersée dans la phase PBSA. Les résultats de l'extraction sélective ont été complétés par des observations microscopiques. Ceci a permis d'observer qu'il n'y a pas d'effet significatif de la méthode de mélangeage et de la forme des matériaux (blocs, films épais) sur la morphologie de mélange. En effet, le type d'appareillage joue un rôle seulement sur la taille finale des particules dans le mélange et dans les cas où le temps de résidence dans l'extrudeuse est inférieur au temps minimum nécessaire pour que la réduction de taille de ces particules ait lieu (Sundararaj *et al.*, 1992; Lee et Han, 1999; Lee et Han, 2000). Dans notre cas, le temps de résidence dans l'extrudeuse de (55 à 60 s) a été suffisant pour réduire la taille des particules. Une simple extrusion monovis peut donc être utilisée pour préparer des films. Cette partie de notre étude n'a pas permis de confirmer la stabilité de la morphologie de mélange après l'étape de thermoformage nécessaire à l'obtention de films minces. Des études supplémentaires par voie indirecte (sorption d'eau – cinétiques et taux d'hydratation, perméation) ont donc ensuite été menées pour statuer sur la rétention de morphologie après réduction d'épaisseur par presse chauffante.

- ***La perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène, et propriétés de sorption d'eau des films PBSA/PLS***

Le dioxygène et la vapeur d'eau ont été utilisés comme sondes sélectives apolaire et polaire pour explorer respectivement les phases PBSA et PLS donnant ainsi des informations sur la continuité (la morphologie) de chaque phase. En fait, l'O<sub>2</sub> diffuse préférentiellement par les chemins de PBSA, alors que les molécules d'eau diffusent préférentiellement à travers les chemins de PLS. Comme prévu, la perméabilité à l'oxygène a donc augmenté avec la teneur en PBSA, tandis que la perméabilité à la vapeur d'eau a diminué. Ces résultats sont reliés à la morphologie de mélange (Geerts *et al.*, 1996). Avec l'augmentation de la teneur en PBSA dans le mélange, la percolation des nodules de PBSA induit la possibilité pour l'O<sub>2</sub> de diffuser de manière préférentielle à travers le nouveau réseau formé par le PBSA (chemins de diffusion de PBSA) jusqu'à une valeur plateau où l'indice de continuité de la phase de PBSA atteint 100%. De la même manière, nous pouvons expliquer l'augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la teneur en PLS avec l'augmentation des chemins de diffusion formés par la phase PLS (Cao *et al.*, 2004). Les résultats de la perméabilité de chaque phase sont en très bon accord avec le diagramme de continuité et les observations microscopiques. Ils suggèrent donc que l'étape finale de thermoformage pour obtenir des films d'épaisseur constante nécessaire à l'étude des transferts de matière ne semble pas modifier la morphologie des mélanges.

Les propriétés de sorption d'eau des films ont été étudiées à des humidités relatives de 45% et de 75%. Le calcul des taux d'hydratation à une humidité relative de 45% pour chaque mélange a montré que les données expérimentales et théoriques se superposaient : les valeurs expérimentales peuvent être prédites par la loi de mélange. En revanche, à une humidité relative de 75%, les données expérimentales de sorption d'eau par des films avec des teneurs élevées en PBSA (de 60 à 80 % (m/m)) sont inférieures à celles prédites théoriquement. Ce décalage peut être mis en correspondance avec le début de la continuité de la phase PBSA dans les mélanges. (La phase PBSA commence à être continue quand la teneur en PBSA des mélanges a dépassé 55% (m/m)). Ces résultats peuvent être expliqués par le gonflement limité des nodules PLS piégés dans une phase continue PBSA (Bélar *et al.*, 2009). Les coefficients de diffusion apparents de l'eau en

fonction de la teneur en PBSA calculés suite à un incrément de la pression partielle en vapeur d'eau de 45 à 75% d'humidité relative diminuent aussi avec l'augmentation de la teneur en PBSA dans le mélange. Ils restent cependant constants quand la teneur en PBSA dans les mélanges atteint puis dépasse 60%(m/m). Cette diminution est très probablement à relier à l'augmentation de la tortuosité des chemins de diffusion dans la phase amyliacée (PLS) jusqu'à ce que le PBSA forme une phase continue :  $D_{app}$  de la vapeur d'eau reste alors constant. Pour les films à 80% (m/m) de PBSA, il apparaît un temps de retard ou time-lag avant diffusion de la vapeur d'eau et les  $D$  ne sont alors pas calculés. Ces résultats sont en accord avec les résultats de [Willett, \(1995\)](#) sur des mélanges amidon/polyoléfines qui montrent que le coefficient de diffusion de l'eau dans les mélanges augmente lentement avec la teneur en amidon jusqu'à ce que le seuil de percolation soit atteint en raison de la connectivité des domaines amyliacés. Au-dessus de ce seuil, le coefficient de diffusion doit augmenter rapidement de façon non linéaire et s'approcher de la valeur de l'amidon plastifié pur.

### - *Transfert de masse de la fluorescéine dans les films PBSA/PLS*

L'étude de la cinétique de désorption de la fluorescéine est gouvernée par le pourcentage de PBSA des mélanges. Le coefficient de diffusion apparent de la fluorescéine ( $D_{app}$  fluorescéine), diminue progressivement avec la teneur en PBSA jusqu'à une valeur plateau correspondant à une teneur de 40% (m/m) de PBSA dans les mélanges lorsque l'indice de continuité de la phase amyliacée (PLS) diminue en deçà de 100%. Les valeurs du coefficient de diffusion apparent de la fluorescéine varient entre près de  $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le PLS pur et  $0.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans les mélanges à partir de 40% (m/m) de PBSA. Pour les mélanges à 80% (m/m) de PBSA, un temps de retard (ou time-lag) notable a ainsi été observé avant la désorption de la fluorescéine. La fluorescéine est beaucoup plus influencée par le facteur de tortuosité que l'eau (épaisseur traversée jusqu' à 5 fois plus grande). Ceci peut s'expliquer par les différences de masse moléculaire entre la fluorescéine et la vapeur d'eau. En conclusion, la libération est contrôlée par la tortuosité des chemins de diffusion et par la limitation du gonflement de la phase polaire 'encapsulée' par le PBSA ([Flores et al., 2007](#)).

### ➤ **Cinétique de libération dans l'eau de migrants modèles dispersés dans la phase PLS de films à base de mélanges PBSA/PLS**

La deuxième partie de ce travail (chapitre VII) a été consacrée à l'étude du mécanisme de diffusion des molécules modèles hydrophiles (antimicrobiennes et non antimicrobiennes) dans les films à base de mélange de PBSA et de PLS afin de comprendre l'effet de la morphologie des mélanges sur le contrôle de la libération de ces molécules, et d'étudier l'effet des propriétés de ces molécules sur leurs diffusivités. Deux molécules modèles (glycine, di-glycine) et deux agents antimicrobiens (sorbate de potassium, benzoate de sodium) ont été incorporés séparément dans des films à base de mélange PBSA/PLS par voie fondue et la désorption à 20°C de ces molécules à partir des films vers la solution aqueuse dans laquelle ils ont été placés a été étudiée. Il a été observé qu'une partie des migrants reste piégée dans les films par partage et/ou modifiée par dégradation thermomécanique et/ou oxydative ([López et al., 2013](#)). Les taux de glycine et de di-glycine libérés sont plus faibles de celui de sorbate de potassium et de benzoate de sodium.

Le mécanisme de diffusion des molécules étudiées est de type anormal ( $0,5 < n < 1$ ) et le processus de diffusion est une combinaison de diffusion Fickienne et non Fickienne sauf pour l'acide benzoïque où la cinétique de diffusion est de type Fickien excepté pour le

mélange à 30% de PBSA. Ce résultat est probablement dû à la plus forte épaisseur des films (vis-à-vis des cinétiques observées au chapitre V) et la contribution de la plastification préalable par l'eau des films/co-diffusion du glycérol peut perturber cinétiquement le transport.

- ***Cinétique de libération de la glycine et di-glycine***

Les résultats de la cinétique de libération de la glycine et de la di-glycine n'ont pas montré un effet significatif de la composition sur la cinétique de libération de ces deux migrants. Dans les deux cas la formulation à 30% de PBSA, pour laquelle la phase PLS est continue et accessible à l'eau, permet une libération plus rapide de la glycine et di-glycine vers l'eau.

L'effet de la masse molaire des migrants sur la diffusivité a été observé. En effet la di-glycine a mis plus de temps que la glycine pour à la fois atteindre l'équilibre de désorption et pour atteindre 25% de la concentration à l'équilibre. La valeur des coefficients de diffusion peut être encadrée : elle varie entre 3 et 30.  $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  mais il n'est pas possible de discuter plus en profondeur de ces valeurs en regard du transport non Fickien observé.

- ***Cinétique de libération du sorbate de potassium et du benzoate de sodium***

Le sorbate de potassium et le benzoate de sodium sont largement utilisés comme conservateurs dans le domaine alimentaire et pourraient donc être intégrés à des emballages actifs. La composition des mélanges PBSA/PLS a un effet sur la diffusivité apparente du benzoate de sodium qui diminue en fonction de la teneur en PBSA dans le mélange pour atteindre une diffusivité minimale avec 80% (m/m) de PBSA dans les mélanges. Le calcul des coefficients de diffusion apparents de chaque migrant a montré que le coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) du sorbate serait de l'ordre  $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et qu'il est donc environ 10 fois plus grand que celui du benzoate avec un  $D_{app}$  de l'ordre  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , cette différence entre les coefficients de diffusion peut-être due à la structure chimique cyclique du benzoate (Johnson et Thomas, 1999).

- ***Activités antimicrobiennes résiduelles du sorbate de potassium et du benzoate de sodium***

Les films avec du sorbate ou du benzoate incorporés dans la phase PLS ont montré une activité antimicrobienne contre *B. subtilis*, cette activité a été évaluée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition entourant des films déposés à la surface d'un milieu de culture géloséensemencé avec *B. subtilis* mesuré après 24h d'incubation. Le diamètre d'inhibition a diminué avec l'augmentation de la teneur en PBSA dans le mélange. Cette diminution peut être reliée à la concentration de l'agent antimicrobien dans le mélange qui diminue avec l'augmentation du taux de PBSA dans le mélange ou à l'évolution des chemins de diffusion de PLS dans les films et de leur tortuosité. Ces résultats ont démontré que le sorbate et le benzoate conservent leur activité antimicrobienne après les différentes étapes de traitement thermomécanique utilisées pour l'élaboration des films. D'autre part, le diamètre d'inhibition est contrôlé par la diffusion des molécules actives dans le matériau. Malgré la différence d'un ordre de grandeur entre le benzoate et le sorbate, aucune différence de diamètre d'inhibition n'est relevée.

➤ **Mélanges modèles de polymères biodégradables PBSA/PEO**

Les difficultés rencontrées lors de l'étude morphologique des matériaux PBSA/PLS et de leurs propriétés de transport sont pour partie dues à la teneur élevée en glycérol de la phase amyliacée. Le glycérol a été ajouté à hauteur de 30% (m/m) comme plastifiant. Le glycérol complique la réalisation des bilans matière : il passe dans la phase aqueuse lors des essais d'extraction sélective, de désorption et il ne peut être totalement exclu qu'une partie du glycérol pénètre la phase PBSA ou se localise aux interfaces PBSA/PLS lors de la préparation des mélanges. En outre le glycérol peut migrer à la surface des matériaux quand le taux d'humidité relative augmente. De plus, il n'existe pas de solvant spécifique pour l'extraction de la phase PLS (sans altération de la phase PBSA). Ces constats nous ont conduits à substituer l'amidon par un polymère caoutchoutique hydrosoluble, le polyéthylène oxyde (PEO). Des mélanges « modèles » PBSA/PEO ont donc été préparés et leurs morphologies PBSA/PEO ont été étudiées toujours dans le but d'établir des relations structure/ propriétés de transport des matériaux.

- **Morphologie des mélanges PBSA/PEO**

L'étude morphologique des granulés et des films PBSA/PEO effectuée par extraction sélective de la phase PEO a révélé qu'une quantité presque stable (80%- 90%) de la phase PEO est extractible (accessible à l'eau) pour les granulés contenant entre 10 et 50 % de PBSA et pour les films contenant entre 10 et 65% de PBSA, ce qui se traduit par un pseudo-plateau visible sur la courbe de continuité. En contrepartie, une quantité de 10 à 20% en poids de PEO est piégée par la phase PBSA dans cette même région plateau (non extractible par l'eau). (Wang *et al.*, 2007) ont observé ce type de morphologie pour un mélange à base de PBS et de PEO, ils ont montré que le PBS avec une température de cristallisation plus élevée cristallise toujours en premier fournissant un substrat sur lequel le PEO peut alors cristalliser dans un second temps entre les lamelles de PBS. Après le pseudo-plateau, l'indice de continuité du PEO diminue plus rapidement.

Les observations par microscopie électronique à balayage réalisées sur les films extraits par l'eau sont surprenants car les films restent autosupportés et leurs «nouvelles» épaisseurs ont été déterminées. Ces résultats ont révélé que la structure des films contenant entre 10 et 65 % de PBSA est probablement de type multicouche constituée d'une couche centrale riche en phase PBSA (piégeant une partie de la phase PEO environ 10% à 20%) entourée par des couches (peaux) riches en PEO. Au-delà de 65% de PBSA, la phase PEO est dispersée dans la phase PBSA (ce dernier résultat a été confirmé par microscopie confocale à balayage laser réalisée sur des films contenant de la fluorescéine dispersée dans la phase PLS).

- **Caractérisation thermique et chimique des mélanges PBSA/PEO**

L'analyse par DSC des films a montré que les températures de fusion et de cristallisation du PEO diminuent significativement avec l'augmentation de la teneur en PBSA dans le mélange. Pour le mélange à 90% de PBSA, aucun pic endothermique n'a été observé pour le PEO incorporé qui est alors complètement amorphe, ce qui est cohérent avec les observations de Wang *et al.* (2007). Pour conclure, le PBSA modifie les températures de changement d'état du PEO et limite sa cristallisation pour les mélanges avec une teneur élevée en PBSA.

L'étude de la composition de surface des films par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (ATR) a permis de distinguer deux groupes de matériaux : le premier groupe (entre 10 et 65% de PBSA) présente une composition de surface

semblable à un film 100% PEO alors que le deuxième groupe (entre 65 et 90% de PBSA) a une composition de surface plutôt semblable à un film 100% PBSA.

Les résultats de cette étude morphologique ont confirmé la formation d'une structure pseudo-multicouche entre 10% et 65% de teneur en PBSA. Cette structure serait constituée d'une couche centrale riche en PBSA entourée par des couches de peaux riches en PEO. Cette structure multicouche a été observée par [Bélaré \*et al.\* \(2009\)](#) avec des mélanges de PLS et de PCL (polycaprolactone). Ces auteurs ont rapporté que pendant l'extrusion et dans certaines conditions, une structure pseudo-multicouche peut être générée avec une peau riche en polyester. Cette séparation de phase est associée à un phénomène d'encapsulation: dans le cas d'un grand écart entre les viscosités des composants à l'état fondu, la phase la moins visqueuse est entraînée vers la surface afin de minimiser les contacts énergétiquement défavorables entre les deux phases.

### - *Propriétés de transport dans les mélanges PBSA/PEO*

L'étude de la sorption d'eau par les films à 75% HR et 85% HR a montré les mélanges absorbent beaucoup moins d'eau que prévu théoriquement à l'exception de ceux à 90% de PBSA. Ce résultat signifie que les sites de sorption spécifique du PEO sont étonnamment beaucoup moins disponibles pour l'eau dans les mélanges et ceci suggère donc qu'une grande partie de la phase PEO peut être sous une forme cristalline différente dans le mélange (comme observé lors de l'analyse par DSC) ou en interaction spécifique avec le PBSA au dépend de l'eau à l'exception du mélange à 90% de PBSA où le PEO intégré est amorphe et peut alors au contraire adsorber une quantité d'eau plus élevée que celle prévue par la loi de mélange. En revanche, dans une atmosphère à 95% HR, les quantités d'eau absorbées mesurées expérimentalement sont proches de celles calculées théoriquement. A cette humidité relative élevée, les systèmes peuvent gonfler (clusters d'eau) et peut aussi modifier la structure cristalline présentée par la phase PEO (« pré-solubilisation »).

La perméation d'eau diminue considérablement avec l'augmentation de 0 à 30% de la teneur en PBSA dans ces mélanges où la couche centrale riche en PBSA enrobée par les couches riches en PEO est en formation et joue le rôle de barrière de solubilité limitant le passage de l'eau. Ensuite, la perméabilité reste presque constante jusqu'à 70% de PBSA (la couche de PBSA est intègre et son épaisseur reste presque constante entre 30 et 60% de PBSA comme le montrent les observations en MEB) avant de diminuer à nouveau pendant l'inversion de phase entre 60 et 70% de PBSA. A ce stade, les chemins de PEO encore disponibles pour le passage de l'eau à travers la couche intérieure de PBSA disparaissent progressivement (le PEO commence alors à être dispersé dans le PBSA). Ces résultats sont en plein accord avec la courbe de continuité de la phase PEO et la structure pseudo-multicouche des films contenant de 10 à 65% de PBSA proposée suite à l'étude morphologique. [Lu \*et al.\* \(2008\)](#) ont observé la même tendance mais par le biais de la mesure de l'angle de contact de l'eau avec un mélange de PBS et de PEO entre 60 et 100% de PBS.

En ce qui concerne l'étude de l'effet de la morphologie sur la cinétique de libération de la fluorescéine, différents comportements ont été distingués pour les films. Aucun effet de la morphologie sur la diffusion de la fluorescéine n'a été observé pour les films avec une teneur en PBSA variant de 10% à 70%. Le transport dans ces films se produit principalement par la dissolution du PEO qui constitue les couches superficielles des films. Étonnamment, les films à 65 et 70% de PBSA (après l'inversion de phase) ne

montrent aucun changement significatif sur la cinétique de diffusion : ceci peut être dû i) au traitement subi par les matériaux pour obtenir des films minces utiles au dimensionnement des essais pour une libération plus rapide : cette réduction d'épaisseur a pu retarder la région d'inversion de phase, ii) à l'immersion de ces mêmes films dans l'eau qui peut par gonflement ouvrir de nouvelles voies de diffusion. Un effet significatif de la morphologie sur la cinétique de libération de la fluorescéine a été observé pour les films au-delà de 70% de PBSA avec la présence d'un effet de retard (time-lag) sur la libération de la fluorescéine spécialement pour les films avec 90% de PBSA. Ce retard peut être relié au transport de la fluorescéine de la phase PEO qui se comporte comme un réservoir entouré par la matrice PBSA. Dans ce cas, la forme de la cinétique est caractéristique d'une courbe de perméation. En résumé, deux types de libération sont observés : une libération rapide due à la dissolution du PEO, une libération lente à travers la matrice PBSA.

Pour terminer, les 2 types de mélanges de polymères testés dans ce travail ont démontré leur efficacité vis-à-vis du contrôle de la libération de molécules modèles mais sur une plage très restreinte de molécules (nature et taille) pour généraliser ces résultats. Les systèmes PEO/PBSA initialement souhaités comme « modèles » des mélanges PLS/PBSA adoptent des comportements de libération de molécules pré-solubilisées bien différents. Si les deux systèmes couvrent une plus large gamme de « contrôle » des flux dans le temps et si le système sans glycérol a permis une étude parfois facilitée, ils peuvent cependant tous deux être l'objet des perspectives suivantes.

## **PERSPECTIVES**

---

La question de recherche principale est la suivante : « Quelle morphologie de matériau pour quelle cinétique de libération en fonction des caractéristiques de la molécule active et du milieu (aliment) dans lequel la molécule sera libérée ? ». Seule la première partie de cette question a été traitée. Pour répondre plus complètement à cette question des études supplémentaires cognitives et applicatives doivent encore être réalisées.

### *Morphologie des mélanges : une caractérisation essentielle*

Les mélanges réalisés par extrusion mono-vis ont montré leur efficacité : l'extrusion ayant cependant été réalisée en deux passages consécutifs (extrusion, granulation puis extrusion calandrage). Les principales difficultés portent sur les mélanges à faible teneur en second polymère gérée par une alimentation multi-doses. Lors de la réalisation de ces mélanges, ou après leur réalisation, des informations relatives à la rhéologie des systèmes à l'état fondu permettraient un meilleur contrôle des paramètres du procédé d'extrusion. Cependant, l'amidon peut limiter ce travail exploratoire par les difficultés propres à ses propriétés rhéologiques très dépendantes de la teneur en eau.

La réalisation de films minces à partir de mélanges avec une épaisseur stable au niveau laboratoire pour toutes les formulations peut être un verrou : dans notre travail, l'ensemble des compositions étudiées a été élaborées avec les mêmes paramètres d'extrusion (vitesse de vis, températures) ce qui limite le champ de travail quand il s'agit d'élaborer des films minces sur une large plage de composition, donc de propriétés rhéologiques.

La morphologie des films a été caractérisée de façon directe par extraction sélective d'une des phases (ou les deux si possible) et par observations microscopiques et de façon indirecte en mesurant les propriétés de sorption d'eau, la perméation à l'oxygène et à la vapeur d'eau. L'eau et l'oxygène ont été utilisés comme « sonde d'affinité sélective » mais d'autres molécules (volatiles de plus haute masse) peuvent donner des informations complémentaires. Ce type de caractérisation est précieuse et beaucoup plus rapide que l'extraction sélective qui connaît des limites (identification des solvants sélectifs) pour des informations relativement pertinentes et souvent parfaitement corrélables. Nous n'avons pas choisi de réaliser l'étude des propriétés mécaniques et rhéologiques à l'état solide, ce travail ayant fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. Cependant la spectroscopie mécanique dynamique peut donner des informations relatives à la miscibilité des systèmes et surtout à leurs interactions à courtes distances sans doute intéressantes. La rhéologie à l'état fondu peut également aider à la définition des paramètres d'extrusion. En outre nous n'avons pas étudié le vieillissement de ces matériaux : stabilisation des morphologies dans le temps.

### *Propriétés de transport et perméabilité : une mesure rapide du contrôle des flux par la morphologie*

Nous avons étudié l'effet de la morphologie des mélanges sur la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène, il est important cette fois d'étudier la perméabilité de molécules actives ou modèles à travers les films en milieu liquide ou en phase gazeuse, ce qui pourrait être utile pour avoir des informations sur la solubilité et la diffusivité de ces molécules à travers les films élaborés et sur leur affinité pour ce matériau en fonction de sa formulation et donc de sa morphologie. Des études ont été effectuées sur la perméabilité du sorbate et du benzoate solubilisés dans l'eau à travers les films, mais la perméation lente des molécules et la dégradation des films immergés (vieillissement) dans l'eau au cours de l'étude ont empêché l'exploitation des résultats de cette étude. Du fait que la solubilité du sorbate et du benzoate est sensible au pH et à l' $a_w$  de milieu de diffusion, une étude de la perméabilité de ces molécules à travers les films en fonction du pH et de l'activité de l'eau sera utile. Cette étude pourrait être réalisée en utilisant deux chambres contenant un mélange (eau-glycérol) ajusté à des valeurs d' $a_w$  et de pH variables ce qui permettrait aussi de ralentir ou d'éviter la dégradation des matériaux.

La perméabilité permet une mesure directe des flux de molécules actives et permet de s'affranchir de formulations de multiples matériaux actifs.

### *Propriétés de transport et masse molaire des molécules actives*

L'effet de la masse molaire des migrants introduits dans la phase PLS des mélanges sur la cinétique de diffusion a été abordé trop brièvement dans cette étude. Il sera important d'élargir l'étude sur une (des) série(s) de molécules homologues avec des masses molaires variant sur une gamme plus étendue, ce qui nous permettrait de mieux décrire l'effet de la masse molaire des migrants sur leur cinétique de libération à partir des films. Dans ce but, une étude sur une série de molécules homologues de PEG avec des masses molaires variables (encadrant les molécules antimicrobiennes cibles) a été initiée. Les effets de géométrie et de polarité sont également des perspectives intéressantes.



### *Propriétés de transport et modélisation du transport*

Le transport en milieu hétérogène n'est pas pris en compte dans les calculs des coefficients de diffusion, outre les phénomènes possibles de capillarité lorsque les membranes sont plongées dans l'eau puis de gonflement de la phase PLS lorsque des phénomènes de sorption d'eau se déroulent et de sortie du glycérol : les valeurs de coefficient de diffusion apparents peuvent donc être approximatifs ou surestimés. Une modélisation de la cinétique de diffusion de ces molécules serait utile pour mieux comprendre leur mécanisme de diffusion à travers ces films hétérogènes afin d'estimer les valeurs réelles de leurs coefficients de diffusion mais en premier lieu afin de mieux dimensionner nos systèmes (cellules) de diffusion/migration. De plus, les migrants incorporés dans les films peuvent être distribués dans les deux phases selon leurs affinités respectives pour chacune des deux phases, il serait donc important d'évaluer le coefficient de partage entre ces deux phases de ces migrants. Il sera aussi important d'étudier puis de modéliser l'activation de la libération par des paramètres tels que la température, le degré de cristallinité des polymères, la densité, l' $a_w$ ...

### *Propriétés de transport et limites de l'approche des mélanges modèles*

La substitution de l'amidon par le PEO a permis de lever certains verrous mais les morphologies obtenues pour ce « matériau modèle » sont bien différentes de celles des mélanges originaux (PLS/PBSA). En effet, les mélanges modèles PBSA/PEO selon leurs morphologies ont présenté deux types de cinétiques de libération différentes : un système multicouche érodable sur une large gamme de composition a permis une libération rapide et un système de type perméation pour une libération ralentie. Sur de tels systèmes, les cinétiques de libération peuvent être modulées en jouant sur la cristallinité et la masse molaire moyenne de la phase PEO pour moduler l'érodabilité de ces systèmes.

La question de mélanges modèles reste cependant posée avec la recherche de système possédant des morphologies intrinsèques bien élucidées pour une étude comportementale plus globale.

### *Propriétés de transport et milieux récepteurs modèles ou réels (aliments)*

L'étude de la cinétique de libération des migrants a été effectuée dans l'eau comme milieu simulateur d'aliment (ancienne réglementation). Il est important d'étudier la cinétique de diffusion dans des milieux plus ou moins hydratés comme par exemple dans des gels afin de simuler des aliments de taux d'hydratations différents comme par exemple la viande, le fromage, etc...(activation de la diffusion par plastification par l'eau).

L'évaluation primaire de l'activité antimicrobienne résiduelle du sorbate de potassium et du benzoate de sodium incorporés dans les films a montré un effet inhibiteur contre *B. subtilis*. Il est donc désormais intéressant d'évaluer si le contrôle de la libération des agents antimicrobiens incorporés dans les films à base de mélanges de PBSA et de PLS permet d'avoir un effet inhibiteur durable sur le développement des micro-organismes indésirables et donc de prolonger la durée de conservation des aliments. Cette étude pourrait être réalisée en étudiant l'activité antimicrobienne des films contenant les antimicrobiens dans un milieu liquide et en suivant parallèlement la libération des antimicrobiens et le développement des microorganismes cibles dans le milieu liquide en

fonction du temps et dans les mêmes conditions afin d'examiner si la quantité libérée des antimicrobiens a un effet inhibiteur et donc une concentration égale ou supérieure à la CMI toute au long de l'essai.

### *Propriétés de transport et activité antimicrobienne*

Dans un premier temps nous avons montré que la morphologie de mélange PBSA/PLS jouait un rôle important en contrôlant la libération des petites molécules antimicrobiennes ( $M_w < 500$  g/mol), dans un deuxième temps il sera intéressant d'étudier la cinétique de libération de molécules antimicrobiennes avec une masse molaire plus élevée comme la nisine ( $3354$  g.mol<sup>-1</sup>) et le lysozyme ( $14600$  g.mol<sup>-1</sup>) et d'étudier leur activité antimicrobienne résiduelle contre une large gamme de bactéries. Ces deux agents antimicrobiens sont dans certains conditions stables aux traitements thermomécaniques jusqu'à  $160^\circ\text{C}$  pour la nisine (Scaffaro *et al.*, 2011; Nostro *et al.*, 2010; Cutter *et al.*, 2001), ce que nous n'avons pas vérifié dans cette thèse et jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  pour le lysozyme (Colak *et al.*, 2015) (notamment pour des temps d'extrusion courts). Ces conservateurs seraient donc des candidats potentiels pour l'élaboration de films antimicrobiens par voie fondue. La masse molaire nettement plus élevée de ces conservateurs s'accompagnerait cependant d'un temps de relargage vers les aliments en contact beaucoup plus long. En effet, nous avons initié des études sur la cinétique de libération de la nisine à partir de films à base de mélange PBSA/PLS, mais nous n'avons pas encore suffisamment de résultats fiables pour les présenter dans ce rapport.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- Ahn, B. D., Kim, S.H., Kim, Y.H., et Yang, J.S., 2001.** « Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1, 4-butanediol ». *Journal of applied polymer science* 82 (11): 2808-2826.
- Aider, M., 2010.** « Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review ». *LWT - Food Science and Technology* 43 (6): 837-842.
- Albertsson, A. C., et Varma, I. K., 2002.** « Aliphatic polyesters » *Wiley-VCH Verlag GmbH* 4:25-52.
- Al Minnath, M., Unnikrishnan, G., et Purushothaman, E., 2011.** « Transport studies of thermoplastic polyurethane/natural rubber (TPU/NR) blends ». *Journal of Membrane Science* 379 (1-2): 361-369.
- Anderson, R. A., et Chow, C. E., 1967.** « The distribution and activity of benzoic acid in some emulsified systems ». *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 18 (4): 207-214.
- Appendini, P., et Hotchkiss, J. H., 2002.** « Review of antimicrobial food packaging ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3 (2): 113-126.
- Avella, M., Errico, M. E., Laurienzo, P., Martuscelli, E., Raimo, M., et Rimedio, R., 2000.** « Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites ». *Polymer* 41 (10): 3875-3881.
- Averous, L., et Boquillon, N., 2004.** « Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours ». *Carbohydrate Polymers* 56 (2): 111-122.
- Averous, L., Fauconnier, N., Moro, L., et Fringant, C., 2000.** « Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties ». *Journal of Applied Polymer Science* 76 (7): 1117-1128.
- Averous, L., Moro, L., Dole, P., et Fringant, C., 2000.** « Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone ». *Polymer* 41 (11): 4157-4167.
- Avérous, L., 2004.** « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review ». *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 44 (3): 231-274.
- Averous, L., et Fringant, C., 2001.** « Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems ». *Polymer Engineering & Science* 41 (5): 727-734.
- Avgeropoulos, G. N., Weissert, F. C., Biddison, P. H., et Boehm, G. G. A., 1976.** « Heterogeneous blends of polymers. Rheology and morphology. » *Rubber Chemistry and Technology* 49 (1): 93-104.
- Baer, A., Ryba, I., Meyer, J. et Bütikofer, U., 1996.** « Microplate Assay of Free Amino Acids in Swiss Cheeses ». *LWT - Food Science and Technology* 29 (1-2): 58-62.
- Rouhallah, B., 1999.** « Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene. » *Polymer International* 48 (12): 1257-1263.
- Bank, M., Leffingwell, J., et Thies, C., 1971.** « The influence of solvent upon the compatibility of polystyrene and poly (vinyl methyl ether) ». *Macromolecules* 4 (1): 43-46.
- Barthès, M. L., 2010.** *Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1.
- Bayarri, M., Oulahal, N., Degraeve, P., et Gharsallaoui, A., 2014.** « Properties of Lysozyme/low Methoxyl (LM) Pectin Complexes for Antimicrobial Edible Food Packaging ». *Journal of Food Engineering* 131 (juin): 18-25.
-

- Bélard, L., Dole, P., et Avérous, L., 2009.** « Study of Pseudo-Multilayer Structures Based on Starch-Polycaprolactone Extruded Blends ». *Polymer Engineering & Science* 49 (6): 1177-1186.
- Berens, A.R., et Hopfenberg, H.B., 1982.** « Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA ». *Journal of Membrane Science* 10 (2-3): 283-303.
- Bhadane, P. A., Champagne, M. F., Huneault, M. A., Tofan, F., et Favis, B. D., 2006.** « Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension ». *Polymer* 47 (8): 2760-2771.
- Bie, P., Peng L., Long Y., Xiaoxi L., Ling C., et Fengwei X., 2013.** « The properties of antimicrobial films derived from poly(lactic acid)/starch/chitosan blended matrix ». *Carbohydrate Polymers* 98 (1): 959-966.
- Bikiaris, D., et Panayiotou C., 1998.** « LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers ». *Journal of Applied Polymer Science* 70 (8): 1503-1521.
- Blanco Massani, M., Pedro J M., Vignolo, G. M., et Eisenberg P., 2012.** « Characterization of a Multilayer Film Activated with Lactobacillus Curvatus CRL705 Bacteriocins ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 92 (6): 1318-1323.
- Bourry, D., et Favis, B. D., 1998.** « Co-continuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity. » *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 36 (11): 1889-1899.
- Buleon, A., Colonna, P., et Leloup, V., 1990.** « Starch and its derivatives in the cereal industry. » *Industries Alimentaires et Agricoles* 107 (6): 515-532.
- Buonocore, G.G., Conte, A., Corbo, M.R., Sinigaglia, M., et Del Nobile, M.A., 2005.** « Mono- and Multilayer Active Films Containing Lysozyme as Antimicrobial Agent ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 6 (4): 459-464.
- Buonocore, G.G., Del Nobile, M.A., Panizza, A., Corbo, M.R., et Nicolais, L., 2003.** « A general approach to describe the antimicrobial agent release from highly swellable films intended for food packaging applications ». *Journal of Controlled Release* 90 (1): 97-107.
- Bu, W., et He, J., 1996.** « The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends ». *Journal of applied polymer science* 62 (9): 1445-1456.
- Cao, H., Lin, G., et Jones, A. A., 2004.** « Anomalous penetrant diffusion as a probe of the local structure in a blend of poly (ethylene oxide) and poly (methyl methacrylate) ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42 (6): 1053-1067.
- Caraballo, I., Mónica M., Rabasco, A. M., et Leuenberger, H., 1996.** « Zero-order release periods in inert matrices. Influence of the distance to the percolation threshold ». *Pharmaceutica Acta Helveticae* 71 (5): 335-339.
- Carrot, C., Mbarek, S., Jaziri, M., Chalamet, Y., Raveyre, C., et Prochazka, F., 2007.** « Immiscible Blends of PC and PET, Current Knowledge and New Results: Rheological Properties ». *Macromolecular Materials and Engineering* 292 (6): 693-706.
- Castro, M., Carrot, C., et Prochazka, F., 2004.** « Experimental and Theoretical Description of Low Frequency Viscoelastic Behaviour in Immiscible Polymer Blends ». *Polymer* 45 (12): 4095-4104.
- Chaput, S., Carrot, C., Castro, M., et Prochazka, P., 2004.** « Co-continuity interval in immiscible polymer blends by dynamic mechanical spectroscopy in the molten and solid state ». *Rheologica Acta* 43 (5): 417-426.

- Chawengkijwanich, C., et Hayata, Y., 2008.** « Development of TiO<sub>2</sub> Powder-Coated Food Packaging Film and Its Ability to Inactivate Escherichia Coli in Vitro and in Actual Tests ». *International Journal of Food Microbiology* 123 (3): 288-292.
- Chen, X., Lee, D.S., Zhu, X., et Yam, K., L.; 2012.** « Release Kinetics of Tocopherol and Quercetin from Binary Antioxidant Controlled-Release Packaging Films ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (13): 3492-3497.
- Chiang, M. Y., et Fernandez-Garcia, M., 2003.** « Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive ». *Journal of applied polymer science* 87 (9): 1436-1444.
- Choi, J.H., Choi, W.Y., Cha, D.S., Chinnan, M.J., Park, H.J., Lee, D.S., et Park, J.M., 2005.** « Diffusivity of Potassium Sorbate in K-Carrageenan Based Antimicrobial Film ». *LWT - Food Science and Technology* 38 (4): 417-423.
- Chollet, E., Swesi, Y., Degraeve, P., et Sebti, I., 2009.** « Monitoring Nisin Desorption from a Multi-Layer Polyethylene-Based Film Coated with Nisin Loaded HPMC Film and Diffusion in Agarose Gel by an Immunoassay (ELISA) Method and a Numerical Modeling ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10 (2): 208-214.
- Coffin, D. R., et Fishman, M. L., 1993.** « Viscoelastic properties of pectin/starch blends ». *Journal of agricultural and food chemistry* 41 (8): 1192-1197.
- Colak, B. Y., Peynichou, P., Galland, S., Oulahal, N., Assezat, G., Prochazka, F., et Degraeve, P., 2015.** « Active Biodegradable Sodium Caseinate Films Manufactured by Blown-Film Extrusion: Effect of Thermo-Mechanical Processing Parameters and Formulation on Lysozyme Stability ». *Industrial Crops and Products*, janvier.
- Conte, A., Angiolillo, L., Mastromatteo, M., et Del Nobile, M.A., 2013.** « Technological Options of Packaging to Control Food Quality ». In *Food Industry*, édité par Innocenzo Muzzalupo. InTech. January 16.
- Crank, John. 1979.** *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press.
- Cutter, C. N., Willett, J. L., et Siragusa, G. R., 2001.** « Improved antimicrobial activity of nisin-incorporated polymer films by formulation change and addition of food grade chelator ». *Letters in applied microbiology* 33 (4): 325-328.
- Da Cruz, A. G., Faria, J. A.F., et Van Dender, A. G.F., 2007.** « Packaging system and probiotic dairy foods ». *Food Research International* 40 (8): 951-956.
- Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., et Tobback, P., 2008.** « Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns ». *Trends in Food Science & Technology* 19 (novembre): S103-112.
- Daniel, J. R., et Whistler, R. L., 1984.** « Guar gum: production, structure, and uses. » In , 159-184. Am. Assoc. Cereal Chem.
- Da Silva, M A., Bierhalz, A. C. K., et Kieckbusch, T. G., 2012.** « Modelling Natamycin Release from Alginate/chitosan Active Films: Modelling Natamycin Release ». *International Journal of Food Science & Technology* 47 (4): 740-746.
- Daux, V., Prochazka, F., et Carrot, C., 2013.** « Cocontinuous morphology in vinylidene fluoride based polymers/poly(ethylene oxide) blends ». *Journal of Applied Polymer Science* 128 (1): 265-274.
- Davidson, P. M., Sofos, J. N., et Branen, A. L., 2005.** *Antimicrobials in Food, Third Edition*. CRC Press.
- Dean, K., Yu, L., Bateman, S., et Wu, D. Y., 2007.** « Gelatinized starch/biodegradable polyester blends: Processing, morphology, and properties ». *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2): 802-811.

- DeLeo, C., Goetz, J., Young, B., et Velankar, S.S., 2009.** « Renewable elastomers based on blends of maleated polypropylene and plasticized starch ». *Journal of Applied Polymer Science*, 116 (3): 1775-1781.
- Del Nobile, M. A., Conte, A., Buonocore, G. G., Incoronato, A. L., Massaro, A., et Panza, O., 2009.** « Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers ». *Journal of Food Engineering* 93 (1): 1-6.
- Del Nobile, M A., Mensitieri, G., Manfredi, C., Arpaia, A., et Nicolais, L., 1996.** « Low Molecular Weight Molecules Diffusion in Advanced Polymers for Food Packaging Applications ». *Polymers for Advanced Technologies* 7 (5-6): 409-17.
- Dlamini, D S., Mishra, A. K., et Mamba, B B., 2011.** « Morphological, transport, and adsorption properties of ethylene vinyl acetate/polyurethane/bentonite clay composites ». *Journal of Applied Polymer Science* 124 (6): 4978-4985.
- Dole., P., Feigenbaum, A E., De La Cruz, C., Pastorelli, S., Paseiro, P., Hankemeier, T., Voulzatis, Y., Aucejo, S., Saillard, P., et Papaspyrides, C., 2006.** « Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers ». *Food Additives and Contaminants* 23 (2): 202-211.
- Dole, P, Joly, C., Espuche, E., Alric, I., et Gontard, N., 2004.** « Gas Transport Properties of Starch Based Films ». *Carbohydrate Polymers* 58 (3): 335-343.
- Dos Santos P., Clarissa, A., de Fátima Ferreira Soares, N., de Andrade, N.J., da Silva, L.H.M., Camilloto, G.P., et Bernardes, P.C., 2008.** « Development and Evaluation of Active Packaging for Sliced Mozzarella Preservation ». *Packaging Technology and Science* 21 (7): 375-383.
- Dubois, P., et Narayan, R., 2003.** « Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends ». *Macromolecular Symposia* 198 (1): 233-244.
- Eliasson, A.C., 1983.** « Differential scanning calorimetry studies on wheat starch—gluten mixtures: I. Effect of gluten on the gelatinization of wheat starch ». *Journal of Cereal Science* 1 (3): 199-205.
- Evangelista, R. L., Sung, W., Jane, J.L., Gelina, R J., et Nikolov, Z L., 1991.** « Effect of compounding and starch modification on properties of starch-filled low-density polyethylene ». *Industrial & engineering chemistry research* 30 (8): 1841-1846.
- Faisant, N., Siepmann, J., et Benoit, J. P., 2002.** « PLGA-based microparticles: elucidation of mechanisms and a new, simple mathematical model quantifying drug release ». *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 15 (4): 355-366.
- Fishmaif, M. L., Coffin, D. R., Konstance, R. P., et Onwulata, C. I., 2013.** « Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol ». *Carbohydrate Polymers* 41 (2000) 317–325.
- Flores, S., Conte, A., Campos, C., Gerschenson, L., et Del Nobile, M., 2007.** « Mass transport properties of tapioca-based active edible films ». *Journal of Food Engineering* 81 (3): 580-586.
- Floros, J D., 1996.** « Food packaging and preservation: edited by M. Mathlouthi, Blackie, 1994.». *Trends in Food Science & Technology* 7 (2): 69.
- Fujimaki, T., 1998.** « Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction ». *Polymer degradation and stability* 59 (1): 209-214.
- Gallant, D J., Bouchet, B., et Baldwin, P M, 1997.** « Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization ». *Carbohydrate polymers* 32 (3): 177-191.
- Gallego, R., García-López, D., López-Quintana, S., Gobernado-Mitre, I., Merino, J. C., et Pastor, J. M., 2008.** « Toughening of PA6/mEPDM Blends by two Methods of Compounding, Extruder and Internal Mixer: Rheological,

- Morphological and Mechanical Characterization ». *Polymer Bulletin* 60 (5): 665-675.
- Galloway, J A., Koester, K J., Paasch, B J., et Macosko, C W., 2004.** « Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends ». *Conformational Protein Conformations* 45 (2): 423-428.
- Geankoplis, C J., 1993.** *Transport Processes and Unit Operations*. 3 Sub edition. Engelwood Cliffs, N.J: Prentice Hall PTR.
- Geerts, Y., Gillard, S., et Geuskens, G., 1996.** « Morphology and permeability of polymer blends—I. Crosslinked EPDM-silicone blends ». *European polymer journal* 32 (2): 143-145.
- Gemili, S., Yemenicioğlu, A., et Altinkaya, S.A., 2009.** « Development of Cellulose Acetate Based Antimicrobial Food Packaging Materials for Controlled Release of Lysozyme ». *Journal of Food Engineering* 90 (4): 453-462.
- George, E. R., Sullivan, T. M., et Park, E. H., 1994.** « Thermoplastic starch blends with a poly(ethylene-co-vinyl alcohol): processability and physical properties. » *Polymer Engineering and Science* 34 (1): 17-23.
- George, S C., Groeninckx, G., Ninan, K. N., et Thomas, S., 2000.** « Molecular transport of aromatic hydrocarbons through nylon-6/ethylene propylene rubber blends: Relationship between phase morphology and transport characteristics ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38 (16): 2136-2153.
- George, S C, et Thomas, S., 2001.** « Transport phenomena through polymeric systems ». *Progress in Polymer Science* 26 (6): 985-1017.
- Giannakopoulos, A., et Guilbert, S., 1986.** « Determination of sorbic acid diffusivity in model food gels ». *International Journal of Food Science & Technology* 21 (3): 339-353.
- Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Roge, B., et Mathlouthi, M., 2006.** « Analysis of water binding in starch plasticized films ». *Food Chemistry* 96 (3): 380-386.
- Güçbilmez, Ç M., Yemenicioğlu, A., et Arslanoğlu, A., 2007.** « Antimicrobial and Antioxidant Activity of Edible Zein Films Incorporated with Lysozyme, Albumin Proteins and Disodium EDTA ». *Food Research International* 40 (1): 80-91.
- Guiga, W., Swesi, Y., Galland, S., Peyrol, E., Degraeve, P., et Sebti, I., 2010.** « Innovative multilayer antimicrobial films made with Nisaplin® or nisin and cellulosic ethers: Physico-chemical characterization, bioactivity and nisin desorption kinetics ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11 (2): 352-360.
- Guilbot, A., et Mercier, C., 1985.** « Starch. » *In Academic*, 3:209-282.
- Guillard, V., Issouпов, V., Redl, A., et Gontard, N., 2009.** « Food Preservative Content Reduction by Controlling Sorbic Acid Release from a Superficial Coating ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10 (1): 108-115.
- Han, J., 2003.** « Novel food packaging techniques ». *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, 50-70.
- Han, J., Castell-Perez, M.E., et Moreira, R. G., 2008.** « Effect of Food Characteristics, Storage Conditions, and Electron Beam Irradiation on Active Agent Release from Polyamide-Coated LDPE Films ». *Journal of Food Science* 73 (2): E37-43.
- Han, J. H., 2003.** « Antimicrobial food packaging. » *In CRC Press LLC*, 50-70.
- Han, J H., 2005.** *Innovations in Food Packaging*. Academic Press. 2013. « 10 - Antimicrobial Packaging Systems ». In *Plastic Films in Food Packaging*, édité par Sina Ebnesajjad, 151-80. Oxford: William Andrew Publishing.
- Han, J H., et Floros, J D., 1998.** « Potassium sorbate diffusivity in American processed and Mozzarella cheeses ». *Journal of food science* 63 (3): 435-37.

- Han, J H., et Scanlon, M G., 2014.** « Chapter 3 - Mass Transfer of Gas and Solute Through Packaging Materials ». In *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*, édité par Jung H. Han, 37-49. San Diego: Academic Press.
- Hatzigrigoriou, N B., Papaspyrides, C D., Joly, C., et Dole, P., 2010.** « Effect of Migrant Size on Diffusion in Dry and Hydrated Polyamide 6 ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (15): 8667-8673.
- Hedenqvist, M., et Gedde, U. W., 1996.** « Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers ». *Progress in polymer science* 21 (2): 299-333.
- Hizukuri, S., Takeda, Y., Yasuda, M., et Suzuki, A., 1981.** « Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes ». *Carbohydrate Research* 94 (2): 205-213.
- Ho Lee, C., Soon An, D., Cheol Lee, S., Park, H.J., et Sun Lee, D., 2004.** « A Coating for Use as an Antimicrobial and Antioxidative Packaging Material Incorporating Nisin and A-Tocopherol ». *Journal of Food Engineering* 62 (4): 323-329.
- Hopfenberg, H. B. 1976.** « Controlled release from erodible slabs, cylinders, and spheres. » *Papers presented at [the] Meeting - American Chemical Society, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry* 36 : 229-234.
- Hu, C., 2003.** « Effect of free volume and sorption on membrane gas transport ». *Journal of Membrane Science* 226 (1-2): 51-61.
- Hu, Y.S., Prattipati, V., Mehta, S., Schiraldi, D.A., Hiltner, A., et Baer, E., 2005.** « Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides ». *Polymer* 46 (8): 2685-2698.
- Hwang, S W., Shim, J K, Selke, S., Soto-Valdez, H., Matuana, L., Rubino, M., et Auras, R., 2013.** « Migration of  $\alpha$ -tocopherol and resveratrol from poly(L-lactic acid)/starch blends films into ethanol ». *Journal of Food Engineering* 116 (4): 814-828.
- Jana, S C., et Sau, M., 2004.** « Effects of viscosity ratio and composition on development of morphology in chaotic mixing of polymers ». *Polymer* 45 (5): 1665-1678.
- Jang, J., et Lee, D K., 2004.** « Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films ». *Polymer* 45 (5): 1599-1607.
- Jasberg, B. K., Swanson, C. L., Shogren, R. L., et Doane, W. M., 1992.** « Effect of moisture on injection molded starch-ethylene-acrylic acid copolymers-high-density polyethylene composites. » *Journal of Polymer Materials* 9 : 163-170.
- Jbilou, F., Galland, S., Telliez, C., Akkari, Z., Roux, R., Oulahal, N., Dole, P., Joly, C., et Degraeve, P., 2014.** « Influence of Some Formulation and Process Parameters on the Stability of Lysozyme Incorporated in Corn Flour- or Corn Starch-Based Extruded Materials Prepared by Melt Blending Processing ». *Enzyme and Microbial Technology* 67 (décembre): 40-46.
- Jbilou, F., Joly, C., Galland, S., Belard, L., Desjardin, V., Bayard, R., Dole, P., et Degraeve, P., 2013.** « Biodegradation Study of Plasticised Corn Flour/poly(butylene Succinate-Co-Butylene Adipate) Blends ». *Polymer Testing* 32 (8): 1565-1575.
- Jiang, W., Qiao, X., et Sun, K., 2006.** « Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. » *Carbohydrate Polymers* 65 (2): 139-143.
- Johnson, T., et Thomas, S., 1999.** « Natural rubber/epoxidised natural rubber-25 blends: morphology, transport phenomena and mechanical properties ». *Journal of materials science* 34 (13): 3221-3239.



- Ke, T., et Sun, X., 2001.** « Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly (lactic acid) blends ». *Journal of applied polymer science* 81 (12): 3069-3082.
- Khalil, F., Galland, S., Cottaz, A., Joly, C., et Degraeve, P., 2014.** « Polybutylene Succinate Adipate/starch Blends: A Morphological Study for the Design of Controlled Release Films ». *Carbohydrate Polymers* 108 (8): 272-280.
- Kinderlerer, J. L., et Hatton, P. V., 1990.** « Fungal Metabolites of Sorbic Acid ». *Food Additives and Contaminants* 7 (5): 657-669.
- Koning, C., Van Duin, M., Pagnouille, C., et Jerome, R., 1998.** « Strategies for compatibilization of polymer blends ». *Progress in Polymer Science* 23 (4): 707-757.
- Koszinowski, J., 1986.** « Diffusion and solubility of hydroxy compounds in polyolefins. ». *Journal of Applied Polymer Science* 31: 2711-2720.
- Kwan, K S., Subramaniam, C N.P., et Ward, T C, 2003.** « Effect of Penetrant Size and Shape on Its Transport through a Thermoset Adhesive: I. N-Alkanes ». *Polymer* 44 (10): 3061-3069.
- Labuza, T. P., et BREENE, W. M., 1989.** « Applications of “active packaging” for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods 1 ». *Journal of Food Processing and Preservation* 13 (1): 1-69.
- LaCoste, A., Schaich, K M., Zumbrennen, D., et Yam, K L., 2005.** « Advancing Controlled Release Packaging through Smart Blending ». *Packaging Technology and Science* 18 (2): 77-87.
- Lai, J. Y., Wu, G. J., et Shyu, S., 1987.** « TPX/siloxane blend membrane for oxygen enrichment. ». *Journal of Applied Polymer Science* 34: 559-569.
- Lai, S.-M., Wu, C.-S., et Liao, H.-T., 2006.** « The characterization of biodegradable polybutylene succinate/starch blends using HDPE-g-acrylic acid as a compatibilizer. ». *Polymers & Polymer Composites* 14 (4): 365-376.
- Landreau, E., Tighzert, L., Bliard, C., Berzin, F., et Lacoste, C., 2009.** « Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends ». *European Polymer Journal* 45 (9): 2609-2618.
- Langer, R., et Peppas, N., 1983.** « Chemical and physical structure of polymers as carriers for controlled release of bioactive agents: a review. ». *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* 23: 61-126.
- Lecomte, F., Siepman, J., Walther, M., MacRae, R. J., et Bodmeier, R., 2003.** « Blends of enteric and GIT-insoluble polymers used for film coating: physicochemical characterization and drug release patterns ». *Journal of controlled release* 89 (3): 457-471.
- Lee, D. S., 2012.** « Active packaging » *In CRC Press* 819-836.
- Lee, J K., et Han, C.D., 2000.** « Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder ». *Polymer* 41 (5): 1799-1815.
- Lee, J.K., et Han, C.D., 1999.** « Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer ». *Polymer* 40 (23): 6277-6296.
- Léonard, L., Degraeve, P., Gharsallaoui, A., Saurel, R., et Oulahal, N., 2014.** « Design of Biopolymeric Matrices Entrapping Bioprotective Lactic Acid Bacteria to Control *Listeria Monocytogenes* Growth: Comparison of Alginate and Alginate-Caseinate Matrices Entrapping *Lactococcus Lactis* Subsp. *Lactis* Cells ». *Food Control* 37 (mars): 200-209.

- Leuenberger, H., Bonny, J. D., et Kolb, M., 1995.** « Percolation effects in matrix-type controlled drug release systems ». *International journal of pharmaceutics* 115 (2): 217-224.
- Li, J., Ma, P L., et Favis, B D., 2002.** « The role of the blend interface type on morphology in cocontinuous polymer blends ». *Macromolecules* 35 (6): 2005-2016.
- Limm, W., Begley, T. H., Lickly, T., et Hentges, S. G., 2006.** « Diffusion of limonene in polyethylene ». *Food Additives and Contaminants* 23 (7): 738-746.
- Limm, W., et Hollifield, H. C., 1996.** « Modelling of additive diffusion in polyolefins ». *Food additives and contaminants* 13: 949-967.
- Litvinov, V. M., Persyn, O., Miri, V., et Lefebvre, J. M., 2010.** « Morphology, Phase Composition, and Molecular Mobility in Polyamide Films in Relation to Oxygen Permeability ». *Macromolecules* 43 (18): 7668-7679.
- López, O V., Giannuzzi, L., Zaritzky, N E., et García, M. A., 2013.** « Potassium Sorbate Controlled Release from Corn Starch Films ». *Materials Science and Engineering: C* 33 (3): 1583-1591.
- Lopez-Rubio, A., Almenar, E., Hernandez-Munoz, P., Lagaron, J M., Catala, R., et Gavara, R., 2004.** « Overview of Active Polymer-Based Packaging Technologies for Food Applications ». *Food Reviews International* 20: 357-387.
- Lourdin, D., Bizot, H., et Colonna, P., 1997.** « “Antiplasticization” in Starch-Glycerol Films? ». *Journal of Applied Polymer Science* 63 (8): 1047-1053.
- Lu, J., Qiu, Z., et Yang, W., 2008.** « Crystallization Kinetics and Hydrophilicity Improvement of Biodegradable Poly(butylene Succinate) in Its Miscible Blends with Poly(ethylene Oxide) ». *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (11): 930-938.
- Lu, Y., Tighzert, L., Berzin, F., et Rondot, S., 2005.** « Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources ». *Carbohydrate Polymers* 61 (2): 174-182.
- Lu, Y., Tighzert, L., Dole, P., et Erre, D., 2005.** « Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources ». *Polymer* 46 (23): 9863-9870.
- Lyngaae-Joergensen, J., et Utracki, L. A., 1991.** « Dual-phase continuity in polymer blends. ». *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia* 48-49 (Eur. Polym. Fed. Symp. Polym. Mater., 3rd, 1990): 189-209.
- Manca, D., et Rovaglio, M., 2003.** « Modeling the Controlled Release of Microencapsulated Drugs: Theory and Experimental Validation ». *Chemical Engineering Science* 58 (7): 1337-1351.
- Mani, R., et Bhattacharya, M., 2001.** « Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters ». *European polymer journal* 37 (3): 515-526.
- Martin, O, et Avérous, L., 2001.** « Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems ». *Polymer* 42 (14): 6209-6219.
- Mastromatteo, M., Mastromatteo, M., Conte, A., et Del Nobile, M.A., 2010.** « Advances in controlled release devices for food packaging applications ». *Trends in Food Science & Technology* 21 (12): 591-598.
- Mastromatteo, M., Barbuzzi, G., Conte, A., et Del Nobile, M.A., 2009.** « Controlled Release of Thymol from Zein Based Film ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10 (2): 222-227.

- Matzinos, P., Tserki, V., Kontoyiannis, A., et Panayiotou, C., 2002.** « Processing and characterization of starch/polycaprolactone products ». *Polymer Degradation and Stability* 77 (1): 17-24.
- Mauriello, G., De Luca, E., La Storia, A., Villani, F., et Ercolini, D., 2005.** « Antimicrobial Activity of a Nisin-Activated Plastic Film for Food Packaging ». *Letters in Applied Microbiology* 41 (6): 464-469.
- McGonigle, E.A., Liggat, J. J., Pethrick, R. A., Jenkins, S. D., Daly, J. H., et Hayward, D., 2001.** « Permeability of N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> through biaxially oriented polyester films—dependence on free volume ». *Polymer* 42 (6): 2413-2426.
- Meroni, A., 2000.** « Active packaging as an opportunity to create package design that reflects the communicational, functional and logistical requirements of food products ». *Packaging technology and science* 13 (6): 243-248.
- Mighri, F., Ajji, A., et Carreau, P. J., 1997.** « Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow. » *Journal of Rheology (New York)* 41 (5): 1183-1201.
- Miller, D G., 1960.** « Thermodynamics of Irreversible Processes. The Experimental Verification of the Onsager Reciprocal Relations. » *Chemical Reviews* 60 (1): 15-37.
- Ming, X., Weber, G H., Ayres, J W., et Sandine, W E., 1997.** « Bacteriocins applied to food packaging materials to inhibit *Listeria monocytogenes* on meats ». *Journal of Food Science* 62 (2): 413-415.
- Moisan, J. Y., 1980.** « Diffusion des additifs du polyethylene—III: Influence de l'orientation ». *European Polymer Journal* 16 (10): 997-1002.
- Montaudo, G., et Rizzarelli, P., 2000.** « Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters ». *Polymer degradation and stability* 70 (2): 305-314.
- Nam, S., Scanlon, M.G., Han, J.H., et Izydorczyk, M.S., 2007.** « Extrusion of Pea Starch Containing Lysozyme and Determination of Antimicrobial Activity ». *Journal of Food Science* 72 (9): E477-484.
- Needham, T E., Paruta, A. N., et Gerraughty, R. J., 1971.** « Solubility of amino acids in pure solvent systems ». *Journal of pharmaceutical sciences* 60 (4): 565-567.
- Nilsson, F., Hedenqvist, M S., et Gedde, U W., 2010.** « Small-Molecule Diffusion in Semicrystalline Polymers as Revealed by Experimental and Simulation Studies ». *Macromolecular Symposia* 298 (1): 108-115.
- Nostro, A., Scaffaro, R., Ginestra, G., D'Arrigo, M., Botta, L., Marino, A., et Bisignano, G., 2010.** « Control of Biofilm Formation by Poly-Ethylene-Co-Vinyl Acetate Films Incorporating Nisin ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 87 (2): 729-737.
- Olabisi, O., Robeson, L., et Shaw, M T., 1979.** « Chapter 2 - Thermodynamics of Polymer-Polymer Miscibility ». In *Polymer-Polymer Miscibility* 19-116. Academic Press.
- Oostergetel, G T., et Van, B. E. F. J., 1989.** « On the origin of a low angle spacing in starch. » *Starch/Staerke* 41 (9): 331-335.
- Ouattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Begin, A., et Holley, R. A., 2000.** « Diffusion of Acetic and Propionic Acids from Chitosan-based Antimicrobial Packaging Films ». *Journal of Food Science* 65 (5): 768-773.
- Ozdemir, M., et Floros, J D., 2004.** « Active food packaging technologies. » *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44: 185-193.

- Pan, F., Ma, J., Cui, L., et Jiang, Z., 2009.** « Water vapor/propylene sorption and diffusion behavior in PVA–P(AA-AMPS) blend membranes by GCMC and MD simulation ». *Chemical Engineering Science* 64 (24): 5192-5197.
- Paul, D.R., 1984.** « Gas transport in homogeneous multicomponent polymers ». *Journal of Membrane Science* 18 (0): 75-86.
- Peanasky, J. S., Long, J. M., et Wool, R. P., 1991.** « Percolation effects in degradable polyethylene-starch blends ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 29 (5): 565-579.
- Peppas, N A., 1984.** « Mathematical modeling of diffusion processes in drug delivery polymeric systems. » *Controlled Drug Bioavailability* 1: 203-237.
- Peterlin, A., 1975.** « Dependence of diffusive transport on the morphology of crystalline polymers. » *Journal of Macromolecular Science, Physics* B11: 57-87.
- Pinheiro, A. C., Bourbon, A. I., Vicente, A. A., et Quintas, M A.C., 2013.** « Transport mechanism of macromolecules on hydrophilic bio-polymeric matrices – Diffusion of protein-based compounds from chitosan films ». *Journal of Food Engineering* 116 (3): 633-638.
- Plochocki, A. P., Dagli, S. S., et Andrews, R. D., 1990.** « The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: Effects of industrial mixing processes and of coalescence ». *Polymer Engineering & Science* 30 (12): 741-752.
- Pötschke, P., et Paul, D. R., 2003.** « Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends ». *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 43 (1): 87-141.
- Prager, S., Bagley, E., et Long, F. A., 1953.** « Diffusion of Hydrocarbon Vapors into Polyiso-butylene. III ». *Journal of the American Chemical Society* 75 (5): 1255-1256.
- Pranoto, Y., Rakshit, S.K., et Salokhe, V.M., 2005.** « Enhancing Antimicrobial Activity of Chitosan Films by Incorporating Garlic Oil, Potassium Sorbate and Nisin ». *LWT - Food Science and Technology* 38 (8): 859-865.
- Prinos, J., Bikiaris, D., Theologidis, S., et Panayiotou, C., 1998.** « Preparation and characterization of LDPE/starch blends containing ethylene/vinyl acetate copolymer as compatibilizer ». *Polymer Engineering & Science* 38 (6): 954-964.
- Prochazka, F., Barbier, D., et Castro, M., 2005.** « Evolution de morphologie pendant le processus de mélanges des polymères incompatibles ». *Rhéologie et procédés de transformation: de l'écoulement à la structure et aux propriétés*.
- Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., et Garrigós, M C., 2012.** « Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging ». *Journal of Food Engineering* 109 (3): 513-519.
- Ratnayake, W S., et Jackson, D S., 2009.** « Starch gelatinization. » *Advances in Food and Nutrition Research* 55: 221-268.
- Ray, S. S., Bandyopadhyay, J., et Bousmina, M., 2007.** « Thermal and Thermomechanical Properties of Poly[(butylene Succinate)-Co-Adipate] Nanocomposite ». *Polymer Degradation and Stability* 92 (5): 802-812.
- Redl, A., Gontard, N., et Guilbert, S., 1996.** « Determination of sorbic acid diffusivity in edible wheat gluten and lipid based films ». *Journal of Food Science* 61 (1): 116-120.
- Restuccia, D., Spizzirri, U. G., Parisi, O I., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., Puoci, F., Vinci, G., et Picci, N., 2010.** « New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications ». *Food Control* 21 (11): 1425-1435.

- Reynier, A., Dole, P., Humbel, S., et Feigenbaum, A., 2001.** « Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters ». *Journal of Applied Polymer Science* 82 (10): 2422-2433.
- Robeson, L. M., 1984.** « Applications of polymer blends: emphasis on recent advances ». *Polymer Engineering & Science* 24 (8): 587-597.
- Robin, J. P., Mercier, C., Charbonniere, R., et Guilbot, A., 1974.** « Lintnerized starches. Gel filtration and enzymic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. » *Cereal Chemistry* 51 (3): 389-406.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., et Favis, B. D., 2003.** « High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene ». *Polymer* 44 (5): 1517-1526.
- Rooney, M. L., 1995.** « Active packaging in polymer films. » *In Blackie*, 74-110.
- Rosa, D. S., Bardi, M. A. G., Machado, L. D. B., Dias, D. B., Silva, L. G. A., et Kodama, Y., 2010.** « Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends: Mechanical and thermal properties ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 102 (1): 181-186.
- Roy, S. B., Ramaraj, B., Shit, S.C., et Nayak, S K., 2011.** « Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties ». *Journal of Applied Polymer Science* 120 (5): 3078-3086.
- Sadikoglu, H., Sen, D., et Ozdemir, M., 2006.** « A Mathematical Model for Potassium Sorbate Diffusion Through Whey Protein Films ». *Drying Technology* 24 (1): 21-29.
- Sagar, A. D., et Merrill, E. W., 1995.** « Starch fragmentation during extrusion processing. » *Polymer* 36 (9): 1883-1886.
- Sammon, C., Everall, N., et Yarwood, J., 1997.** « The diffusion of water into pet followed in-situ using FT-IR ATR ». In *Macromolecular Symposia*, 119:189-196. Wiley Online Library.
- Santiago-Silva, P., Soares, N F.F., Nóbrega, J E., Júnior, M A.W., Barbosa, K B.F., Volp, A C P., Zerdas, E R.M.A., et Würllitzer, N J., 2009.** « Antimicrobial Efficiency of Film Incorporated with Pediocin (ALTA® 2351) on Preservation of Sliced Ham ». *Food Control* 20 (1): 85-89.
- Sarazin, P., Li, G., Orts, W J., et Favis, B D., 2008.** « Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch ». *Polymer* 49 (2): 599-609.
- Scaffaro, R., Botta, L., Marineo, S., et Puglia, A M., 2011.** « Incorporation of Nisin in Poly (Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Films by Melt Processing: A Study on the Antimicrobial Properties ». *Journal of Food Protection* 74 (7): 1137-1143.
- Schwach, E., et Avérous, L., 2004.** « Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties ». *Polymer International* 53 (12): 2115-2124.
- Schwach, E., Six, J.L., et Avérous, L., 2008.** « Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization ». *Journal of Polymers and the Environment* 16 (4): 286-97.
- Scott, C. E., et Macosko, C. W., 1991.** « Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending ». *Polymer bulletin* 26 (3): 341-348.
- Scott, C.E., et Macosko, C W., 1995.** « Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending ». *Polymer* 36 (3): 461-470.
- Shaw, M. T., 1982.** « Processing and commercial application of polymer blends ». *Polymer Engineering & Science* 22 (2): 115-123.

- Siepmann, F., Siepmann, J., Walther, M., MacRae, R.J., et Bodmeier, R., 2008.** « Polymer blends for controlled release coatings ». *Journal of Controlled Release* 125 (1): 1-15.
- Siepmann, J., Streubel, A., et Peppas, N. A., 2002.** « Understanding and predicting drug delivery from hydrophilic matrix tablets using the “sequential layer” model » *Pharmaceutical Research* 19: 306-314.
- Siragusa, G. R., Cutter, C. N., et Willett, J. L., 1999.** « Incorporation of bacteriocin in plastic retains activity and inhibits surface growth of bacteria on meat ». *Food Microbiology* 16 (3): 229-235.
- Song, H., et Lee, S.Y., 2006.** « Production of succinic acid by bacterial fermentation ». *Enzyme and Microbial Technology* 39 (3): 352-361.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., et Vittoria, V., 2007.** « Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications ». *Trends in Food Science & Technology* 18 (2): 84-95.
- Sundararaj, U., Dori, Y., et Macosko, C W., 1995.** « Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology ». *Polymer* 36 (10): 1957-1968.
- Sundararaj, U., et Macosko, C. W., 1995.** « Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization ». *Macromolecules* 28 (8): 2647-2657.
- Sundararaj, U., Macosko, C. W., Rolando, R. J., et Chan, H. T., 1992.** « Morphology development in polymer blends ». *Polymer Engineering & Science* 32 (24): 1814-1823.
- Sundararaj, U., Macosko, C. W., et Shih, C .K., 1996.** « Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending ». *Polymer Engineering & Science* 36 (13): 1769-1781.
- Sung, S.Y., Sin, L. T., Tee, T.T., Bee, S.T., Rahmat, A.R., Rahman, W.A.W.A., Tan, A.C., et Vikhraman, M., 2013.** « Antimicrobial agents for food packaging applications ». *Trends in Food Science & Technology* 33 (2): 110-123.
- Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., et Bigger, S W., 2006.** « Characterization of antimicrobial films containing basil extracts ». *Packaging Technology and Science* 19 (5): 259-268.
- Taguet, A., Huneault, M A., et Favis, B D., 2009.** « Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch ». *Polymer* 50 (24): 5733-5743.
- Talukdar, H., Rudra, S., et Kundu, K. K., 1988.** « Thermodynamics of transfer of glycine, diglycine, and triglycine from water to aqueous solutions of urea, glycerol, and sodium nitrate ». *Canadian journal of chemistry* 66 (3): 461-468.
- Tankhiwale, R., et Bajpai, S.K., 2012.** « Preparation, Characterization and Antibacterial Applications of ZnO-Nanoparticles Coated Polyethylene Films for Food Packaging ». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90 (février): 16-20.
- Thompson, D.B., 2000.** « On the non-random nature of amylopectin branching ». *Carbohydrate Polymers* 43 (3): 223-239.
- Umecky, T., Kuga, T., et Funazukuri, T., 2006.** « Infinite Dilution Binary Diffusion Coefficients of Several A-Amino Acids in Water over a Temperature Range from (293.2 to 333.2) K with the Taylor Dispersion Technique ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 51 (5): 1705-1710.
- Vanoene, H., 1972.** « Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow ». *Journal of Colloid and Interface Science* 40 (3): 448-467.

- Van Soest, J. J.G., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., et. Vliegthart, J. F. G., 1996.** « Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity ». *Carbohydrate Polymers* 29 (3): 225-232.
- Vermeiren, L., Devlieghere, F., de Kruijf, N., et Debevere, J., 2004.** « Development in the active packaging of foods ». *Journal of Food Technology in Africa* 5 (1): 6-13.
- Villar, M A., Thomas, E L., et Armstrong, R C., 1995.** « Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. » *Polymer* 36 (9): 1869-1876.
- Vojdani, F., et Torres, J. A., 1989.** « Potassium sorbate permeability of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose multi-layer films ». *Journal of Food Processing and Preservation* 13 (6): 417-430.
- Wang, H., Schultz, J M., et Yan, S., 2007.** « Study of the Morphology of Poly(butylene Succinate)/poly(ethylene Oxide) Blends Using Hot-Stage Atomic Force Microscopy ». *Polymer* 48 (12): 3530-3539.
- Wang, Y., Bhattacharya, M., et Mano, J F., 2005.** « Thermal Analysis of the Multiple Melting Behavior of Poly(butylene Succinate-Co-Adipate) ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (21): 3077-3082.
- Weng, Y.M., et Chen, M.J., 1997.** « Sorbic Anhydride as Antimycotic Additive in Polyethylene Food Packaging Films ». *LWT - Food Science and Technology* 30 (5): 485-487.
- Willemse, R. C., de Boer, A. P., Van Dam, J., et Gotsis, A. D., 1998.** « Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model ». *Polymer* 39 (24): 5879-87.
- Willett, J. L. 1995.** « Water sorption and diffusion in starch/polyolefin blends ». *Polymer Engineering & Science* 35 (14): 1184-1190.
- Willett, J. L., Kotnis, M. A., O'Brien, G. S., Fanta, G. F., et Gordon, S. H., 1998.** « Properties of starch-graft-poly(glycidyl methacrylate)-PHBV composites. » *Journal of Applied Polymer Science* 70 (6): 1121-1127.
- Willett, J. L., et Shogren, R. L., 2002.** « Processing and properties of extruded starch/polymer foams ». *Polymer* 43 (22): 5935-5947.
- Wu, C.S., 2003.** « Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite ». *Polymer Degradation and Stability* 80 (1): 127-134.
- Xing, Y., Li, X., Zhang, L., Xu, Q., Che, Z., Li, W., Bai, Y., et Li, K., 2012.** « Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Antibacterial and Physical Properties of Polyethylene-Based Film ». *Progress in Organic Coatings* 73 (2-3): 219-224.
- Yasuniwa, M., Tsubakih, S., Satou, T., et Iura, K., 2005.** « Multiple Melting Behavior of Poly(butylene Succinate). II. Thermal Analysis of Isothermal Crystallization and Melting Process ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (15): 2039-2047.
- Yi-Yan, N., Felder, R. M., et Koros, W. J., 1980.** « Selective permeation of hydrocarbon gases in poly(tetrafluoroethylene) and poly(fluoroethylene-propylene) copolymer ». *Journal of Applied Polymer Science* 25 (8): 1755-1774.
- Yoo, S I., Lee, T. Y., Yoon, J.S., Lee, I.M., Kim, M.N., et Lee, H. S., 2002.** « Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer ». *Journal of applied polymer science* 83 (4): 767-776.
- Yoshida, C M.P., Bastos, C E N., et Franco, T T., 2010.** « Modeling of Potassium Sorbate Diffusion through Chitosan Films ». *LWT - Food Science and Technology* 43 (4): 584-589.

- Yui, K., Noda, Y., Koido, M., Irie, M., Watanabe, I., Umecky, T., et Funazukuri, T., 2013.** « Binary Diffusion Coefficients of Aqueous Straight-Chain Amino Acids at Infinitesimal Concentration and Temperatures from (298.2 to 333.2) K ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 58 (10): 2848-2853.
- Yu, L., Dean, K., et Li, L., 2006.** « Polymer blends and composites from renewable resources ». *Progress in Polymer Science* 31 (6): 576-602.
- Zeng, J.B., Jiao, L., Li, Y.D., Srinivasan, M., Li, T., et Wang, Y.Z., 2011.** « Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption ». *Carbohydrate Polymers* 83 (2): 762-768.
- Zhang, L., Deng, X., Zhao, S., et Huang, Z., 1997.** « Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. » *Polymer International* 44 (1): 104-110.
- Zumbrunnen, D. A., et Chhibber, C., 2002.** « Morphology development in polymer blends produced by chaotic mixing at various compositions ». *Polymer* 43 (11): 3267-3277.



---

---

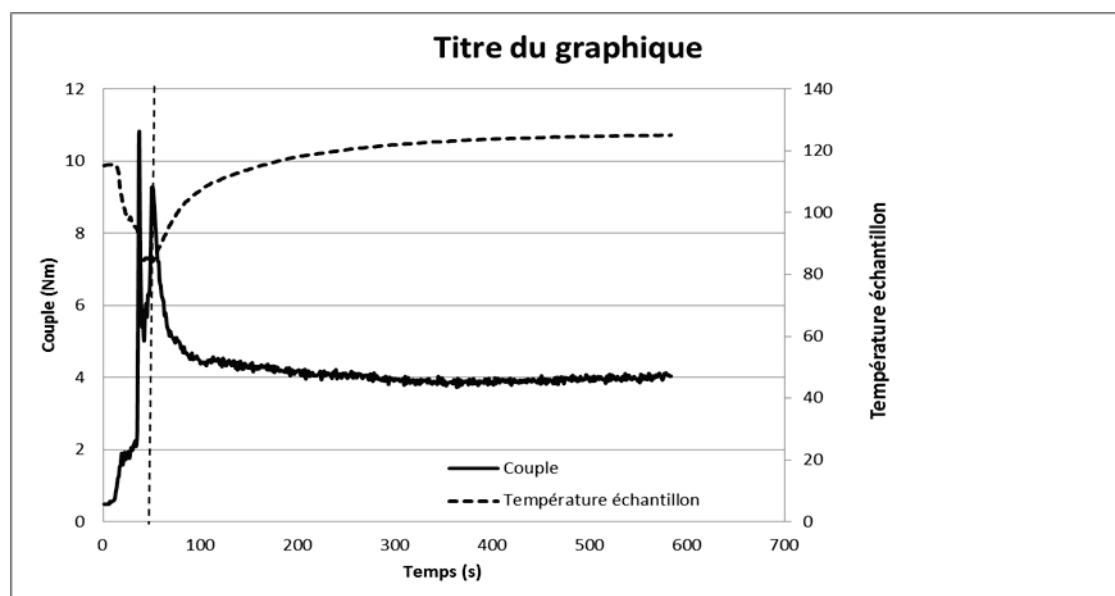
---

## **ANNEXES**

---

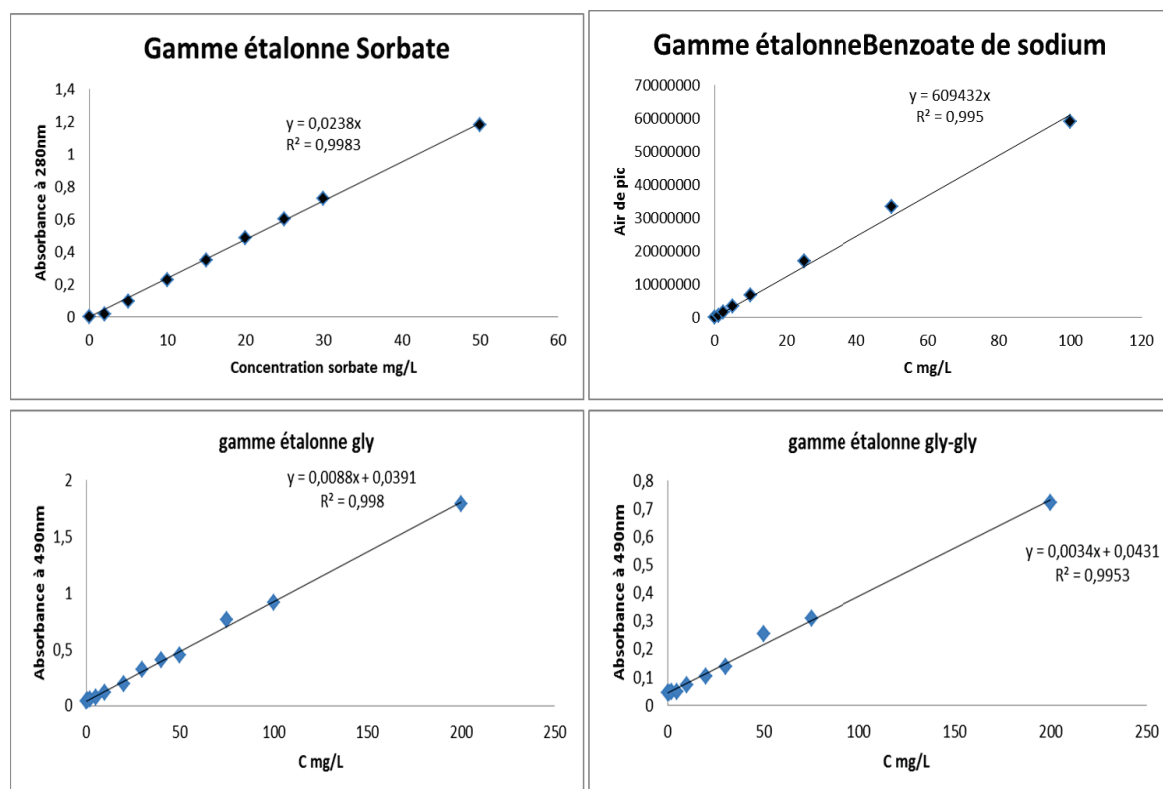
## Annexe I :

Exemple de l'évolution du couple du mélangeur interne pour un mélange de 10% de PBSA-90% de PLS



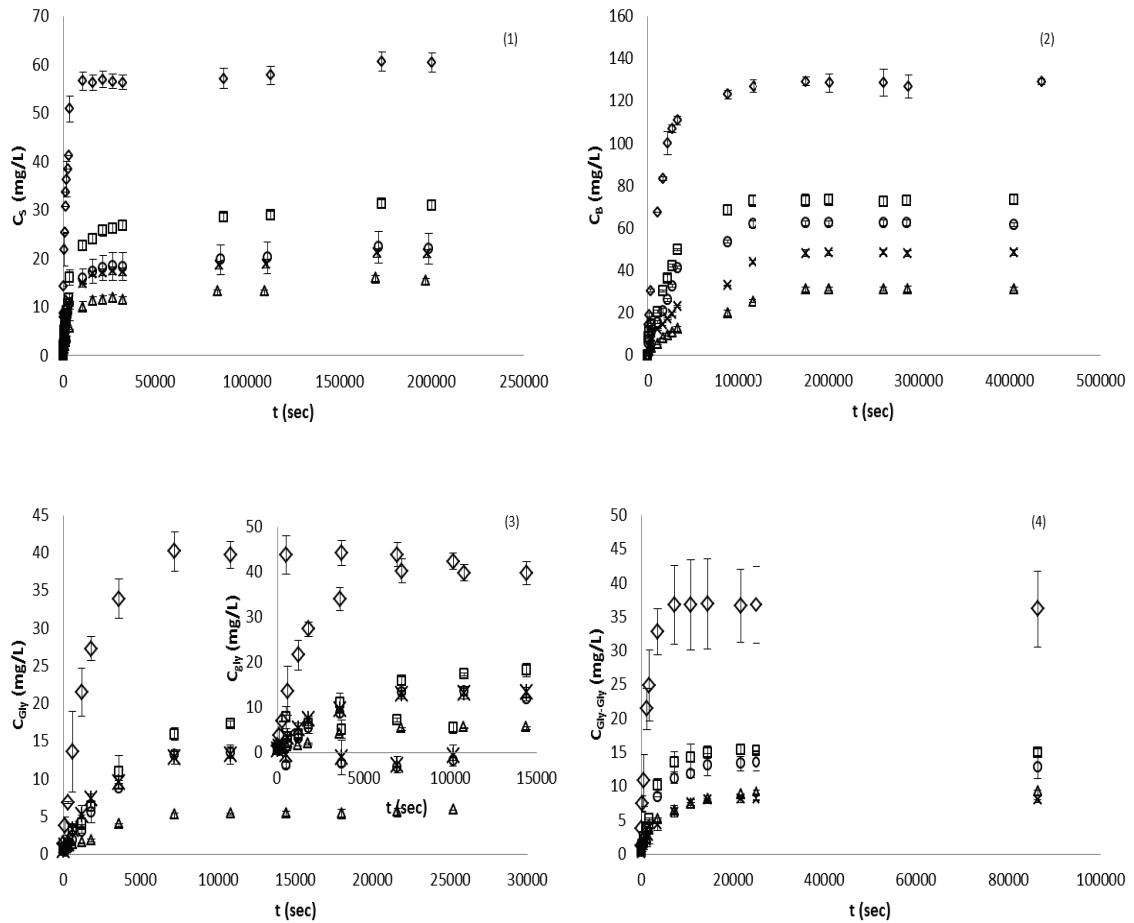
## Annexe 2 :

Gammes d'étalonnage pour les 4 molécules migrants



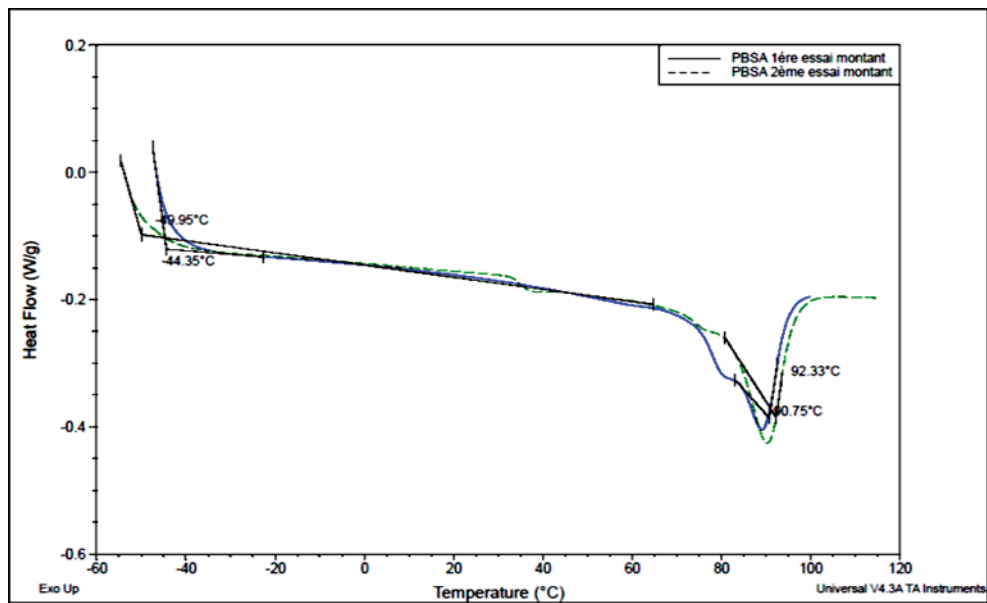
### Annexe 3 :

Cinétiques de désorption 1) du sorbate de potassium (1,3% de la phase PLS), 2) du benzoate de sodium (cinétique tronquée pour comparaison, et complète en annexe) (1,3% de la phase PLS), 3) de la glycine (0,15% de la phase PLS), 4) de la di-glycine (0,15% de la phase PLS), à partir des films de mélange PBSA/PLS dans l'eau à 20°C. Effet de la proportion de PBSA ( $\diamond$  PBSA30,  $\square$  PBSA60,  $\circ$  PBSA65, \* PBSA70,  $\Delta$  PBSA80) dans le mélange PBSA/PLS.



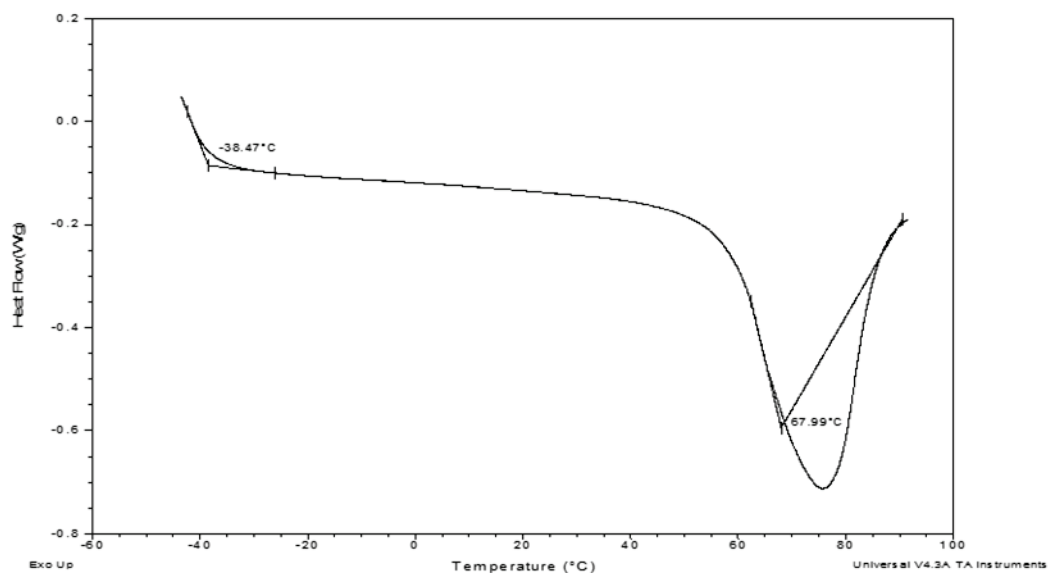
## Annexe 4 :

Thermogramme du PBSA ( DSC TA Q2000 (TA Instruments Co., New Castle, DE, U.S.A.)



## Annexe 5 :

Thermogramme du PEO ( DSC TA Q2000 (TA Instruments Co., New Castle, DE, U.S.A.)



## **Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: *Influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles***

### **Résumé**

Dans le but de développer des matériaux actifs antimicrobiens biodégradables à libération contrôlée, des mélanges de deux polymères biodégradables incompatibles ont été mis en œuvre par les voies classiques de transformation des matériaux plastiques (extrusion). L'originalité de ces mélanges réside dans la recherche d'une stratégie de contrôle de la libération d'espèces actives incorporées dans l'une des phases du système et générée par la tortuosité/disponibilité de chemins de diffusion sélectifs obtenue en jouant sur les proportions relatives des 2 polymères en présence. Les systèmes binaires étudiés sont : [amidon de maïs plastifié, PLS et poly(butylène succinate-co-adipate) ou PBSA] et un système référence [(poly(oxyéthylène) PEO et PBSA)]. Dans ces mélanges, les polymères polaires (PLS ou PEO) jouent le rôle de matrice hôte pour solubiliser les migrants actifs ou modèles, souvent polaires et le polymère semi-polaire, le PBSA, compense la faiblesse des propriétés mécaniques et barrières à l'eau de la phase amyliacée et /ou hydrophile tout en présentant une température de fusion basse (85°C) compatible avec une stratégie à plus long terme d'incorporation d'actifs peu thermostables. Les systèmes obtenus sont caractérisés afin de corrélés les différentes morphologies obtenues en jouant sur la composition des mélanges (phase dispersées dans une matrice continue, ou continuité partielle ou totale, systèmes pseudo-multicouches) aux phénomènes de transport de diverses molécules. Les caractérisations effectuées ont alors pour objectif d'élucider les morphologies obtenues par i) extraction sélective par voie solvant (ou hydrolyse) enrichie par des observations microscopiques ii) par utilisation de sondes gazeuses via les propriétés de transport de vapeur d'eau (qui privilégiera les chemins offerts par la matrice polaire) ou de l'oxygène (qui, lui, privilégiera les chemins de diffusions offerts par le PBSA) iii) par la réalisation des isothermes et cinétiques de sorption d'eau et enfin iv) par l'étude de la libération dans l'eau de migrants actifs ou modèles préalablement incorporés dans la phase polaire (fluorescéinate de sodium, acides organiques, glycine, di-glycine). Il a ainsi pu être montré pour les mélanges PLS/PBSA que les phénomènes de diffusion sont contrôlés par la tortuosité générée par la présence de PBSA dans le cas du relargage de la fluorescéine et par l'hydratation limitée de la phase polaire en présence de fortes teneurs en PBSA dans le mélange pour les phénomènes de sorption d'eau. Ainsi, la diffusion de la fluorescéine, par exemple, est nettement plus influencée que celle de l'eau par la tortuosité (elle-même gouvernée par la composition du mélange), très probablement en raison de sa plus grande masse moléculaire. Pour les mélanges PEO/PBSA, des comportements distincts ont été mis en évidence selon la composition des mélanges. Pour les mélanges à faibles teneurs ou teneurs intermédiaires en PBSA, un transport rapide se produit principalement via la dissolution du PEO. La morphologie ne semble pas influencer les cinétiques de libération. Pour des teneurs élevées en PBSA, la cinétique de libération est cette fois dépendante de la morphologie présente un temps de latence caractéristique d'une cinétique de perméation (libération proportionnelle au temps). En conclusion, les matériaux élaborés par les voies classiques de la plasturgie semblent donc prometteurs pour la libération contrôlée de migrants polaires tels que des conservateurs pour élaborer par exemple des emballages actifs antimicrobiens.

**Mots clés:** Biopolymères, PBSA, Amidon, PEO, Mélanges de polymères, Emballages antimicrobiens, Libération contrôlée, Diffusion.

## **Immiscible biodegradable polymer blends: *Influence of the morphology on the control of the release of active substances or models***

### **Abstract**

In order to develop biodegradable and active materials, blends of two incompatible biodegradable polymers have been implemented by conventional plastic material processing (extrusion). The originality of these blends lies in the search for a strategy to control the release of active species included in one of the phases of the system. Therefore, the tortuosity / availability of selective diffusion paths obtained by varying the relative proportions of the two polymers involved will be exploited. Studied binary systems consist of: [plasticized corn starch, PLS and poly (butylene succinate-co-adipate) or PBSA] and a reference system [(poly (oxyethylene) PEO and PBSA)]. In these blends, polar polymers (PLS or PEO) play the role of host matrix to solubilize the active migrants or model molecules which are often polar, and the semi-polar polymer (PBSA) compensates for the weakness of the mechanical properties of the starchy and / or hydrophilic phase while having a low melting temperature (85 ° C) consistent with a longer-term strategy of incorporation of thermostable active molecules such as lysozyme or nisin. The resulting systems were characterized to correlate the different morphologies obtained by varying the composition of the blends (dispersed phase in a continuous matrix, partial or total continuity, or pseudo-layer systems) to the transport phenomena of various molecules. The performed characterizations aim to elucidate the morphologies by i) selective solvent extraction method (or hydrolysis) enriched by microscopical observations ii) using gaseous probes via the determination of water vapor transport properties (water will favor the paths provided by the polar matrix) or oxygen transport properties (O<sub>2</sub> will favor the diffusion paths provided by the PBSA matrix) iii) by determining water sorption isotherms and kinetics and finally iv) by the study of the release in water of active or model migrants previously incorporated in the polar phase (sodium fluoresceinate, organic acids, glycine, di-glycine). It has been observed that the diffusion phenomena in PLS / PBSA blends are controlled by the tortuosity generated by the presence of PBSA and by the limited hydration of the polar phase at high PBSA contents in the blends for water sorption phenomena. Thus, the diffusion of fluorescein, for example, is much more influenced by the tortuosity (itself governed by the composition of the blends) than that of water, which is likely due to its higher molecular weight. For PEO / PBSA blends, distinct behaviors were observed according to the blends composition. For the blends with low or intermediate content of PBSA, rapid transport occurs mainly via the dissolution of the PEO. The morphology did not seem to influence the release kinetics. For high contents of PBSA, the release kinetics were dependent on the morphology and a time lag which is characteristic of permeation kinetics (release proportional to time) appeared. In conclusion, the multiphase materials prepared by plastic processing look promising for the controlled release of polar migrants such as food preservatives to develop antimicrobial active packaging.

**Keywords:** Biopolymers, PBSA, Starch, PEO, Polymer blends, Antimicrobial packaging, Controlled release, Diffusion