



**HAL**  
open science

# Elaboration par extrusion de mélanges de polymères et de nanocomposites biodégradables avec des protéines de soja isolées

Jennifer Renoux

## ► To cite this version:

Jennifer Renoux. Elaboration par extrusion de mélanges de polymères et de nanocomposites biodégradables avec des protéines de soja isolées. Matériaux. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2018. Français. NNT : 2018MTLD0007 . tel-03064713

**HAL Id: tel-03064713**

**<https://theses.hal.science/tel-03064713>**

Submitted on 14 Dec 2020

**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.

N° d'ordre : 2018MTLD0007



## THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Physique et Science des Matériaux

par

**Jennifer RENOUX**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE DELIVRÉ PAR IMT LILLE DOUAI

**ELABORATION PAR EXTRUSION DE MELANGES DE POLYMERES  
ET DE NANOCOMPOSITES BIODEGRADABLES  
AVEC DES PROTEINES DE SOJA ISOLEES**

Soutenance le 3 Décembre 2018 devant le jury d'examen :

Présidente	<b>BACQUET Maryse, Prof.</b>	Université de Lille
Rapporteur	<b>BERZIN Françoise, Prof.</b>	Université de Reims Champagne-Ardenne
Rapporteur	<b>TCHARKHTCHI Abbas, Prof.</b>	ENSAM ParisTech
Examineur	<b>BOUDIFA Mohamed, Dr.</b>	CRITT-MDTS Charleville-Mézières
Directeur de thèse	<b>PRASHANTHA Kalappa, Dr., HDR.</b>	IMT Lille Douai

Laboratoire d'accueil

Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de IMT Lille Douai

Ecole Doctorale SMRE 104 (U. Lille, U. Artois, ULCO, UPHF, Centrale Lille, Chimie Lille, IMT Lille Douai)



## REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le département de recherche « Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique (TPCIM) » d'IMT Lille - Douai, dirigé par la professeure Patricia KRAWCZAK. La thèse était co-financée par la région Hauts-de-France que je remercie pour son support.

Je remercie la professeure Patricia KRAWCZAK, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et surtout pour m'avoir donné de son temps afin que les premiers travaux de thèse soient publiés mais également dans la correction du manuscrit de thèse.

Les travaux de thèse ont été encadrés par le professeur Kalappa PRASHANTHA et de docteur Catherine DOUCHAIN. Je remercie Prashantha pour son suivi et ses corrections, merci Catherine, pour ton soutien et ta confiance, ces valeurs m'ont été précieuses pour mener à terme ce projet au fil de ces trois années de thèse.

Je remercie également l'ensemble des permanents du laboratoire TPCIM qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation des expériences scientifiques pour l'étude des biopolymères à base de protéines, toujours dans une ambiance amicale. La gentillesse et à la sympathie de l'ensemble des techniciens et ingénieurs de l'équipe a contribué à rendre le travail plus agréable.

Je remercie également tous les jeunes chercheurs du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de partager des bons moments. Un merci à mes collègues de bureau, Axel et Joseph pour nos diverses discussions pendant les temps de pause réglés par Joseph. Une pensée pour Antoine, Pierre, Claire-Isabelle avec qui j'ai passé des déjeuners (à la cave) en autre bien sympathiques.

Bien évidemment, je terminerai par remercier ma famille, mes ami(e)s pour m'avoir soutenu et supporté pendant les moments de doute que j'ai pu avoir du début jusqu'à la fin de la thèse. Merci à vous !



## TABLE DES MATIERES

---

Abréviations .....	1
Introduction .....	2
Chapitre I. Etat de l'art .....	5
I.1 Polymères et biodégradabilité.....	5
I.2 Protéines de soja .....	12
I.2.1 Procédé d'extraction des protéines de soja.....	12
I.2.2 Composition des protéines de soja isolées.....	14
I.2.3 Propriétés des protéines de soja .....	15
I.3 Description structurale des protéines .....	17
I.3.1 Structure primaire .....	17
I.3.2 Structure secondaire et tertiaire .....	19
I.3.3 Structure quaternaire .....	21
I.3.4 Liaisons et interactions chimiques.....	22
I.4 Mécanismes de modification structurale des protéines.....	24
I.4.1 Dénaturation .....	24
I.4.2 Plastification .....	26
I.5 Mélange et nanocomposites à base de polymères biosourcés .....	28
I.5.1 Mélanges de polymères non miscibles .....	28
I.5.2 Compatibilisants .....	30
I.5.3 Nanocomposites.....	31
I.6 Conclusions et programme de recherche .....	40
Chapitre II. Matériaux et moyens expérimentaux.....	43
II.1 Matériaux utilisés .....	43
II.1.1 Protéines isolées de soja (ISP) .....	43
II.1.2 Additifs .....	43
II.1.3 Polyester.....	44
II.1.4 Nanocharges.....	45
II.1.5 Composition des mélanges.....	45
II.2 Elaboration et mise en forme .....	48
II.2.1 Extrusion bi-vis .....	48
II.2.2 Injection.....	49
II.2.3 Extrusion - calandrage .....	51
II.3 Caractérisation .....	52
II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	52

II.3.2	Propriétés mécaniques .....	52
II.3.3	Analyse mécanique dynamique à l'état solide.....	53
II.3.4	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	54
II.3.5	Contrôle de l'humidité.....	54
II.3.6	Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	54
II.3.7	Analyse rhéologique .....	55
II.3.8	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	55
II.3.9	Diffraction aux rayons X (DRX).....	55
II.3.10	Propriétés optiques .....	56
II.3.11	Biodégradabilité .....	57
II.3.12	Perméabilité à la vapeur d'eau .....	58
Chapitre III.	Etude des mélanges PBSA/PISP élaborés par extrusion.....	61
III.1	Morphologie.....	62
III.2	Propriétés mécaniques en traction .....	63
III.3	Propriétés thermiques.....	65
III.4	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	68
III.5	Propriétés rhéologiques .....	72
III.6	Conclusions.....	77
Chapitre IV.	Influence d'additifs sur les propriétés physico - chimiques et thermo - mécaniques des mélanges.....	78
IV.1	Ajout d'un compatibilisant poly (2 - éthyl - oxazoline) .....	78
IV.1.1	Morphologie .....	78
IV.1.2	Propriétés mécaniques en traction.....	80
IV.1.3	Propriétés viscoélastiques en mode dynamique à l'état solide .....	82
IV.1.4	Propriétés thermiques.....	85
IV.1.5	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	93
IV.1.6	Bilan sur l'effet du compatibilisant poly (2 - éthyl - oxazoline) .....	97
IV.2	Ajout de nanotubes halloysites .....	98
IV.2.1	Morphologie .....	99
IV.2.2	Propriétés mécaniques en traction.....	101
IV.2.3	Propriétés viscoélastiques en mode dynamique à l'état solide .....	105
IV.2.4	Propriétés thermiques.....	108
IV.2.5	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	116
IV.2.6	Diffraction aux rayons X.....	121
IV.2.7	Bilan sur l'effet des nanotubes halloysites .....	128
IV.3	Conclusions.....	129

Chapitre V. Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50% PBSA - 50% PISP.....	131
V.1 Caractérisation sur éprouvettes injectées .....	131
V.1.1 Morphologie .....	131
V.1.2 Propriétés mécaniques en traction.....	132
V.1.3 Propriétés viscoélastiques en mode dynamique à l'état solide .....	133
V.1.4 Propriétés thermiques.....	134
V.1.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	135
V.1.6 Bilan de caractérisation sur éprouvettes injectées .....	137
V.2 Caractérisation sur films extrudés – calandrés .....	137
V.2.1 Propriétés optiques .....	138
V.2.2 Morphologie .....	139
V.2.3 Propriétés mécaniques en traction.....	140
V.2.4 Biodégradabilité .....	144
V.2.5 Perméabilité à la vapeur d'eau .....	146
V.2.6 Bilan de caractérisation sur films extrudés - calandrés.....	147
Conclusion générale & Perspectives .....	148
Bibliographie .....	151



## ABREVIATIONS

---

DRX : Diffraction aux rayons X

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

HNT : Halloysites

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

ISP : Protéines de soja isolées

M1 : Méthode 1<sup>étape</sup> extrusion / M2 : Méthode 2<sup>étapes</sup> extrusions

MEB : Microscope électronique à balayage

MMT : Montmorillonite non modifiée

NF EN : Norme Française – Norme Européenne

OMMT : Montmorillonite organo-modifiée

PBA : Poly (butylène adipate)

PBSA : Poly (butylène – succinate -co -adipate)

PBS : Poly (butylene – succinate)

PEBD : Poly (éthylène) basse densité

PEG : Poly (éthylène glycol)

PEHD : Poly (éthylène) haute densité

PEOX : Poly (2-éthyl-oxazoline)

PET : Poly (éthylène téréphtalate)

PISP : Protéines isolées de soja plastifiées

PLA : Poly (acide lactique)

PP : Poly (propylène)

PS : Poly (styrène)

PVC : Poly (vinyle de chlorure)

SS : Sodium Sulfite

TEM : Microscope électronique à transmission

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse

ATG : Analyse thermogravimétrique



## INTRODUCTION

---

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le plastique a constitué une formidable découverte de la chimie du pétrole avec la polymérisation du polyéthylène et du polypropylène, aujourd'hui couramment utilisés dans les emballages [1]. Ces matériaux possèdent de nombreuses qualités et sont difficilement remplaçables. En effet, les polymères sont aptes à une mise en forme sans grandes difficultés tout en conservant des propriétés mécaniques correctes avec de faibles coûts de production. Ils sont également hydrophobes, de faible densité et ont la particularité d'être inerte à l'activité biologique. En revanche, l'utilisation de ces matières dans de nombreux domaines pose problème à long terme car les filières de recyclage ne sont pas complètement abouties. Actuellement, une part de 79% des plastiques usagés est soit stockée dans des sites d'enfouissement ou mélangée à d'autres déchets (39%), soit dispersée de manière incontrôlée dans la nature (40%). En effet, l'utilisation de plastiques produits depuis des années a contribué à favoriser un amas de déchets perdu dans les eaux internationales et dont la responsabilité est rejetée par tous les pays. Cela a un impact environnemental considérable, entre autre sur la reproduction et l'évolution des animaux marins [2][3]. Au-delà, l'incinération représente encore une part de 12% de plastique transformée en énergie et en composés volatils. Le recyclage concerne seulement 9% des plastiques usagés [4][5].

Une première génération de bioplastiques a vu le jour dans les années 1980. Cependant, en raison d'un cadre politique et économique défavorable, le début de cette reconversion n'a pas abouti. C'est dans un contexte de préoccupations environnementales que des recherches sont entreprises pour envisager la substitution d'une partie des plastiques d'origine fossile par des homologues d'origine naturelle et plus particulièrement végétale, annuellement renouvelables et potentiellement illimités. Une seconde génération de bioplastiques a fait son apparition dès la fin des années 1990. Elle est issue de l'amidon essentiellement. Ces derniers se sont principalement intégrés dans des applications d'emballage du fait de leur aptitude à se dégrader naturellement et de leur capacité à être compostés. Depuis, d'autres générations de bioplastiques ont été développées, qui ont vocation à être employés dans d'autres secteurs d'activité plus techniques tels que le bâtiment, le textile ou encore l'automobile. Cette dernière génération se concentre davantage sur les matières premières d'origine renouvelable pour des applications durables nécessitant un recyclage de ces matériaux en fin de vie.

D'autres ressources naturelles hormis l'amidon, comme les protéines végétales, peuvent être envisagées pour ces secteurs d'activités. Cependant, il est prévisible, comme pour d'autres ressources végétales, que les performances fonctionnelles (notamment mécaniques) des matériaux ainsi obtenus soient insuffisantes pour concurrencer leurs homologues pétrosourcés tels que les polyoléfines. Cette faiblesse est contrebalancée par d'autres caractéristiques tout aussi intéressantes dans les emballages

telles que leur hydrosolubilité et leur comestibilité, l'équivalent pétrosourcé à base d'alcool polyvinyle étant discrédité en raison de son origine et de son incapacité à se dégrader. Dans ces conditions, la matière première d'origine naturelle abondante (protéine ou amidon) possède des avantages concurrentiels non négligeables en fonction des applications et des coûts associés (généralement élevés).

Ainsi, par exemple, le développement d'emballages alimentaires intrinsèquement antibactériens et/ou comestibles permettrait d'apporter une valeur ajoutée significative et donc d'accepter industriellement un coût de fabrication (ou de vente) plus élevé. C'est dans ce contexte que se positionne le présent projet. L'étude proposée s'intéresse à une autre source de matière première d'origine végétale, les protéines de soja isolées, en raison de leur disponibilité et de leurs propriétés antibactériennes intrinsèques. Ces dernières se présentent sous forme de poudre, la plupart du temps mises en forme par thermocompression et en solution avec évaporation d'un solvant. Il s'agit d'un procédé difficilement rentable à l'échelle industrielle. En conséquence, nos travaux de recherche se focalisent sur une mise en œuvre par un procédé beaucoup plus productif et industriel, maîtrisé par une grande majorité des plasturgistes : l'extrusion. Néanmoins, les températures d'extrusion requises pour les matières pétrosourcées ne sont pas adaptées pour les protéines car elles possèdent une température de dégradation faible, d'où la nécessité d'une phase préliminaire de dénaturation. De plus, les propriétés mécaniques d'un matériau à base de protéines sont réputées faibles. L'ajout d'un polyester pourrait être une solution pour remédier à ce problème.

Le présent manuscrit de thèse est construit autour d'un axe principal : le développement et l'amélioration d'un matériau thermoplastique à base de protéines isolées d'origine végétale. Il est constitué de cinq chapitres principaux.

Le premier chapitre présente un état de l'art relatif aux polymères biosourcés et aux différentes sources mises à disposition pour extraire des protéines. Au regard des travaux déjà effectués par d'autres scientifiques, la pertinence d'associer un polyester aux protéines de soja est validée. Le choix de ces protéines végétales est justifié par la composition des protéines de soja qui offre une ressource renouvelable la plus pure du marché, permettant ainsi de simplifier la compréhension des nombreuses formulations étudiées par la suite, d'autre part, le nombre de travaux traitant de ces protéines végétales comme matière première est minoritaire. Est ensuite exposé le procédé d'extraction des protéines de soja et ses performances. Une description brève sur la structure des protéines de soja valable pour l'ensemble des protéines est présentée ainsi que les mécanismes de modification structurale. Enfin, sont identifiés les compatibilisants intéressants dans le domaine de l'emballage et du médical et les différents types de nanocharges susceptibles d'être utilisées pour améliorer les

propriétés physico-chimiques du matériau. Cette partie permet de retenir les composés les plus pertinents pour la présente étude et de mettre en évidence le caractère innovant des travaux menés. D'un point de vue général, la démarche de mise en œuvre a pour objectif d'expérimenter plusieurs mélanges et de fabriquer des nanocomposites afin de comprendre le comportement du matériau au travers de sa caractérisation et d'optimiser sa formulation (détermination des taux de compatibilisant et de nanocharge adéquats). Le chapitre 2 est consacré à la description des matériaux utilisés et des moyens expérimentaux d'élaboration et de caractérisation mobilisés.

Le chapitre 3 définit la voie d'élaboration adoptée pour préparer les mélanges dans des conditions optimales. Dans ce chapitre, deux manières de procéder en extrusion sont retenues pour fabriquer les granulés de mélange avec des proportions des deux phases en présence différentes. Suite à la caractérisation de ces mélanges préparés à partir des deux voies différentes, les premières hypothèses sont émises sur l'arrangement macromoléculaire du matériau. Le chapitre 4 consiste à améliorer l'homogénéité du matériau à base de protéines de soja isolées d'une part et d'autre part les propriétés physico-chimiques faibles d'un point de vue thermique et mécanique, il détaille les résultats obtenus selon les différentes solutions apportées. La caractérisation des mélanges en présence de chacun des additifs permet de poser des hypothèses supplémentaires sur le comportement du matériau à l'échelle macromoléculaire. Enfin, le chapitre 5 amène à s'intéresser aux propriétés physico-chimiques du mélange 50/50 précédemment optimisé mis en forme de deux façons différentes : par injection ou par extrusion - calandrage de film. La caractérisation des mélanges transformés par deux technologies différentes montre l'influence ou non du procédé sur la morphologie et le comportement du matériau. Ce dernier chapitre permet ainsi de démontrer la faisabilité de processabilité des mélanges développés via les différents procédés dominants en plasturgie et de valider l'intérêt ou non d'ajouter les additifs choisis. Pour terminer, des perspectives dans l'optimisation du matériau ou des études complémentaires pour le développement de ce dernier dans le domaine biomédical seront envisagées.

## Chapitre I. ETAT DE L'ART

---

Après un bref rappel sur les polymères biodégradables, ce chapitre se focalise sur les protéines de soja, leur procédé d'extraction, leurs propriétés, leur structure et leur modification (dénaturation/plastification). Les possibilités d'amélioration des performances thermomécaniques grâce à l'ajout de compatibilisant et de nanocharges sont enfin abordées.

### I.1 Polymères et biodégradabilité

Dans le contexte actuel d'incitation forte à la réduction de l'empreinte environnementale des matières plastiques de leur production à leur fin de vie, force est de constater que la gestion de nombreux plastiques d'emballage n'est pas suffisamment aboutie (filière de recyclage inexistante, produits non biodégradables). Afin de limiter leurs utilisations, une alternative considérée est le développement de solutions de substitution à base de polymères biodégradables.

La biodégradabilité des emballages plastiques et des déchets d'emballage, est évaluée selon la norme NF EN 13432 conforme à la directive Européenne 94/62EC. Cette spécificité est donnée lorsque 90% de la matière sèche d'un bio-polymère se dégrade en moins de six mois, le résultat de cette décomposition forme du CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et de l'humus [6][7].

Un plastique peut être qualifié, soit à partir de sa particularité d'être ou non biodégradable ou soit à partir de son origine (pétrosourcé ou biosourcé). Un plastique non biosourcé, issu principalement de matière fossile peut être biodégradable (Figure I.1). C'est le cas par exemple des polyesters aliphatiques tels que le poly (butylène-co-adipate) (PBSA) qui possède des propriétés mécaniques proches des polyoléfines. Un produit est qualifié de biosourcé si son origine est partiellement ou totalement issue de ressources renouvelables végétales (telles que des plantes cultivées, le bois, des algues) ou animales. A partir de cette matière première, des bio-monomères peuvent être extraits par transformations chimiques enzymatiques et/ou par hydrolyse. Grâce à l'extraction directe à partir des ressources renouvelables, un panel de polymères biosourcés tels que les protéines, l'amidon, la cellulose et la lignocellulose... peut être généré (Figure I.2)[8][9].

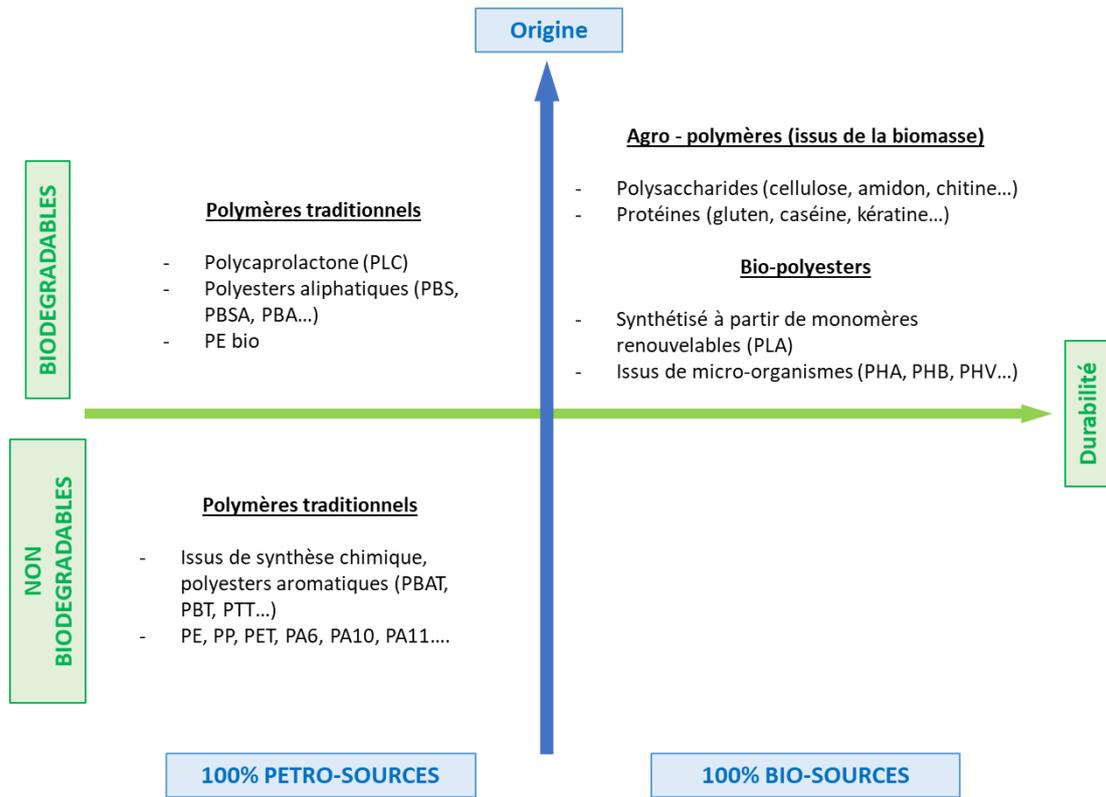


Figure I.1 : Classification des polymères selon leur origine et leur durée de vie [10].

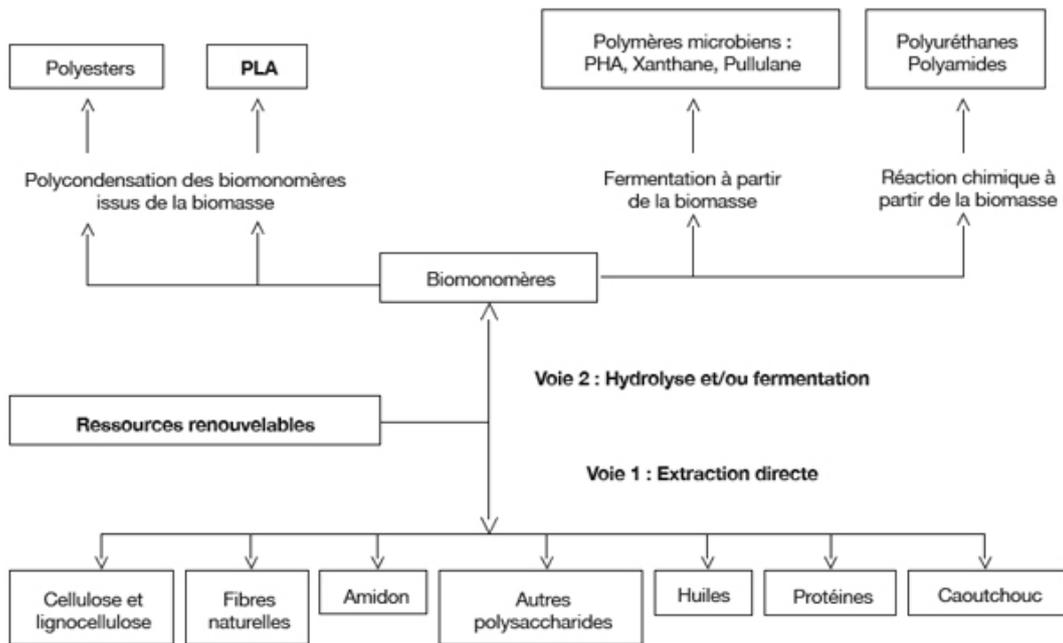


Figure I.2 : Voies d'obtention des polymères biosourcés [8].

Une étude d'European Bioplastics, de l'Institut des bioplastiques et des biocomposites, estimait qu'en 2011, le marché mondial des bioplastiques (thermoplastiques biosourcés et/ou biodégradables) produits s'élève à 1,2 millions de tonnes puis à 6,2 millions de tonnes en 2017 [11]. Les domaines d'applications des matières plastiques biosourcées sont en évolution constante. Ils sont présents dans

tous les secteurs d'applications tels que le bâtiment (20.1%) l'automobile (8.6%), l'électronique (5.7%), l'informatique et d'autres domaines émergents notamment dans le médical, les jouets, les appareils ménagers et les textiles (22.7%) selon l'étude de Plastics Europe en 2014. Cette étude montre également que les bioplastiques ont une place bien plus importante dans le secteur de l'emballage. En effet la part représentant l'utilisation des thermoplastiques biosourcés dans ce secteur est de 39.5% [12]. Afin d'illustrer les applications ciblées par les différents secteurs d'activité, le Tableau I.1 donne des exemples de différents produits fabriqués à partir des polymères « classiques » couramment utilisés et les polymères biosourcés qui pourraient les remplacer en partie.

<u>Produits fabriqués</u>	<u>Polymères pétrosourcés (non biodégradables)</u>	<u>Polymères biosourcés (biodégradables)</u>
<b>Sacs poubelles, sacs de sortie de caisse, films étirables, paillage agricole</b>	Polyéthylène basse densité (PEBD)	Polymères à base de cellulose ou d'amidon (polysaccharides)
<b>Fûts, bidons, containers, bouchons, paillage agricole</b>	Polyéthylène haute densité (PEHD)	Polyhydroalcanoates à base de bactéries (PHA) Polyhydroxybutyrate (PHB)
<b>Pots horticoles, jouets, boîtiers CD, isolant thermique pour le bâtiment</b>	Polystyrène (PS)	Polymères à base de cellulose, d'amidon (polysaccharides), protéines et lignine
Pièces moulées d'équipements automobiles, mobilier de jardin, <b>paillage agricole</b>	Polypropylène (PP)	
<b>Tuyaux de canalisation, ameublement, recouvrement des manches de certains outils</b>	Polychlorure de vinyle (PVC)	
<b>Bouteilles, flacons, pots</b>	Polyéthylène téréphtalates (PET)	Polymère de synthèses à base de protéines Poly(acide lactique) (PLA)
Lentilles, prothèses et implants dentaires	Polyméthacrylates de méthyle (PMMA)	Poly(acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA) A base de cellulose

Tableau I.1 : Quelques applications utilisant des polymères pétrosourcés et biosourcés [1][8][14][10][11].

Selon le Tableau I.1, pratiquement tous les polymères industriels fabriqués à partir de ressources fossiles pourraient être remplacés par leurs contreparties biosourcées. Cependant, des contraintes techniques pourraient mettre à mal cette idée. Pour aller un peu plus loin, le Tableau I.2 résume les caractéristiques techniques des polymères conventionnels couramment utilisés dans l'industrie en regard de ceux, potentiellement intéressants, de la catégorie des polymères biodégradables.

	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)	E (MPa)	ε (%)
<b>Polymères pétrosourcés (non biodégradables)</b>						
<b>PE HD</b>	0.95 [17]	120 [17]	-120 [18]	69 [18]	100 [17]	<u>450</u> [17]
<b>PE BD</b>	0.93 [17]	80 [17]	-120 [18]	49 [18]	90 [17]	800 [17]
<b>PS</b>	1.05 [19]	145 [20]	90 – 100 [20]	40 [19]	2200 [20]	40 [20]
<b>PP</b>	0.905 [21]	176 [21]	-8 [21]	50 – 70 [21]	1700 [21]	<u>400</u> [21]
<b>PET</b>	1.385 [21]	267 [21]	69 [21]	30 – 50 [21]	2900 [21]	100 [21]
<b>Polymères pétrosourcés (biodégradables)</b>						
<b>Poly (butylène – succinate) PBS</b>	1.26 [22]	<u>114</u> [22]	-32 [22]	35 – 45 [18]	<u>300</u> [20]	<u>300</u> [22]
<b>Poly (butylène – succinate – co -adipate) PBSA</b>	1.24 [23]	<u>90</u> [23]	-45 [18]	20 – 30 [18]	<u>290</u> [23]	<u>360</u> [23]
<b>Polymères biosourcés (biodégradables)</b>						
<b>PLA</b>	1.25 [24]	152 [24]	50 [24]	37 [25]	3600 [26]	2.4 [26]
<b>PHA</b>	<0.222 [27]	166 [28]	-7 [29]	45 [29]	30 [28]	45 [28]

*T<sub>f</sub>*: Température de fusion – *T<sub>g</sub>*: Température de transition vitreuse – *X<sub>c</sub>*: Taux de cristallinité –  
*E*: Module d'Young - *ε*: l'allongement à la rupture

Tableau I.2 : Caractéristiques techniques de quelques polymères.

Le Tableau I.2 montre qu'en termes de propriétés mécaniques les polymères pétrosourcés tels que le PBS et PBSA sont intéressants d'un point de vue allongement à la rupture (300 – 360%), se rapprochant ainsi des valeurs du polypropylène (400%) et du polyéthylène haute densité (450%). De plus, la température de fusion du PBSA et PBS est assez basse ≈ 100°C, elle se rapproche de la température de mise en forme des protéines dénaturées, contrairement à la température de fusion du polypropylène étant de 176°C. Ainsi les polymères pétrosourcés, biodégradables tels que le PBS et PBSA pourrait être une alternative dans le futur pour remplacer en partie des polyoléfinés (le polyéthylène haute densité ou le polypropylène) non biodégradables.

Malheureusement, le coût de production des produits biosourcés biodégradables dépasse souvent (cas des agrosourcés) celui des polymères issus de la pétrochimie. De plus, un des principaux inconvénients des biopolymères provenant d'agrosourcés est leur hydrophilie, leur dégradation assez rapide selon les conditions d'exploitation et leurs propriétés mécaniques non satisfaisantes. Les agropolymères ne sont pas cités dans le Tableau I.2 en raison de leurs propriétés mécaniques insuffisantes, ce qui ne permet pas de les utiliser à moyen terme sans les mélanger avec d'autres polymères qui ont

de meilleures propriétés mécaniques. Dans la catégorie des agropolymères biodégradables obtenus par voie directe (Figure I.2 et Figure I.3) [8][30], il existe différentes familles telles que les polysaccharides (notamment celles à base d'amidon, très largement étudiées), les huiles, mais également les protéines [31], connues essentiellement pour l'alimentation humaine.

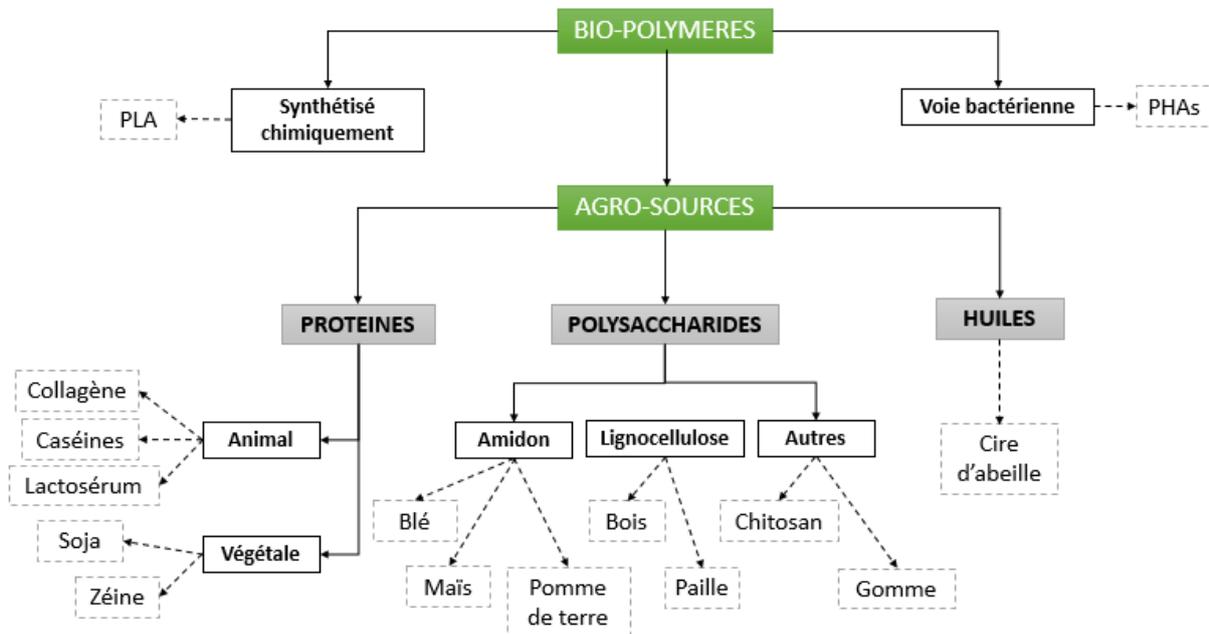


Figure I.3 : Classification des biopolymères biodégradables et agrosourcés [31].

Le recensement des études scientifiques basées sur l'amidon issu de la famille des polysaccharides montre qu'il est le plus souvent choisi pour des applications biomédicales, cosmétiques, agroalimentaires [32] grâce à son caractère biorésorbable, sa non-toxicité et sa biocompatibilité [33][34].

Les huiles végétales peuvent être combinées avec des résines, ce qui conduit par exemple aux résines alkydes modifiées par polyestérification. Grâce à la réticulation chimique des huiles contenant des chaînes grasses insaturées, il est possible d'obtenir des résines thermodurcissables [35][36]. Les lipides peuvent aussi être utilisés comme auxiliaires technologiques ou matière première dans le domaine des matériaux. Les huiles et cires naturelles jouent le rôle de lubrifiants ou d'agents de démoulage biodégradable [37]. Les huiles rentrent également dans la formulation des matériaux, notamment cellulodiques ou protéiques, afin de diminuer le caractère hydrophile des films et d'améliorer ainsi les propriétés de barrière à la vapeur d'eau [38][39].

Récemment en 2012, le laboratoire R&D de Natureplast, Biopolinov, a mis en évidence une nouvelle matière biosourcée issue des coproduits alimentaires des noyaux d'olives. Il s'avère que cette matière provenant des noyaux d'olives posséderait des propriétés mécaniques et thermiques proche d'un polypropylène [40].

La gomme arabique, par exemple, est principalement utilisée pour ses propriétés émulsifiantes et filmogènes qui la rendent plus efficace que les maltodextrines ou l'amidon seul. Pour encapsuler une matière active, le polysaccharide peut être utilisé seul ou mélangé avec les autres composants de la matrice, notamment des carbohydrates ou des protéines [41].

Les polymères à base de protéines sont aussi une nouvelle source de matière première renouvelable pour l'industrie de la plasturgie [13][42]. Déjà en 1930, FORD fabriquait des pièces intérieures automobiles en plastique tels que des tissus pour des tapis à base de protéines de soja ou des huiles récupérées de la fève de soja pour le liquide d'amortisseur [43]. Les protéines sont intéressantes pour créer des films pour des applications telles que l'emballage agricole, agroalimentaire et pharmaceutique [5][17][38][44][45].

Il existe deux principales sources de protéines, la première d'origine animales et la seconde d'origine végétale. Les protéines animales sont le plus souvent extraites de la viande, du sang ou du lait. Les protéines majeures récoltées à partir du lait sont le lactosérum ou les caséines ; leur différence réside essentiellement dans la composition structurale de ces protéines. Les protéines du lactosérum, encore appelées protéines du « petit lait », sont récupérées au cours du processus de fabrication du fromage ; elles ne précipitent pas lors de la coagulation du lait en présence d'enzymes ou en milieu acide. Au début du XXème siècle, le lactosérum était un déchet, souvent évacué par les entreprises en le déversant dans les rivières. Récemment, celles-ci trouvent un intérêt à les ajouter dans divers produits laitiers pour améliorer l'aspect gustatif des produits et la qualité nutritionnelle [46]. D'un point vue recherche, il est également possible de former des films à base de protéines du petit-lait issues du lactosérum qui nécessitent une dénaturation thermique (avec une température comprise entre 75 et 100°C) au préalable. Cette étape permet de modifier la structure tridimensionnelle et d'établir des liaisons disulfures intermoléculaires. Dans ces conditions, les films sont insolubles dans l'eau et sont plus résistants mécaniquement. Contrairement aux autres protéines du lait, les caséines sont plus résistantes à la dénaturation thermique en raison de leur structure d'origine déjà dénaturée ; elles sont capables de former des liaisons de nature hydrogène, électrostatique, hydrophobe intermoléculaire. Leurs caractéristiques font des protéines animales une matière première intéressante pour le développement de matériaux plastiques dans des applications très particulières [47] comme les emballages comestibles ou les emballages hydrosolubles pour lesquels ils pourraient remplacer les polymères synthétiques d'origine fossile.

Les protéines obtenues de la source végétale sont le soja et la zéine provenant des grains de maïs. La zéine de maïs et les protéines de soja se trouvent sous forme d'agrégats de protéines, solubles dans

l'alcool et dans l'eau respectivement [48][49]. Alors que les protéines de gluten issues du blé par exemple sont insolubles [50].

<b><u>Extrusion/Injection</u></b>				
<b>Protéines isolées</b>	<b>Polymère associé</b>	<b>Plastifiant</b>	<b>Applications</b>	<b>Référence bibliographique</b>
<b>Zéine de maïs</b>	PPC, poly(propylène carbonate)	glycérol	Emballages alimentaires et domaine agricole	[51]
<b>Soja</b>	PLA	glycérol	Emballages	[52]
<b><u>Compression</u></b>				
<b>Protéines isolées</b>	<b>Polymère associé</b>	<b>Plastifiant</b>	<b>Applications</b>	<b>Référence bibliographique</b>
<b>Soja</b>	Aucun	glycérol	Emballages	[53]
<b><u>Coulée et évaporation du solvant</u></b>				
<b>Protéines isolées</b>	<b>Polymère associé</b>	<b>Plastifiant</b>	<b>Applications</b>	<b>Référence bibliographique</b>
<b>Soja</b>	PLA	glycérol	Emballages alimentaires	[54]
<b>Soja</b>	PVA, poly(vinyl d'alcool)	glycérol	Emballages alimentaires	[55]
<b>Soja</b>	PGA (propylène glycol alginate)	Glycérol Acide laurique	Emballages alimentaires	[56]
<b>Zéine de maïs</b>	Aucun	glycérol	Emballages alimentaires	[57]

Tableau I.3 : Applications potentielles de protéines végétales en emballage, par type de différents procédés d'élaboration et de mise en œuvre.

Dans plusieurs publications, les films à base de protéines (issus du soja, du petit-lait, des grains de maïs...) sont généralement élaborés par voie humide, en solubilisant les protéines dans un solvant alcoolique avec un pH neutre contenant également un plastifiant, le plus utilisé étant le glycérol, qui augmente la flexibilité et rend le film moins fragile. La voie humide permet d'obtenir un film par évaporation du solvant. D'autres moyens de transformation des protéines ont été envisagés notamment par compression ou par extrusion/injection, en combinant température et pressions élevées en favorisant dans ce cas un mélange protéines/plastifiants à l'état fondu (Tableau I.3).

Actuellement, les polymères d'origine fossile sont peu recyclés et revalorisés après une première utilisation. A l'avenir, l'alternative envisagée peut être l'utilisation de polymères biosourcés avec des propriétés mécaniques légèrement inférieures à celles des polymères pétrosourcés mais avec la particularité d'être biodégradables. Dans un second temps, l'utilisation partielle d'agrosourcés issus des coproduits (tourteaux, noyaux, huiles), avec des propriétés plus faibles, peut être potentiellement intéressante dans divers secteurs d'activité tels que les emballages agricoles ou dans le biomédical pour un usage unique ou de courte durée. Les protéines végétales ont l'avantage d'être peu coûteuses, de ne pas présenter de risque sanitaire et d'être accessible en grande quantité, renouvelables, biocompatibles et biodégradables.

## I.2 Protéines de soja

### I.2.1 Procédé d'extraction des protéines de soja

L'intérêt de l'utilisation des protéines provenant du soja est la richesse du soja en protéines végétales. En effet, c'est la source offrant la plus grande part de protéines parmi toutes les légumineuses présentées dans la Figure I.4. Les légumineuses sont plutôt riches en protéines et en acides aminés essentiels ; elles sont souvent associées aux céréales. Les légumineuses sont des légumes secs, autrement dit le fruit est une gousse exploitée comme un légume. Les céréales, riches essentiellement en glucides, sont les plantes à fleurs sous forme d'épis, cultivées principalement pour leurs grains. Enfin la dernière catégorie qui fournit le moins de protéines est constituées des oléagineuses. Ce sont des plantes spécifiquement cultivées pour leurs graines ou fruits riches en matières grasses. En effet, la graine de soja est composée (Figure I.5) en moyenne de :

- 38% de protéines
- 30% de glucides comprenant de l'amidon (5%) et de la cellulose (6%)
- 19% de lipides
- 8% d'eau et 5% de minéraux

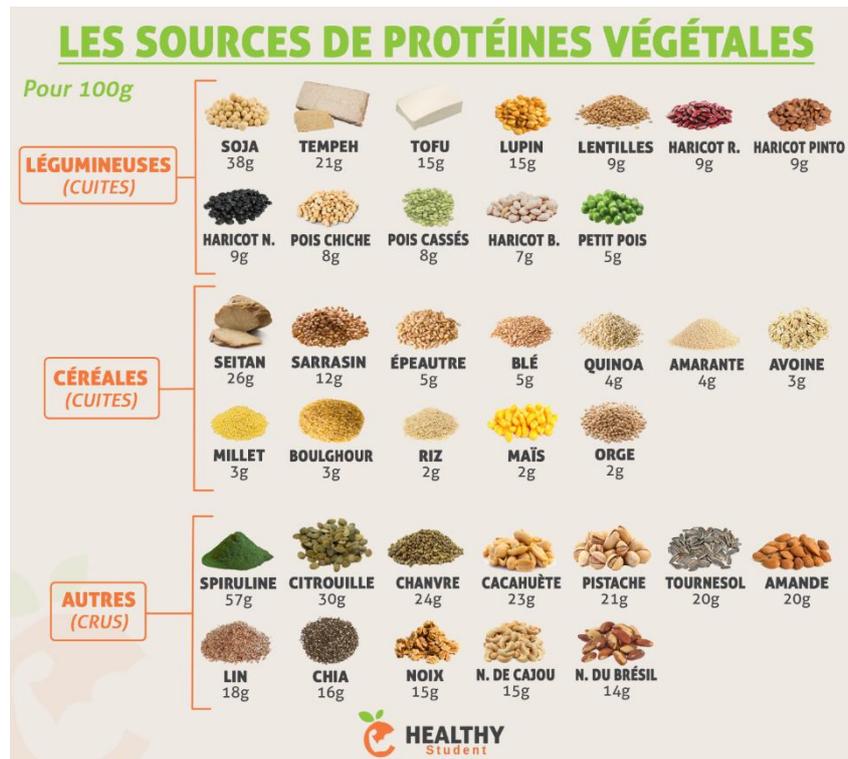


Figure I.4 : Teneur en protéines végétales dans une graine de légumineuse, de céréales ou de oléagineuses [58].

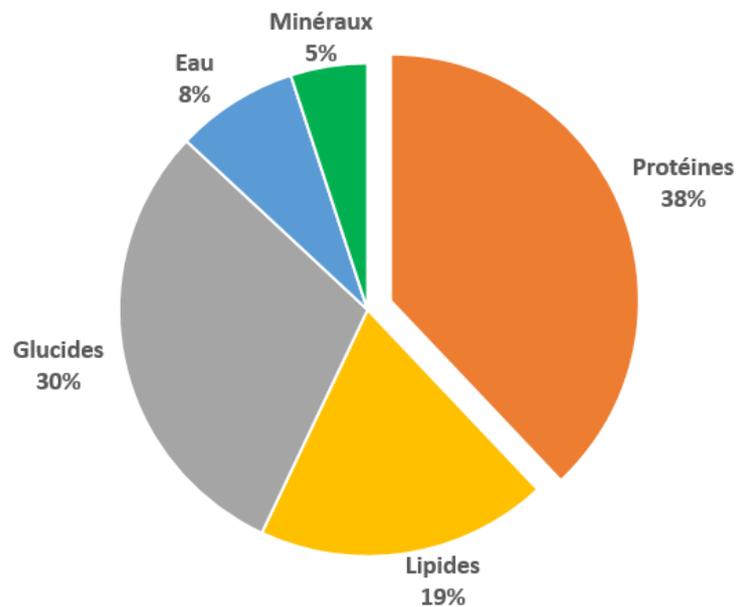


Figure I.5 : Composition d'une graine de soja [59][60].

De plus, la seconde raison de s'intéresser au soja est pratique : cette source majoritairement riche en protéines permet d'expliquer au mieux les phénomènes d'interactions possibles entre les protéines, un polymère biodégradable, les plastifiants et autres additifs éventuels qui lui sont associés. A partir de la graine récoltée de la production du soja, il est possible d'extraire différentes fractions de protéines avec des compositions différentes (Figure I.6).

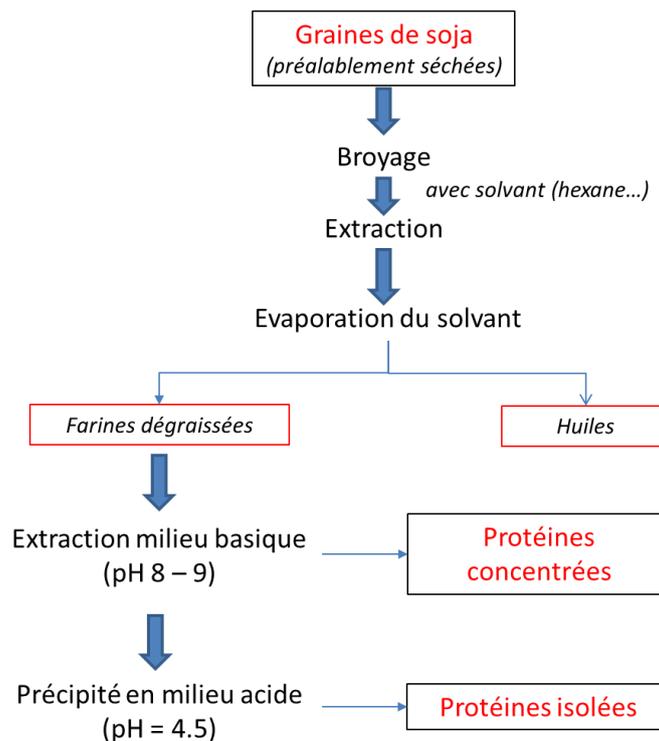


Figure I.6 : Processus d'extraction des protéines à partir de la graine de soja [61].

Dans un premier temps, les graines de soja sont séchées et passent de 13-14 % à 9 % d'humidité pour éviter au maximum leur dégradation par des microorganismes. Au bout de 24h de conservation, elles sont broyées pour faciliter leur mise en œuvre et leur décorticage. L'extraction de la part des protéines par l'hexane est la plus répandue dans l'industrie pour des raisons de coût et de disponibilité du solvant [62]. Ce dernier permet de solubiliser la matière grasse et de la récupérer par la suite [63]. Une fraction, dite « farines dégraissées » (50% de protéines), est également récupérée pour ensuite extraire, en milieu basique avec de la soude, les protéines concentrées (70% de protéines), puis par précipitation en milieu acide avec de l'acide chlorhydrique, les protéines dites isolées (contenant plus de 90% de protéines). A partir des tourteaux de soja ou des huiles, il est de nouveau possible d'extraire des protéines isolées ou concentrées [61]. Quel que soit le stade dans le processus d'extraction, de la graine de production aux coproduits de l'industrie agroalimentaire, les protéines peuvent être récupérées.

### I.2.2 Composition des protéines de soja isolées

Les protéines de soja isolées sont constituées de plusieurs fractions plus ou moins solubles selon le coefficient de sédimentation 2S (20%), 7S (30%), 11S (35%) et 15S (15%), souvent agrégé à la fraction 11S. Néanmoins, les deux fractions principales à retenir dans cette composition qui sont solubles à pH neutre et dont les propriétés diffèrent l'une de l'autre, sont :

- 7S,  $\beta$  et  $\gamma$  – conglycinine ( $\approx 52\%$ ), possédant une faible masse molaire (150-250 KDaltons). En l'absence de cystéine, aucun pont disulfure n'est formé. Cette fraction comprend une classe hétérogène de glycoprotéine, c'est-à-dire qu'elle possède un ou plusieurs oligosaccharide(s) [61][64]. Cette fraction est insoluble en milieu acide (pH = 4.8) entre 2-5°C [65].
- 11S glycine ( $\approx 35\%$ ), essentiellement constituée d'acides aminés soufrés avec une masse molaire élevée (300-400 KDaltons) contrairement à la précédente [61][64]. Cette fraction est insoluble en milieu acide également (pH = 6.4) entre 2-5°C [65].

La  $\beta$  conglycinine (7S) est représentée sur la Figure I.7(a), elle est constituée de 3 sous unités distinctes ( $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta$ ) dépourvues de cystéine et dont un glucide est rattaché à la structure de ces protéines. Alors que la glycine (11S), (Figure I.7 b) est un hexamère formé à partir de deux trimères, dont l'un est hydrophile (A) et l'autre hydrophobe (B), l'ensemble est connecté par des liaisons disulfures et stabilisé par des interactions faibles.

Ces hétérogénéités dans la structure des protéines de soja montrent qu'il n'y a pas de cristallisation possible [66].

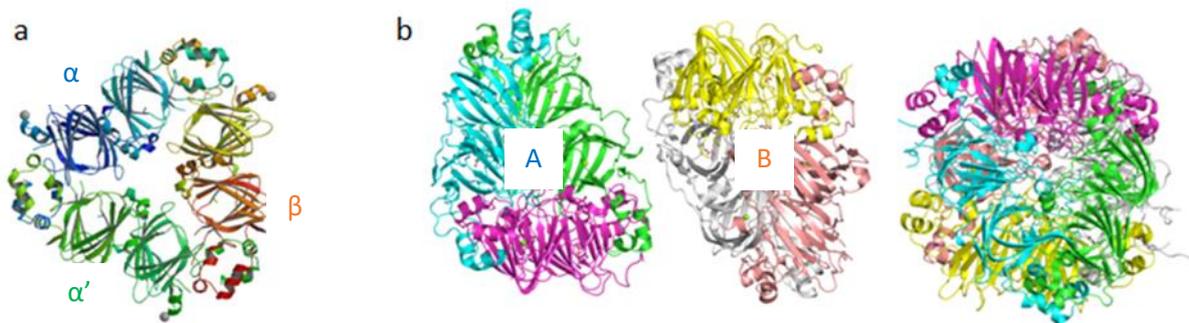


Figure I.7 : Représentation de la structure quaternaire de (a)  $\beta$  - conglycinine et (b) glycine des protéines de soja [65].

### I.2.3 Propriétés des protéines de soja

Les propriétés des protéines de soja sont influencées par plusieurs paramètres comme des facteurs environnementaux (pH, présence d'humidité, surfactants ou oxydation-réduction de certaines fonctions des acides aminés) ou des facteurs liés au procédé de mise en œuvre (température, conditions de séchage ou de stockage des protéines, modification par voie chimique ou mécanique) [66].

La gélification est une propriété importante dans l'utilisation des protéines de soja, que ce soit dans le domaine alimentaire ou non. La gélification des protéines s'effectue en deux étapes, la première consiste à dénaturer les protéines par un processus thermique. Dans cette première étape, des ponts

disulfures (-S-S-) sont rapidement transformés en groupement thiol (-S-H). La seconde étape est la coagulation, qui permet de former un réseau tridimensionnel grâce à des liaisons protéines-protéines ; ceci est vérifié par analyse au microscope électronique à transmission (TEM) [66]. Nagano et al. en 1996 ont proposé d'étudier la gélification des protéines de soja par rhéologie (système viscoélastique en mode dynamique). Ils ont montré que la formation d'un gel était possible en préchauffant les protéines jusqu'à 80°C ; sur les courbes de rhéologie, le gel est constaté par une augmentation du module de conservation G' en fonction du temps [67].

Propriétés	Température (°C)				
	80	100	120	140	160
Structure moléculaire	Dénaturation			Dégradation	
Solubilité	-	Précipitation	+	+++	
Viscosité	+++	-	-	-	
Hydratation	+++	-	-	-	
Gélification	+++	-	-	solution	

Tableau I.4 : Effet de la température sur les propriétés des protéines de soja [68].

Les protéines de soja sont thermosensibles. Grâce à la température et sous pression, les chaînes macromoléculaires des protéines de soja peuvent se déplier (phénomène de dénaturation), interagir avec d'autres chaînes ou d'autres composés selon leur affinité, d'où le phénomène de plastification.

Les protéines de soja sont aussi très hydrophiles. Une solution pour remédier à ce problème est d'augmenter la température de mise en œuvre. Cet accroissement permettrait de fournir assez d'énergie thermique pour disperser les liaisons hydrophiles contenues dans les protéines. Une autre solution pourrait être envisagée par l'ajout d'agent de réticulation (formaldéhyde par exemple), ce qui favoriserait de nombreux enchevêtrements dans la structure et ainsi limiterait l'absorption de l'eau dans le matériau [69]. Néanmoins, il convient d'être vigilant sur le paramètre température, car les protéines de soja se dégradent à température élevée et le second paramètre, l'agent de réticulation, n'est pas forcément adapté en termes de non toxicité pour des emballages.

Le comportement mécanique en rupture des protéines de soja plastifiées, mesuré sur une éprouvette injectée, en traction uniaxiale, est caractérisé par le développement de craquelures (petites fissures), qui sont à l'origine de plusieurs bandes de cisaillement orientées à 45°C par rapport à l'axe de traction. Lorsque deux bandes de cisaillement se rencontrent, il apparaît une craquelure difficilement observable in situ dans les éprouvettes non transparentes. Les craquelures apparaissent de façons aléatoires et hétérogènes dans le matériau. Elles proviennent de défauts superficiels ou internes au matériau tels que des impuretés ou de la porosité trop importante.

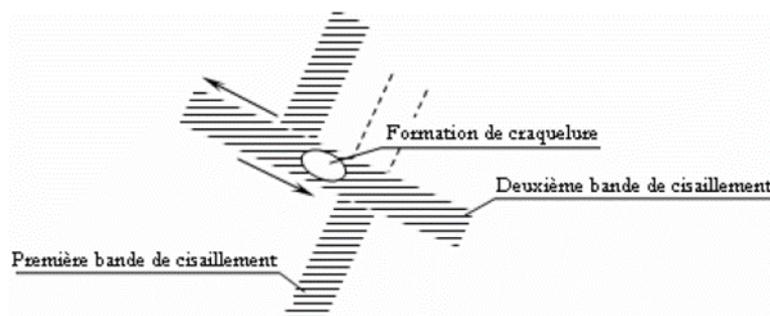


Figure I.8 : Mécanisme provoquant les craquelures [70].

Plusieurs théories ont été établies pour expliquer ce phénomène mais la plus répandue est le modèle de Kramer et Barg (1990), qui établit que les craquelures se développent dans un plan perpendiculaire à l'effort maximal de la traction (Figure I.8). Dans ces conditions, deux fibrilles apparaissent, dont une primaire pseudo craquelure et plusieurs secondaires parallèles aux parois (Figure I.9) [70].

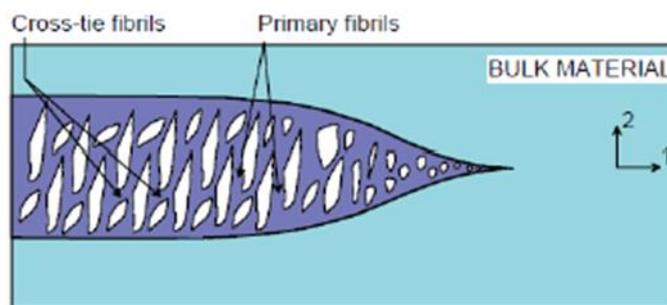


Figure I.9 : Apparition des fibrilles – craquelures dans un polymère amorphe en sollicitation mécanique en traction [70].

### I.3 Description structurale des protéines

#### I.3.1 Structure primaire

La structure de base d'une protéine est une chaîne linéaire protéique formée à partir d'acides aminés, enchaînés les uns à la suite des autres. Cette séquence linéaire est maintenue principalement par des liaisons peptidiques. Ces vingt acides aminés principaux possèdent une variété de propriétés chimiques, classées en trois catégories : des acides aminés polaires, non polaires et chargés (Tableau I.5 et Figure I.11). Les chaînes comportant moins de 100 motifs aminoacides sont appelées des polypeptides, au-delà, ce sont des protéines [71]. Les acides aminés ont tous une partie amine et acide carboxylique en commun, seul le groupement adjacent à ces deux fonctions est différent pour chacun (Figure I.10 et Figure I.11)

Dans le cas des protéines de soja isolées, elles sont réparties en acides aminés non essentiels (acide aspartique et acide glutamique entre autre) et en acides aminés essentiels. Les acides aminés non

essentiels sont synthétisés naturellement par l'être humain et les acides aminés essentiels sont indispensables pour le fonctionnement de l'organisme et sont apportés par des nutriments. Cependant les protéines de soja présentent une déficience en acides aminés soufrés (cystéine et méthionine) (Tableau I.5) [72].

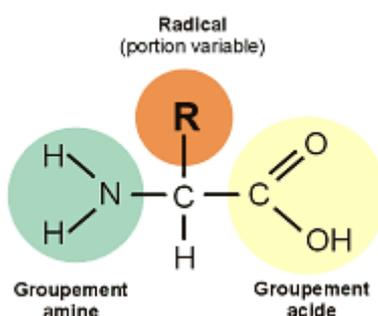


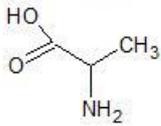
Figure I.10 : Structure de base commune à tous les acides aminés.

	Nature	Acides aminés (abréviations)	g/100g de protéines
<i>Essentiels</i>	<b>Chargé</b>	<b>Histidine (His – H)</b>	<b>2.7</b>
		<b>Lysine (Lys – K)</b>	<b>6.4</b>
	<b>Polaire</b>	<b>Thréonine (Thr – T)</b>	<b>3.8</b>
	<b>Non polaire</b>	<b>Tryptophane (Trp – W)</b>	<b>1.4</b>
		<b>Méthionine (Mét – M)</b>	<b>1.3</b>
		<b>Isoleucine (Ile – I)</b>	<b>4.8</b>
		<b>Leucine (Leu – L)</b>	<b>8.0</b>
<b>Valine (Val – V)</b>		<b>4.8</b>	
		<b>Phénylalanine (Phé – F)</b>	<b>5.4</b>
<i>Non Essentiels</i>	<b>Chargé</b>	<b>Arginine (Arg – R)</b>	<b>7.8</b>
		<b>Acide Aspartique (Asp – D)</b>	<b>11.5</b>
		<b>Acide glutamique (Glu – E)</b>	<b>19.2</b>
	<b>Polaire</b>	<b>Sérine (Sér – S)</b>	<b>5.4</b>
		<b>Glycine (Gly – G)</b>	<b>4.2</b>
		<b>Cystéine (Cys – C)</b>	<b>1.3</b>
		<b>Tyrosine (Tyr – Y)</b>	<b>3.8</b>
	<b>Non polaire</b>	<b>Alanine (Ala – A)</b>	<b>4.2</b>
		<b>Proline (Pro – P)</b>	<b>5.2</b>

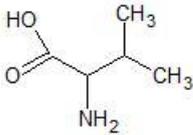
Tableau I.5 : Composition en acides aminés des protéines de soja isolées [63].

**Acides aminés non polaires**

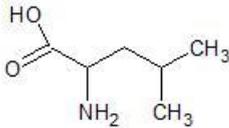
*Alanine (Ala - A)*



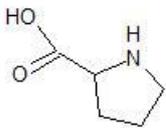
*Valine (Val - V)*



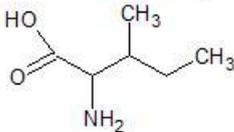
*Leucine (Leu - L)*



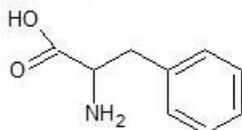
*Proline (Pro - P)*



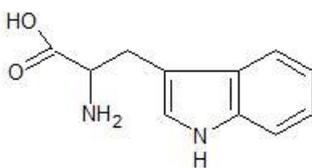
*Isoleucine (Ile - I)*



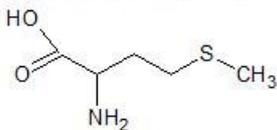
*Phénylalanine (Phé - P)*



*Tryptophane (Trp - W)*



*Méthionine (Mét - M)*

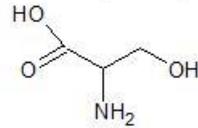


**Acides aminés polaires**

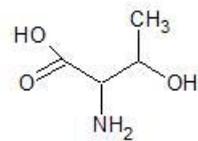
*Glycine (Gly - G)*



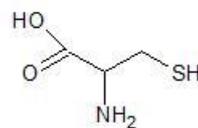
*Sérine (Ser - S)*



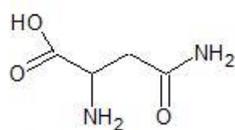
*Thréonine (Thr - T)*



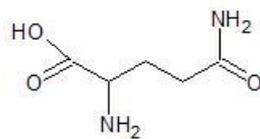
*Cystéine (Cys - C)*



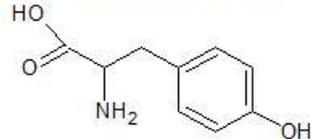
*Asparagine (Asn - N)*



*Glutamine (Gln - Q)*

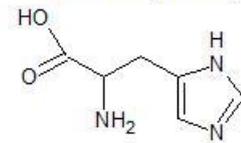


*Tyrosine (Tyr - Y)*

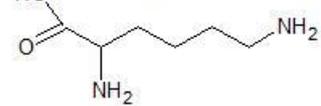


**Acides aminés polaires chargés (basiques)**

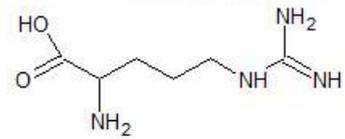
*Histidine (His - H)*



*Lysine (Lys - K)*

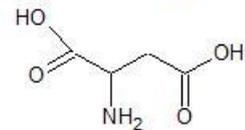


*Arginine (Arg - R)*



**Acides aminés polaires chargés (acides)**

*Aspartate (Asp - D)*



*Glutamate (Glu - E)*

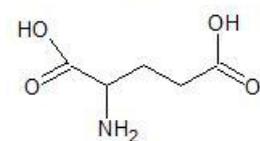


Figure I.11 : Représentation de la structure chimique des différents acides aminés [72].

**I.3.2 Structure secondaire et tertiaire**

A l'échelle moléculaire, la chaîne protéine formée peut se replier sur elle-même et par conséquent former des motifs réguliers. Ces éléments forment la structure secondaire des protéines :

- **L'hélice  $\alpha$**  (Figure I.12) : généralement droite, sous forme de ruban cylindrique, elle contient en moyenne 3,6 fonctions amides par tour d'hélice. Cette structure est stabilisée grâce aux liaisons hydrogènes entre l'oxygène d'une fonction amide et l'hydrogène d'une quatrième fonction amide qui le suit [73].

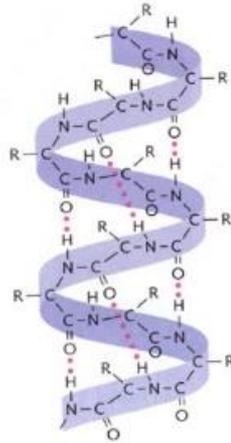


Figure I.12 : Schéma illustrant les hélices  $\alpha$  de la structure secondaire d'une protéine [74].

- **Les feuillets  $\beta$**  (Figure I.13) : ils sont représentés par deux chaînes protéiques parallèles relativement éloignées entre elles dans des directions opposées ou non. Le plissage de ces feuillets est favorisé par des acides aminés adjacents inclinés alternativement. Ces deux chaînes sont stabilisées par des liaisons hydrogènes entre les liaisons N-H et C=O des acides aminés perpendiculaires au plan et pointent chacun vers l'intérieur du feuillet [73].

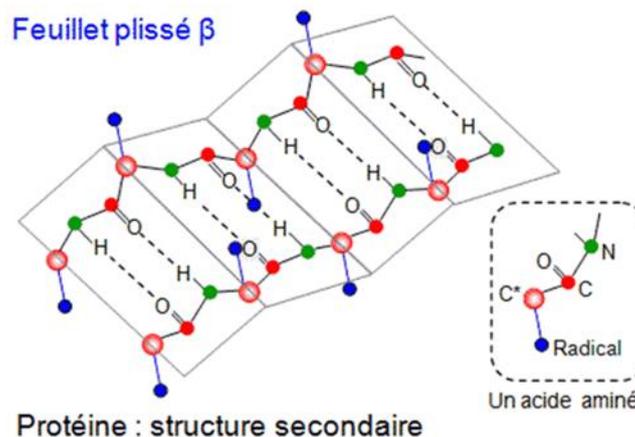


Figure I.13 : Schéma illustrant les feuillets  $\beta$  de la structure secondaire d'une protéine [75].

- Les coudes (Figure I.14) : ce motif est irrégulier, non répétitif, de longueur variable et aléatoire dans la structure secondaire. Ils sont représentés par la connexion de fonctions amides consécutives formant ainsi des boucles.

L'ensemble de ces motifs s'arrange à l'échelle macromoléculaire de façon désordonnée, cette vue permet de définir la structure tertiaire des protéines (Figure I.14). La structure tertiaire correspond à l'état d'énergie la plus stable des protéines.

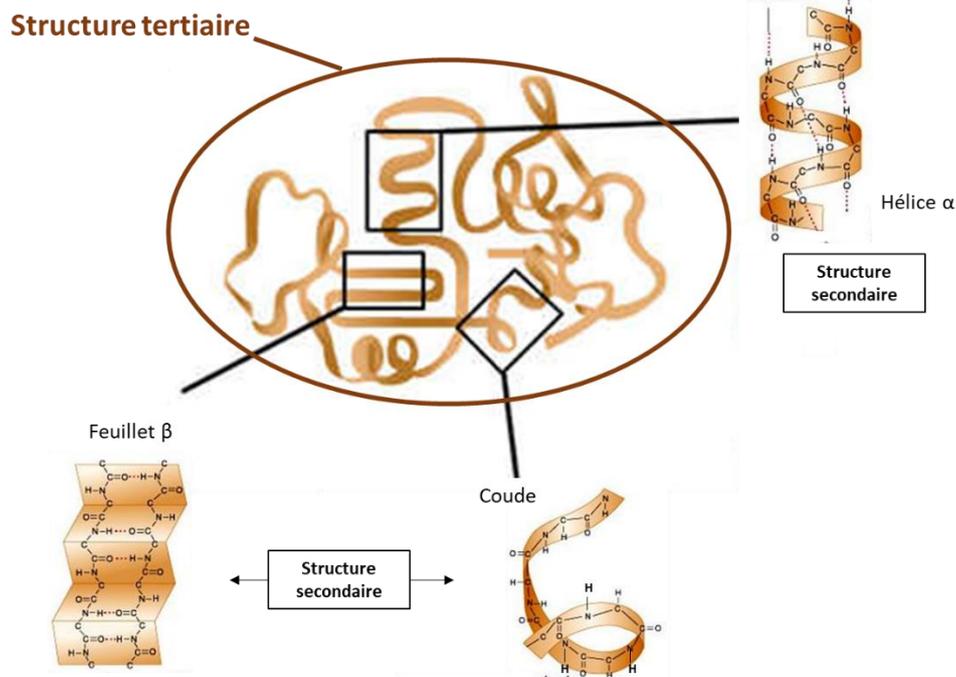


Figure I.14 : Schéma des structures secondaire et tertiaire d'une protéine [76].

A titre d'exemple, dans les protéines de soja isolées l'organisation moléculaire de la fraction  $\beta$  – conglycinine, illustrant la structure tertiaire, (Figure I.7 a) est constituée d'hélices  $\alpha$  (5%), de feuillets  $\beta$  (35%) et des chaînes polypeptidiques orientées aléatoirement, appelées « coudes » (60%). Dans la seconde fraction, 11S glycine (Figure I.7 b) est composé également d'hélices  $\alpha$  (10%), de feuillets  $\beta$  (40%) et des coudes (50%). Les deux fractions sont majoritairement constituées de feuillets  $\beta$  et de coudes [66].

### I.3.3 Structure quaternaire

La structure quaternaire correspond à l'association de macromolécules (type structure tertiaire) de protéines. L'assemblage de ces molécules formant la structure quaternaire est stabilisé seulement par des liaisons faibles. La structure tertiaire (oligomères majoritaires car la taille est constituée au minimum de 150 monomères) (Figure I.7 a) formée à partir de l'assemblage des différents éléments de la structure secondaires (hélices  $\alpha$ , feuillets  $\beta$  ou coudes) permet d'en connaître davantage sur l'organisation des protéines.

La structure macromoléculaire des protéines, illustrée par la Figure I.7 b avec l'assemblage de A et B dans la fraction glycine présente dans les protéines de soja, est identifiée comme étant la structure quaternaire.

Cette dernière peut donner une forme générale spécifique aux protéines. Deux modèles sont retenus suivant leurs propriétés biochimiques :

- **Globule** : forme compacte, existant dans les milieux aqueux avec le plus souvent un noyau hydrophobe et une surface polaire, hydrophile [76]. Ces protéines ont la particularité de posséder une activité enzymatique.
- **Fibreuse** ou scléroprotéine : majoritairement présente dans les tissus, elle forme de longues chaînes d'acides aminés sous forme de fibres [76]. A l'inverse des protéines globulaires, elle possède une surface apolaire, hydrophobe. Sa structure est majoritairement composée d'hélice  $\alpha$  et de feuillets  $\beta$ .

Les protéines de soja isolées se présentent à titre d'exemple sous forme de globules, c'est-à-dire une pelote avec une succession de régions désordonnées contenant des hélices, feuillets et coudes  $\beta$ .

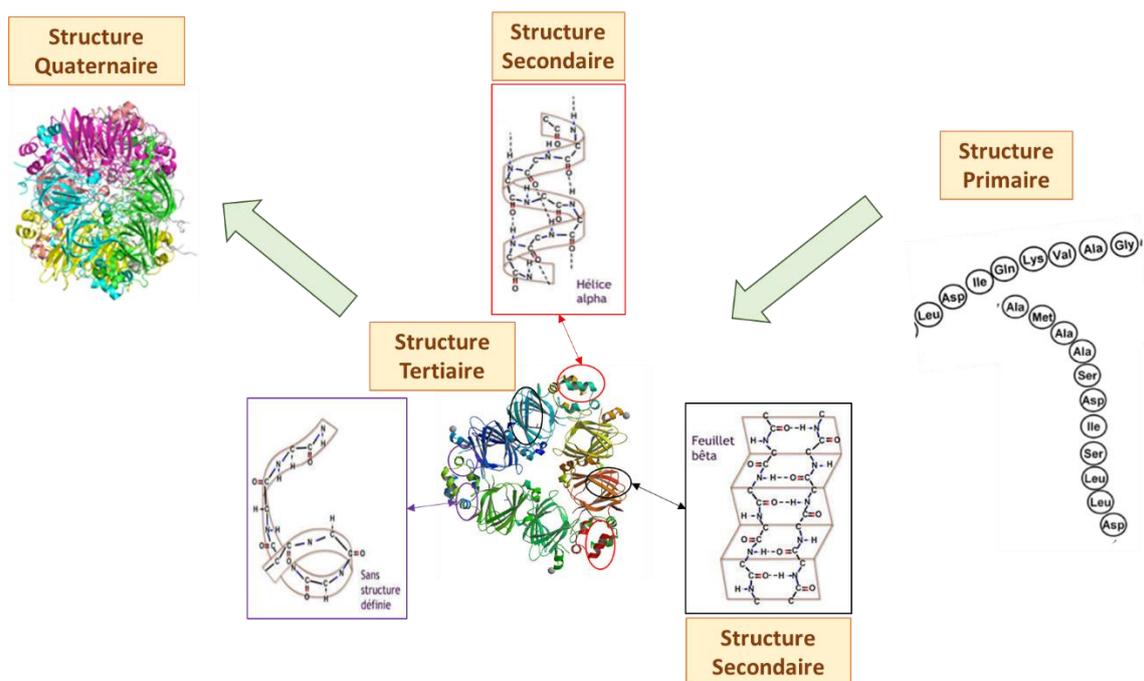


Figure I.15 : Bilan des différentes structures des protéines [74].

Les différentes structures des protéines sont liées entre elles par des liaisons disulfures, liaisons hydrogènes, interactions hydrophobes, électrostatiques.

### I.3.4 Liaisons et interactions chimiques

La structure de base d'une protéine est assurée par les liaisons covalentes, qui sont principalement les liaisons peptidiques (amides) permettant de relier les acides aminés entre eux. A partir de la structure secondaire des ponts disulfures se forment également.

- **Liaison peptidique** : permet d'assembler deux acides aminés grâce à une réaction de polycondensation (Figure I.16) [77]. Cette liaison est principalement celle de la structure primaire.

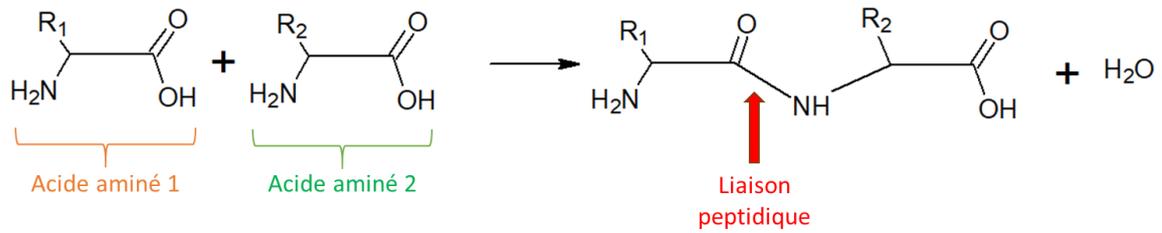


Figure I.16 : Liaison peptidique entre deux acides aminés.

- Liaison disulfure : liaison existante entre deux acides aminés cystéines appartenant soit à la même chaîne polypeptidique ou soit à deux chaînes différentes grâce à une réaction d'oxydation. Elles participent activement à la stabilisation de la structure tridimensionnelle des protéines (Figure I.17 et Figure I.18).

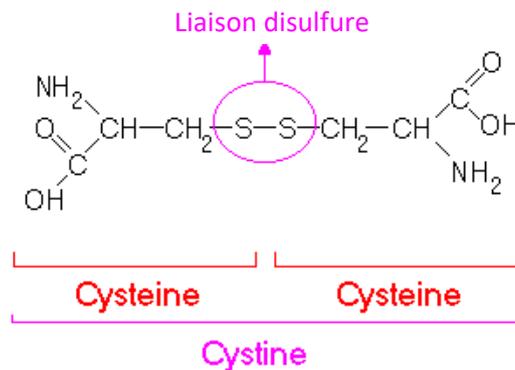


Figure I.17 : Pont disulfure entre deux cystéines.

Les interactions faibles permettent de stabiliser la conformation générale des protéines. Ces interactions sont de type hydrogène, van der Waals et ioniques.

- Liaisons hydrogènes : elles sont générées par un atome d'hydrogène porté par un atome fortement électronégatif attiré par un atome voisin électronégatif donneur d'électrons, l'oxygène par exemple (Figure I.18).
- Van der Waals : ce type d'interaction électrostatique de faible intensité s'établissent entre molécules ayant des moments dipolaires. Ce phénomène est généré par des électrons qui restent sur leurs atomes ou molécules respectifs de charges négatives attirant d'autres éléments de charges [73].
- Liaisons ioniques (dites salines) : ces interactions sont dues aux attractions et répulsions électrostatiques qui s'exercent entre ions ou groupements ionisés. Les espèces polarisées positivement sont associées aux espèces polarisées négativement (Figure I.18).

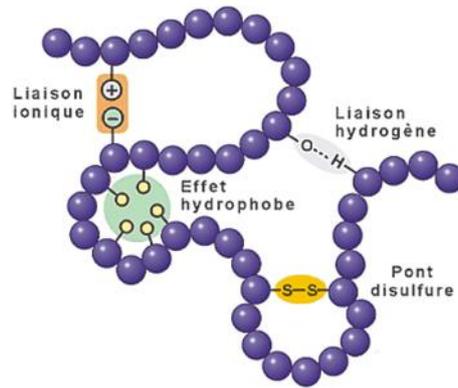


Figure I.18 : Interactions électrostatiques présentes dans la structure des protéines.

L'effet hydrophobe est également présent dans les différentes structures des protéines déjà présentées, il s'agit d'interactions entre des molécules ou des groupements non polaires ayant peu d'affinité avec le solvant dans lequel ils sont présents.

Néanmoins, l'élaboration et la mise en forme des protéines de soja restent délicates car c'est une matière première facilement dégradable et sensible à l'humidité. Des modifications dans les structures des protéines sont donc nécessaires par le biais d'ajout d'additifs en complément de la température afin de rendre les protéines exploitables dans des conditions optimales de mise en forme [60].

## I.4 Mécanismes de modification structurale des protéines

### I.4.1 Dénaturation

Le phénomène de dénaturation des protéines correspond à un état désorganisé des protéines à partir de la structure secondaire. En effet, ce processus entraîne une modification des structures quaternaire, tertiaire et secondaire. Ce changement est provoqué par une perturbation des liaisons secondaires intra - et inter - moléculaires, seules les liaisons peptidiques étant conservées. Dans ce cas, les protéines se déplient ; leur activité biologique, notamment pour les enzymes, est modifiée. La dénaturation est réversible et le retour à l'état natif avec les propriétés initiales est alors possible (Figure I.19). Lorsque la dénaturation est réversible, les protéines sont renaturées par l'élimination du dénaturant réalisée par une dialyse ou une forte dilution. Lors de l'étape de renaturation, certaines petites molécules peuvent être ajoutées à la solution de renaturation, comme des détergents, des alcools, des amides ou de l'arginine [78] (Figure I.19). En général, ces additifs, dont le mécanisme d'action est souvent peu documenté, diminuent l'agrégation des protéines en inhibant leurs interactions intermoléculaires [79].

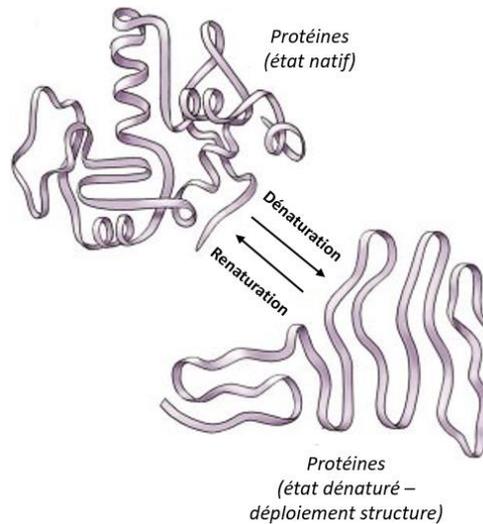


Figure I.19 : Phénomène réversible et irréversible de la dénaturation des protéines.

Les facteurs provoquant le phénomène de dénaturation sont nombreux. Le Tableau I.6 répertorie les principaux paramètres influençant le phénomène.

<i>Facteurs</i>	<b>Conséquences</b>
<b>Température</b>	Mobilité des chaînes latérales polypeptidiques (à température de dégradation, rupture des liaisons covalentes, peptidiques, décomposition des acides aminés)
<b>pH</b>	Changement ionique des chaînes latérales Perturbation des liaisons salines et fonctions acido-basiques
<b>Conditions oxydantes</b>	Oxydation de la méthionine et acides aminés soufrés
<b>Agents chaotropiques</b>	Solubilisation dans l'eau et influence sur la viscosité Interactions hydrophobes et liaisons hydrogènes sont perturbées
<b>Agents réducteurs</b>	Rupture des ponts disulfures

Tableau I.6 : Facteurs influençant le phénomène de dénaturation des protéines.

L'élévation de la température permet d'augmenter la mobilité des chaînes latérales polypeptidiques, ce qui déstabilise les structures tertiaire et quaternaire des protéines. A température plus élevée (>140°C), il y a rupture des liaisons covalentes, ce qui engendre une dégradation des acides aminés. Eventuellement de l'ammoniac peut être libéré, provenant de la dégradation de glutamine et l'asparagine.

Le pH provoque le changement d'ionisation des chaînes latérales. Il agit sur les ponts salins et entraîne des perturbations au niveau des liaisons hydrogènes. Le changement est réversible à des pH extrêmes

[80]. Dans des conditions oxydantes avec utilisation du peroxyde d'hydrogène et de l'hypochlorite de sodium se produit une oxydation des résidus de méthionine, des acides soufrés et tryptophane [80].

Les interactions intramoléculaires faibles peuvent être perturbées par l'utilisation à forte concentration d'agents chaotropiques tels que l'urée, les sels de guanidine, le perchlorate de lithium... Ils permettent la solubilisation des substances non polaires dans l'eau et ainsi la modification de la viscosité des protéines dans un mélange [81][82].

La rupture des ponts disulfures est générée par des agents réducteurs de thiols comme le 2-mercaptoéthanol ou le dithiothréitol (DDT) [81]. Enfin, d'autres facteurs pouvant influencer le phénomène de dénaturation sont les ultrasons, les UV, la quantité de solvant ajoutée [80].

L'autre phénomène contribuant au changement de conformation des protéines est la plastification.

### I.4.2 Plastification

Le phénomène de plastification concerne les polymères. L'ajout de plastifiants permet de diminuer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de faciliter le procédé de mise en œuvre des polymères [33][83]. Ces modifications contribuent à améliorer les propriétés mécaniques finales du matériau thermoplastique [83][84]. La plastification, comme la dénaturation, induit également une perturbation des liaisons secondaires dans la structure des protéines. La plastification peut s'opérer de deux manières différentes [33][84] :

- 1) *Interne* : c'est une partie intrinsèque du polymère qui intervient dans la plastification, de par des groupements souples liés sur les chaînes polymères par des liaisons covalentes.
- 2) *Externe* : un plastifiant est rajouté dans un système polymère et interagit directement avec les chaînes polymères.

Dans le cas de la plastification externe, le plastifiant peut être de diverses natures telles que mono-, di- ou oligosaccharides mais aussi des polyols (glycérol, sorbitol, polyéthylène glycol...) ainsi que des lipides [33].

Le degré de plasticité des polymères dépend fortement de la structure chimique, de la composition (groupements fonctionnels) et du poids moléculaire des plastifiants. En effet, un plastifiant de faible poids moléculaire peut occuper les espaces inter-chaînes et réduire les interactions intermoléculaires, ce qui facilite la mobilité des chaînes augmentant ainsi le volume libre [33][84]. Pour expliquer le phénomène de plastification, plusieurs théories simples et classiques ont été établies au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle [84] :

- A. **Théorie de la lubrification** : le plastifiant permet de lubrifier le mouvement des molécules, grâce au glissement des molécules les unes par rapport aux autres, ce qui réduit par conséquent la friction intermoléculaire entre les chaînes du polymère.
- B. **Théorie des gels** : l'organisation des groupements polaires du plastifiant et les chaînes macromoléculaires du polymère peut générer des dipôles. Dans l'ensemble, il existe des zones non-polaires et polaires, cette dernière permet de concevoir une structure gel polymère-polymère, responsable d'un fluide visqueux. La structure tridimensionnelle du gel formé est régie par un processus de solvatation – désolvatation, c'est-à-dire une rupture temporaire d'interactions polymère/polymère par l'introduction du plastifiant et par un mécanisme statique, c'est-à-dire que le temps d'association plastifiant/polymère doit être suffisamment long par rapport à l'échelle du mouvement des chaînes [83]. La théorie empirique de Moorshead (1962) est basée sur la formation de gel par les phénomènes décrits précédemment.
- C. **Théorie du volume libre** : basée sur l'analyse des différentes propriétés des polymères, comme la température de transition vitreuse des polymères. Le volume libre est défini comme l'espace interne disponible dans le polymère pour permettre le mouvement des chaînes de polymère dans toutes les directions avoisinant la  $T_g$  du polymère.

Les facteurs provoquant la plastification sont nombreux. Le Tableau I.7 répertorie les principaux paramètres influençant le phénomène et les conséquences engendrées.

<i>Facteurs</i>	<b>Conséquences</b>
<b>Groupes fonctionnels</b>	Bonne compatibilité résulte d'une attraction mutuelle entre le polymère/le plastifiant
<b>Groupes terminaux, diminution de la masse molaire du polymère, température</b>	Augmentation du mouvement des segments de la chaîne principale et des chaînes latérales
<b>Plastifiants Agents gélifiants</b>	

Tableau I.7 : Facteurs influençant le phénomène de plastification.

Afin d'éviter tout phénomène de migration entre le plastifiant et le polymère, il est nécessaire d'avoir une bonne compatibilité entre les deux. Cette compatibilité s'effectue au travers de nombreux groupes fonctionnels permettant l'attraction mutuelle entre le polymère et le plastifiant. Le nombre élevé des chaînes latérales et des segments dans la chaîne principale favorise les théories de la plastification interne.

## I.5 Mélange et nanocomposites à base de polymères biosourcés

### I.5.1 Mélanges de polymères non miscibles

La miscibilité d'un mélange est déterminée par la thermodynamique du système [85]. En effet, pour qu'un mélange soit miscible, il faut qu'il y ait entre les deux polymères une certaine affinité et donc des interactions qui permettent le mélange intime à l'échelle moléculaire. La thermodynamique du système est décrite à partir de l'énergie libre du mélange qui s'exprime par la relation de Gibbs selon l'équation (1) :

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

avec,  $\Delta G_m$  : l'énergie libre

$\Delta S_m$  : l'entropie du mélange

$\Delta H_m$  : l'enthalpie du mélange

T : la température (Kelvin)

Pour qu'un mélange soit miscible au sens de la thermodynamique, il faut que l'énergie libre du système ( $\Delta G_m$ ) soit négative. La variation de l'entropie dans le cas d'un mélange de polymère est considérée comme quasi nulle entre les états avant et après le mélange. Du fait des grandes masses molaires des constituants, la conformation des molécules n'évolue pas significativement pour pouvoir considérer deux états différents après mélange. L'équation de Gibbs se réduit à  $\Delta G_m = \Delta H_m$  dans un mélange de polymère et trois cas de figures se présentent :

$\Delta H_m < 0$  : le mélange est miscible. Les interactions attractives qui peuvent avoir lieu sont du type donneur-accepteur à savoir ion-dipôle ou liaisons hydrogènes. Peu de couples de polymères, dont les mélanges à base d'agrosourcés et de polymères biosourcés, correspondent à ce cas de figure.

$\Delta H_m \approx 0$  : ici, il y a peu d'interactions positives ou négatives entre les différents composants. Dans ce cas de figure, le mélange est composé de deux phases minimum distinctes. La tension de surface reste faible entre les phases. Sur l'ensemble du domaine des différentes phases, les forces intra-composantes sont légèrement plus fortes et ne permettent pas le mélange intime à l'échelle moléculaire. Cependant une morphologie fine reste envisageable. Dans ce cas de figure, il est possible de compatibiliser le mélange afin d'améliorer la morphologie et les énergies de tension interfaciale entre les différents composants [85]. La présente étude se situe dans ce cas de figure.

$\Delta H_m > 0$  : le mélange est immiscible, la tension interfaciale est trop élevée et les interactions entre les constituants sont quasi nulles. La morphologie dans ce cas est grossière. L'interface est nette et l'adhésion entre les composants est faible. Dans ces conditions, ce mélange est très fragile mécaniquement.

L'équation (1) n'est pas suffisante pour caractériser la morphologie d'un mélange. En effet, le mélange caractérise un état d'équilibre entre les composants. Or, le mélange est réalisé durant un procédé de mise en œuvre à l'état fondu. Le système est soumis à des contraintes de cisaillement, des flux élongationnels ou à des gradients de températures qui influencent cet état d'équilibre dont la morphologie du mélange.

Les morphologies nodulaire (A), fibrillaire (B) ou co-continue (C) existent dans les mélanges immiscibles avec deux phases distinctes (Figure I.20) :

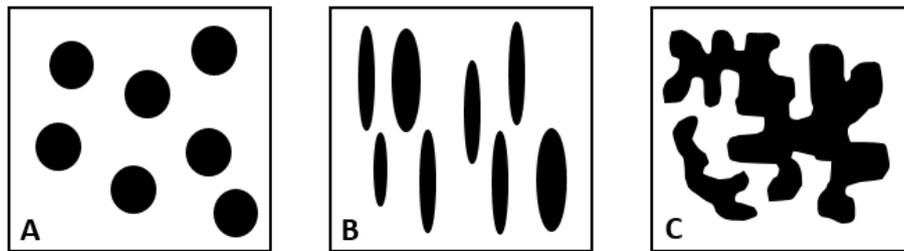


Figure I.20 : Schéma des différentes morphologies possibles dans un mélange immiscible.

L'obtention de ces types de morphologie dépend de la composition du mélange mais également du rapport de viscosité entre les différents composants. En mélange, la phase dispersée est soumise à deux phénomènes simultanés qui sont la rupture et la coalescence des gouttelettes présentes. Plusieurs théories [86][87] semi-empiriques prévoient la co-continuité d'un mélange suivant la relation (2) :

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} = \frac{\phi_A}{\phi_B} \approx 1 \quad (2)$$

avec,  $\eta_i$  : viscosité du polymère i et  $\phi_i$  : fraction du polymère i

Sous l'effet d'un écoulement, les nodules de la phase dispersée peuvent rentrer en collision [88] ou se déformer [89] ; dans ces conditions, c'est la morphologie dite fibrillaire qui est attendue. Ces mécanismes de déformation dépendent du rapport de viscosité (équation (2)) mais également de la contrainte appliquée lors de l'écoulement. Suivant la miscibilité des phases en mélanges, les morphologies sont plus ou moins facilement reconnaissables. Dans le but d'affiner certaines morphologies, il est possible d'ajouter un compatibilisant qui a la particularité d'être miscible dans les deux phases présentes qui ne le sont pas entre elles, ou bien d'ajouter des nanocharges dans le but de favoriser des interactions entre les différentes phases présentes dans le mélange [90].

### I.5.2 Compatibilisants

La compatibilité d'un mélange est une notion assez générale. L'objectif est de contrôler la morphologie et d'améliorer ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau [91][92]. L'action du compatibilisant permet d'influencer plusieurs critères:

- 1) La tension interfaciale, afin de faciliter la dispersion des gouttelettes dans la matrice.
- 2) La morphologie, afin qu'elle soit plus stable au cours des différentes étapes de transformations.
- 3) L'adhésion entre les phases à l'état solide.

Pour ce faire, il existe différentes voies de compatibilisation dans les mélanges de polymères immiscibles. La première voie consiste à utiliser un copolymère, qui à l'instar de surfactants traditionnels, se positionne à l'interface entre les deux phases. La seconde méthode de compatibilisation est la formation in-situ d'agent émulsifiant à l'interface entre les phases par réaction de couplage entre les chaînes macromoléculaires réactives. Dans le cas de la présente thèse, c'est une compatibilisation avec un copolymère qui sera privilégiée car elle permet de mieux contrôler le taux d'ajout du compatibilisant et la structure du copolymère permet d'envisager les interactions possibles dans le milieu [93].

Le compatibilisant choisi est le poly (2-éthyl-oxazoline) (PEOX) car il est biocompatible, stable à l'oxydation et assure une hydratation efficace des groupements amides des protéines. En effet, le PEOX possède une chaîne latérale courte qui lui permet d'être spontanément soluble dans l'eau [94][95]. Il est considéré comme une alternative au polyéthylène glycol (PEG), plus stable à l'oxydation (Tableau I.8) [96]. De plus le PEOX est intéressant dans des applications telles que le transport de molécules médicamenteuses dans le domaine biomédical ou la fabrication d'hydrogels pour les lentilles de contact mais également dans les cosmétiques [97][98].

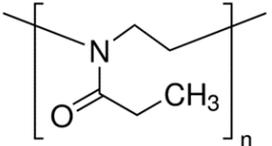
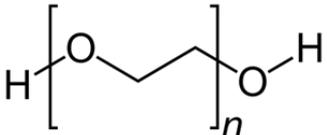
Poly(2 – éthyl - oxazoline) (PEOX)	Polyéthylène glycol (PEG)
	
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Biocompatible</li> <li>✓ Soluble dans l'eau +</li> <li>✓ <b>Stabilité à l'oxydation</b></li> <li>✓ Masse molaire moléculaire : 50 000 g/mol</li> <li>✓ T° de fusion = 70°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Biocompatible</li> <li>✓ Soluble dans l'eau ++</li> <li>✓ Masse molaire moléculaire : 35 000 g/mol</li> <li>✓ T° fusion = 65°C</li> </ul>
Applications : biomédicales (système de délivrance médicamenteuses, lentilles), cosmétiques	

Tableau I.8 : Comparaison entre les compatibilisants PEOX et PEG [99].

### I.5.3 Nanocomposites

Les nanocomposites constituent une classe de matériau à part entière. Ils possèdent la même base qu'un composite classique notamment dans la définition de la matrice, mais leur spécificité réside dans la taille des charges (renforts).

En effet un nanocomposite est un composite parce qu'il est constitué d'au moins deux phases différentes, l'association de ces deux phases (renforts ou matrice) permettant d'allier les propriétés de chacun d'eux dans un même matériau en minimisant les inconvénients notamment d'immiscibilité. Un nanocomposite est toutefois défini par le fait que l'une des phases a une dimension de l'ordre du nanomètre. Sanchez et al. définissent plus précisément les matériaux hybrides comme tout système organo-minéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres [100]. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire. Les matériaux nanocomposites dits hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères, soit la composition chimique de la matrice ou du renfort, soit la nature des interactions entre les différents constituants (Tableau I.9).

Composition chimique	Interactions
1. <u>Organiques ou minéraux</u> dopés avec une composante majoritaire	1. <u>Système avec des interactions faibles</u> entre les constituants (type Van der Waals, liaisons hydrogènes ou électrostatiques)
2. <u>Organiques – inorganiques</u> avec des fractions massiques égales	2. <u>Système avec des interactions fortes</u> (liaisons covalentes ou iono-covalentes)

Tableau I.9 : Classification des nanocomposites hybrides [100].

L'introduction des nanocharges argiles dans un composite à matrice polymère peut conduire à trois types de nanocomposite représentés sur la Figure I.21 :

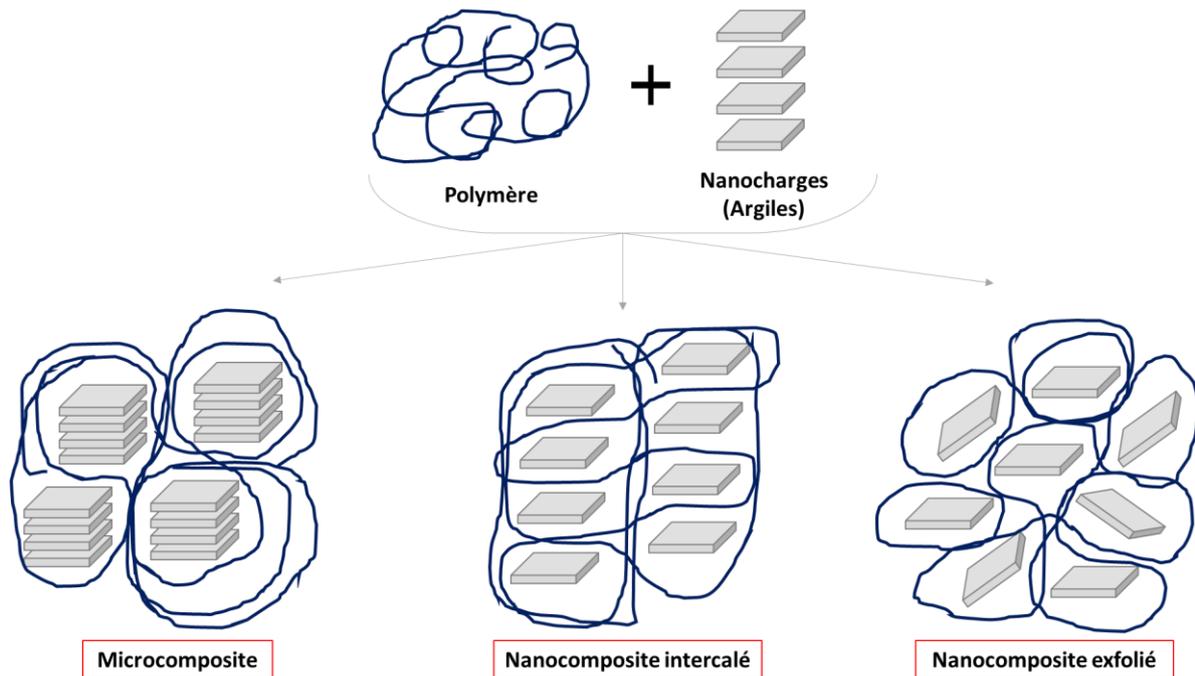


Figure I.21 : Structures possibles d'un matériau nanocomposite argile [101].

Dans un microcomposite, les nanocharges ne sont pas dispersées et très peu d'interactions sont établies entre les nanocharges et la matrice polymère. Deux phases sont donc distinctes dans cette structure.

La seconde structure est dite nanocomposite intercalé. Dans cette forme, quelques chaînes de polymère occupent de l'espace entre les nanocharges. La distance entre les nanocharges, appelée interfoliaire, est augmentée par l'insertion des chaînes de polymère et favorise ainsi les interactions nanocharges/chaînes macromoléculaires polymères ; cependant l'empilement des nanocharges reste inchangé.

Enfin la dernière structure présente dans un nanocomposite est dite exfoliée. Dans ce système, les nanocharges sont individualisées et dispersées de manière uniforme dans la matrice polymère. Les interactions nanocharges/chaînes macromoléculaires sont très importantes pour occuper la surface de contact maximale des nanocharges.

La structure la plus recherchée lors de la fabrication de nanocomposite à l'échelle industrielle est bien entendu la structure exfoliée avec une bonne dispersion des nanocharges type argile de manière homogène dans la matrice polymère. Il est possible d'observer cette structure par microscopie électronique par transmission (TEM). Cependant, dans la majorité des cas, les trois structures précitées coexistent [102][103].

La majorité des nanocharges utilisées sont de forme sphérique (1D) ou lamellaire (3D) pour des applications d'emballages essentiellement concernant les nanocomposites avec une matrice protéine

(Tableau I.10). Il existe deux façons différentes d'élaborer un nanocomposite hybride organique/inorganique (Tableau I.10, Tableau I.11).

- 1) L'élaboration de nanocomposite intercalé en solution : cette méthode consiste à solubiliser partiellement les nanocharges dans un solvant pour augmenter l'espace interfoliaire. Le polymère est ensuite ajouté dans ce solvant et se diffuse facilement entre les nanocharges. Le nanocomposite est obtenu après évaporation du solvant [104][105][106][107]. L'inconvénient majeur de ce procédé est l'utilisation massive de solvant, qui pose problème aux industriels pour le recyclage et engendre des surcoûts.
- 2) L'élaboration à l'état fondu [108][109] : cette voie regroupe les techniques de moulage par compression ainsi que l'extrusion - calandrage. Cette voie est préférée par les industriels car elle n'exige pas l'utilisation de solvant, ni de catalyseur ou d'initiateur. Cette méthode consiste à mélanger les nanocharges dans une matrice au moyen d'une extrudeuse. Sous l'effet de la chaleur et d'un cisaillement, les agrégats de nanocharges se fragmentent et se mélangent avec le polymère. Il est nécessaire d'avoir une compatibilité suffisante entre le polymère et les nanocharges pour que les chaînes macromoléculaires puissent s'insérer entre les nanocharges et favoriser une structure au mieux exfoliée.

<b>Voie fondue (extrusion - calandrage ou *compression)</b>			
<b>Protéines isolées</b>	<b>Renfort</b>	<b>Plastifiant</b>	<b>Référence bibliographique</b>
<b>Soja</b>	Montmorillonite	glycérol	[110]
<b>Soja</b>	Montmorillonite	glycérol	[111]
<b>Soja</b>	Amidon modifié	glycérol	[112]
<b>*Soja</b>	Silicate de sodium	glycérol	[113]
<b>*Soja</b>	Chitine	glycérol	[114]
<b>Voie solvant</b>			
<b>Protéines isolées</b>	<b>Renfort</b>	<b>Plastifiant</b>	<b>Référence bibliographique</b>
<b>Soja</b>	Montmorillonite	glycérol	[115]
<b>Lait</b>	TiO <sub>2</sub> (oxyde de titane)	glycérol	[116]
<b>Lait</b>	Zéine	glycérol	[117]
<b>Gluten de blé</b>	Montmorillonite	glycérol	[118]

Tableau I.10 : Exemples d'élaboration de nanocomposites hybrides avec une matrice à base de protéines.

<b>Voie fondue (extrusion – injection ou *extrusion – compression)</b>		
<b>Polymère</b>	<b>Renfort</b>	<b>Référence bibliographique</b>
Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV)	Montmorillonite Halloysite	[119]
Poly(butylène succinate) (PBS)	Nanotube de carbone	[120]
Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA)/polyéthylène (PE) compatibilisé avec anhydride maléique greffé (PE-gMa)	Montmorillonite Halloysite	[121]
Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA)	Fibre de Kénafe	[122]
Poly(acide lactique) (PLA)	Oxyde de Zinc	[123]
*Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA)	Montmorillonite	[124]
*Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV)	Montmorillonite	[125]
* Poly(acide lactique) (PLA)	Montmorillonite	[126]

Tableau I.11 : Exemples d'élaboration de nanocomposites hybrides avec une matrice en polymère biosourcé.

En termes de propriétés physico-chimiques, les composites à charges micrométriques ont montré certaines limites ; en effet la contrainte à la rupture est améliorée au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nanocomposites permettent de pallier ces inconvénients. Les nanocharges améliorent les propriétés mécaniques sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de concentrations de contrainte [127]. La diminution de la taille des renforts insérés dans la matrice conduit à une augmentation très importante de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés intrinsèques des nanocomposites. Enfin, les propriétés barrières sont améliorées grâce à l'ajout des nanocharges, par exemple la perméabilité à l'oxygène pour une épaisseur donnée. Le principe est d'augmenter la tortuosité du chemin des molécules diffusantes dans le matériau (Figure I.22) quel que soit le type de charge ou autres entités perméables tels que des cristaux. L'état de dispersion influe également sur le chemin de tortuosité des molécules diffusantes [128][126].

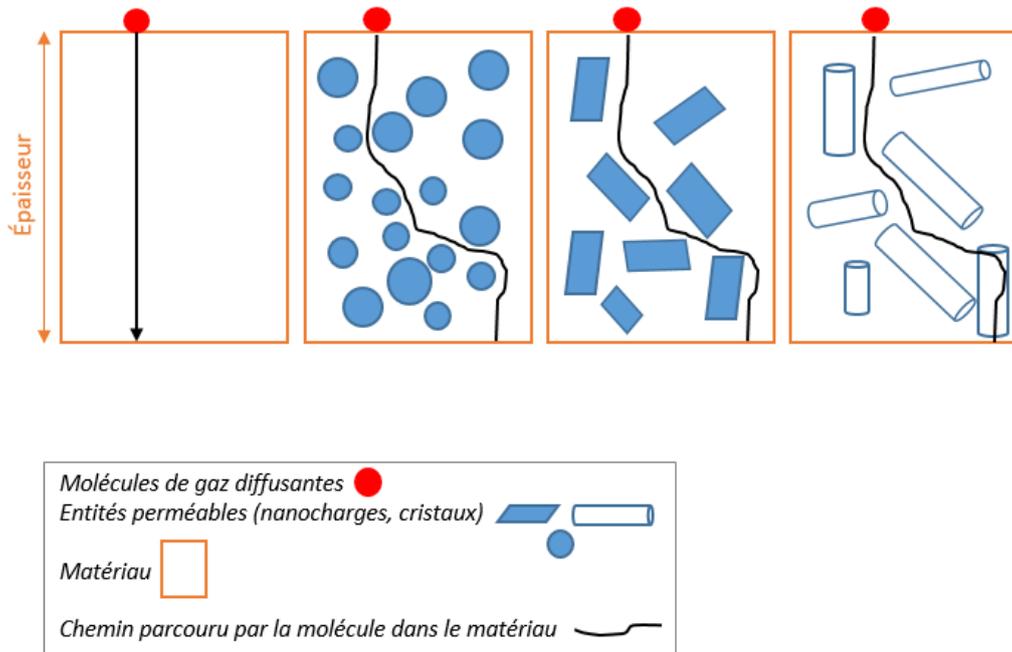


Figure I.22 : Schéma de diffusion des molécules de gaz au travers d'un film nanocomposite [128][126].

Swain et al. illustrent l'amélioration des propriétés barrière à l'oxygène par l'ajout de montmorillonite modifiée (OMMT) dans un film à base de soja plastifié à l'eau avec une épaisseur de 0.5 mm et mis en forme par compression. L'absence de nanocharge dans ce film conduit à une perméabilité à l'oxygène de 8 333.3 mL/j.m<sup>2</sup> ; l'ajout de 4% en masse de nanocharge induit une diminution de moitié de la perméabilité, qui atteint 4 166.7 mL/j.m<sup>2</sup> [128]. Autre exemple avec un film à base de protéines de soja isolées, en l'absence de nanocharges de type montmorillonite non modifiée, le film de protéines élaboré après évaporation du solvant avec une épaisseur de 0.07mm possède une perméabilité à la vapeur d'eau de 14 x 10<sup>-4</sup> g/m.j.mmHg (soit 12.0 x 10<sup>-11</sup> g/m.s.Pa) ; lorsque le film possède 5% en masse de nanocharges, la perméabilité est alors de 7.8 x 10<sup>-4</sup> g/m.j.mmHg (soit 6.8 x 10<sup>-11</sup> g/m.s.Pa) [115]. L'exemple suivant illustre également, l'effet escompté des nanocharges d'argile sur la propriété barrière à la vapeur d'eau. Türe et al. réalisent un film à base de protéines de blé avec une épaisseur de 0.5 mm sans nanocharges de type montmorillonite non modifiée, le film de protéines élaboré après évaporation du solvant possède une perméabilité à la vapeur d'eau de 72.8 g/m.j.mmHg (soit 5.6 x 10<sup>-6</sup> g/m.s.Pa) ; lorsque le film possède 10% en masse de nanocharges, la perméabilité est alors de 39.2 g/m.j.mmHg (soit 3.4 x 10<sup>-6</sup> g/m.s.Pa) [129]. De même pour les polymères biosourcés, des scientifiques se sont plutôt intéressés à l'influence des nanocharges de type argile sur les propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau du poly(acide lactique). Sanchez - Garcia et al. montrent également l'effet de l'adjonction de montmorillonite modifiée (5% en masse) au poly(acide lactique) (PLA) dans le cas de films mis en forme par compression ; la perméabilité à l'oxygène sans montmorillonite modifiée est de 255.8 mL/j.m<sup>2</sup> ; après l'ajout des nanocharges, elle chute à 178.2 mL/j.m<sup>2</sup> [130][131].

Les nanocomposites à base de protéines et de polymère biosourcés possèdent des avantages (réduction du poids du matériau final, propriété de barrières...) permettant de les développer et de les introduire dans des applications industrielles d'emballages alimentaires [132], agricoles ou encore dans le médical [133][134][135].

Dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques et de barrière aux gaz, les nanocharges envisagées sont des nano-argiles de type halloysites appartenant à la famille des phyllosilicates. Les halloysites n'ont a priori pas d'avantage intéressant pour augmenter les propriétés ciblées. En effet, ils possèdent un facteur de forme et des dimensions caractéristiques faibles. L'atout majeur de ces nanocharges est leur géométrie de type tubulaire qui permet d'avoir une double surface réactive : le lumen et l'extérieur du tube (Tableau I.12). Ils sont potentiellement utiles dans le domaine pharmaceutique par exemple pour capter ou relarguer des petites molécules de médicament [136][137][138]. D'autres études récentes ont montré que le lumen des halloysites pouvait être considéré comme un nano-réacteur pour la nano-synthèse ou la synthèse biomimétique [137][139].

Géométrie	Renfort	Dimensions caractéristiques	Facteur de forme (L/d ou L/e)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>Sphérique (1D)</b>	Noir de carbone	L = 250 nm d = 5 - 40 nm	6 - 50	7 - 12
<b>Tubulaire (2D)</b>	Nanotube de carbone	L = 10 - 100 µm d = 1 - 50 nm	> 1000	100 - 400
	Halloysite	L = 1.2 µm d = 40 - 80 nm	30 - 60	65
<b>Lamellaire (3D)</b>	Talc	L = 1 - 20 µm e = 0.2 - 1 µm	5 - 20	2 - 35
	Montmorillonite	L = 0.6 - 1 µm e = 1 nm	600 - 1000	700 - 800

Tableau I.12 : Géométrie des nanocharges et leurs caractéristiques [140].

Structure des feuillets	Groupe	Espèces
1 : 1	Kaolinite	Kaolinite, Dickite, Halloysite
	Serpentine	Chrysolite, lizardite
2 : 1	Talc	Talc
	Mica	Illite
	Smectite	Montmorillonite, saponite
2 : 1 : 1	Chorite	Chamosite (Fe)
		Chlinichlore (Mg)

Tableau I.13 : Principaux groupes des phyllosilicates.

Les halloysites (HNT) sont des minéraux découverts par Omalius d'Halloy, nommés « halloysite » par Berthier en 1926 [141]. Les halloysites sont des nanotubes (Figure I.24) et font partie de la famille des phyllosilicates dont la structure de base est  $\text{Si}_2(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+_y$ . Dans cette même famille, il existe plusieurs sous - catégories telles que les smectites, les micas, les kaolinites, les chlorites... différenciées d'une part par la charge globale (taux de cations monovalents nécessaires pour compenser la charge négative) et d'autre part par l'arrangement des couches tétraédrique/octaédrique dans la structure cristalline (Tableau I.13)[142].

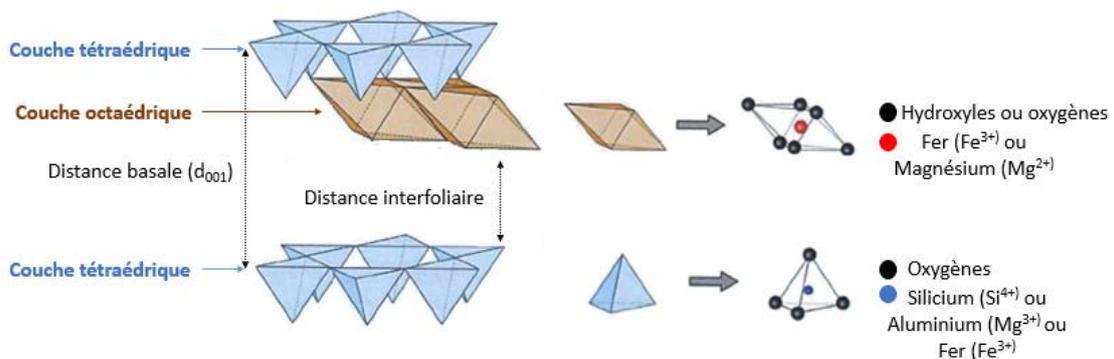


Figure I.23 : Structure chimique des halloysites type 1:1.

La couche tétraédrique des phyllosilicates est un assemblage de tétraèdres composés de 4 oxygènes au sommet et un cation central, soit le plus souvent  $\text{Si}^{4+}$  ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>, ou  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup> et parfois  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeO}_4$ )<sup>5-</sup> (Figure I.23). Ensuite, la seconde couche qui constitue les phyllosilicates est la couche octaédrique. Les octaèdres à leur sommet possèdent soit des hydroxyles soit des oxygènes ; l'atome central est un cation trivalent  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (Figure I.23).

Les feuillets de type 1:1 sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, alors que les feuillets 2:1 sont composés de deux couches tétraédriques liés par une couche octaédrique intermédiaire.

Le Tableau I.13 montre que les halloysites font partie du sous - groupe kaolinite, et donc possèdent un empilement de feuillet de type 1:1 dont la formule unitaire de cette catégorie est  $\text{Si}_4\text{Al}_4(\text{OH})_8$ . La charge du feuillet kaolinite, est neutre les charges des couches octaédrique et tétraédrique s'annulent. La différence constatée entre la kaolinite et les halloysites est l'insertion d'une couche d'eau dans l'espace interfoliaire des halloysites ; la présence d'eau montre une distance basale de 1.0 nm alors que déshydratées irréversiblement, les halloysites présentent une distance basale de 0.7 nm [136].

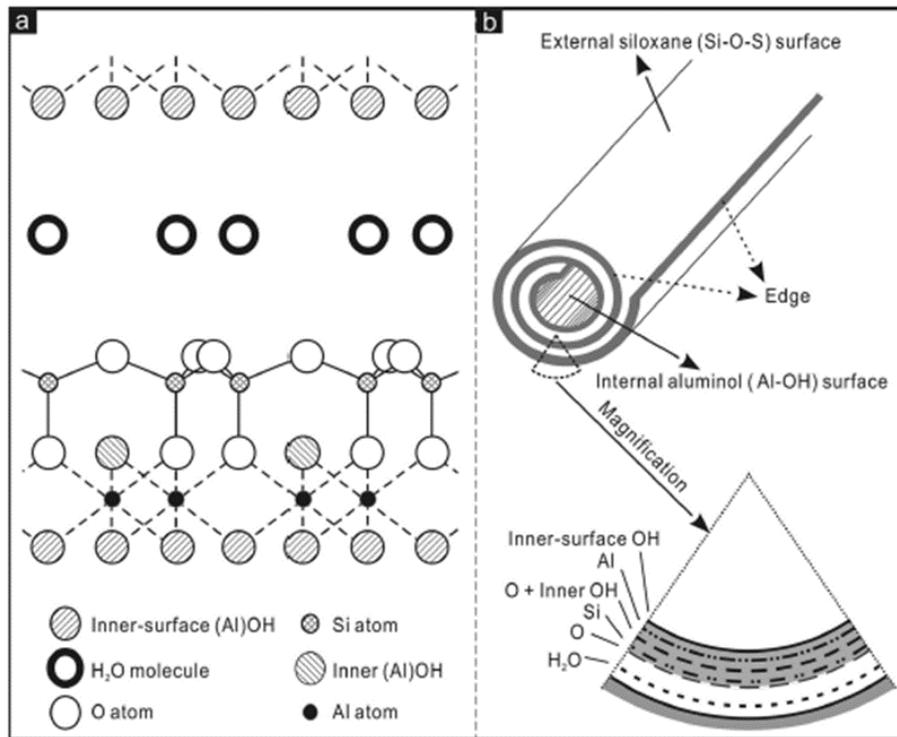


Figure 1.24 : Structure physico-chimique des halloysites [143][138].

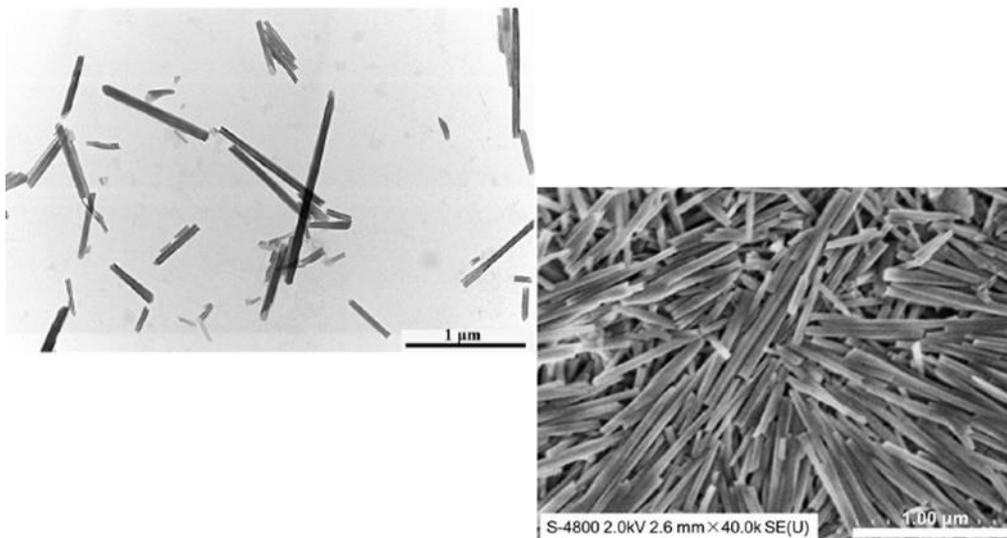


Figure 1.25 : Vue au microscope électronique en transmission des halloysites [144][145]

Les halloysites sont des nanotubes inorganiques polaires, à faible densité (2.55) ; possédant des groupements fonctionnels hydroxyles en surface favorisant ainsi des interactions entre protéines de soja plastifiées et polymère biosourcé. La déshydratation des halloysites est irréversible sauf par traitement d'un complexe de potassium d'acétate ; les halloysites peuvent alors se réhydrater partiellement [146][147]. Les halloysites peuvent avoir une forte affinité entre les cations  $K^+$ ,  $NH_4^+$  and  $Cs^+$  en solution ce qui se répercute par l'augmentation de la distance basale [148][149]. La déshydratation des halloysites sous l'effet de la température est possible mais seulement au-dessus

de 400°C [150]. Lorsque les halloysites sont chauffés entre 100 et 350°C, les molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire ne sont pas évaporées. La présence d'eau dans les halloysites ne change pas leur configuration cristalline [151].

Ils sont naturellement produits et ne sont pas reconnus comme étant nocifs pour l'être humain. Dans ces conditions, l'incorporation de ces charges inorganiques dans les mélanges paraît une solution prometteuse pour remédier aux difficultés d'obtenir des propriétés de barrière aux gaz convenables.

### I.6 Conclusions et programme de recherche

Dans ce chapitre, les notions de polymères biosourcés et de biodégradabilité ont été définies. Les polymères biodégradables peuvent être une alternative aux polymères pétrosourcés non biodégradables. Ils s'adaptent aux secteurs d'activité où les polymères conventionnels sont utilisés en grands volumes, à savoir dans les emballages, le textile, voire les appareils électroménagers ainsi que le bâtiment. Parmi ceux-ci, une catégorie de polymères biosourcés issus d'agroressourcés pourrait contribuer à résoudre les problèmes de recyclage des polymères conventionnels utilisés en emballages. Il s'agit des protéines, peu exploitées jusqu'à présent à cette fin en raison de leurs propriétés mécaniques insuffisantes et leur processabilité délicate. Il est toutefois possible de les incorporer dans un mélange de polymère biosourcés dont les propriétés mécaniques sont meilleures ou de fabriquer un nanocomposite et enfin d'ajouter un plastifiant pour faciliter leur mise en œuvre. De plus, pour pallier leur problème d'hydrophilie et éviter leur dégradation accélérée, l'ajout d'additif de type huiles est aussi envisageable. La voie d'élaboration de films de protéines le plus souvent utilisés est la voie humide, qui consiste à dissoudre les protéines puis à évaporer le solvant associé dans un second temps. D'autres moyens de mise en œuvre industriellement plus favorables sont possibles, via l'extrusion/injection ou compression.

Le développement d'un bio-polymère à base de protéines nécessite une destruction de leur structure globale pour permettre leur compatibilité avec le procédé de mise en œuvre utilisé en plasturgie. La structure globulaire est partiellement déstabilisée avec l'introduction de plastifiants et d'autres facteurs tels que la température, qui permettent ainsi d'accroître la mobilité des chaînes en réduisant les interactions intermoléculaires, provoquant ainsi la dénaturation et la plastification. Les protéines de soja isolées (ISP) étant très hydrophiles, l'eau reste le meilleur plastifiant et le plus naturel. Néanmoins, la teneur en humidité des matériaux à base de protéines isolées se doit d'être contrôlée pour ne pas altérer leurs propriétés qui dépendent donc des conditions de stockage (température et humidité relative). L'alternative envisagée pour éviter toute fluctuation importante du taux d'humidité dans les protéines est l'utilisation de plastifiants peu volatils tels que les polyols (glycérol, 1,3 –

propanediol, sorbitol...). Une étude préliminaire sur le choix du plastifiant a conduit à utiliser le glycérol plutôt que le 1,3 – propanediol ou le sorbitol. En effet, la plastification des protéines de soja isolées avec le 1,3 – propanediol présente une stabilité thermique des granulés bien inférieure (dégradation  $\approx 100^\circ\text{C}$ ) à celle des granulés plastifiés avec du glycérol ou du sorbitol. D'autre part, le 1,3 – propanediol a tendance à migrer hors des éprouvettes de protéines de soja isolées plastifiées (PISP) au bout de deux semaines, ce qui ne convient pas pour une application à moyen terme [152]. De plus, les propriétés mécaniques des éprouvettes PISP plastifiées avec du 1,3 – propanediol sont médiocres. Le sorbitol possède un grand nombre de groupe hydroxyle facilitant la plastification mais en raison de sa masse molaire trop importante (182,2 g/mol) contrairement au glycérol (92 g/mol), il peut difficilement s'insérer dans la structure des protéines à la base complexe.

L'introduction d'un additif tel que le sodium sulfite permettra de diminuer les liaisons disulfures et les interactions secondaires inter- et intra- moléculaires des protéines et par conséquent de favoriser la destruction des protéines à l'état natif.

Comparées aux polymères conventionnels, les protéines de soja isolées (ISP) possèdent des propriétés mécaniques et barrières faibles. Pour remédier à ces problèmes, un autre bio-polymère compatible avec ISP sera ajouté, il s'agit du polyester aliphatique biodégradable, le poly (butylène succinate – co – adipate) (PBSA) ayant un point de fusion ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ) relativement faible et compatible avec les températures d'extrusion des protéines de soja isolées plastifiées (PISP). Ce mélange est immiscible, en effet la tension de surface et les interactions entre le PISP et le PBSA sont faibles ce qui ne favorise pas un mélange homogène. Cependant, d'un point de vue morphologie, grâce à l'ajout d'un compatibilisant comme le poly (éthyl-2-oxazoline) soit PEOX, il est espéré affiner l'interface du mélange. Le PEOX possède des critères intéressants pour les domaines d'applications des films fabriqués : il est biocompatible, soluble dans l'eau et stable par rapport à l'oxydation. Dans la suite de l'étude, un nanocomposite hybride sera ainsi élaboré avec une matrice à base d'un mélange PBSA/PISP et des nanocharges minérales de type halloysite susceptibles d'améliorer les propriétés mécaniques des éprouvettes et les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films fabriqués. Le choix des halloysites s'est basé sur des précédents travaux réalisés avec une matrice amidon au sein du département. Nos travaux sont la continuité de l'utilisation des halloysites sur de nouveaux mélanges à base de protéines.

Les mélanges sont mis en œuvre à l'état fondu par le procédé industriel d'extrusion bi-vis continu autorisant la transformation des protéines grâce à l'énergie thermique et mécanique appliquée. Afin de caractériser les mélanges, deux mises en forme seront utilisées : des éprouvettes injectées et des films obtenus par calandrage pour des emballages destinés au domaine agroalimentaire et agricole.

Dans cette étude, les paramètres sont multiples, notamment ceux liés au procédé de mise en œuvre. Les variables à considérer en extrusion pour obtenir les granulés des mélanges sont les températures dans les zones du fourreau, la rotation des vis, le débit, auxquelles s'ajoutent les paramètres de mise en forme (la température de la chambre, de la buse et du moule en injection, la pression d'injection et le temps de séjour des composés dans la chambre). Ces variables peuvent influencer les propriétés physico-chimiques du produit final. Dans cette étude, la composition des mélanges (fraction de PBSA/PISP) et la quantité optimale du PEOX et des HNT à ajouter seront variables, seuls les paramètres liés au procédé de mise en œuvre et de mise en forme seront fixés. Ce choix permet d'identifier le rôle de chacun des additifs dans les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques. Un panel large de méthodes de caractérisation sera utilisé à cette fin : microscopie électronique à balayage, mesure des propriétés mécaniques, viscoélastiques, thermiques et rhéologiques, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X, biodégradabilité et perméabilité à la vapeur d'eau.

Le chapitre suivant est consacré à la présentation des différentes matières premières et des méthodes utilisées pour l'étude des mélanges et des nanocomposites avec des protéines isolées végétales élaborés par extrusion.

## Chapitre II. MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX

---

Le chapitre 2 présente dans un premier temps, les matières premières et les différents additifs utilisés ainsi que la composition de chacun des mélanges de polymères biodégradables. Dans un second temps, sont détaillés les paramètres liés aux procédés de compoundage par extrusion et de mise en forme par injection, ainsi que les moyens techniques de caractérisation mis en œuvre.

### II.1 Matériaux utilisés

#### II.1.1 Protéines isolées de soja (ISP)

La matrice de base est composée de protéines de soja isolées (ISP) (PROFAM 974, ADM foods, Pays-Bas). D'après les données du fournisseur, les protéines de soja isolées possèdent 90% de protéines en masse sèche et 6% d'eau initiale (confirmée par la suite par la méthode de Karl Fisher). Le fournisseur indique également que les protéines de soja isolées comportent un taux maximal de 4% en acide gras et cendre confondu. Le conditionnement des ISP est effectué à une température de 23°C avec un taux d'humidité relative de 50%.

#### II.1.2 Additifs

Le glycérol est utilisé comme plastifiant de grade analytical (Sigma-Aldrich, USA). L'eau ajoutée est déminéralisée. Pour éviter la réticulation des chaînes polypeptidiques, un additif tel que le sulfite de sodium (Prolabo, France) sera aussi ajouté, noté par la suite SS. Le compatibilisant utilisé est le poly(2-éthyl-2-oxazoline) (VWR, France) ; noté PEOX dans la suite de l'étude.

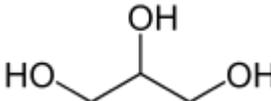
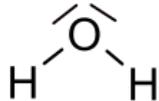
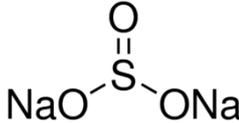
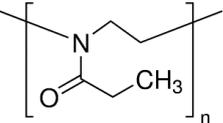
Plastifiant / Additif	Masse molaire (g/mol)	Etat à 20°C	Point d'ébullition (°C)	Nombre d'hydroxyle (-OH)	Formule chimique
<b>Glycérol</b>	92	liquide	150 - 160	3	
<b>Eau</b>	18	liquide	90 - 100	2	
<b>Sulfite de Sodium</b>	126	solide	33	0	
Compatibilisant	Masse molaire (g/mol)	Etat à 20°C	Point de fusion (°C)	Formule chimique	
<b>Poly(2-éthyl-2-oxazoline)</b>	50 000	solide	110 - 120		

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques des additifs.

### II.1.3 Polyester

Le poly(butylène succinate – co - adipate) (PBSA) est un copolymère du poly(butylène succinate) (PBS). Tous deux sont des thermoplastiques fabriqués à partir des années 1990 par la société Japonaise Showa Denko sous le nom commercial Bionolle®. La méthode la plus couramment utilisé pour la fabrication du PBSA est dans un premier temps de procéder à l'estérification entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol, ainsi qu'entre l'acide adipique et le butane-1,4-diol en présence de catalyseur tel que le tétrabutoxyde de titane sous pression atmosphérique en présence de gaz inerte avec une température comprise entre 150 - 200°C ; il est obtenu ainsi respectivement le polybutylène succinate (PBS) et le polybutylène adipate (PBA), et des sous-produits comme l'alcool butane-1,4-diol en excès ou de l'eau sont récupérés. Dans un second temps, la réaction de polycondensation ou de transestérification entre le PBS et PBA sous vide poussé à des températures plus élevées de l'ordre de 230°C permet d'obtenir le PBSA.

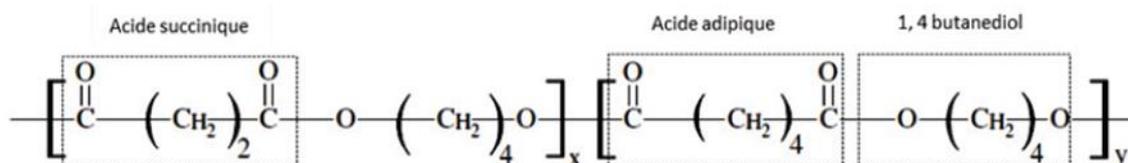


Figure II.1 : Structure chimique de PBSA [153].

Le bio-polymère poly(butylène succinate-co-adipate) choisi ici (PBE 001, Natureplast, France) dans la thèse sera noté PBSA. Le PBSA possède 0.3% d'humidité (déterminée expérimentalement). Son point de fusion est situé à 90°C. Les propriétés mécaniques indiquées par le fournisseur sont un module d'Young de 290MPa, une contrainte à la rupture de 22MPa et un allongement à la rupture de 350% (déterminés à partir de la norme ISO 527). Pour éviter toute fluctuation de l'humidité relative, le PBSA est mis à l'étuve sous vide pendant 12h à 70°C avant d'être extrudé.

Le choix d'associer le PBSA aux protéines de soja plastifiées a été guidé par sa température de fusion (de l'ordre de 90°C). Cela permet de faciliter la transformation des mélanges et ainsi de travailler à des faibles températures d'extrusion des mélanges PISP/PBSA pour éviter toute dégradation des mélanges. De plus, le PBSA possède un taux de cristallinité (42%) inférieur à son homologue PBS (62%) [153][154], ce qui permet d'avoir un allongement à la rupture plus grand. Du fait de leur faculté de se dégrader dans l'environnement via un mécanisme d'hydrolyse, le PBS et ses copolymères (PBSA) sont intéressants pour le remplacement de certaines polyoléfines [155]. En effet, ce sont des thermoplastiques semi-cristallins aux propriétés mécaniques assez proches de celles du PE ou du PP [156].

### II.1.4 Nanocharges

Les charges utilisées sont des nanotubes d'halloysites non modifiés ; notés HNT (NaturalNano INC, Etats-Unis). Les halloysites ont une densité de 2.53 g/cm<sup>3</sup> et une surface spécifique de 65 m<sup>2</sup>/g. La longueur des nanotubes est de 1.2 µm avec un diamètre extérieur de 80 nm et la taille du lumen est de 40 nm. Les charges possèdent initialement un taux d'humidité de 2.4% déterminé à partir de la méthode de Karl Fischer. Avant toute opération de transformation, les nanocharges sont séchées partiellement à 80°C dans une étuve pendant 12h pour éviter l'influence de l'humidité environnante durant les analyses de caractérisation.

### II.1.5 Composition des mélanges

Les mélanges élaborés sont composés des différents éléments évoqués ci-dessus avec des proportions différentes. La composition en % massique pour la préparation d'un mélange est présentée ci-après.

La fraction PISP qui correspond aux protéines de soja plastifiées est toujours composée de 40% de protéines de soja isolées (ISP), de 49% de glycérol et 10% d'eau déminéralisée, ces derniers jouent le rôle de plastifiant pour la dénaturation des protéines. Enfin, 1% de sulfite de sodium (SS) est ajouté à cette fraction PISP. Les ratios de cette fraction sont déterminés avec une étude paramétrique réalisée pendant un stage précédent la thèse, par mes soins. L'ensemble de ces composés est ajouté simultanément et mélangé à l'aide d'un robot de cuisine pendant 10 minutes pour homogénéiser au

mieux le mélange, puis conditionné pendant 12h à 23°C avec 50% d'humidité relative avant toute opération de mise en œuvre à l'état fondu. Le chapitre 3 se focalise sur des mélanges PBSA/PISP élaborés selon deux méthodes différentes ; leur composition est définie dans le Tableau II.2.

	Référence	PBSA (% massique)	PISP (% massique)
Méthode 1 « 1 étape »	M1 75/25	75	25
	M1 50/50	50	50
	M1 25/75	25	75
Méthode 2 « 2 étapes »	M2 75/25	75	25
	M2 25/25	50	50
	M2 25/75	25	75

Tableau II.2 : Composition des mélanges PBSA/PISP.

La première partie du chapitre 4, sera consacrée à l'étude des mélanges PBSA/PISP compatibilisés avec le PEOX. Le compatibilisant solide est solubilisé dans l'eau dans un premier temps, 12h à température ambiante. Dans un second temps, il est ajouté simultanément avant toute opération d'extrusion à la fraction de PISP et PBSA dont les quantités sont précisées dans le Tableau II.3 :

Référence	PBSA (% massique)	PISP (% massique)	PEOX (% massique)
75/25	75	25	0
75/25 + 3%	72.8	24.2	2.9
75/25 + 5%	71.4	23.8	4.8
50/50	50	50	0
50/50 + 3%	48.5	48.5	2.9
50/50 + 5%	47.6	47.6	4.8
25/75	25	75	0
25/75 + 3%	24.2	72.8	2.9
25/75 + 5%	23.8	71.4	4.8

Tableau II.3 : Composition des mélanges PBSA/PISP/PEOX.

La seconde partie du chapitre 4 traite de l'élaboration de nanocomposites hybrides à partir d'une matrice composée de PBSA/PISP. Les HNT se présentent sous forme de poudre, ils sont mélangés à la préparation de PISP. Les HNT reposent dans cette fraction pendant 12h à 23°C avec 50% d'humidité relative, avant d'être associés au PBSA et d'être extrudés dans les proportions définies dans le Tableau II.4.

Référence thèse	PBSA (% massique)	PISP (% massique)	HNT (% massique)
PBSA + 2%	98.0		2.0
PBSA + 4%	96.0		4.0
PBSA + 6%	94.0		6.0
PISP + 2%		98.0	2.0
PISP + 4%		96.0	4.0
PISP + 6%		94.0	6.0
75/25 + 2%	73.5	24.5	2.0
75/25 + 4%	72.1	24.0	3.9
75/25 + 6%	70.7	23.6	5.7
50/50 + 2%	49.0	49.0	2.0
50/50 + 4%	48.1	48.1	3.8
50/50 + 6%	47.1	47.1	5.8
25/75 + 2%	24.5	73.5	2.0
25/75 + 4%	24.0	72.1	3.9
25/75 + 6%	23.6	70.7	5.7

Tableau II.4 : Composition des mélanges PBSA/PISP/HNT.

Enfin, dans la dernière partie de la thèse (chapitre 5), des films seront fabriqués à partir des compositions précisées dans le Tableau II.5 :

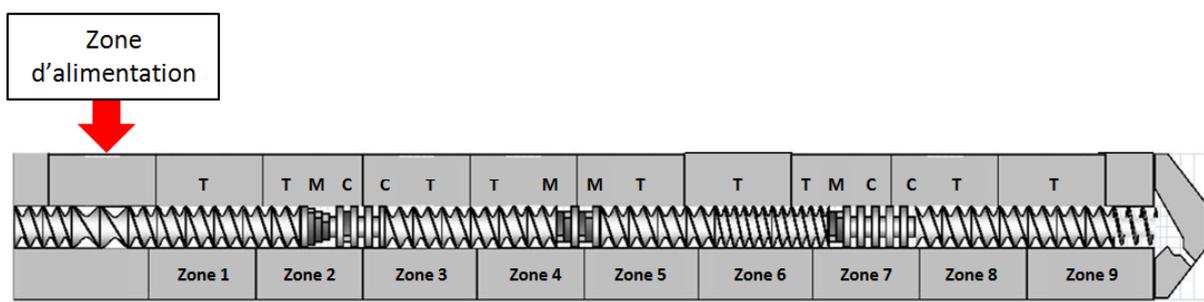
Référence thèse	PBSA (%massique)	PISP (%massique)	PEOX (%massique)	HNT (%massique)
50/50	50	50		
50/50 + 3% PEOX	48.5	48.5	2.9	
50/50 + 4% HNT	48.0	48.0		4.0
50/50 + 3%P + 4%H	46.7	46.7	2.8	3.8

Tableau II.5 : Composition des films.

## II.2 Elaboration et mise en forme

### II.2.1 Extrusion bi-vis

Les mélanges sont compoundés au moyen d'une extrudeuse bi-vis corotatives (Haake Rheomex PTW 16 OS, Thermoscientific, Allemagne). Le diamètre de la vis est de 16mm et le rapport longueur/diamètre (L/D) est de 40. Les mélanges sont extrudés avec une vitesse moyenne constante de 70 tours/min et un débit de 1.3kg/h. L'imposition de cette vitesse et ce profil de température sont les conditions optimisées pour homogénéiser une matrice avec des protéines de soja isolées plastifiées au moyen de l'extrudeuse utilisée, ils ont été déterminés au préalable lors d'une étude paramétrique réalisée pendant un stage par mes soins. La Figure II.2 et le Tableau II.6 décrivent le profil de vis utilisé ainsi que les températures dans les différentes zones de l'extrudeuse. Ces paramètres d'extrusion sont valables pour toutes les compositions formulées ci-dessus, et ce quel que soit le chapitre considéré.



(T) : élément de transport matière – (M) : malaxage – (C) : contre-filet

Figure II.2 : Schéma du profil de vis utilisé dans l'extrudeuse bi-vis.

ZONES									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (filière)
Température (°C)									
129	130	130	131	132	133	133	134	135	135

Tableau II.6 : Températures dans les zones de l'extrudeuse.



Figure II.3 : Illustration du procédé d'extrusion pour la fabrication des granulés des différents mélanges.

### II.2.2 Injection

Les granulés de chaque composition ont injectés (Babyplast 6/10P, Cronoplast, Italie) en éprouvettes haltères de traction de type 1BA (selon la norme ISO 527-2), en barreau découpés par la suite pour des essais mécaniques en mode dynamique à l'état solide, et en disque pour les essais de rhéologie (Figure II.4). L'épaisseur des éprouvettes est de 1.6 mm. Elles sont moulées avec les paramètres d'injection détaillés dans le Tableau II.7.

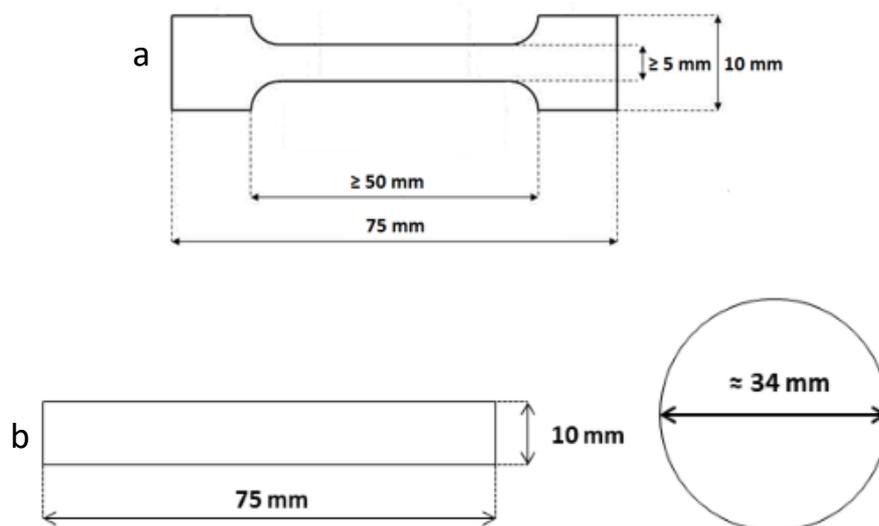


Figure II.4 : Dimensions des éprouvettes moulées par injection.

<i>Paramètres</i>	PBSA	PISP	Mélanges PBSA/PISP
<i>Température du moule (°C)</i>	50	60	50
<i>Température chambre de plastification (°C)</i>	116	135	135
<i>Température buse (°C)</i>	114	135	135
<i>Débit de remplissage (cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) – charge matière (mm)</i>	1.5 – 60	1.5 – 60	1.5 – 60
<i>Pression d'injection (bars)</i>	45	65	45
<i>Temps d'injection (s)</i>	5	5	5
<i>Pression de maintien (bars)</i>	25	35	25
<i>Temps de maintien (s)</i>	5	5	5
<i>Temps de refroidissement (s)</i>	30	30	30

Tableau II.7 : Paramètres d'injection.

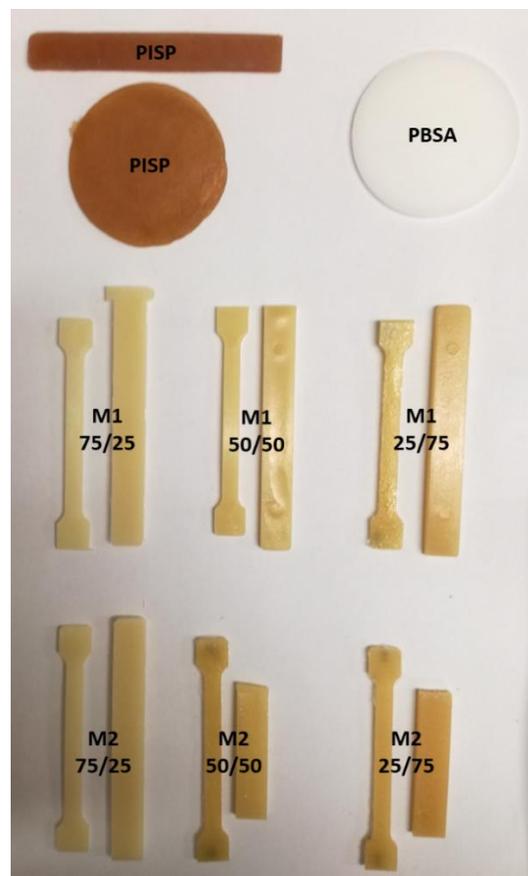


Figure II.5 : Exemples d'éprouvettes injectées de PISP, PBSA et PBSA/PISP (méthode 1 et 2).

Toutes les éprouvettes sont conditionnées pendant une semaine avant le début des essais, dans une pièce à 23°C avec une humidité relative contrôlée de 50%.

II.2.3 Extrusion - calandrage

Les granulés de mélange sont transformés en films par extrusion-calandrage. Les granulés des compositions référencées dans le Tableau II.5 sont introduits dans une trémie d'alimentation d'une extrudeuse mono-vis (Rheocord system 40, USA) avec un profil de températures différent selon la composition (Tableau II.8). En sortie de filière, la matière fondue est refroidie à l'aide des rouleaux de calandrage (Haake Thermoscientific, Allemagne) maintenus à 15°C par un système de refroidissement à eau. La vitesse d'étirage est ajustée selon l'épaisseur voulue. Seuls les films les mieux élaborés en extrusion-calandrage d'épaisseur 300 µm sont retenus pour la caractérisation physico-chimique.

Composition	Températures extrudeuse mono-vis (°C)				Epaisseur (µm)	Vitesse de la vis dans l'extrudeuse (tour/min)	Aspect visuel (photos Figure II.6)
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4 (filière)			
50 / 50	130	130	130	130	300	75	a
50 / 50 + 4% HNT	130	130	130	130	300	75	b
50 / 50 + 3% PEOX	130	130	130	130	300	75	c
	130	130	135	140	300	75	c'
50 / 50 + 3% PEOX + 4% HNT	130	130	130	130	300	75	d
	130	130	135	140	300	75	d'

Tableau II.8 : Paramètres d'extrusion calandrage.

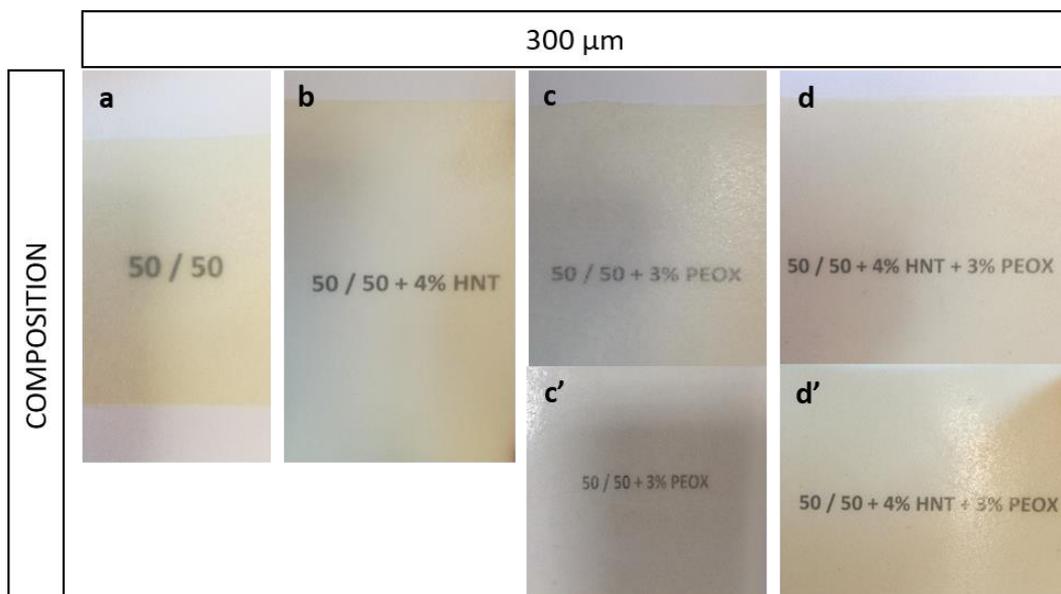


Figure II.6 : Photos des films étirés selon les compositions et les paramètres du Tableau II.8.

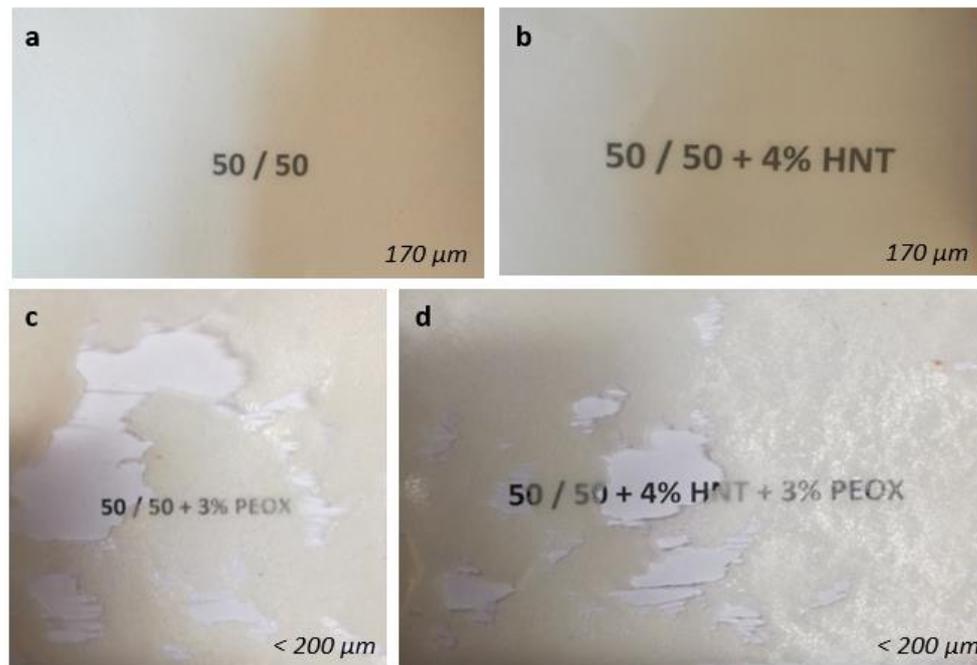


Figure II.7 : Photos des films étirés avec une vitesse de vis de 40 tours/min pour une épaisseur souhaitée de 170 µm.

## II.3 Caractérisation

### II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier la morphologie de l'ISP, de PISP et des mélanges PBSA/PISP, un microscope électronique à balayage de table a été utilisé (Neoscope JCM 6000, Jeol Instrument, USA), sous vide poussé, avec un canon à électrons de 5kV. Les mélanges contenant des nanocharges ont été observés dans les mêmes conditions que les mélanges sans nanocharges avec un microscope électronique à balayage environnemental (Hitachi S-4300SE/N, Japon) L'observation est réalisée sur la surface d'une fracture à partir des éprouvettes injectées, elles sont cryo-fracturées dans de l'azote liquide. Une couche mince d'or étant préalablement déposée par pulvérisation cathodique grâce un métalliseur (Polaron 20 mA, France).

### II.3.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de chaque composition sont évaluées en traction sur des éprouvettes haltères (dimensions, Figure II.4) ou rectangulaires (cas des films, Figure II.8) avec un dynamomètre (Lloyd LRK instrument, Ametek, France) équipé d'une cellule de force de 1kN. Les éprouvettes sont étirées dans un premier temps avec une vitesse de déformation de 1 mm/min pour déterminer le module d'Young, sans extensomètre, puis de nouveau à 5 mm/min pour mesurer l'allongement à la rupture et la contrainte associée.

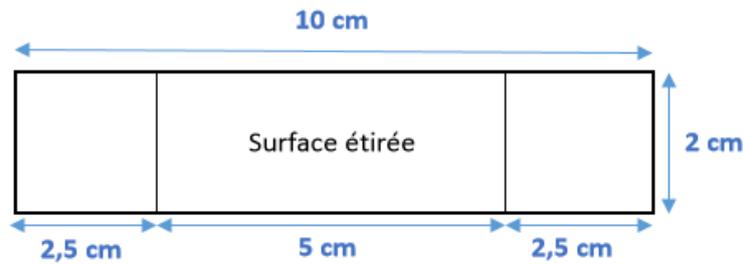


Figure II.8 : Dimension des films pour les essais mécaniques.

A partir des lois de comportement contrainte – allongement, les caractéristiques mécaniques de chacun des mélanges sont déterminées en suivant la norme ISO 527-1 : le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture. Au minimum cinq éprouvettes de chaque composition sont testées pour assurer la reproductibilité des mesures.

- ✓ La contrainte à la rupture  $\sigma$  correspond au rapport de force (F) appliquée à l'éprouvette sur la surface de la section transversale initiale de l'éprouvette ( $S_0$ ) au moment où l'éprouvette se rompt.
- ✓ L'allongement à la rupture  $\epsilon$  est calculé par le rapport entre la déformation ( $\Delta L$ ) de l'éprouvette sur la longueur initiale de l'éprouvette ( $L_0$ ).
- ✓ Le module d'Young E est la pente de la première partie de la courbe contrainte – allongement située entre 0.05 et 0.25% de déformation.
- ✓ Le module sécant pour les films est calculé à 1% de déformation suivant la norme ISO 527-3 [157].

### II.3.3 Analyse mécanique dynamique à l'état solide

Le comportement viscoélastique en traction est évalué par analyse mécanique en mode dynamique (DMA). Les courbes du module de conservation ( $E'$ ) et du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) en fonction de la température sont enregistrées par un analyseur (DMA+150, MetraviB, France) avec une fréquence de 1Hz et une amplitude de déplacement de 3.5  $\mu\text{m}$ . Les éprouvettes (4 mm  $\times$  10 mm  $\times$  15 mm) sont découpées dans des barreaux injectés (Figure II.8 b). Le programme de température suivant est appliqué :

- Refroidissement de l'ambiante à  $-60^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- Maintien à  $-60^\circ\text{C}$  pendant 10 min.
- Chauffage de  $-60^\circ\text{C}$  à  $70^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- Refroidissement de  $70^\circ\text{C}$  à l'ambiante avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Chaque composition est testée deux fois pour assurer la reproductibilité des mesures.

### II.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG, Mettler Toledo, France), consistant à mesurer la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température contrôlée sous un gaz inerte. Grâce aux courbes de pertes de masse en fonction de la température enregistrées, il est possible de déterminer la température de début de dégradation pour un échantillon donné dès qu'il a perdu 5% de sa masse initiale.

La masse des échantillons déposés dans un creuset en alumine est d'environ 20mg. Les échantillons sont soumis à une rampe de température de 25°C à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous azote et un débit de gaz de 20mL/min. A partir de 600°C jusqu'à 700°C, le flux de gaz injecté est de l'oxygène pour permettre une calcination des charges organiques présentes dans l'échantillon.

### II.3.5 Contrôle de l'humidité

L'humidité des granulés est contrôlée à l'aide d'un titrateur Karl Fischer (V30, Mettler - Toledo, Suisse) couplé à un four (Stromboli, Mettler - Toledo, Suisse). La masse pesée pour le dosage est comprise entre 0.2g et 0.4 g. Pour s'assurer de la répétabilité des mesures, deux dosages pour un même échantillon ont été réalisés.

### II.3.6 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les transitions thermiques, phénomènes endothermiques ou exothermiques, sont déterminées grâce à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC 1, Mettler Toledo, France). Cette méthode consiste à mesurer la différence de flux de chaleur entre deux capsules, l'une contenant l'échantillon à analyser et la seconde étant un matériau de référence, sous atmosphère inerte. Les capsules sont soumises à une même rampe de température. La différence de température est mesurée puis compensée par un flux de chaleur qui correspond au passage des transitions thermiques.

L'échantillon à analyser est placé dans une capsule en aluminium. Celle-ci est dans un premier temps chauffée de -60°C à 120°C, refroidie ensuite jusqu'à -60°C puis réchauffée jusqu'à 120°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et un débit d'azote de 10mL/min. La température de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de fusion associée ( $\Delta H_f$ ), et la température de cristallisation ( $T_f$ ) sont déterminées à partir des pics endothermiques et exothermiques liés aux transitions thermiques observées sur les courbes DSC. Le degré de cristallinité ( $X_c$ ) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{x \cdot \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (3)$$

où  $\Delta H_f$  correspond à l'enthalpie de fusion des mélanges PISP/PBSA,  $\Delta H_f^\circ$  est l'enthalpie de fusion du PBSA pur supposé 100% cristallin (110.8 J/g) [158] et  $x$  le pourcentage massique de PBSA contenu dans un mélange. Chaque composition est analysée deux fois pour vérifier la répétabilité des mesures.

### II.3.7 Analyse rhéologique

Les propriétés viscoélastiques du PBSA, du PISP et des mélanges PISP/PBSA à l'état fondu sont étudiées au moyen d'un rhéomètre plan-plan à 125°C avec un entrefer de 1.6mm (Haake Mars III, Thermofisher Scientific, USA), sous azote pour limiter la dégradation thermique. Tous les échantillons étudiés ont été chauffés pendant cinq minutes à cette température afin d'homogénéiser la pastille avant de lancer un essai. Dans un premier temps, l'ensemble des échantillons est soumis à un balayage en déformation pour connaître le domaine linéaire et ainsi déterminer la déformation limite à appliquer ; au-delà de cette déformation les valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  chutent. Les essais ont été réalisés avec une fréquence angulaire de 1 rad/s à partir d'une déformation initiale de 0.1%. Par la suite, le balayage en fréquence a été effectué sur une gamme de fréquence angulaire comprise entre 0.01 et 100 rad/s.

### II.3.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Des éprouvettes injectées sont analysées pour obtenir des informations sur la structure chimique des différentes compositions, grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 380 IRTF, Thermoscientific, USA). Les éprouvettes sont analysées directement en réflexion totale atténuée (ATR) alors que les poudres de protéines de soja isolées (1mg) sont dispersées dans du bromure de potassium (4mg) afin de réaliser une pastille par compression qui est analysée ensuite en transmission à température ambiante. Le balayage en nombre d'onde se situe entre 4000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.3.9 Diffraction aux rayons X (DRX)

La microstructure cristalline des mélanges est analysée sur des disques injectés dont les dimensions sont données sur la Figure II.5. Des diffractogrammes DRX sont enregistrés par un diffractomètre (D8 Advance, Bruker, Allemagne), en utilisant des radiations  $K_\alpha$  avec une cathode de cobalt ( $\lambda=1.789\text{\AA}$ ) et un détecteur (Lynxeye, Bruker, Allemagne), alimenté sous une tension de 35kV et d'une intensité de 40mA. Le balayage  $2\theta$  s'effectue entre 8° et 51° avec un pas de 0.03°.

La mesure de l'angle diffracté pour un pic de diffraction permet de calculer la distance basale  $d_{hkl}$  par la loi de Bragg (équation (4)). Cette information donne des renseignements sur les plans cristallins des halloysites et du PBSA.

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

où  $\lambda = 1.789\text{\AA}$  correspond à la longueur d'onde de la cathode utilisée,  $n = 1$  est l'ordre de diffraction, et  $\theta$  l'angle diffracté par un pic de diffraction exprimé en Angström ( $\text{\AA}$ ). Les spectres enregistrés permettent de déduire le taux de cristallinité ( $X_c$ ) dans le matériau avec l'équation (5). Grâce au logiciel Diffractplus - EVA 12 (Brucker, Allemagne), les spectres sont décomposés en deux parties : l'aire d'un halo associé à la diffusion de la phase amorphe (dans l'étude d'un mélange de PBSA et PISP) et l'aire des pics caractéristiques correspondants à la partie cristalline du PBSA. La déconvolution de signaux du diffractogramme grâce au logiciel permet de calculer le taux de cristallinité du matériau ( $X_c$ ) en fonction du pourcentage massique de PBSA ( $x$ ) contenu dans un mélange.

$$X_c = \frac{\text{Aire (cristalline)}}{x \cdot \text{Aire (cristalline+amorphe)}} \times 100 \quad (5)$$

### II.3.10 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films ont été mesurées avec un appareil (HAZE-GARD plus, BYK Gardner, USA) qui détermine le trouble (aussi appelé voile) et la netteté du film, ces grandeurs permettant de caractériser l'aspect visuel de manière objective (Figure II.9). Ces mesures sont conformes à la norme ASTM D-1003. Le voile correspond au pourcentage de quantité de lumière qui dévie de  $+2.5^\circ$  par rapport au faisceau de lumière incident, alors que la netteté s'obtient sous un angle inférieur à  $2.5^\circ$ . L'échantillon est éclairé à la verticale et la lumière passant à travers cet échantillon est mesurée dans une sphère intégrante au moyen d'une cellule photoélectrique ( $0^\circ$ /diffuse) (Figure II.10). L'étalonnage est effectué avec deux étalons : un étalon noir « zéro » (n° 4733) et un étalon dont la netteté est 77.5 (n°4732).

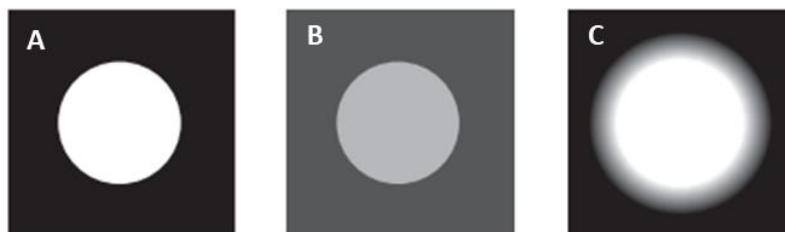


Figure II.9 : Aspect en transparence, A - échantillon clair (0% de voile et 100% netteté), B – échantillon clair (90% voile), C – échantillon clair (5% netteté).

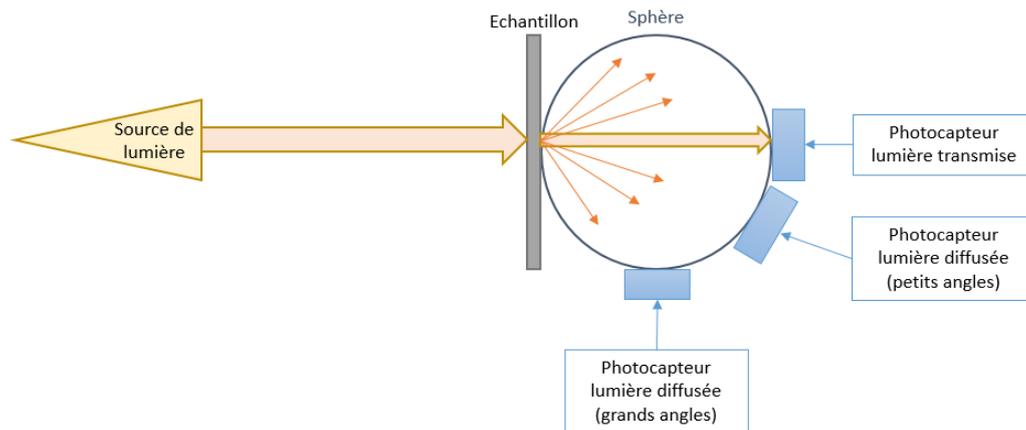


Figure II.10 : Principe de mesure des propriétés optiques.

Pour chaque film de compositions différentes (disque de diamètre 25.0 mm), cinq mesures ont été prises pour assurer la répétabilité des résultats.

### II.3.11 Biodégradabilité

La biodégradabilité des films d'une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ , en solution *in vitro* et par enfouissement dans le sol a été évaluée selon les méthodologies décrites par Sheik et al. [159][160].

#### ✓ Dégradation « *in vitro* »

La première méthode de biodégradabilité est mise en œuvre à partir de trois échantillons de films pour chacune des compositions (1x1 cm) prélevés de manière aléatoire. Dans un premier temps, ces échantillons sont séchés dans une étuve à 37°C pendant 2h afin de déterminer la masse initiale du film à sec ( $M_i$ ). Ensuite chaque échantillon est placé dans un bécher contenant 20mL d'une solution tampon de phosphate avec un pH de 7.4 sans enzymes. Chaque bécher est recouvert de parafilm et conservé à température ambiante pendant 3 ; 9 et 21 jours. A différents moments, les morceaux de films sont retirés des béchers et séchés dans une étuve à 37°C pendant 2h. Après séchage, les films sont pesés de nouveau pour connaître la masse finale du film séché après immersion ( $M_f$ ). Le taux de dégradation (TD) est calculé à partir de l'équation (6) :

$$\text{TD (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (6)$$

#### ✓ Enfouissement dans un sol à humidité contrôlée

La dégradation du matériau dans le sol est suivie en enfouissant les films des différentes compositions dans de la terre de jardin. La composition de la terre est déterminée par une série de dilutions selon une méthode expérimentée par Aneja [161] et grâce à une incubation sur un milieu gélosé en sels

minéraux. Cette dernière détermine le nombre de colonie (bactéries et champignons) contenu dans le sol prélevé.

Le protocole consiste à découper trois échantillons de films pour chacune des compositions (30 x 10 mm) de manière aléatoire. Ces derniers sont placés dans des barquettes percées sur les faces latérales pour permettre une aération du système contenant la terre. Les échantillons sont enfouis à 10 cm par rapport à la surface de la terre. L'humidité relative est maintenue à 60%, en ajoutant de l'eau distillée à des intervalles réguliers durant les essais. La température est maintenue à  $28^{\circ}\text{C} \pm 2$ .

Les échantillons sont déterrés après 15, 30 et 45 jours. Ils sont ensuite nettoyés pour enlever les débris de sol puis séchés à l'air libre. Après séchage, ces films sont pesés et le taux de dégradation (TD) par la méthode d'enfouissement dans le sol est calculé à partir de l'équation (6).

### II.3.12 Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau permet de caractériser la facilité à la vapeur d'eau de pénétrer dans un matériau. La norme ISO 15105-1 définit le coefficient de transmission d'un gaz et la perméabilité à la vapeur d'eau en régime stationnaire pour des matériaux plastiques sous forme de films et feuilles, en faisant l'hypothèse que les molécules diffusantes traversent la paroi d'une trajectoire rectiligne.

Dans cette étude, le coefficient de transmission de la vapeur d'eau (CTG) correspond à une quantité de molécules d'eau diffusantes sous forme de vapeur ( $\delta m$  en kg) passant au travers du matériau plastique, par unité de temps ( $\delta t$  en s) et de surface ( $A$  en  $\text{m}^2$ ) sous une unité de différence de pressions partielles entre les deux faces du matériau. Il est exprimé par la relation (7) :

$$\text{CTG} = \frac{\delta m}{A \cdot \delta t \cdot (P_1 - P_2)} \quad (7)$$

La perméabilité ( $P$ ) en est déduite par le produit entre le coefficient de transmission d'un gaz (CTG) et l'épaisseur du film ( $e$  en m), donnée par la relation (8) :

$$P = \text{CTG} \cdot e = \frac{\delta m}{A \cdot \delta t \cdot (P_1 - P_2)} \cdot e \quad (8)$$

Le principe des essais est décrit par la Figure II.11. Chaque film de compositions différentes dont le diamètre est de 8.4 cm, sans trous ni défauts, est séché 12h avant toute expérience et est scellé avec des joints en caoutchouc et de la graisse (PFPE 501 Apiezon, Roth, France) sur un pot en verre contenant environ 50g de gel de silice (Sigma Aldrich, type III blue, USA). Ce pot est stocké dans une étuve (Bio climatic, ATT DY 110, Italie) à atmosphère et température ambiantes ( $21^{\circ}\text{C}$ ) avec une humidité relative de 95%. La vapeur d'eau transférée à travers le film et adsorbée par le desséchant

est déterminée à partir de l'augmentation de la masse du gel de silice enregistrée à différents moments, à intervalle d'1h pour les 8 premières heures. La masse du gel de silice est pesée au 0.0001g près (Mettler Toledo, AE160, France) et les variations sont tracées en fonction du temps. La pente de la courbe obtenue précédemment par régression linéaire ( $R^2 > 0.99$ ) correspond à  $\frac{\delta m}{\delta t}$ . Chaque essai est répété trois fois.

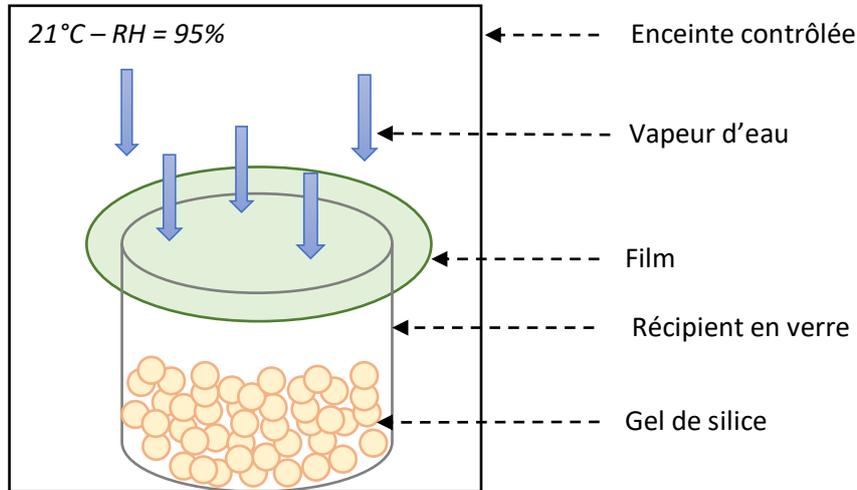


Figure II.11 : Schéma du montage pour les essais de perméabilité à la vapeur d'eau.

La différence de pressions partielles de vapeur ( $P_1 - P_2$ ) dépend des taux d'humidités relatives dans l'étuve ( $RH_1$ ) et à l'intérieur du bocal contenant le gel de silice ( $RH_2$ ), exprimés par la relation (9) :

$$RH = \frac{P}{P_{sat(T)}} \cdot 100 \quad (9)$$

où  $P$  est la pression partielle de l'eau dans l'air pour une enceinte contrôlée.

$$P_1 - P_2 = (RH_1 - RH_2) \cdot P_{sat(T)} \quad (10)$$

L'expression de la perméabilité (8) peut se réécrire de la façon suivante :

$$P = \frac{\delta m}{A \cdot \delta t} \cdot \frac{1}{(RH_1 - RH_2) \cdot P_{sat(T)}} \cdot e \quad (11)$$

où  $P_{sat(T)}$  est la pression de vapeur saturante pour l'espèce diffusante (ici la vapeur d'eau), obtenue par la formule de Clapeyron (12) :

$$P_{sat(T)} = P_0 \cdot \exp \left[ \frac{M \cdot Lv}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (12)$$

avec :

$RH_2$  et  $RH_1$  : Taux d'humidité relative dans l'étuve (95%) et dans le bocal (0%)

A : Surface du film exposé à la vapeur d'eau (m<sup>2</sup>)

e : Epaisseur du film (m)

$\frac{\delta m}{\delta t}$  : Flux de la vapeur d'eau (kg/s)

P<sub>0</sub> : Pression absolue de la vapeur d'eau (1013 mBar soit 101300 Pa)

M : Masse molaire de l'eau (0.018kg/mol)

L<sub>v</sub> : chaleur latente de vaporisation de l'eau (2.26 x 10<sup>6</sup> J/kg)

R : constante des gaz parfaits (8.314 m<sup>3</sup> Pa mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T<sub>0</sub> : température d'ébullition de l'eau (373 K)

T : Température de l'air au moment de l'essai (soit à 21°C, 294K)

Dans ces conditions, la perméabilité s'exprime en kg/s.m.mbar ou en kg/s.m.Pa

## Chapitre III. ETUDE DES MELANGES PBSA/PISP ELABORES PAR EXTRUSION

Ces résultats font l'objet d'un article intitulé « Simultaneous plasticization and blending of isolate soy protein with poly (butylene succinate - co - adipate) by one-step extrusion process » Journal of Applied Polymer Science (DOI : 10.1002/app.20173534).

L'objectif de cette partie est de comparer deux voies différentes (Figure III.1) pour produire les granulés de mélanges à base de protéines isolées plastifiées (PISP) et de poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA). Au regard des résultats des propriétés physico-chimiques et thermo – mécaniques des mélanges obtenus, une des voies sera privilégiée pour la suite des travaux.

La première méthode consiste à réaliser en une seule étape d'extrusion les granulés de mélanges en incorporant simultanément les composants du PISP et le PBSA dans la trémie de l'extrudeuse (Figure III.1\_Méthode 1).

La seconde méthode consiste à réaliser en deux étapes d'extrusion les granulés de mélange. Dans un premier temps des granulés de PISP sont produits par extrusion puis mélangés à sec à des granulés de PBSA en proportion définie, l'ensemble étant de nouveau extrudé (Figure III.1\_Méthode 2). Cette stratégie en deux étapes d'extrusion se concentre sur la dénaturation des protéines de soja isolées en une première extrusion pour pouvoir les mélanger au mieux avec le PBSA lors de la seconde extrusion.

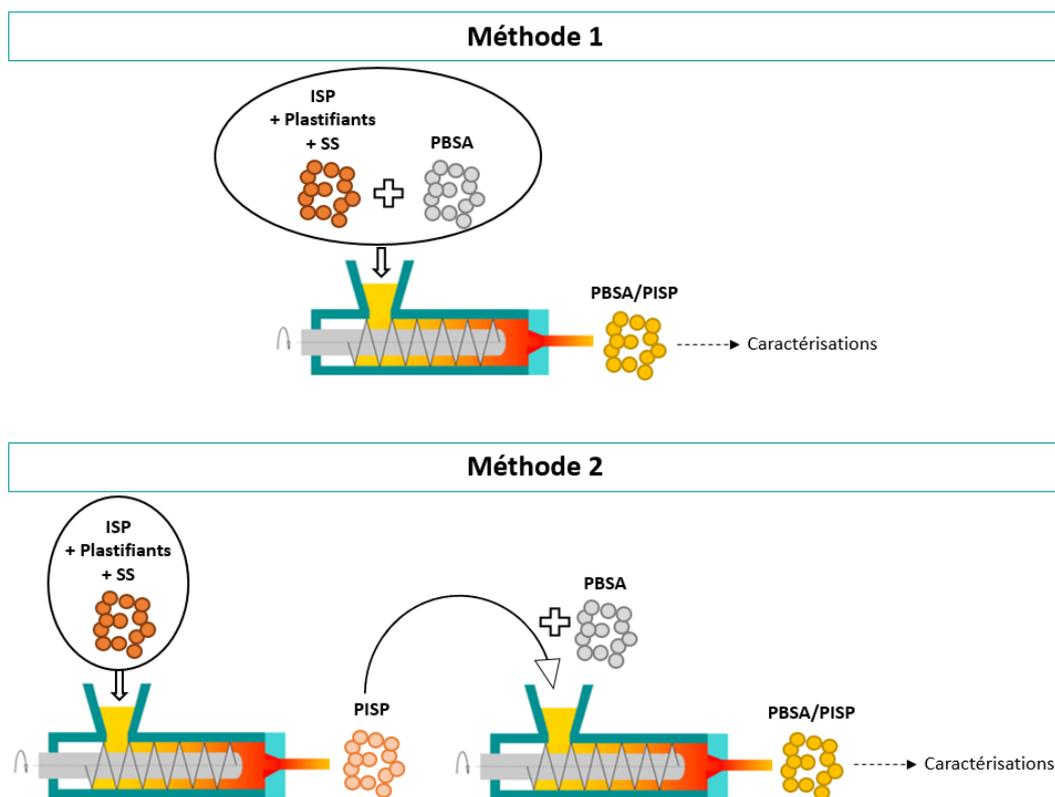


Figure III.1 : Schéma des deux méthodes utilisées pour la préparation des mélanges PBSA/PISP.

### III.1 Morphologie

Le microscope électronique à balayage permet d'observer la morphologie de chacun des mélanges (Figure III.2). L'analyse s'effectue à partir d'éprouvettes injectées et cryofracturées.

Les protéines de soja isolées à l'état naturel se présentent sous forme de particules solides (Figure III.2, a). Le procédé d'extrusion et la mise en contact des protéines de soja isolées avec les plastifiants (glycérol et eau) ainsi que le sulfite de sodium permettent la formation d'une matrice PISP complètement homogène (Figure III.2, b). Cette homogénéisation s'explique par l'introduction des plastifiants dans les chaînes macromoléculaires de protéines fragilisant les interactions hydrogènes intra- et inter- moléculaires. De plus, la présence de sulfite de sodium perturbe les liaisons disulfures entre les chaînes intramoléculaires. Ces additifs favorisent les interactions protéines/plastifiants d'où l'absence de particules solides de protéines dans la fractions PISP (Figure III.2, b) [162][111].

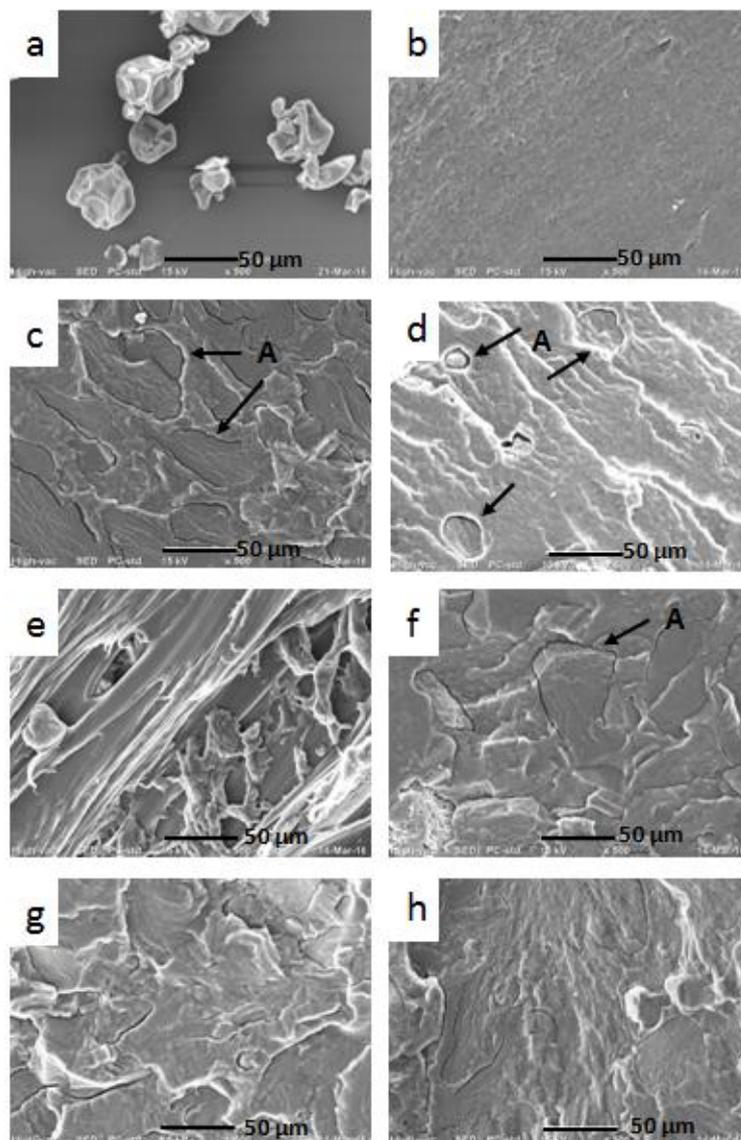


Figure III.2 : Observations MEB d'ISP (a), de cryofractures de PISP (b) et des mélanges PBSA/PISP : M1 75/25 (c), M2 75/25 (d), M1 50/50 (e), M2 50/50 (f), M1 25/75 (g), M2 25/75 (h).

Les clichés MEB des mélanges sont présentés en deux colonnes. La première colonne correspond à la méthode d'élaboration en une étape d'extrusion (Figure III.2 c\_M1 75/25, e\_M1 50/50 et g\_M1 25/75) tandis que la seconde colonne concerne les mélanges réalisés en deux étapes d'extrusion (Figure III.2 d\_M2 75/25, f\_M2 50/50 et h\_M2 25/75).

Le mélange M1 75/25 (Figure III.2, c) présente une morphologie s'apparentant à une morphologie co-continue. Dans ce procédé, la fraction de PISP apparaît comme la phase dispersée sous forme de larges blocs entourés de PBSA. La comparaison avec la méthode en deux étapes d'extrusion montre que le PISP et le PBSA n'ont pas de grande affinité entre eux. Le PISP apparaît comme une phase nodulaire dans le PBSA marquée par une interface A (Figure III.2, d).

Dans le mélange 50/50 préparé à partir de la méthode 1 (Figure III.2, e), les deux phases (PBSA et PISP) sont étroitement liées, résultat d'une meilleure adhésion entre ces composés à l'interface (morphologie semblable à une morphologie co-continue). Contrairement à la méthode 1, la voie en deux extrusions successives conduit à la formation de nodules de PBSA et PISP (Figure III.2, f) [163]. Ces deux phases sont clairement distinctes sur l'ensemble de l'éprouvette avec une structure assez grossière.

Lorsque la fraction en PISP est majoritaire, les morphologies sont nodulaires et similaires (Figure III.2, g et h), et ce, quelle que soit la méthode utilisée.

En général, l'observation de la morphologie révèle que la structure dépend non seulement de la fraction massique des phases présentes (PBSA et PISP), mais aussi pour certains cas (75/25 et 50/50) de la méthode d'élaboration et des conditions expérimentales [163]. En résumé, le mélange M1 75/25 montre une morphologie co-continue avec le PBSA encerclant la phase de PISP, le mélange M1 50/50 se présente également comme une morphologie co-continue. Les mélanges préparés à partir de la méthode 2 montrent quant à eux une morphologie majoritairement nodulaire.

### III.2 Propriétés mécaniques en traction

fait le bilan des propriétés mécaniques obtenues pour le PISP, le PBSA et les mélanges PBSA/PISP préparés à partir des différentes méthodes d'extrusion.

Les valeurs de la contrainte à la rupture, du module d'Young et de l'allongement à la rupture augmentent logiquement lorsqu'une plus grande quantité de PBSA est ajoutée dans les mélanges, et ce, quelle que soit la méthode utilisée.

	Mélange PBSA/PISP	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
	PBSA	256 ± 6	26.0 ± 1.3	266 ± 10
	PISP	30 ± 1	1.6 ± 0.2	21 ± 4
Méthode 1 « 1 étape »	M1 75/25	171 ± 5	14.3 ± 0.2	213 ± 10
	M1 50/50	117 ± 2	6.4 ± 0.2	27 ± 3
	M1 25/75	69 ± 3	2.7 ± 0.2	10 ± 1
Méthode 2 « 2 étapes »	M2 75/25	189 ± 8	14.0 ± 0.3	76 ± 7
	M2 25/25	126 ± 7	7.7 ± 0.3	20 ± 2
	M2 25/75	76 ± 3	3.2 ± 0.1	10 ± 1

Tableau III.1 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBSA/PISP.

La comparaison des résultats obtenus selon la méthode 1 ou 2 montre une quasi-similarité pour la contrainte à la rupture et le module d'Young. Dans ces conditions, la méthode d'élaboration utilisée a peu d'influence sur les propriétés mécaniques, excepté pour le mélange 75/25. En effet, il est constaté pour cette formulation une augmentation significative de l'allongement à la rupture dans le cas de la méthode 1 (allongement de 213% contre 75% pour la méthode 2, Tableau III.1). L'explication très probable de ce résultat réside dans les interactions accrues existantes entre les chaînes macromoléculaires de PBSA et PISP. Ces interactions secondaires entre PISP (groupes hydroxyles O-H et les groupes amines N-H) ainsi que les groupements carbonyles du PBSA seront confirmées par les résultats IRTF (partie III.4) dans le cas du procédé en une seule étape d'extrusion. Ces nombreuses interactions secondaires entre le PISP et le PBSA mènent à une morphologie co-continue, qui peut justifier une augmentation de l'allongement à la rupture. Ces résultats sont en accord avec les observations des morphologies au MEB pour ce mélange 75/25, où le mélange préparé à partir de la méthode 1 montre une structure co-continue contre une morphologie nodulaire pour le mélange préparé par la méthode 2 (Figure III.2, e et f).

### III.3 Propriétés thermiques

#### III.3.1 Analyse thermogravimétrique

La température de début de dégradation des matériaux est analysée par ATG. Elle est déterminée à partir des courbes de perte de masse en fonction de la température pour une perte de masse de l'ordre de 5%, par rapport à la masse initiale du matériau. Grâce à la dérivée de ces courbes, il est possible de connaître les étapes de dégradation du matériau ou d'un mélange.

Les dérivées des courbes de perte de masse (Figure III.4) montrent tout d'abord que le PBSA se dégrade complètement en une seule fois, avec un pic de dégradation thermique débutant à 320°C et se terminant à 480°C. Dans le cas du PISP, une première perte de masse a lieu entre 150 et 350°C, correspondant à l'évaporation des plastifiants et d'une partie des protéines dont les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées avec les plastifiants. Une perte de masse due à l'oxydation des résidus carbonés est ensuite observée à partir de 650°C (Figure III.4, a et b) [53][111][162][164][165][166].

Concernant les mélanges PBSA/PISP, la perte de masse observée de 150 à 350°C est attribuée à l'évaporation du glycérol et aux protéines mêlées au glycérol. La seconde perte de masse constatée vers 350°C correspond à la dégradation des molécules de PBSA. Enfin la dernière perte de masse à 650°C est l'oxydation des résidus carbonés de PISP.

La température de début de dégradation des mélanges PBSA/PISP est repoussée vers les plus hautes températures lorsque la quantité en PBSA dans les mélanges augmente [162][167][168][169]. Ces analyses confirment que la température limite d'extrusion des mélanges PBSA/PISP est de 140°C. Au-delà de cette température, les protéines isolées de soja se dégradent.

Les mélanges PBSA/PISP préparés à partir de la méthode 2 sont plus stables thermiquement que les mélanges préparés à partir de la méthode 1. En effet, la température de début de dégradation des mélanges M2 PBSA/PISP est repoussée de 15°C comparée à ceux préparés à partir de la méthode 1 (Tableau III.2). Ce constat est attribué au fait qu'il est possible que les chaînes macromoléculaires de protéines plastifiées réticulent lors de la seconde étape d'extrusion [170]. En effet, les liaisons disulfures stabilisant la structure de la protéine initiale peuvent se reformer lors de la seconde extrusion. Ces liaisons de type covalent sont ainsi plus difficiles à rompre de nouveau, d'où une stabilité thermique plus élevée dans le cas de la méthode 2 [167].

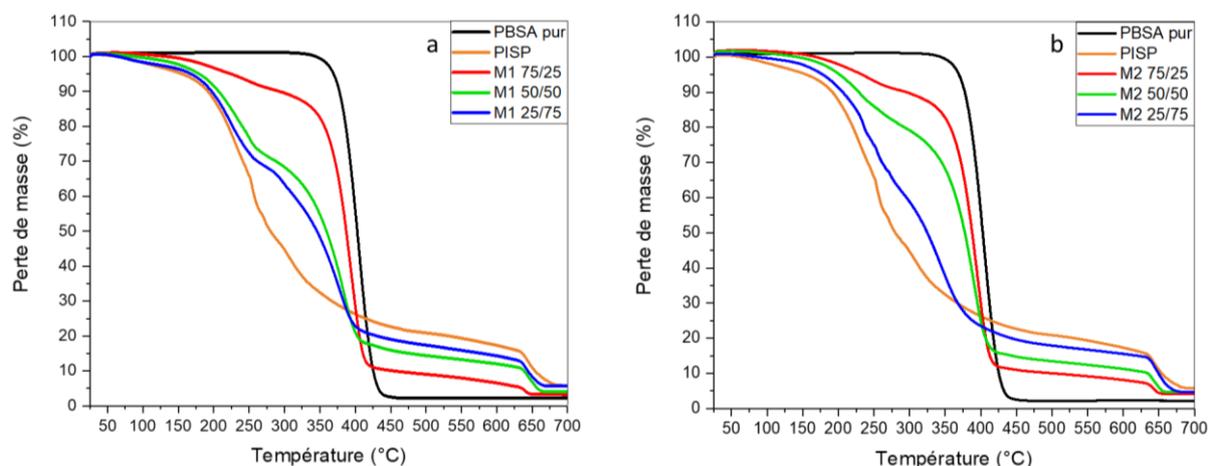


Figure III.3 : Courbes de pertes de masses à l'état fondu pour le PBSA, le PISP et les mélanges M1 PBSA/PISP (a), M2 PBSA/PISP (b).

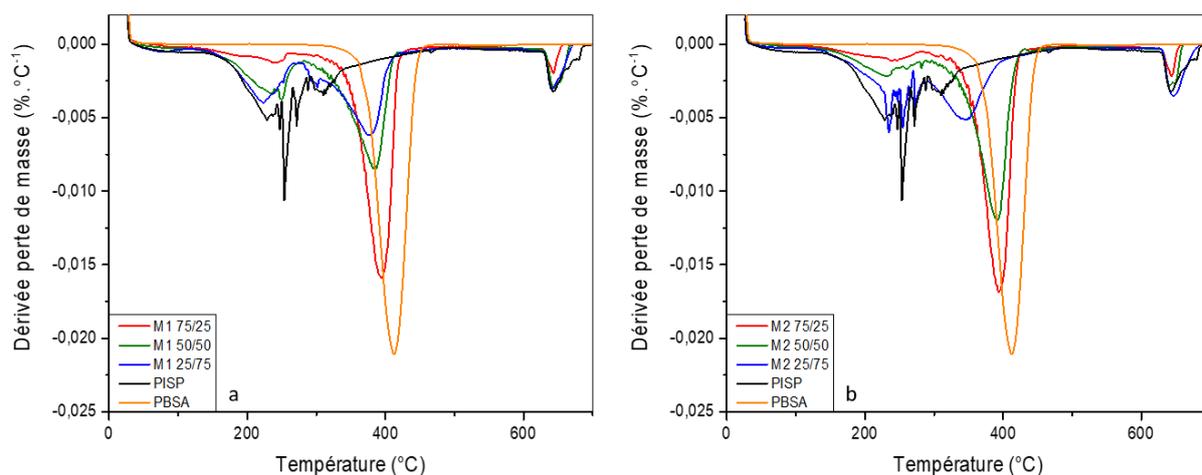


Figure III.4 : Dérivées des courbes de pertes de masses à l'état fondu pour le PBSA, le PISP et les mélanges M1 PBSA/PISP (a), M2 PBSA/PISP (b).

Température de début de dégradation à 5% de perte de masse (°C)			Taux d'humidité (%)		
PBSA	320 ± 1			0.3 ± 0.2	
PISP	142 ± 2			6.0 ± 0.1	
Composition	Méthode 1	Taux d'humidité Méthode 1 (%)	Méthode 2	Taux d'humidité Méthode 2 (%)	
75/25	2263	1.3 ± 0.2	240 ± 1	1.1 ± 0.2	
50/50	180 ± 1	4.5 ± 0.2	204 ± 4	3.8 ± 0.2	
25/75	170 ± 1	6.9 ± 0.1	184 ± 1	6.1 ± 0.1	

Tableau III.2 : Analyse thermogravimétrique du PBSA, du PISP, et des mélanges PBSA/PISP à l'état fondu préparés à partir de la méthode 1 ou 2 ainsi que le taux d'humidité associé.

III.3.2 Analyse calorimétrique différentielle

Les transitions thermiques ainsi que le taux de cristallinité du PBSA pour les mélanges PBSA/PISP préparés à partir de la méthode 1 ou 2 sont répertoriés dans le Tableau III.3. Aucune donnée thermique n'a pu être déterminée pour PISP par manque de pics endothermiques ou exothermiques sur la plage de température étudiée, de plus, dans leur état natif, les protéines de soja isolées sont amorphes. Lors de l'extrusion, le phénomène de dénaturation de ces dernières conduit au dépliement des chaînes macromoléculaires [171]. Dans ces conditions, les protéines sont toujours amorphes d'où l'absence de pics et un manque d'information en DSC [172][173].

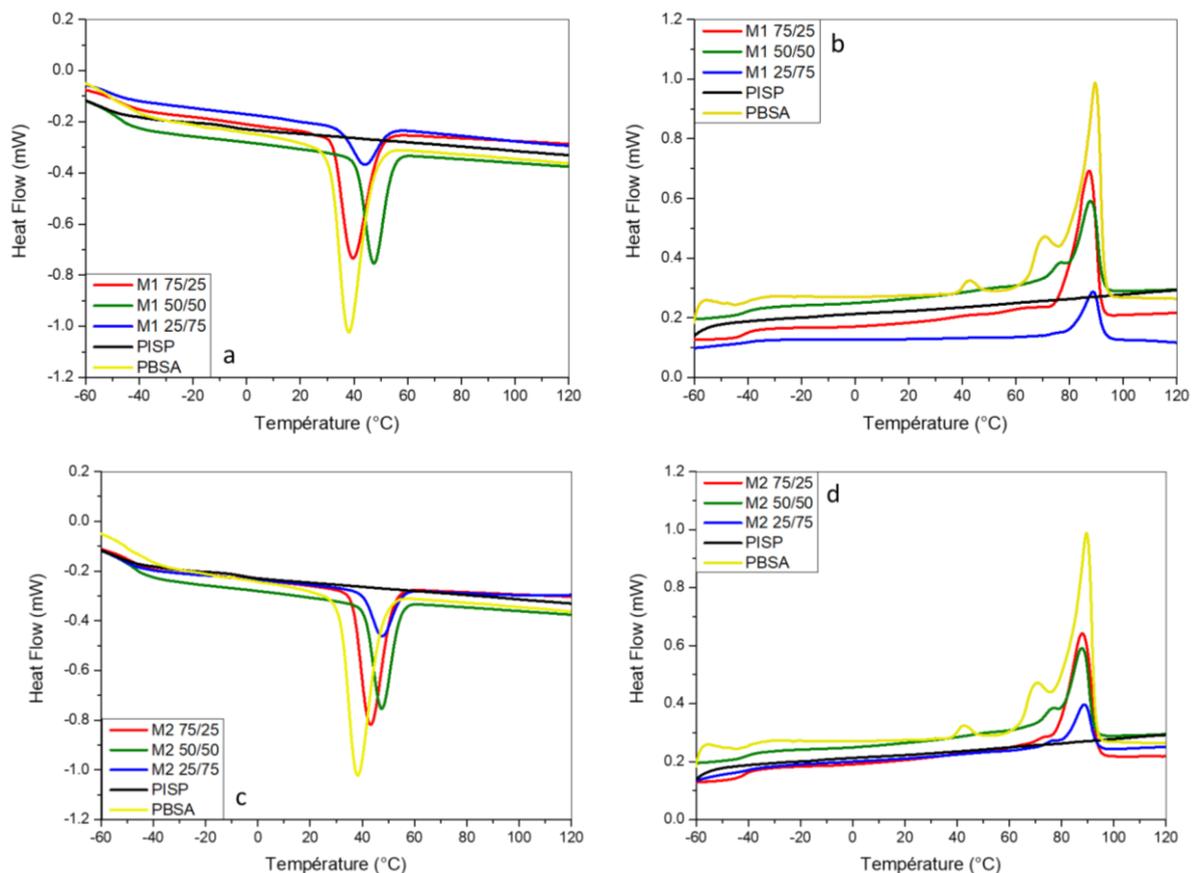


Figure III.5 : Courbes DSC en refroidissement des mélanges M1 (a) et M2 (c) et en montée de température M1 (b) et M2 (d).

Les mélanges préparés par la méthode 1 ou 2 possèdent un taux de cristallinité ( $X_c$ ) et une température de fusion ( $T_f$ ) inférieurs au PBSA pur, signifiant que le PISP générerait la cristallisation du PBSA [174] du fait des interactions présentes entre les groupements C=O du PSBA et O-H, N-H du PISP [175]. Ces interactions provoquent également une diminution de la température de fusion des mélanges [176][177].

	Composition	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$X_c$ (%)
	PBSA	$37.8 \pm 0.3$	$89.2 \pm 0.2$	$41 \pm 1$
Méthode 1	M1 75/25	$39.6 \pm 2.4$	$87.8 \pm 0.1$	$38 \pm 1$
	M1 50/50	$37.8 \pm 0.5$	$86.9 \pm 0.5$	$31 \pm 1$
	M1 25/75	$35.9 \pm 1.0$	$86.5 \pm 0.5$	$10 \pm 3$
Méthode 2	M2 75/25	$38.8 \pm 0.4$	$85.8 \pm 0.4$	$30 \pm 2$
	M2 50/50	$39.7 \pm 0.1$	$86.8 \pm 0.3$	$32 \pm 2$
	M2 25/75	$36.9 \pm 0.3$	$86.5 \pm 0.4$	$10 \pm 1$

$T_c$  : Température de cristallisation –  $T_f$  : Température de fusion –  $X_c$  : Taux de cristallinité

Tableau III.3 : Résultats des analyses DSC du PBSA et des mélanges PBSA/PISP.

La comparaison entre les deux méthodes pour une même formulation montre que  $X_c$  et  $T_f$  sont similaires quelle que soit la méthode utilisée, excepté pour le mélange 75/25. En effet, le taux de cristallinité de M1 75/25 est de 38% contre 30% pour celui préparé avec la méthode 2. Cet écart s'explique par le fait d'une meilleure dispersion du PISP dans le PBSA pour la méthode 1, le PISP joue ici le rôle d'agent nucléant et facilite la cristallisation de PBSA dans la méthode 1 pour cette composition [163] (Figure III.6).

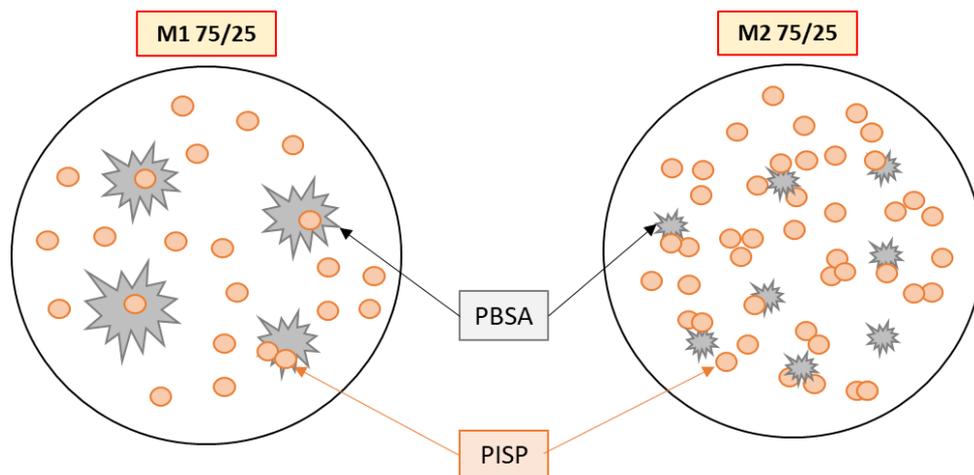


Figure III.6 : Schéma des différences de cristallinité dans le mélange PBSA/PISP, 75/25 pour les deux méthodes d'élaboration M1 et M2.

Le choix de la méthode utilisée n'a que peu d'influence sur les transitions thermiques des mélanges PBSA/PISP sauf pour le mélange 75/25.

### III.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Figure III.7 présente les pics caractéristiques de chacun des composés purs utilisés dans l'étude à savoir l'ISP, le PISP, le glycérol et le PBSA. La bande large commune à l'ISP, au PISP et au glycérol située

entre  $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des groupements hydroxyles (-OH). L'intensité de cette bande, plus intense dans le PISP que l'ISP, est due à la présence des plastifiants porteurs de groupes hydroxyles dans le PISP pour créer le phénomène de dénaturation à l'état fondu. Les bandes d'absorption localisées à  $1642$ ,  $1535$  et à  $1210 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres de l'ISP et du PISP correspondent respectivement aux étirements des groupements carbonyles (C=O), aux vibrations des liaisons amines (N-H), ainsi qu'aux étirements des groupements amines et méthyles (-CH<sub>2</sub>-) [178][179][180]. Bien que les spectres de l'ISP et du PISP semblent similaires (Figure III.7), deux pics caractéristiques du glycérol apparaissent plus significativement à  $1043$  et  $1110 \text{ cm}^{-1}$ , attribués à l'élongation des liaisons (-C-O) dans le groupement (-HC-OH). Dans le cas du PBSA, deux pics principaux situés à  $1718 \text{ cm}^{-1}$  et  $1157 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement à l'élongation des fonctions carbonyles (C=O) et à l'élongation asymétrique de la fonction ester (C-O-C) (Figure III.7) [164][181][182].

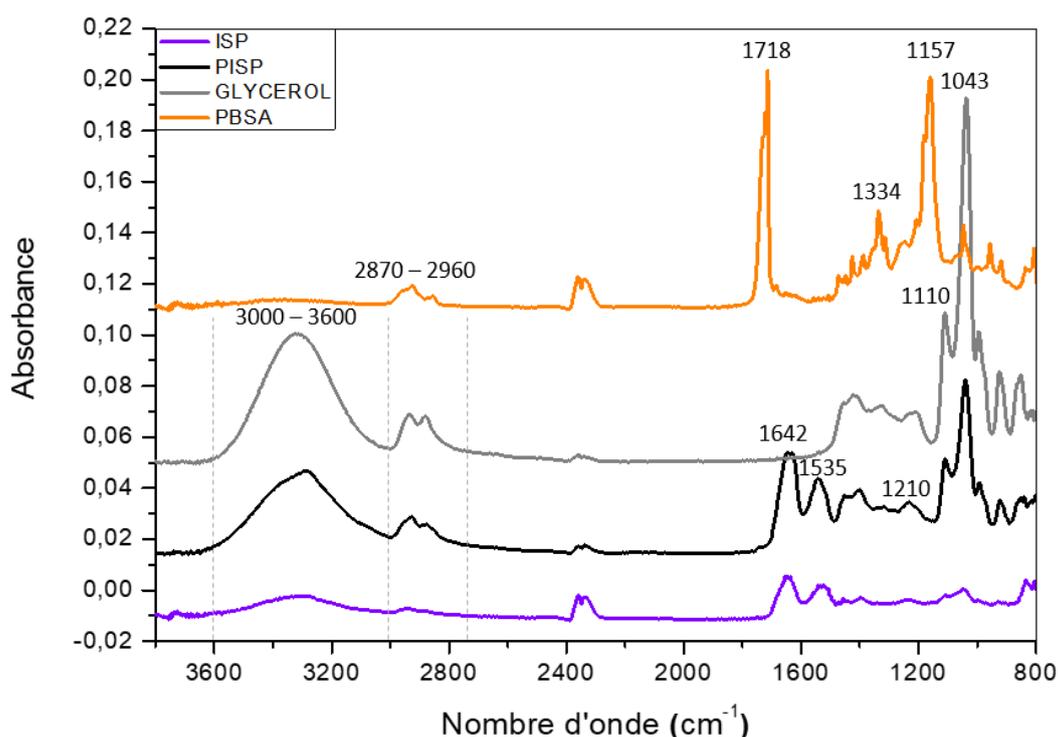
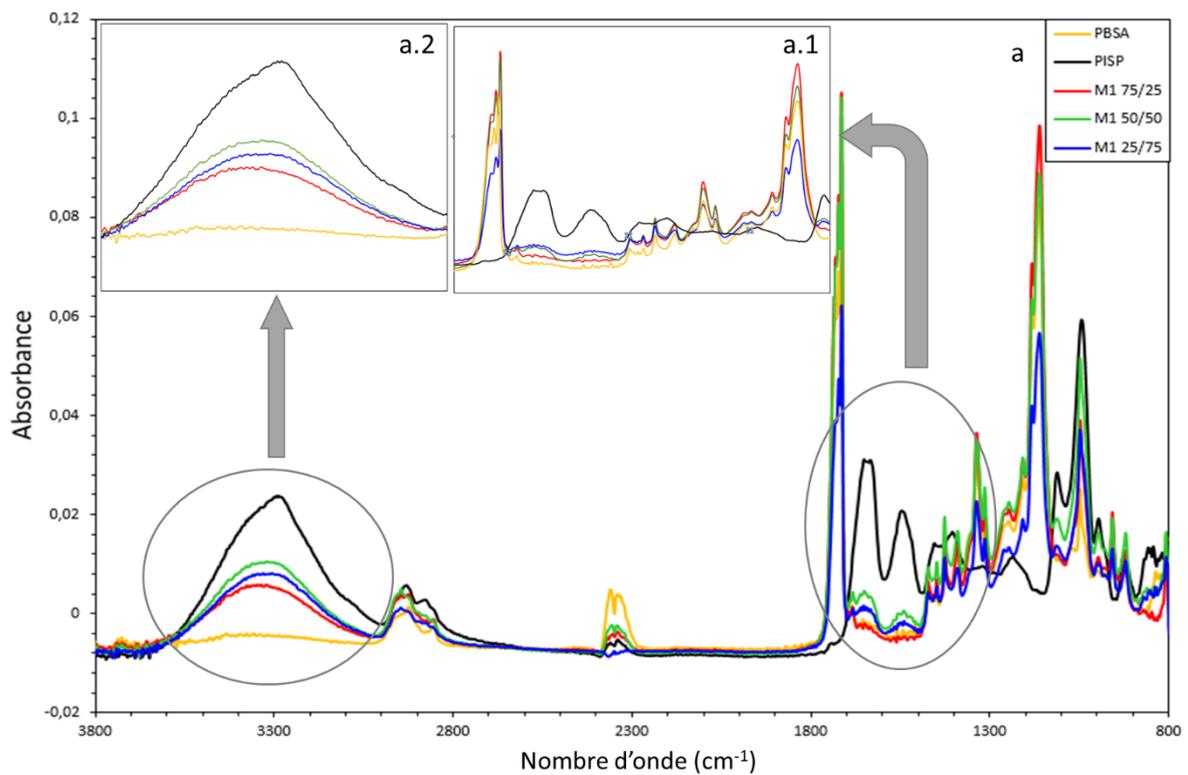


Figure III.7 : Spectre IRTF de l'ISP, du PISP, du glycérol et du PBSA.

Les spectres IRTF des mélanges présentés sur la Figure III.8 et la Figure III.9 montrent que, quelle que soit la méthode utilisée, les pics caractéristiques ( $1642$ ,  $1535$  and at  $1210 \text{ cm}^{-1}$ ) du PISP sont atténués en intensité et un nouveau pic apparaît à  $1680 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III.8 et Figure III.9). L'apparition de ce nouveau pic montre davantage la vibration des liaisons imines (-C=N-), liaisons présentes dans l'arginine, un acide aminé des protéines. Ce degré de liberté des vibrations plus élevé résulte de la dénaturation/plastification pour les deux méthodes (Figure III.8 a.1 et Figure III.9 b.1) [165]. Ce phénomène est illustré par les réactions chimiques décrites sur la Figure III.10 [183]. Le PBSA, étant mélangé avec le PISP, peut interagir avec l'ISP suivant la réaction de plastification/dénaturation

schématisée sur la Figure III.11 a, (affinité entre les groupements carbonyles du PBSA et les groupements amines N-H de l'ISP).

De plus, le pic large du PISP centré à  $3290\text{ cm}^{-1}$  se déplace vers  $3350$ ,  $3330$  and  $3325\text{ cm}^{-1}$  pour les mélanges M1 75/25, M1 50/50 et M1 25/75 (Figure III.8 a.2) respectivement, alors que dans la méthode 2, le pic initialement situé à  $3290\text{ cm}^{-1}$  se déplace vers  $3325\text{ cm}^{-1}$  pour toutes les compositions (Figure III.9 b.2). Ces constats indiquent que des interactions sont présentes entre le PBSA (C=O) et le PISP (O-H et N-H) quel que soit la composition et la méthode d'élaboration des mélanges [165].



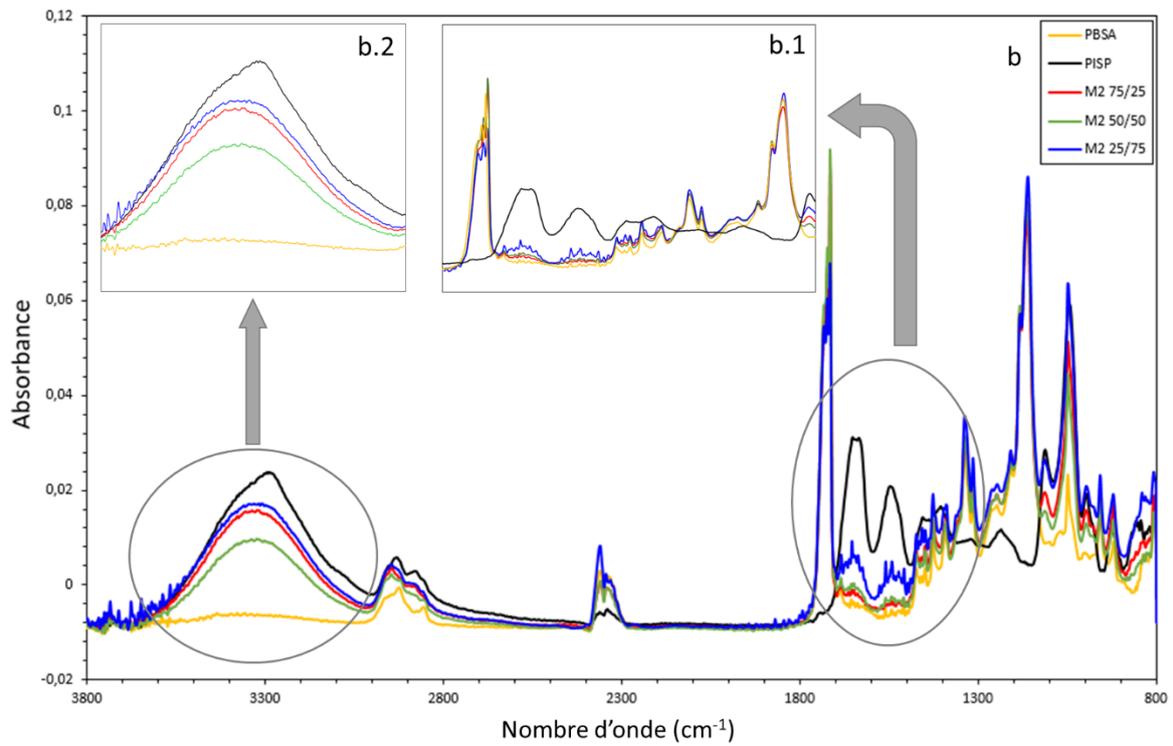


Figure III.9 : Spectre IRTF des mélanges PBSA/PISP suivant la méthode 2 (b) et zooms dans la zone hydroxyle (b.2) et dans la zone des protéines (b.1).

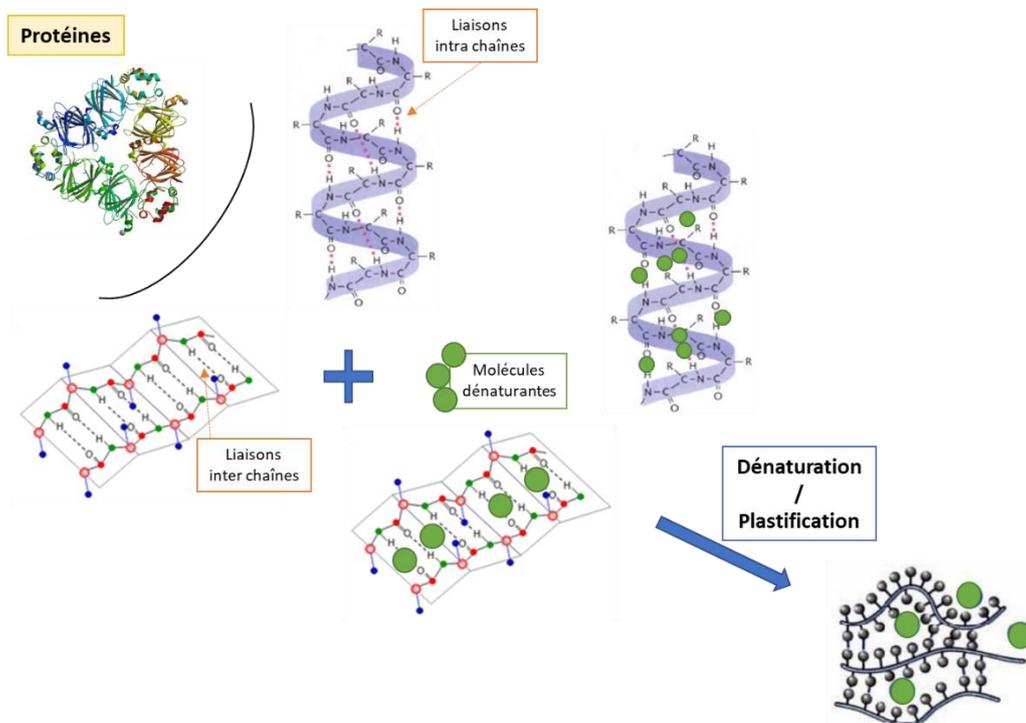


Figure III.10 : Schéma du phénomène de dénaturation et de plastification dans les protéines.

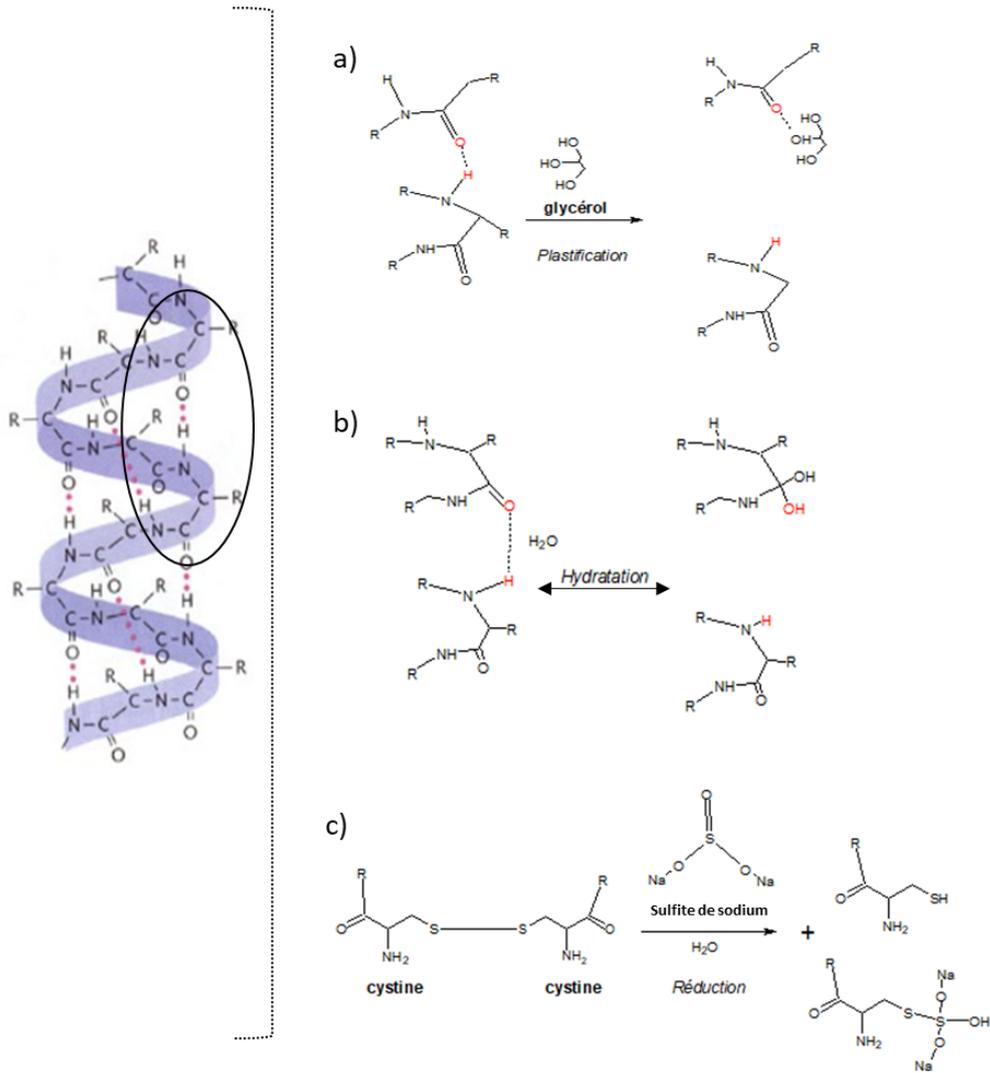


Figure III.11 : Réactions de dénaturation et de plastification des protéines de soja.

### III.5 Propriétés rhéologiques

Des essais de rhéologie ont été réalisés sur les différents compounds élaborés. La Figure III.12 présente le module de conservation ( $G'$ ) et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) relevés en fonction de la fréquence angulaire du PISP et du PBSA.

Le module de conservation reflète la rigidité en torsion d'un matériau.  $G'$  correspond également au module élastique en cisaillement du matériau (ou module de Coulomb). Autrement dit c'est l'aptitude du matériau à stocker de l'énergie fournie lors de l'application d'une force ou d'une contrainte.

La viscosité complexe correspond au rapport du module de cisaillement complexe ( $G^*$ ) sur la fréquence angulaire. Le module de cisaillement complexe ( $G' + i G''$ ) est la somme du module de conservation (partie réelle) et du module de perte (partie imaginaire). Le module de perte ( $G''$ ) correspond à l'énergie mécanique fournie dissipée sous forme de chaleur.

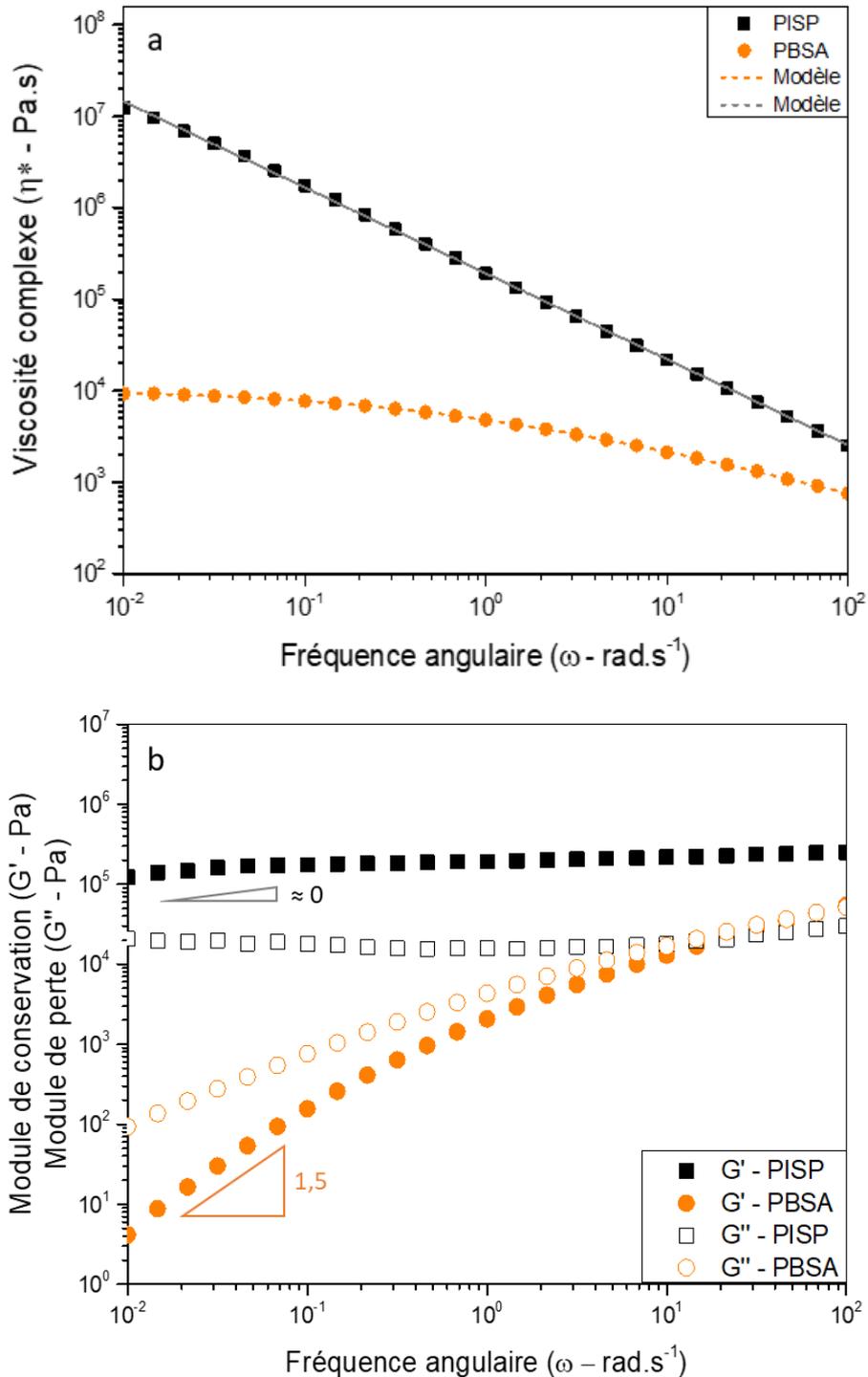


Figure III.12 : Viscosité complexe  $\eta^*$  (a) et module de conservation  $G'$ , module de perte  $G''$  (b) à 125°C du PISP et du PBSA.

La courbe représentant la viscosité complexe du PISP en fonction de la fréquence angulaire (Figure III.12 a) montre que le PISP suit une loi de puissance selon le modèle d'Ostwald et De Waele [184] :

$$\eta^*(\omega) = K \cdot \omega^{n-1} \quad (16)$$

où,  $\omega$  est la fréquence angulaire (rad/s),  $K$  la consistance du matériau (N.sec $^2$ /m $^2$ ) et  $n$  l'indice de pseudo-plasticité ( $<1$ ).

Le PISP répond à l'équation du modèle d'Ostwald et De Waele avec un comportement de type plastique [185] :  $\eta^*(\omega) = 192\,882 \cdot \omega^{-0.939}$  avec un degré de pseudo plasticité de 0.061.

La microstructure du PISP (matériau dit réticulé) évolue pendant l'écoulement afin de réduire au minimum la dissipation de l'énergie (Figure III.12 b).

Le PBSA suit quant à lui un modèle rhéologique de Carreau sans contrainte seuil selon l'équation (17) :

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 \cdot [1 + (\lambda \cdot \omega)]^{n-1} \quad (17)$$

où,  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\eta_0$  la viscosité newtonienne dans les basses fréquences (Pa.s),  $\lambda$  le temps caractéristique de la transition entre le comportement newtonien et pseudo-plastique, et  $n$  l'indice de pseudo-plasticité aux fréquences élevées.

Le PBSA se comporte également comme un fluide rhéofluidifiant. Dans la région des basses fréquences, l'écoulement du PBSA est de type newtonien avant de se comporter comme un fluide pseudo-plastique dans les hautes fréquences.

Le PBSA répond à l'équation du modèle de Carreau :  $\eta^*(\omega) = 10573 \cdot [1 + (1.29 \cdot \omega)]^{0.475-1}$  avec un degré de pseudo plasticité de 0.475.

Viscosité complexe $\eta^*$ (Pa.s)			
Méthode	Formulation	Modèle rhéologie	Equation du modèle
M1	75/25	Loi Carreau - Yasuda avec une contrainte seuil	$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \cdot [1 + (\lambda \cdot \omega)]^{n-1}$
M2			
M1	50/50		
M2			
M1	25/75	Loi de puissance	$\eta^*(\omega) = K \cdot \omega^{n-1}$
M2			

Tableau III.4 : Modèle rhéologique associé aux mélanges PBSA/PISP réalisés à partir des deux méthodes.

Les propriétés rhéologiques des mélanges sont illustrées sur la Figure III.13. L'ajout de PISP dans le mélange le plus riche en PBSA conduit à la disparition du comportement newtonien aux basses fréquences (Figure III.13 a). Dans le cas présent, la loi de Carreau est applicable avec l'ajout d'une contrainte seuil (Tableau III.4) : la loi de Carreau-Yasuda. Ceci est vrai quelle que soit la méthode utilisée et est de nouveau valable pour le mélange 50/50 (Figure III.13 c et Tableau III.4).

De même, dans les basses fréquences, les courbes du module de conservation pour les deux mélanges 75/25 et 50/50 (Figure III.13 b et d) présentent la même tendance. L'ajout de PISP avec le PBSA a pour conséquence une déviation de la courbe dans cette région (Tableau III.5).

La présence d'une contrainte seuil dans le modèle de viscosité ainsi que la déviation du module de conservation aux basses fréquences, et ce dès l'ajout de PISP dans le PBSA, souligne de possible d'interactions entre les deux phases. Le mouvement des chaînes de PBSA est gêné par la présence de PISP fortement polaire [186][187].

Le mélange riche en PISP se comporte quant à lui de la même façon que le PISP pur (Figure III.13 e), sa courbe de viscosité correspondant également à un modèle de loi de puissance (Tableau III.4). Dans ce cas, les chaînes macromoléculaires de PISP réticulent et très peu d'interactions entre le PBSA et le PISP sont présentes. Dans le cas du module de conservation représenté en Figure III.13 f, une légère différente de pente est observée aux basses fréquences (pente de 0.1 et 0.3 pour les méthodes 1 et 2). La pente plus accentuée dans le cas de la méthode 2 pourrait être expliquée par la dégradation du PISP lors de l'essai.

<b>Viscosité complexe <math>\eta^*</math> (Pa.s)</b>					
Méthode	Formulation	$\sigma_{seuil}$ (Pa)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda$ (s)	$n$
M1	75/25	103.8	5516.6	1.359	0.580
M2		126.1	5735.9	1.376	0.575
M1	50/50	2808.6	13823.2	2.480	0.496
M2		3628.4	32345.1	10.814	0.519
M1	25/75				0.154
M2					0.166

$\sigma_{seuil}$  : contrainte seuil -  $\eta_0$  : viscosité newtonienne -  $\lambda$  : temps caractéristique de la transition entre le comportement newtonien et pseudo-plastique -  $n$  : indice de pseudo-plasticité aux fréquences élevées.

<b>Module de conservation (<math>G'</math> – Pa)</b>		
PBSA		1.5
PISP		0.12
Méthode	Formulation	Pente relative aux basses fréquences
M1	75/25	0.62
M2		0.53
M1	50/50	0.12
M2		0.16
M1	25/75	0.10
M2		0.30

Tableau III.5 : Données caractéristiques des modèles rhéologiques appliqués sur les mélanges PBSA/PISP, et la pente à basse fréquence de la courbe du module de conservation.

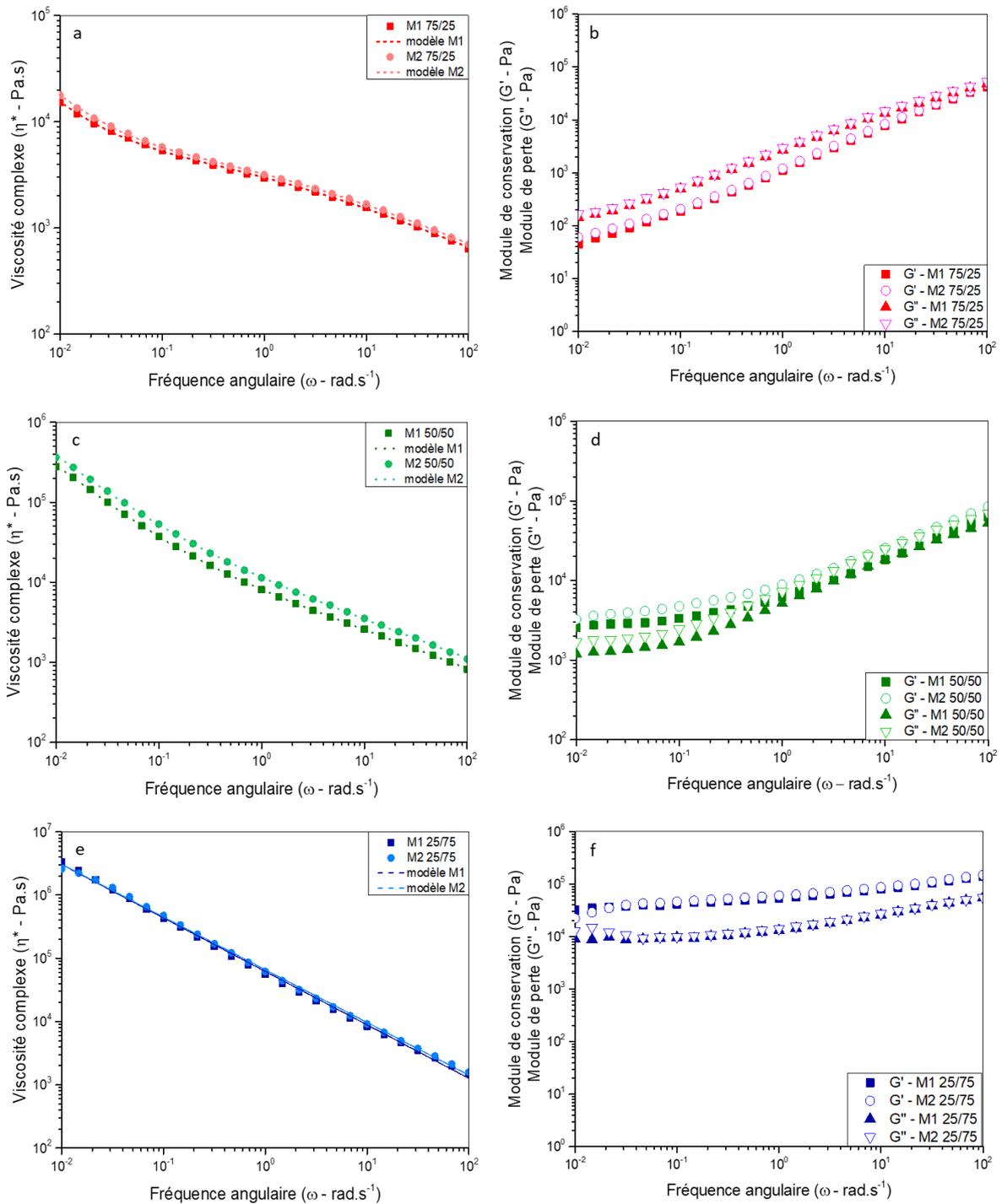


Figure III.13 : Propriétés rhéologiques à 125°C, viscosité complexe  $\eta^*$  de M1 et M2 75/25 (a), M1 et M2 50/50 (c), M1 et M2 25/75 (e) et module de conservation  $G'$  et perte  $G''$  de M1 et M2 75/25 (b), M1 et M2 50/50 (d), M1 et M2 25/75 (f).

Quel que soit la méthode d'élaboration des mélanges 75/25 ou 25/75 (méthode 1 ou 2 étapes d'extrusion), ces mélanges possèdent les mêmes propriétés rhéologiques (Tableau III.5). Excepté le mélange 50/50, en effet sur la Figure III.13 c, M2 50/50 possède une viscosité complexe légèrement plus élevée que M1 50/50. Les extrusions successives lors de la méthode 2 entraînent une réticulation

des chaînes polypeptidiques ; mais également, une dispersion de PISP moindre dans la méthode 2 rend le matériau plus visqueux.

### III.6 Conclusions

Dans ce chapitre, il a été démontré qu'il était possible d'élaborer des mélanges de PBSA/PISP en faisant varier les proportions des deux phases suivant deux voies différentes en une ou deux étapes d'extrusion. La morphologie des mélanges dépend non seulement de la fraction des phases en présence mais également du procédé de fabrication. Les mélanges préparés à partir de la méthode 1 (une seule étape d'extrusion) montrent une morphologie co-continue, alors que la morphologie des mélanges préparés à partir de la méthode 2 (deux étapes d'extrusion) se présente sous forme d'agrégats de PISP avec une interface médiocre dans les mélanges PBSA/PISP. Les propriétés rhéologiques ne sont pas altérées par le procédé utilisé. Concernant la stabilité thermique, elle a tendance à diminuer avec l'ajout progressif de PISP dans le mélange. De plus, le procédé en une étape est plus sensible à la dégradation thermique comparé au procédé en deux étapes. Les propriétés thermiques notamment le taux de cristallinité, ont un impact sur les propriétés mécaniques dans un seul cas particulier. En effet, le procédé en une étape appliqué au mélange 75/25 favorise un allongement à la rupture important ( $\times 2.8$ ) au détriment d'une diminution du module d'Young (-10%), comparativement au procédé en 2 étapes. S'agissant des autres mélanges 50/50 et 25/75, les propriétés mécaniques sont similaires. Par conséquent, la dénaturation/plastification et le compoundage des mélanges PBSA/PISP seront ultérieurement opérés simultanément en une seule étape d'extrusion, ce qui paraît plus rentable d'un point de vue économique et en termes de gain de temps contrairement aux mélanges préparés à partir de deux extrusions successives.

## Chapitre IV. INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LES PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES ET THERMO - MECANIQUES DES MELANGES

---

Le chapitre précédent permet de choisir la voie la plus efficace pour élaborer les mélanges. Néanmoins, il relève des insuffisances en termes de morphologie et de propriétés mécaniques du matériau PBSA/PISP obtenu. Dans ces conditions, deux études indépendantes sont proposées afin d'optimiser les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques du matériau. La première concerne l'étude des mélanges en présence d'un compatibilisant et la seconde s'intéresse à l'élaboration des nanocomposites en ajoutant des nanocharges (halloysites).

### IV.1 Ajout d'un compatibilisant poly (2 - éthyl - oxazoline)

L'état de l'art (chap. I) et le chapitre III ont exposé des problèmes d'interfaces, qui se créent entre les deux phases PBSA/PISP à cause d'un mélange d'origine immiscible. De ce fait, l'étude se poursuit en ajoutant un compatibilisant afin d'améliorer les caractéristiques des mélanges. Le compatibilisant choisi est le poly(2 – éthyl - oxazoline), ou PEOX, pour des raisons déjà évoquées dans la partie I.5.2. Afin d'optimiser la quantité de compatibilisant, 3 et 5% de PEOX seront ajoutés dans les mélanges PBSA/PISP. Les granulés des mélanges seront élaborés en une étape d'extrusion puis injectés, selon les paramètres d'extrusion et d'injection précisés dans le chapitre II.

#### IV.1.1 Morphologie

La morphologie des mélanges contenant ou non de PEOX (% massique) est présentée avec un grossissement faible (Figure IV.1) et élevé (Figure IV.2).

Le mélange 75/25 sans PEOX (Figure IV.1a) présente une morphologie co-continue. La fraction de PISP apparaît comme la phase dispersée sous forme de larges blocs entourés de PBSA dans le mélange en absence de PEOX. Lorsque le PEOX est ajouté dans le mélange 75/25, la morphologie reste similaire avec la présence de filaments de PEOX entre le PISP et le PBSA (Figure IV.2d et g).

Le mélange 50/50 préparé sans PEOX (Figure IV.1b, Figure IV.2b) montre que les deux phases sont légèrement rapprochées dans une morphologie co-continue. Le rapprochement des deux phases est montré par la présence de 3% de PEOX dans le mélange (Figure IV.2 e et h).

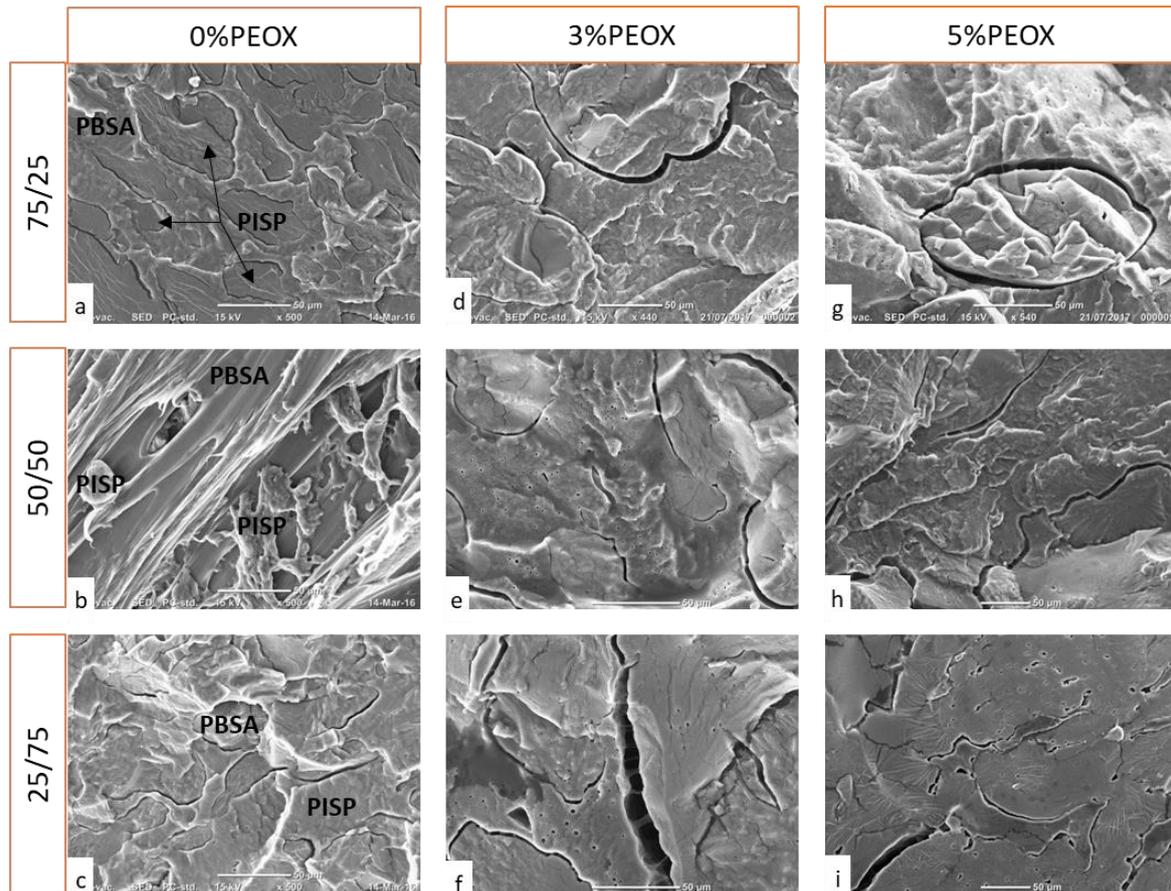


Figure IV.1 : Observations MEB à 50µm des mélanges PBSA/PISP : 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c), 75/25 + 3% PEOX (d), 50/50 + 3% PEOX (e), 25/75 + 3%PEOX (f), 75/25 + 5%PEOX (g), 50/50 + 5%PEOX (h), 25/75 + 5%PEOX (i).

Lorsque le mélange est majoritaire en PISP, la morphologie associée est nodulaire avec apparition de crevasses (Figure IV.1c). Le PEOX contribue au rapprochement des phases grâce à la présence de filaments dans les craquelures (Figure IV.2 f et i).

De manière générale, la morphologie des mélanges en présence de PEOX est similaire au mélange de base (sans PEOX), quelle que soit la formulation avec un rapprochement des phases suggéré par la présence de PEOX (Figure IV.2) [92][188][189]. Cette tentative est régie par des interactions entre les groupements hydroxyles du PISP et carbonyles du PEOX [190] mais aussi par les groupements carbonyles du PBSA et amide du PEOX [174]. Ces dernières seront par la suite identifiées lors de l'analyse des propriétés thermiques (partie IV.1.4) et structurales en infrarouge à transformée de Fourier (partie IV.1.5).

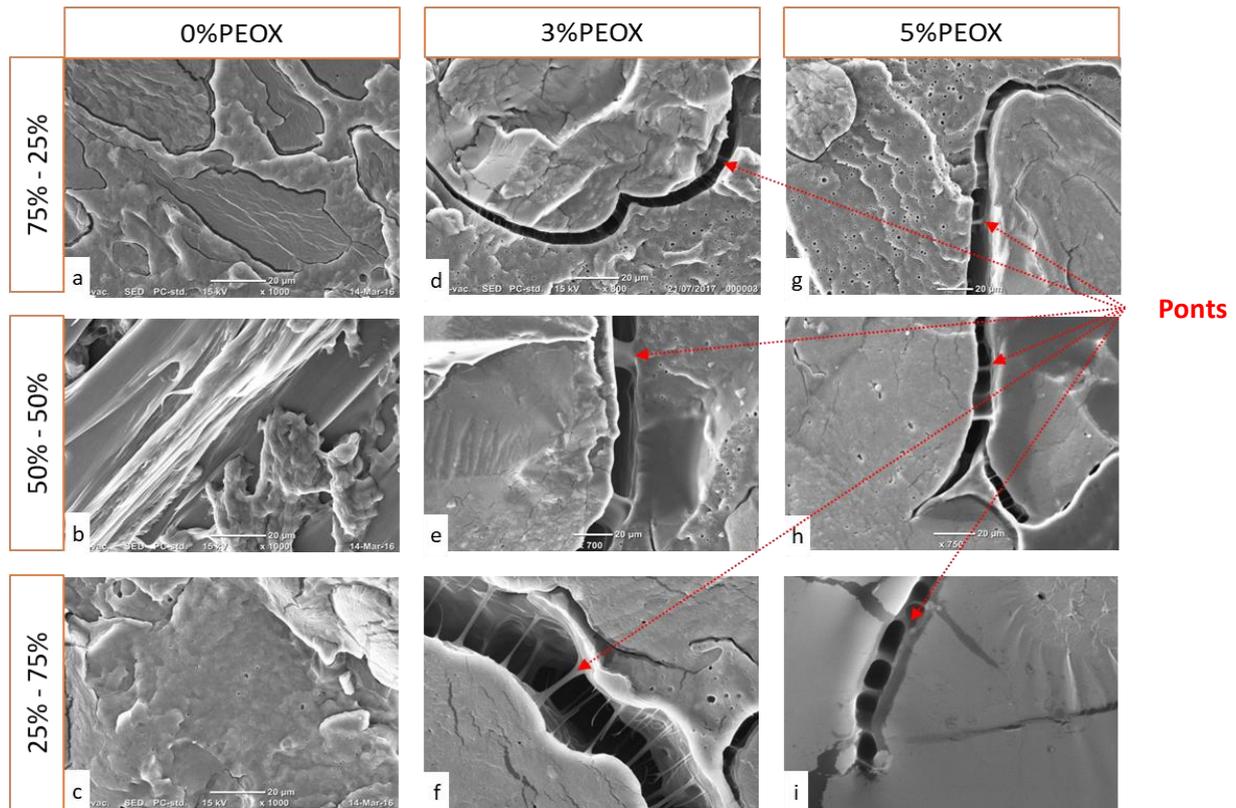


Figure IV.2 : Observations MEB à 20µm des mélanges PBSA/PISP : 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c), 75/25 + 3% PEOX (d), 50/50 + 3% PEOX (e), 25/75 + 3%PEOX (f), 75/25 + 5%PEOX (g), 50/50 + 5%PEOX (h), 25/75 + 5%PEOX (i).

#### IV.1.2 Propriétés mécaniques en traction

Les caractéristiques mécaniques des mélanges sans et avec 3% ou 5% de PEOX sont illustrées par la Figure IV.3.

Dans le cas du mélange riche en PBSA (75/25), le module d'Young baisse légèrement (-5%) avec 5%PEOX (Figure IV.3 a). Cette diminution pourrait être due à multiples interactions type hydrogène entre PEOX/PBSA et PEOX/PISP qui favoriseraient un matériau plus souple. La contrainte à la rupture baisse légèrement (-15%) par rapport au mélange initial (Figure IV.3 b). Enfin, l'allongement à la rupture diminue (-55%) à partir de 3% de PEOX présent dans ce mélange (Figure IV.3 c) ; ceci s'explique par les valeurs du module d'Young et de la contrainte à la rupture obtenues plus faibles [191] et la conséquence d'un effet négatif du glycérol réagissant avec le PBSA [192].

Dans le mélange 50/50, la rigidité du matériau diminue dès l'ajout de PEOX (-15% et -39% pour 3% et 5% de PEOX respectivement) (Figure IV.3 a) ; comme évoqué ci-dessus, l'assouplissement du matériau peut être attribué à de multiples interactions entre PEOX/PBSA et PEOX/PISP, favorisant la mobilité des chaînes macromoléculaires de PISP. En revanche, la contrainte augmente légèrement (+10%) en présence de 3% PEOX, ceci peut être lié à la cristallisation de PBSA ; puis diminue (-15%) avec 5% de

PEOX ajouté. L'allongement à la rupture restent quasiment identiques avec 3% de PEOX par rapport au mélange initial non compatibilisé, la diminution de ce dernier en présence de 5% de PEOX peut s'expliquer par un module de Young plus faible (Figure IV.3 b et c).

Les tendances sont similaires pour le mélange riche en PISP avec une diminution du module d'Young (-40% en moyenne) quelle que soit la quantité de PEOX ajouté. La contrainte à la rupture, initialement faible, chute significativement (-22%) dès l'ajout de PEOX dans le matériau (Figure IV.3 b). L'allongement à la rupture est constant pour 3% de PEOX puis diminue (-10%) en présence de 5% PEOX (Figure IV.3 c). La contrainte diminue en raison d'une baisse du module d'Young, suite à une plastification/dénaturation quasi-complète du matériau.

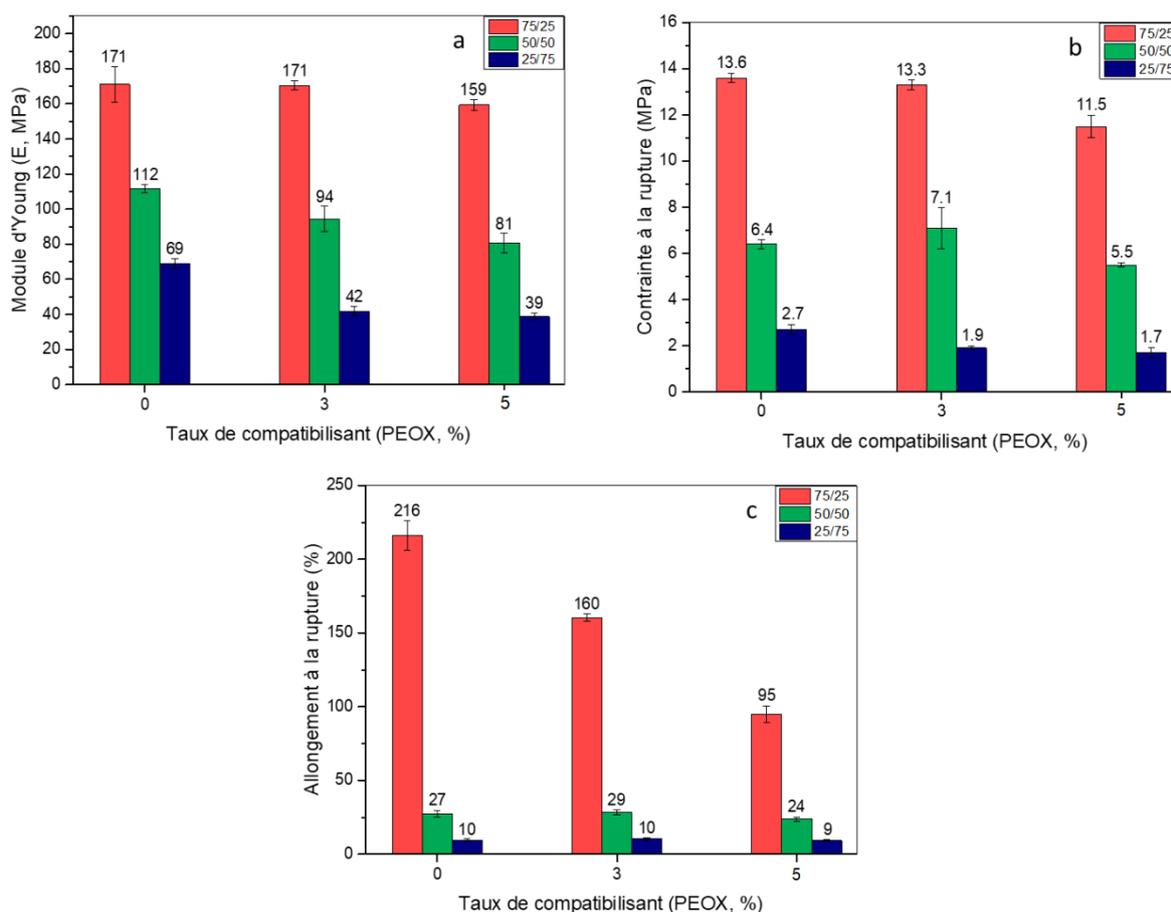


Figure IV.3 : Propriétés mécaniques en traction, module d'Young (a), contrainte à la rupture (b) et allongement à la rupture (c) des mélanges PBSA/PISP suivant le taux de PEOX incorporé (% massique).

L'ajout de PEOX dans les mélanges n'a pas d'impact négatif sur les propriétés mécaniques en termes d'allongement à la rupture excepté pour le mélange 75/25. Dans ces conditions, une incorporation de 3% en masse semble être suffisante pour compatibiliser le PBSA et le PISP, notamment dans les

mélanges 50/50 et 25/75, ce qui se fait toutefois au détriment de la rigidité voire de la résistance du mélange.

### IV.1.3 Propriétés viscoélastiques en mode dynamique à l'état solide

Dans un premier temps, les propriétés viscoélastiques des mélanges (PBSA/PISP) ne contenant pas de PEOX sont déterminées (Figure IV.4).

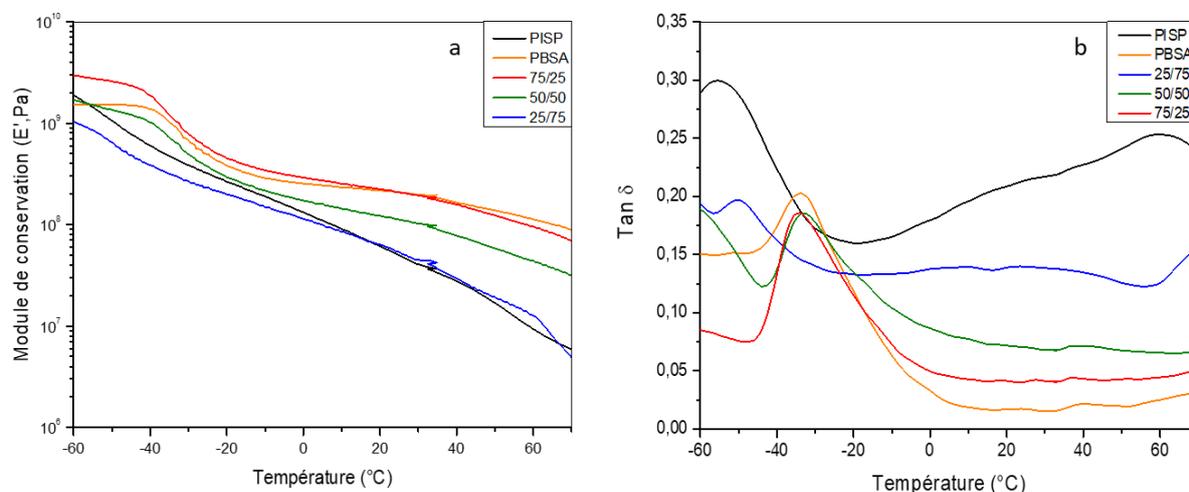


Figure IV.4 : Module de conservation (a) et  $\tan \delta$  (b) pour les mélanges PBSA/PISP non compatibles, préparés à partir de la méthode 1.

Pour l'ensemble des mélanges, le module de conservation augmente régulièrement avec le taux de PBSA ajouté dans la zone de transition vitreuse et dans la zone caoutchoutique.

Dans le cas du mélange 75/25, le module de conservation est légèrement supérieur à celui du PBSA pur dans la région de transition vitreuse avant de diminuer par la suite dans la zone caoutchoutique (Figure IV.4 a). Le comportement constaté dans la région de transition vitreuse est régi par une rigidification de la structure liée à une multitude d'enchevêtrement de par la présence de PISP et peut être liée également à la cristallisation du PBSA. Dans le cas, des mélanges 50/50 et 25/75, le module de conservation est beaucoup plus faible que celui du PBSA pur sur la gamme de température étudiée (Figure IV.4 a). Ceci s'explique d'une part par la présence de PISP en quantité plus importante et l'accroissement du mouvements des chaînes polypeptidiques de PISP par une dénaturation/plastification de PBSA [193]. La courbe représentant  $\tan \delta$  (facteur d'amortissement, rapport entre module de perte et module de conservation) du PISP (Figure IV.4 b) montre deux pics de relaxations principaux. Le premier pic, qui apparaît à 60°C, est attribué à la relaxation  $\alpha$  des chaînes majoritaires en protéines dans le PISP et le second pic situé à -50°C concerne les relaxations  $\beta$  des chaînes de protéines de soja isolées riches principalement en glycérol dans le PISP [194][195]. Le pic

de transition vitreuse des chaînes macromoléculaires de PBSA est observé à  $-30^{\circ}\text{C}$  (Figure IV.4 a et b) [196].

Le mélange 75/25 ne révèle qu'un seul pic de  $\tan \delta$ , caractéristique de la transition vitreuse du PBSA à  $-30^{\circ}\text{C}$  (Figure IV.4 b). Les relaxations du PISP n'apparaissent pas en raison d'une part de sa présence en faible quantité dans le mélange et d'autre part, vraisemblablement du fait d'une dénaturation/plastification incomplète. La courbe de  $\tan \delta$  du mélange 50/50 (Figure IV.4 b) présente deux pics de relaxations. Le premier à  $-30^{\circ}\text{C}$  correspond toujours à la transition vitreuse du PBSA et le second à la transition de la phase majoritairement riche en glycérol dans le PISP. Ce dernier pic est partiellement visible dans l'intervalle de température étudié suite à son déplacement de  $-50^{\circ}\text{C}$  vers  $-60^{\circ}\text{C}$ . Dans le mélange (50/50), le déplacement des pics vers les basses températures peut s'expliquer par des interactions de type hydrogène intervenant entre le PBSA et la PISP, ce qui pourrait libérer des molécules de glycérol provenant de la phase PISP riche en plastifiant.

Dans le cas du dernier mélange riche en PISP, seul la  $T_g$  du PBSA est observée à  $-50^{\circ}\text{C}$  tandis que la relaxation  $\alpha$  située à  $60^{\circ}\text{C}$  pour les chaînes macromoléculaires des protéines de soja isolées disparaît dans l'ensemble des mélanges. Ceci pourrait indiquer que le PISP est dans l'incapacité de dissiper de l'énergie dans le système environnant en présence de PBSA. Des interactions entre le glycérol (groupements hydroxyles  $-\text{OH}$ ) et le PBSA (groupement carbonyle) sont donc possibles, ce qui favorise un retour à l'état natif des ISP comme indiqué précédemment dans la partie III.4 et 5.

Les propriétés viscoélastiques des mélanges PBSA/PISP compatibilisés avec le PEOX sont présentées dans la Figure IV.5.

Concernant le mélange 75/25 compatibilisé, le module de conservation est inférieur à celui du mélange 75/25 non compatibilisé, et ce sur toute la plage de température étudiée (Figure IV.5a). La présence de PEOX semble donc influencer le mouvement des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe du PBSA ou du PISP. De plus, l'évolution de  $\tan \delta$  (Figure IV.5 b) souligne qu'en présence de PEOX, la température de transition vitreuse du PBSA est inférieure ( $T_g$  PBSA avec 3% de PEOX =  $-34.3^{\circ}\text{C}$  /  $T_g$  PBSA avec 5% de PEOX =  $-34.4^{\circ}\text{C}$ ) à la température de transition vitreuse du mélange non compatibilisé ( $T_g$  PBSA sans PEOX =  $-30^{\circ}\text{C}$ ). Dans ces conditions, le PEOX peut faciliter la mobilité des chaînes macromoléculaires du PBSA, en complément d'une plastification du PBSA par le PISP [197].

Dans le cas du mélange 50/50 (Figure IV.5 c), le module de conservation reste similaire à celui du mélange non compatibilisé jusqu'à  $30^{\circ}\text{C}$ , avant de diminuer légèrement suite à des interactions entre PEOX et PISP. Néanmoins, le déplacement de la transition vitreuse du PBSA en présence de PEOX vers les basses températures ( $T_g$  PBSA avec 3% de PEOX =  $-32.3^{\circ}\text{C}$  /  $T_g$  PBSA avec 5% de PEOX =  $-33.3^{\circ}\text{C}$  /

Tg PBSA sans PEOX =  $-30^{\circ}\text{C}$ ) (Figure IV.5 d) conforte l'hypothèse d'une éventuelle plastification de PBSA.

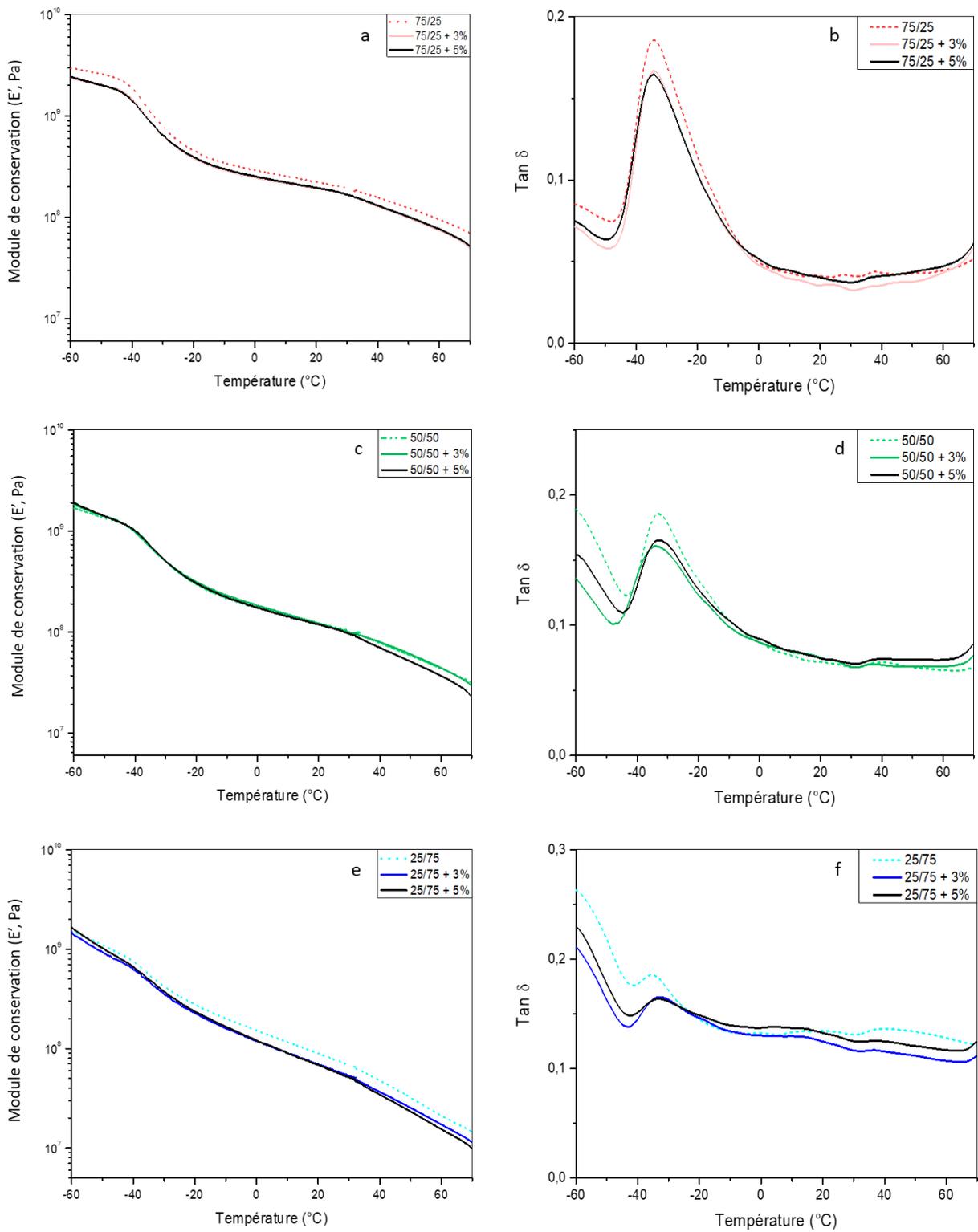


Figure IV.5 : Module de conservation et tan  $\delta$  pour les mélanges PBSA/PISP purs et avec 3 ou 5% de PEOX (% massique) – 75/25 (a et b), 50/50 (c et d), 25/75 (e et f).

Le mélange riche en PISP (25/75) suit des tendances analogues à celle observées pour le mélange 75/25 en termes de module de conservation (Figure IV.5 e). La mobilité des chaînes macromoléculaires de PBSA ou de PISP semble accrue du fait d'interactions possibles avec les composants de PISP. D'autre part, le pic reflétant les  $\beta$  relaxations des chaînes macromoléculaires de PISP riche en glycérol se déplace vers les basses températures, ce qui peut être considéré comme un effet de libération des molécules de glycérol, le PEOX agissant comme agent de dénaturation dans l'ISP [197]. Enfin, le pic caractéristique des relaxations des chaînes macromoléculaires des protéines de soja isolées a disparu, signe possible d'une réticulation des chaînes polypeptidiques des protéines de soja isolées.

Les propriétés viscoélastiques ont mis en évidence des interactions possibles entre le PEOX, le PISP et le PBSA, conduisant à accroître les mouvements des chaînes macromoléculaires de PBSA, et ce, pour l'ensemble des mélanges. En outre, pour le mélange riche en PISP (25/75), le PEOX permettrait d'accentuer le phénomène de dénaturation des protéines et provoquer l'effet inverse. En conclusion, l'analyse des propriétés viscoélastiques confirme les résultats des essais mécaniques en traction uniaxiale.

### IV.1.4 Propriétés thermiques

#### IV.1.4.1 Analyse thermogravimétrique

L'allure des courbes thermogravimétriques et la décomposition thermique des mélanges PBSA/PISP compatibilisés avec le PEOX (Figure IV.7) sont similaires à celle des mélanges PBSA/PISP non compatibilisés (Figure III.4).

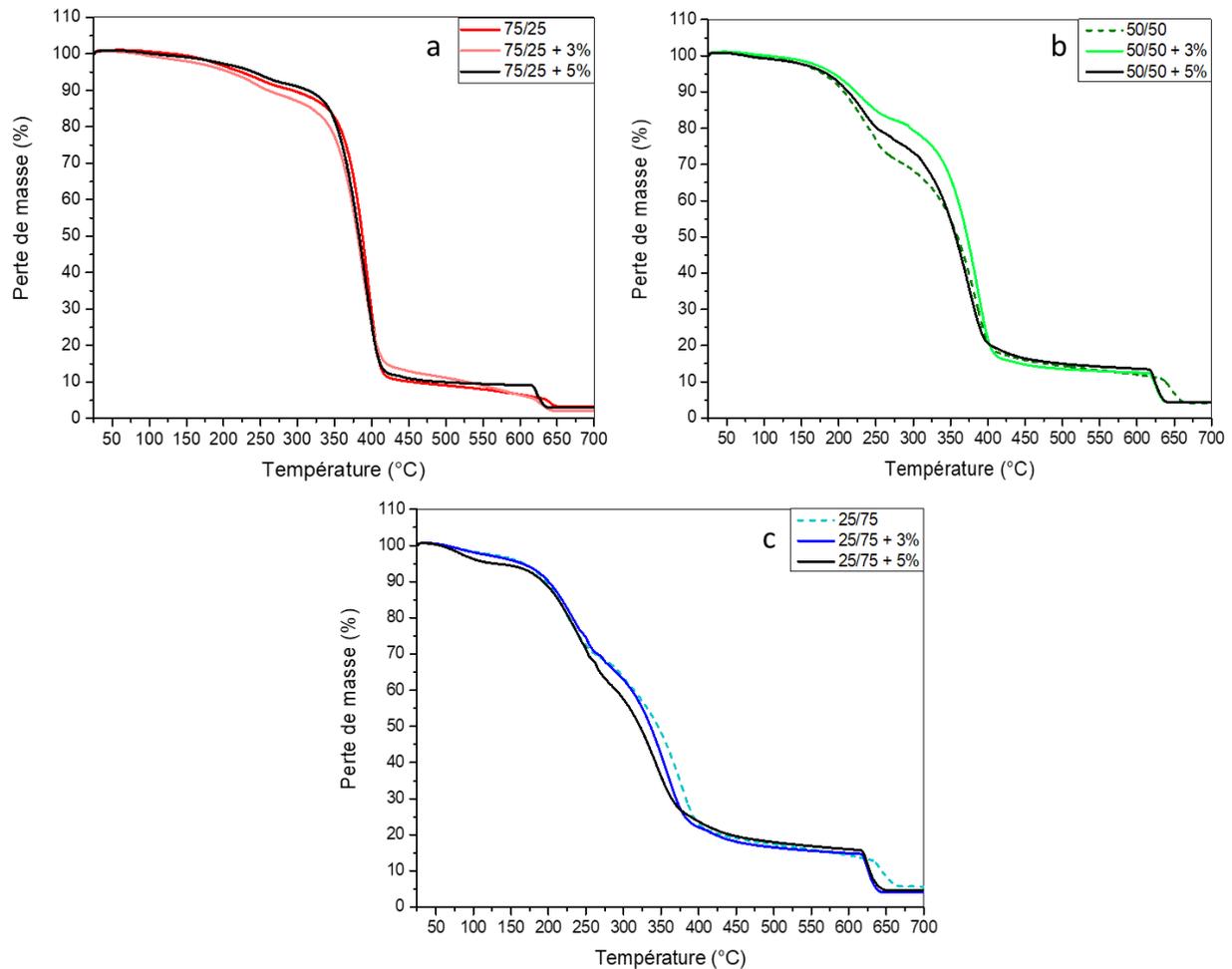


Figure IV.6 : Courbes de pertes de masses à l'état fondu pour les mélanges compatibilisés 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c).

Pour un mélange 75/25, riche en PBSA (Figure IV.7 a), la première perte de masse est peu marquée entre 150 et 350°C, elle correspond à l'évaporation du glycérol, à la décomposition thermique du PEOX et du PISP. La seconde dégradation est identifiée à 350°C environ correspondant à la décomposition thermique du PBSA majoritaire.

Pour un mélange 50/50 et un mélange 25/75 riche en PISP (Figure IV.7 b et c), la première décomposition thermique de 150 – 350°C est liée à l'évaporation du glycérol, à la décomposition des protéines mêlées au glycérol mais également à la décomposition du PEOX ainsi que la décomposition des chaînes polypeptidiques des protéines interagissant avec le PEOX. La seconde perte de masse constatée vers 350°C enchaîne la dégradation de PBSA.

Enfin quel que soit le mélange considéré, la dernière perte de masse située 650°C correspond à l'oxydation des résidus carbonés de PISP [53][111][154][162][164][165] [166].

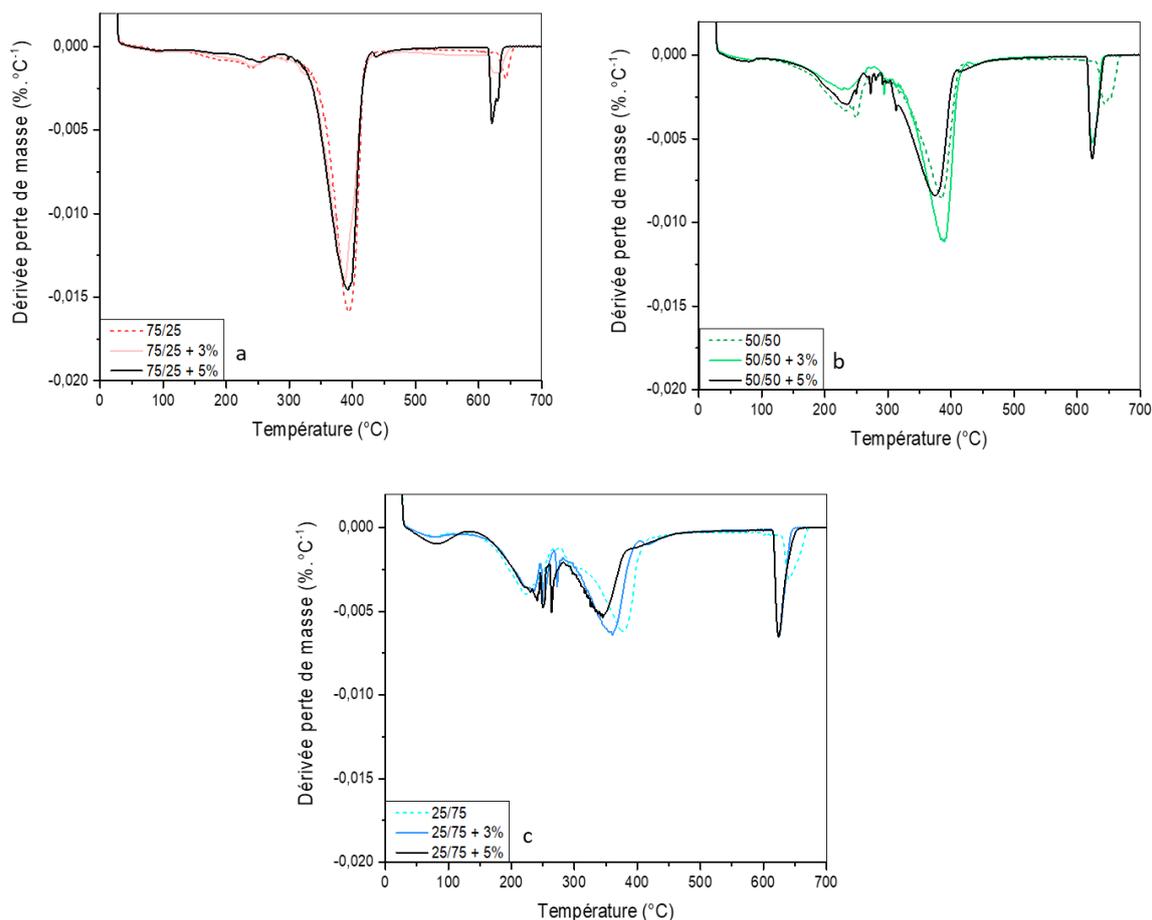


Figure IV.7 : Dérivées de pertes de masse des mélanges PBSA/PISP compatibilisés par le PEOX – 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c).

Le Tableau IV.1 rassemble les températures de début de dégradation à 5% de perte de masse pour des mélanges compatibilisés ou non. L'ajout de PEOX a une influence significative sur la stabilité des mélanges 75/25 et 50/50.

L'ajout de 5% de PEOX dans le mélange 75/25 permet de repousser la température de dégradation thermique de 40°C. Les hypothèses émises précédemment sur les interactions et la mobilité des chaînes macromoléculaires du PBSA semblaient indiquer un affaiblissement des propriétés thermiques du matériau [174]. Ces interactions sont de type Van der Waals existantes entre le PEOX et le PBSA (Figure IV.8) et sont montrées dans les craquelures observées en morphologie (Figure IV.2). Ces constatations seront confirmées par la suite en IRTF (partie IV.1.5). Or, l'ajout de 5% de PEOX permet une stabilité légèrement plus élevée provoquée par la réticulation des protéines de soja isolées [162][169][190], qui n'avait jusqu'à présent pas été identifiée par les essais précédents sur ce mélange mais était soupçonnée au regard du comportement viscoélastique du mélange 25/75 notamment.

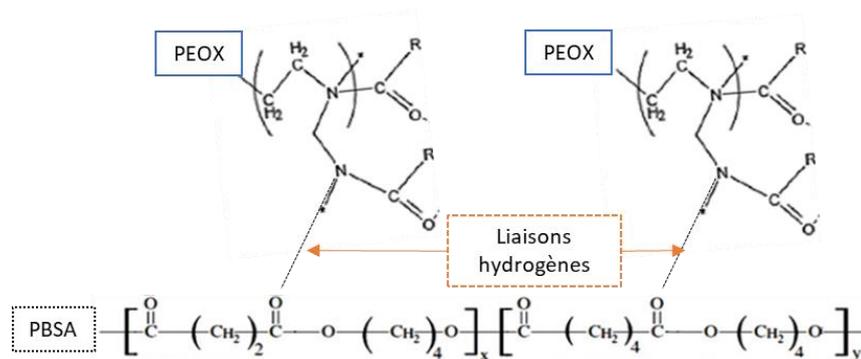


Figure IV.8 : Interactions PEOX/PBSA.

Composition PBSA/PISP	Quantité de PEOX (% massique)	Température de début de dégradation thermique à 5% de perte de masse (°C)
75/25	0	226 ± 3
	3	230 ± 6
	5	271 ± 7
50/50	0	179 ± 1
	3	201 ± 2
	5	192 ± 3
25/75	0	170 ± 4
	3	168 ± 2
	5	174 ± 6

Tableau IV.1 : Température de début de dégradation des mélanges PBSA/PISP avec ou sans compatibilisant PEOX.

Dans le mélange 50/50, l'introduction de 3% de PEOX est suffisante pour augmenter la température de dégradation thermique de 20°C. La stabilité thermique plus élevée peut-être de nouveau attribué à la réticulation possible des protéines de soja isolées (Figure IV.9) [198][199].

Enfin, dans le cas du mélange 25/75, la stabilité thermique n'est pas affectée car le PEOX pourrait être un agent de dénaturation des protéines de soja isolées avec du glycérol ou de l'eau. En effet, les interactions sont possibles entre les groupements carbonyles (C=O) présents dans le PEOX et les groupements amines (N-H) des protéines de soja isolées (Figure IV.10). Les interactions conduisant à dénaturer les protéines de soja isolées étant nombreuses dans le PISP, cela évite une réticulation des chaînes. Par conséquent, les propriétés thermiques du matériau ne sont pas affectées.

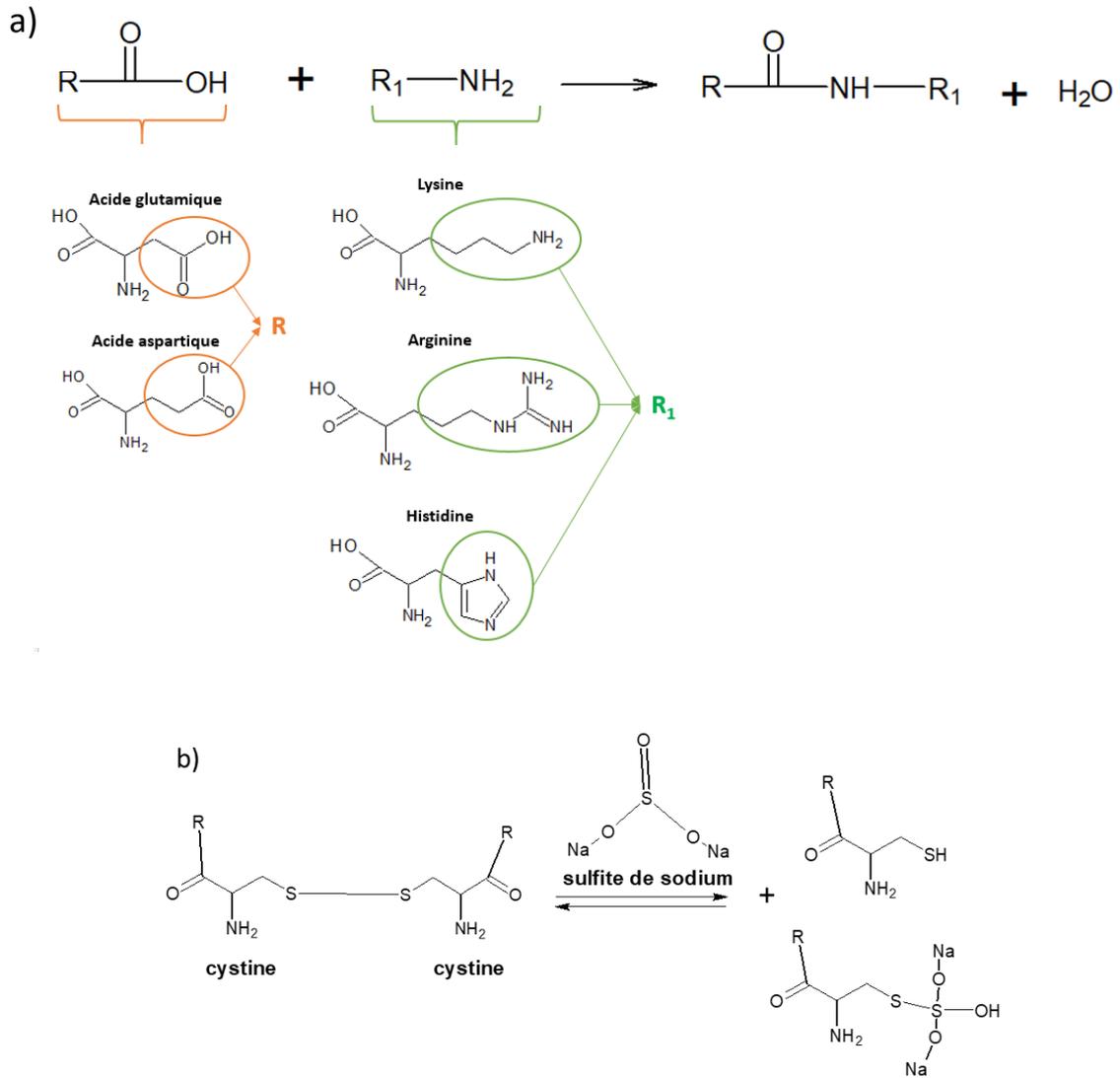


Figure IV.9 : Réactions de réticulation – Amidation (a) – Oxydation (b) [198][199].

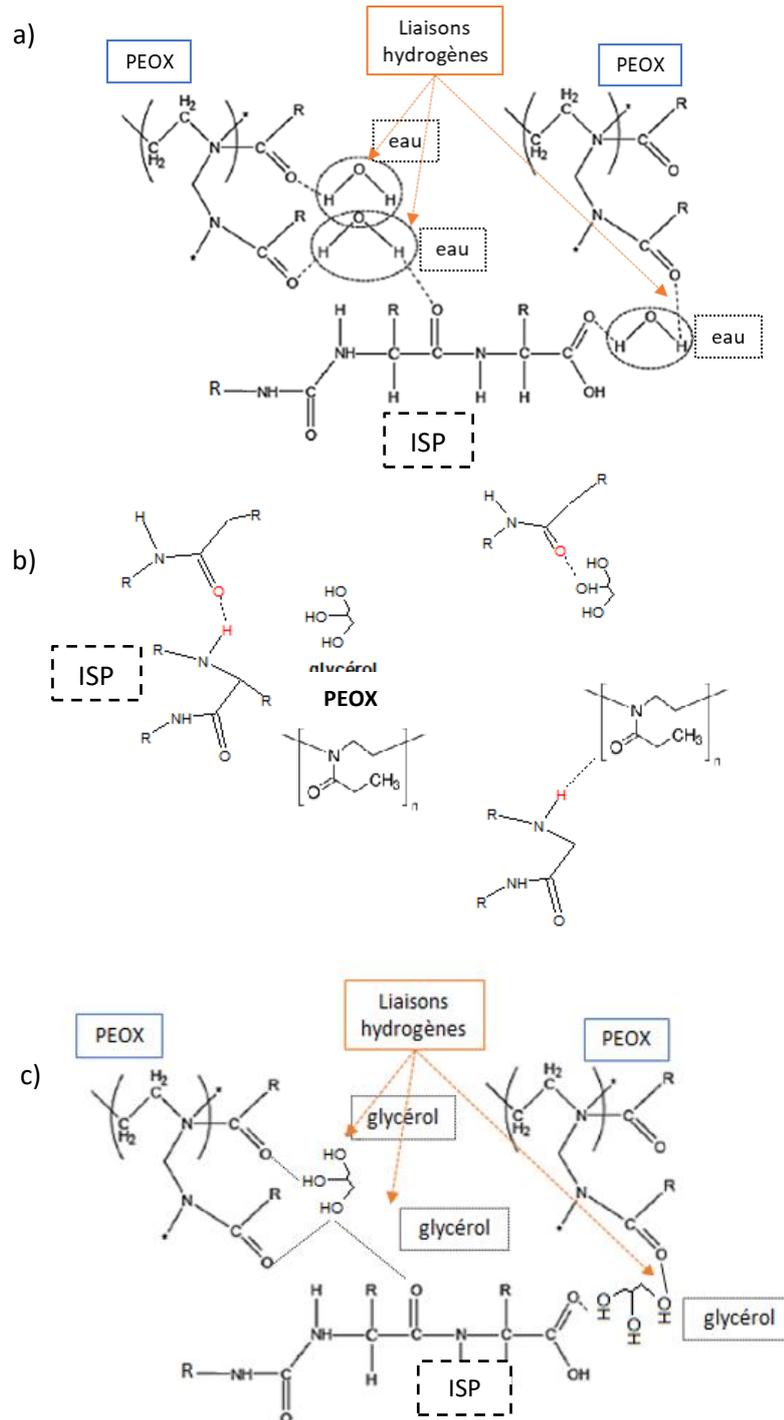


Figure IV.10 : Interactions PEOX/eau/ISP (a) – PEOX/ISP et glycérol/ISP (b) – PEOX/glycérol/ISP (c).

#### IV.1.4.2 Analyse calorimétrique différentielle

Précédemment dans la partie III.3.2, il a été mis en évidence que le PISP gênait la cristallisation homogène du PBSA [174] du fait des interactions présentes entre les groupements C=O du PSBA et les fonctions alcools et amines (O-H, N-H) du PISP [175]. A l'inverse, dans le cas du mélange 75/25, la croissance cristalline était plus homogène du fait d'une meilleure dispersion du PISP dans le PBSA.

Composition PBSA/PISP	Quantité de PEOX (% massique)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
75/25	0	39.6 ± 2.4	87.8 ± 0.1	38 ± 1
	3	39.7 ± 1.1	87.2 ± 0.5	39 ± 1
	5	42.9 ± 0.4	87.1 ± 0.1	42 ± 4
50/50	0	37.8 ± 0.5	86.9 ± 0.1	31 ± 1
	3	40.6 ± 0.6	86.9 ± 0.5	40 ± 1
	5	38.1 ± 0.4	87.9 ± 0.3	37 ± 2
25/75	0	35.9 ± 1.0	86.5 ± 0.5	10 ± 3
	3	35.9 ± 0.4	88.4 ± 0.5	29 ± 1
	5	35.0 ± 0.9	87.3 ± 0.4	28 ± 3

T<sub>c</sub> : Température de cristallisation – T<sub>f</sub> : Température de fusion – X<sub>c</sub> : Taux de cristallinité

Tableau IV.2 : Propriétés thermiques des mélanges PBSA/PISP avec ou sans compatibilisant PEOX.

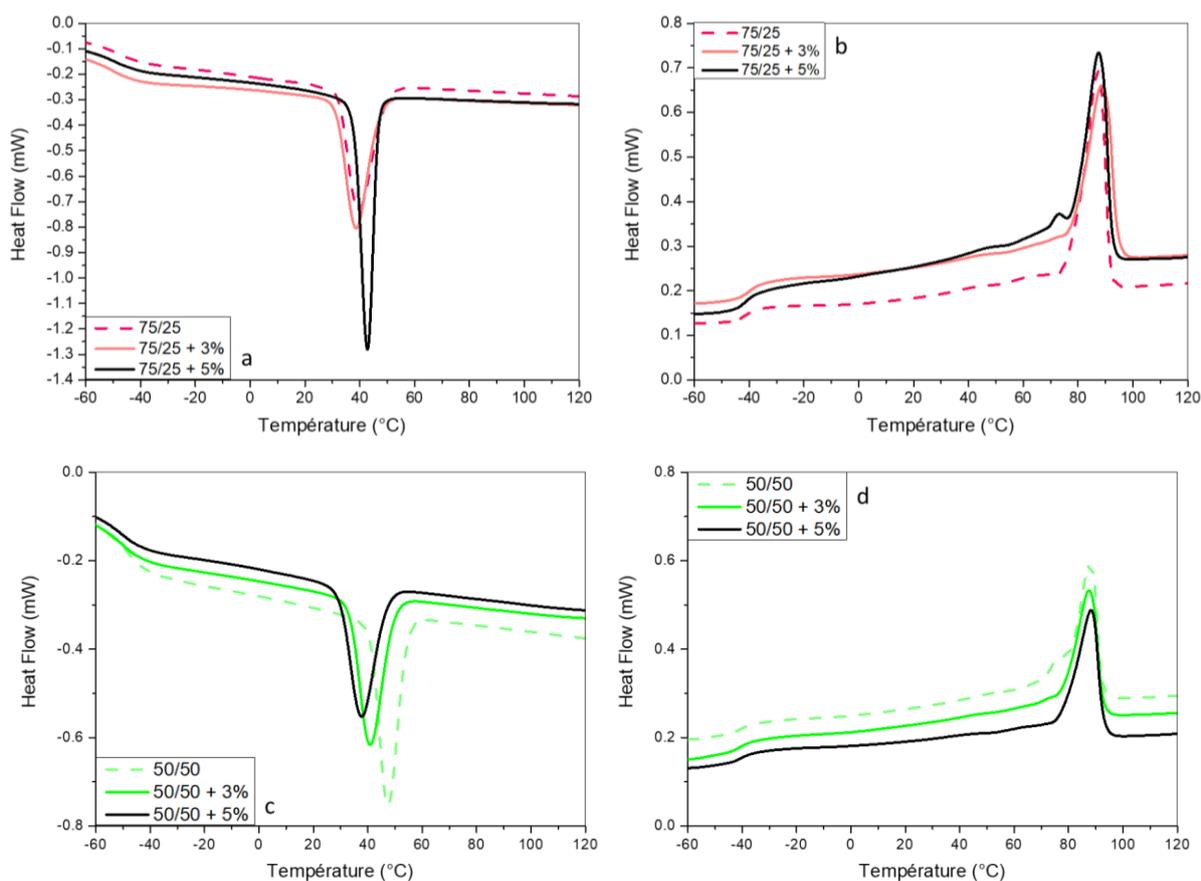


Figure IV.11 : Courbes DSC de 75/25 + %HNT (a), 50/50 + %HNT (c) en refroidissement et en montée de température 75/25 + %HNT (b), 50/50 + %HNT (d).

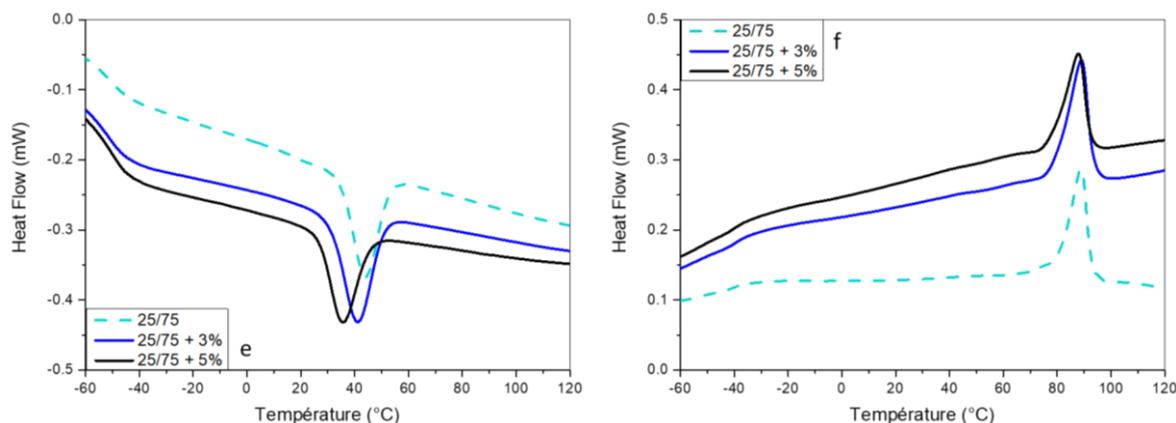


Figure IV.12 : Courbes DSC de 25/75 + %HNT (e) en refroidissement et en montée de température 25/75 + %HNT (f).

Le Tableau IV.2 résume les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle. Les températures caractéristiques du PBSA (fusion et cristallisation) ne fluctuent pas ou peu malgré l'ajout de PEOX soulignant ainsi l'influence négligeable du compatibilisant.

Pour un mélange riche en PBSA, le taux de cristallinité ne varie pas de manière significative au regard de la dispersion des mesures, quel que soit le pourcentage de PEOX ajouté. Le taux de cristallinité est en revanche nettement plus élevé en présence de PEOX dans les mélanges 50/50 et 25/75. Le PEOX facilite la dispersion de PISP dans le PBSA, la germination de PBSA est donc favorisée.

Pour résumer, dans le mélange 50/50, la formation de nombreuses zones cristallines est facilitée par l'apparition de germes et une augmentation probable de l'épaisseur des lamelles de sphérolites (Figure IV.13) [200]. Ces résultats confortent l'augmentation constatée de la contrainte à la rupture (Figure IV.3) dans ce seul cas particulier. Concernant le mélange 25/75 riche en PISP, la seule tendance notable est un taux de cristallinité plus élevé, quasiment triplé ; avec une température de cristallisation constante, ici la cristallisation de PBSA n'est pas entravée, elle est préférentiellement formée dans de petites zones avec une épaisseur probablement faible.

L'influence du taux de cristallinité n'est pas remarquable sur les propriétés mécaniques en raison d'un grand nombre d'interactions dominants entre le PEOX et le PISP, d'où le constat relevé sur la chute du module d'Young et de la contrainte à la rupture. Le comportement mécanique de ce mélange compatibilisé est dominé par le comportement de PISP, étant majoritaire.

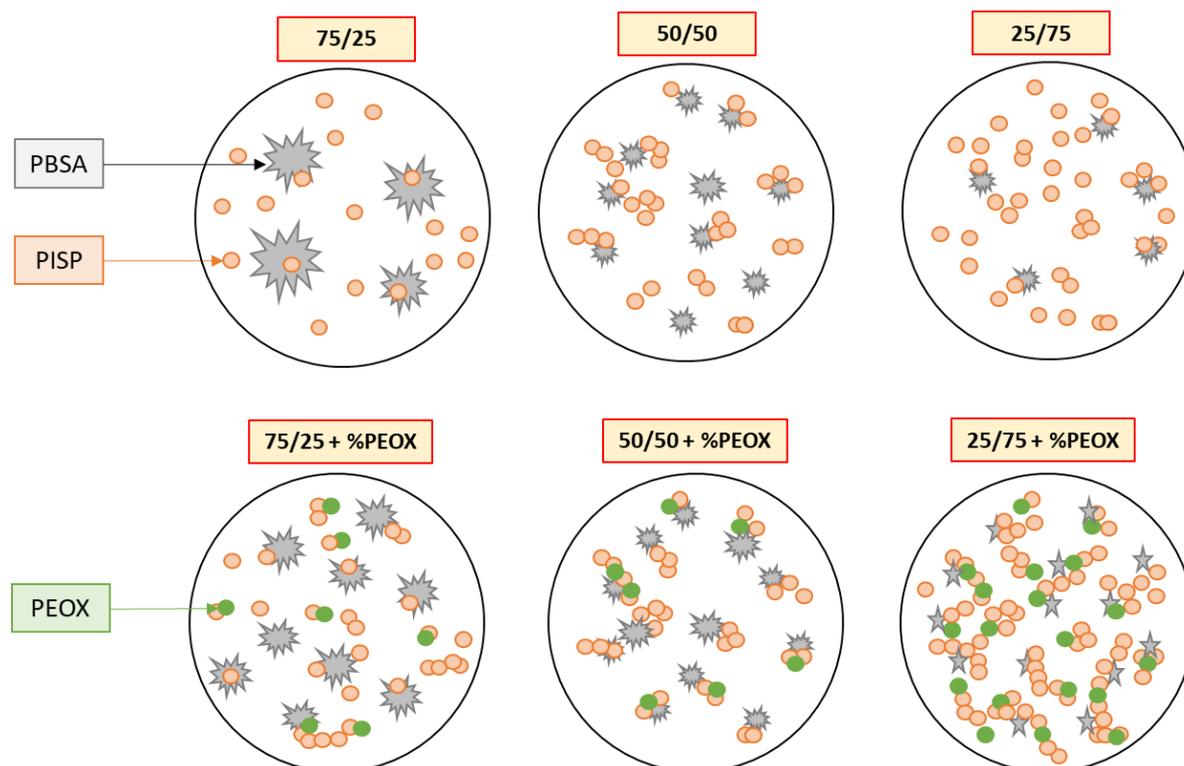


Figure IV.13 : Illustration de la cristallisation de PBSA en présence de PEOX dans les mélanges PBSA/PISP.

#### IV.1.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF montre que la dénaturation des protéines est possible en présence de PEOX. En effet, la bande correspondant à la vibration des liaisons amides (N-H), initialement située pour l'ensemble des mélanges à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , se déplace entre  $1625$  et  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.15 1b ; 2b et 3b) [165]. Ce déplacement vers les plus bas nombres d'ondes en présence de 5% de PEOX souligne une possible réticulation des chaînes de protéines par une réaction d'amidation (Figure IV.9 a) [198] ou la formation de liaisons disulfures (Figure IV.9 b) [199]. L'intensité relative de ce pic (situé entre  $1625$  et  $1635\text{ cm}^{-1}$ ) est également plus élevée, ce qui montre que la vibration des liaisons amides (N-H) formées et issues de la réaction d'amidation sont libres, l'environnement chimique de ces liaisons est dépourvu d'autres interactions.

Le pic de vibration des groupements hydroxyles (-OH) se déplace quant à lui en présence de PEOX vers les plus hautes fréquences en nombre d'onde (Figure IV.15 1a ; 2a et 3a). En effet, le pic des vibrations des liaisons (-OH) pour le mélange 75/25 est situé à  $3350\text{ cm}^{-1}$  ; lorsque 5% de PEOX est ajouté au mélange, le pic se décale à  $3352\text{ cm}^{-1}$ . De même pour le mélange 50/50, le pic des groupes hydroxyles initialement positionné à  $3330\text{ cm}^{-1}$  en présence de 5% de PEOX ; se translate à  $3377\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, dans le cas du mélange 25/75, le pic en présence de 5% de PEOX se situe à  $3355\text{ cm}^{-1}$  (Tableau IV.3). Ces déplacements de pic indiquent la possibilité d'interactions de type hydrogène entre les molécules de glycérol et de PEOX ajoutées à celles déjà présentes entre le glycérol et le PISP [165]. Ces interactions

favoriseraient la dénaturation d'ISP, déjà évoquée précédemment [190]. Ce pic peut également contenir la vibration des groupements hydroxyles des produits secondaires formés à partir de la réaction d'acétylation entre le PBSA et le glycérol (Figure IV.14). En effet, les molécules de glycérol libérées peuvent réagir avec le PBSA, par une réaction de trans-estérification minoritaire (réaction entre la fonction ester du PBSA et les groupements hydroxyles du glycérol) (Figure IV.14) [164]. La libération des molécules de glycérol favorise la réticulation des protéines (Figure IV.9). Ce constat est valable pour l'ensemble des mélanges en présence de PEOX.

En somme, la tendance du large pic représentant les groupements hydroxyles se décale légèrement vers les nombres d'onde plus élevés lors de l'ajout du compatibilisant, elle indique ainsi la présence d'interactions majoritairement hydrogènes dans les mélanges, ce qui favorise les phénomènes de plastification et dénaturation.

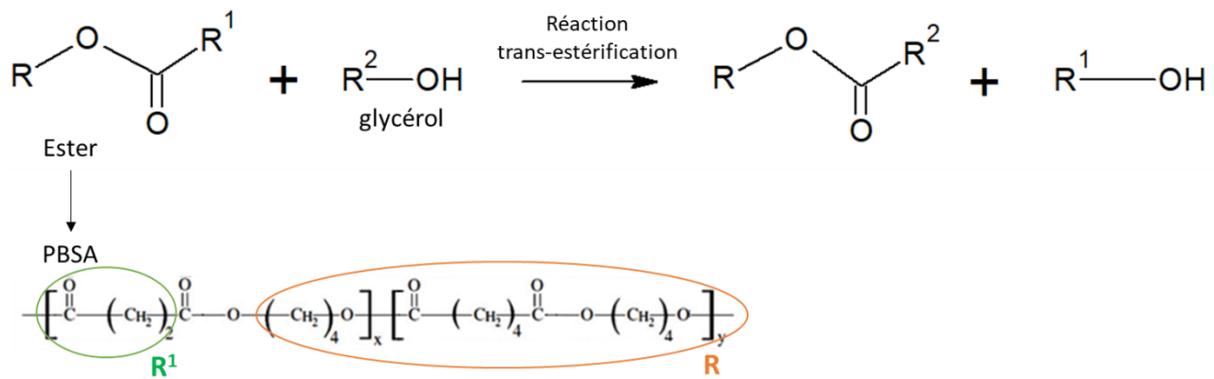


Figure IV.14 : Réaction de trans-estérification [164].

<b>Composition PBSA/PISP + x% PEOX</b>	<b>Pic correspondant aux groupes hydroxyles (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pic correspondant aux liaisons amides secondaires (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>75/25</b>	3350	1655
<b>75/25 + 3%</b>	3350	1635
<b>75/25 + 5%</b>	3352	1629
<b>50/50</b>	3330	1650
<b>50/50 + 3%</b>	3334	1625
<b>50/50 + 5%</b>	3377	1625
<b>25/75</b>	3325	1650
<b>25/75 + 3%</b>	3336	1625
<b>25/75 + 5%</b>	3355	1624

Tableau IV.3 : Position des pics de vibrations des groupes hydroxyles et amide secondaire pour les mélanges PBSA/PISP en présence de compatibilisant PEOX.

## Chapitre IV Influence d'additifs sur les propriétés physico-chimiques et thermo-mécaniques des mélanges

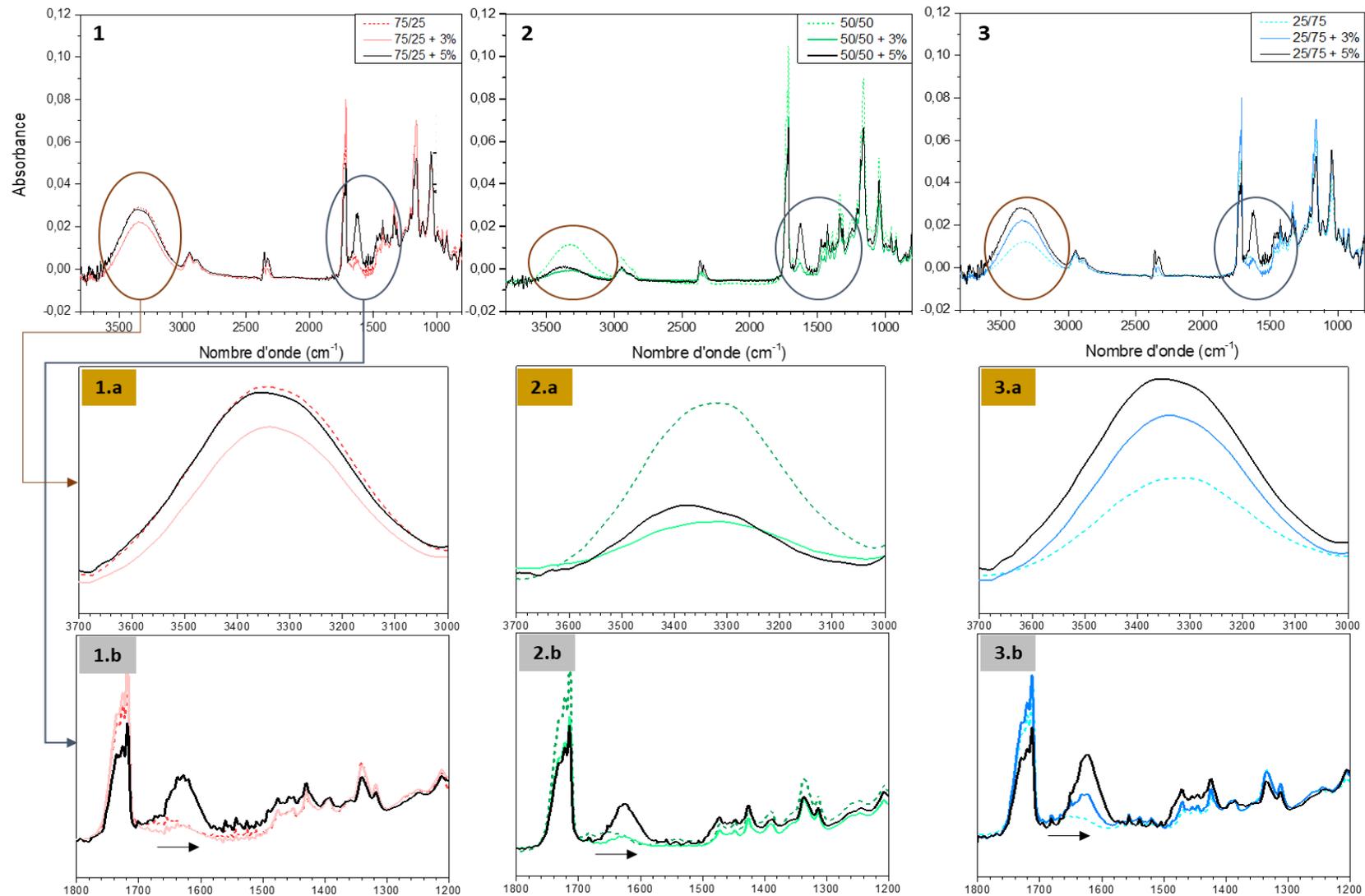


Figure IV.15 : Spectres IRTF des mélanges PBSA/PISP, 75/25, 75/25 + 3%, 75/25 + 5% (1) ; 50/50, 50/50 + 3%, 50/50 + 5% (2) ; 25/75, 25/75 + 3%, 25/75 + 5% (3) – Zoom vibrations des groupements hydroxyles (1.a ; 2.a ; 3.a) – Zoom vibrations des liaisons des protéines (1.b ; 2.b ; 3.b).

#### IV.1.6 Bilan sur l'effet du compatibilisant poly (2 - éthyl - oxazoline)

L'ajout de PEOX dans le mélange PBSA/PISP, à la base immiscible, dans cette étude permet la compatibilité partielle des deux phases en présence (PISP et PBSA), elle s'est basée sur les travaux de Ku-marsilla et al. [174] avec des similitudes observées en morphologie. La caractérisation physico-chimique et thermo-mécanique des mélanges PBSA/PISP, a mis en évidence plusieurs points :

- ✓ Les observations des mélanges au MEB ont révélé la formation d'une interphase entre le PBSA et le PISP, lieu d'interactions faibles (type hydrogène) illustrées dans la Figure IV.16.

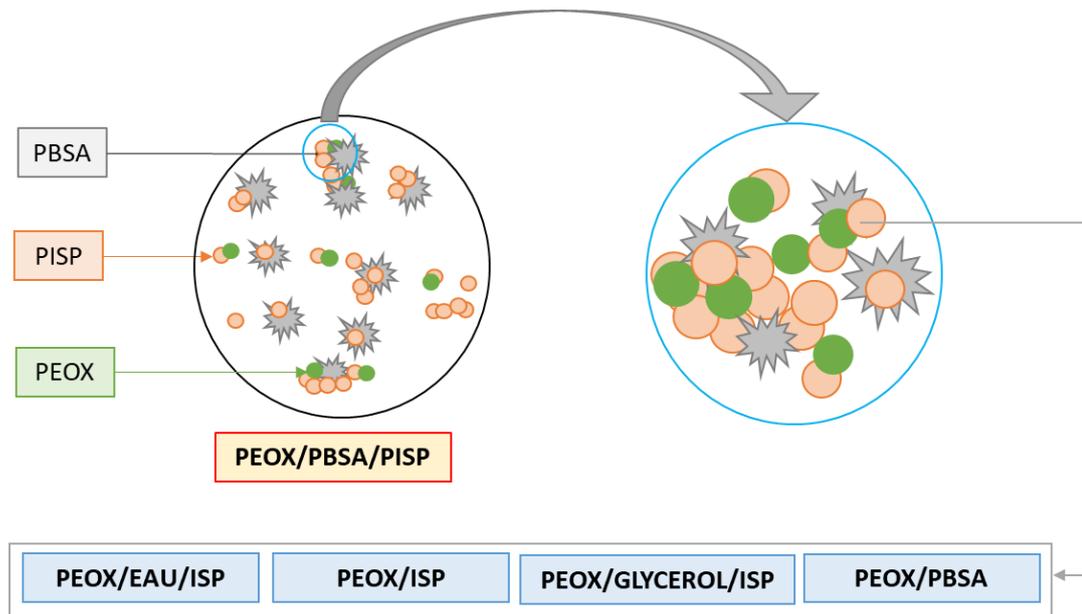


Figure IV.16 : Illustration des interactions susceptibles d'être présentes dans l'interphase.

- ✓ Le comportement mécanique en traction uniaxiale a souligné un effet globalement négatif du compatibilisant PEOX qui engendre une diminution de la rigidité pour les mélanges 50/50 et 25/75, de la contrainte pour le mélange 25/75 et DE l'allongement à la rupture dans le cas du mélange 75/25.
- ✓ Les propriétés viscoélastiques ont montré que des composants du PISP peuvent probablement réagir avec le PBSA et par conséquent induire un effet de réticulation dans le PISP.
- ✓ La stabilité thermique des mélanges est améliorée du fait de la réticulation des protéines de soja isolées pour les mélanges 75/25 et 50/50. En effet, ces deux mélanges présentent une température de début de dégradation élevée de +40°C et +20°C respectivement comparativement aux mélanges non compatibilisés. Par ailleurs, le rôle du PEOX en tant qu'agent de dénaturation a été confirmé dans le cas du mélange 25/75, les propriétés thermiques n'étant pas affectées.

- ✓ L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a permis de confirmer, pour tous les mélanges, la dénaturation des protéines de soja isolées par le PEOX et la vibration des groupements hydroxyles présents dans les produits formés issus de la réaction possible entre le glycérol et le PBSA.

L'ajout de PEOX est relativement intéressant du point de vue des propriétés thermiques des mélanges (Tableau IV.4). Une quantité de 3% de PEOX est suffisante pour compatibiliser ses deux phases PBSA et PISP.

Composition PBSA/PISP	Propriétés mécaniques			Propriétés thermiques
	Module d'Young	Contrainte à la rupture	Allongement à la rupture	
75/25	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)
50/50	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)
25/75	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)	 (≥ 3%)

Tableau IV.4 : Bilan de l'effet de l'ajout du compatibilisant PEOX (% de PEOX dont l'effet est recensé) sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des mélanges PBSA/PISP.

L'objectif de la présente étude est de retenir la quantité de PEOX optimale à ajouter dans une composition, avec des propriétés physico-chimiques satisfaisantes pour des applications d'emballage. L'ajout minimum de 3% de PEOX dans un mélange 50/50 permet de conserver les propriétés mécaniques au détriment d'une rigidité plus faible, en améliorant malgré tout la stabilité thermique du mélange à haute température. Cependant, comme évoqué précédemment (partie I.2.2) les protéines possèdent de faibles propriétés barrières aux gaz et à la vapeur d'eau. Il est proposé donc d'ajouter des nano-argiles tubulaires de type halloysites non modifiées dans ces formulations, et d'évaluer leur influence sur les performances mécaniques et thermiques des mélanges PBSA/PISP.

## IV.2 Ajout de nanotubes halloysites

Dans cette partie, les mélanges PBSA/PISP, 75/25, 50/50 et 25/75 sont de nouveau caractérisés en présence d'halloysites seulement à hauteur de 2, 4 et 6% en masse.

### IV.2.1 Morphologie

L'observation au MEB des nanocomposite PBSA/HNT et PISP/HNT permet de connaître l'état de dispersion des nanocharges dans chacune des phases seules. Les analyses sont présentées sur la Figure IV.17, avec un grossissement faible (10 $\mu$ m).

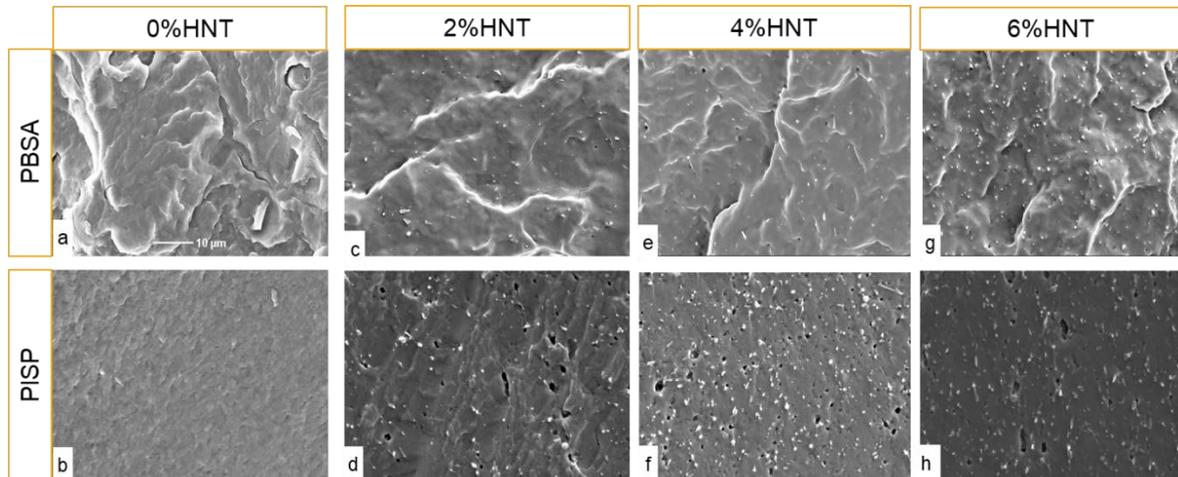


Figure IV.17 : Observations MEB à 10 $\mu$ m du PBSA et du PISP : PBSA (a), PISP (b), PBSA + 2% HNT (c), PISP + 2% HNT (d), PBSA + 4%HNT (e), PISP + 4%HNT (f), PBSA + 6%HNT (g), PISP + 6%HNT (h).

En général, les observations de PBSA et PISP en présence de 2, 4 ou 6% en masse d'HNT (Figure IV.17) montrent que les HNT sont répartis de manière homogène dans chacune des deux phases. La matrice (PISP ou PBSA) comporte logiquement de plus en plus de nanocharges lorsque la quantité ajoutée de HNT augmente.

L'observation au MEB permet de visualiser la morphologie globale des mélanges PBSA/PISP en présence d'HNT, illustrée sur les Figure IV.18 et 16, avec un grossissement de 50 $\mu$ m et de 10 $\mu$ m respectivement.

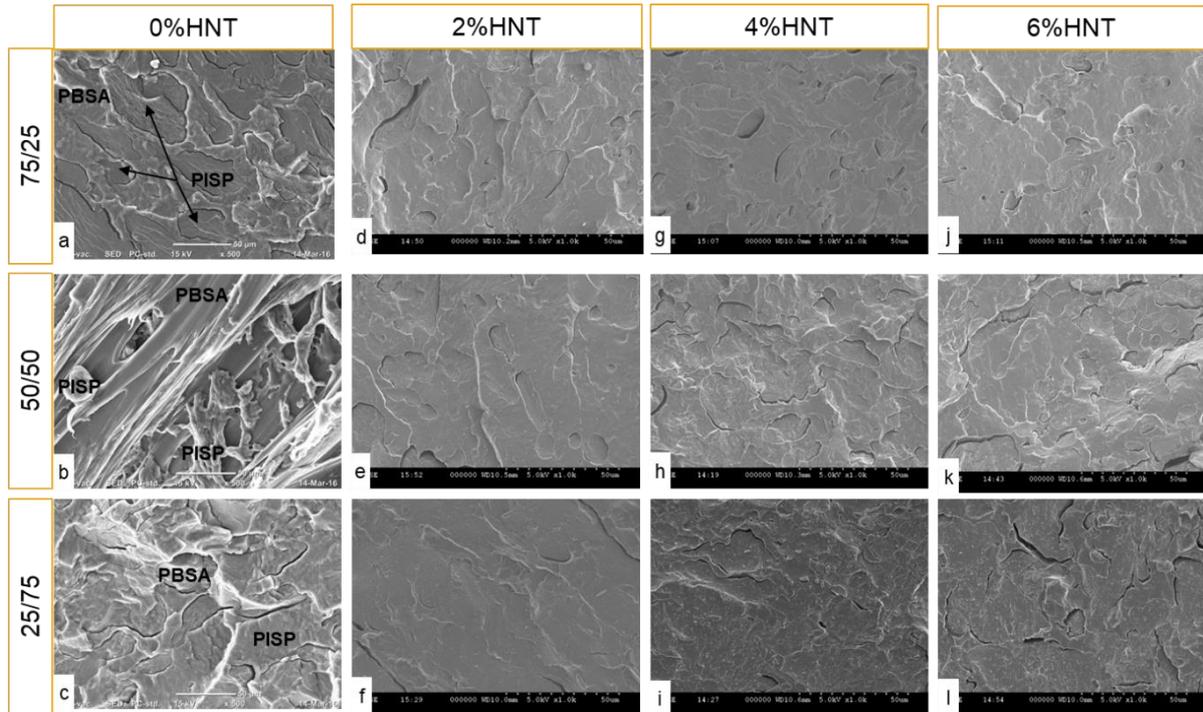


Figure IV.18 : Observations MEB à 50µm des mélanges PBSA/PISP : 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c), 75/25 + 2% HNT (d), 50/50 + 2% HNT (e), 25/75 + 2%HNT (f), 75/25 + 4%HNT (g), 50/50 + 4%HNT (h), 25/75 + 4%HNT (i), 75/25 + 6%HNT (j), 50/50 + 6%HNT (k), 25/75 + 6%HNT (l).

Pour mémoire, le mélange 75/25 riche en PBSA (Figure IV.18 a) ainsi que le mélange 50/50 (Figure IV.18 b) présentent une morphologie co-continue. Dans le cas du mélange 25/75 majoritaire en PISP, la morphologie initiale est nodulaire (Figure IV.18 c).

Quelle que soit la quantité d'HNT ajouté, la morphologie est similaire au mélange de base sans HNT avec l'interface illustrée par des crevasse présente dans les nanocomposites, et ce quelle que soit la formulation (Figure IV.19).

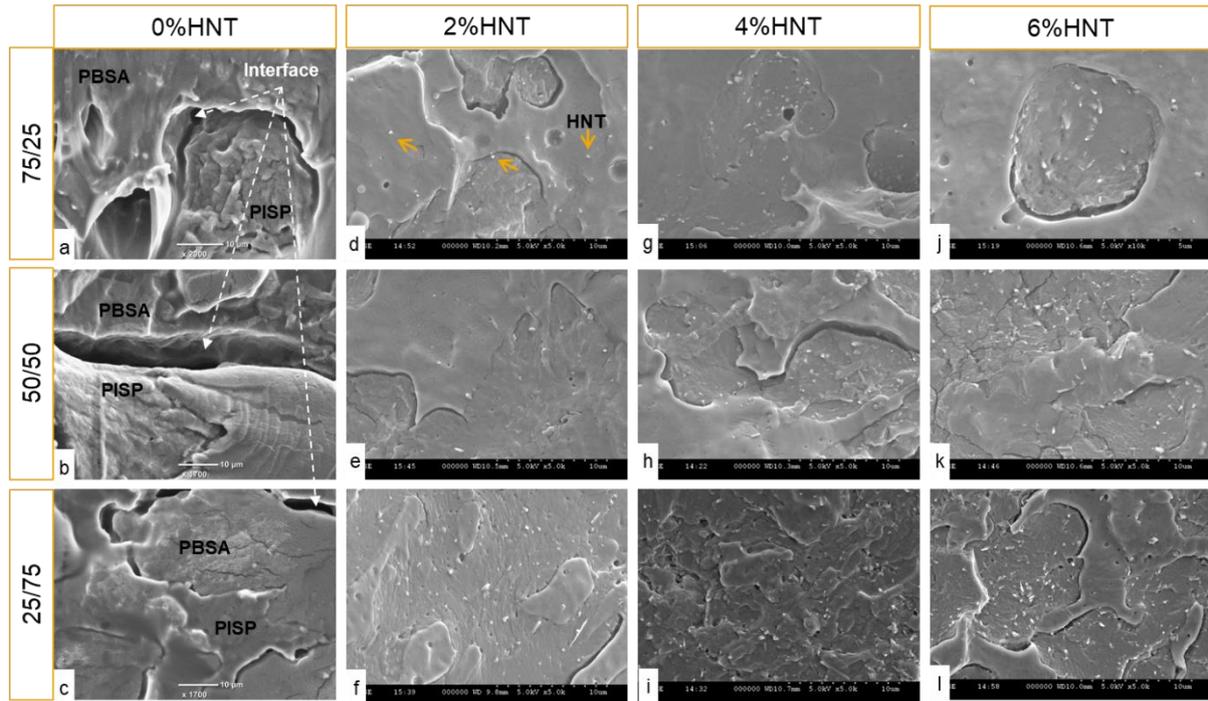


Figure IV.19 : Observations MEB à 10µm des mélanges PBSA/PISP : 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c), 75/25 + 2% HNT (d), 50/50 + 2% HNT (e), 25/75 + 2%HNT (f), 75/25 + 4%HNT (g), 50/50 + 4%HNT (h), 25/75 + 4%HNT (i), 75/25 + 6%HNT (j), 50/50 + 6%HNT (k), 25/75 + 6%HNT (l).

Les constats effectués précédemment à l'échelle la plus élevée (Figure IV.18) sont valables à une échelle plus petite (Figure IV.19). Les HNT ajoutés en faibles quantités apportent une morphologie quasi-similaire à celle des mélanges initiaux. D'autre part la répartition des HNT dans l'ensemble des mélanges est hétérogène (majoritairement situés dans le PISP, de par un choix de mélanger les poudres simultanément avant le procédé d'extrusion et de favoriser la plastification de PISP).

#### IV.2.2 Propriétés mécaniques en traction

Dans un premier temps, le comportement mécanique du PBSA et du PISP purs a été caractérisé en fonction du taux massique d'HNT ajouté. Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte et allongement à la rupture) sont résumées dans les Figure IV.20 et Figure IV.21 respectivement.

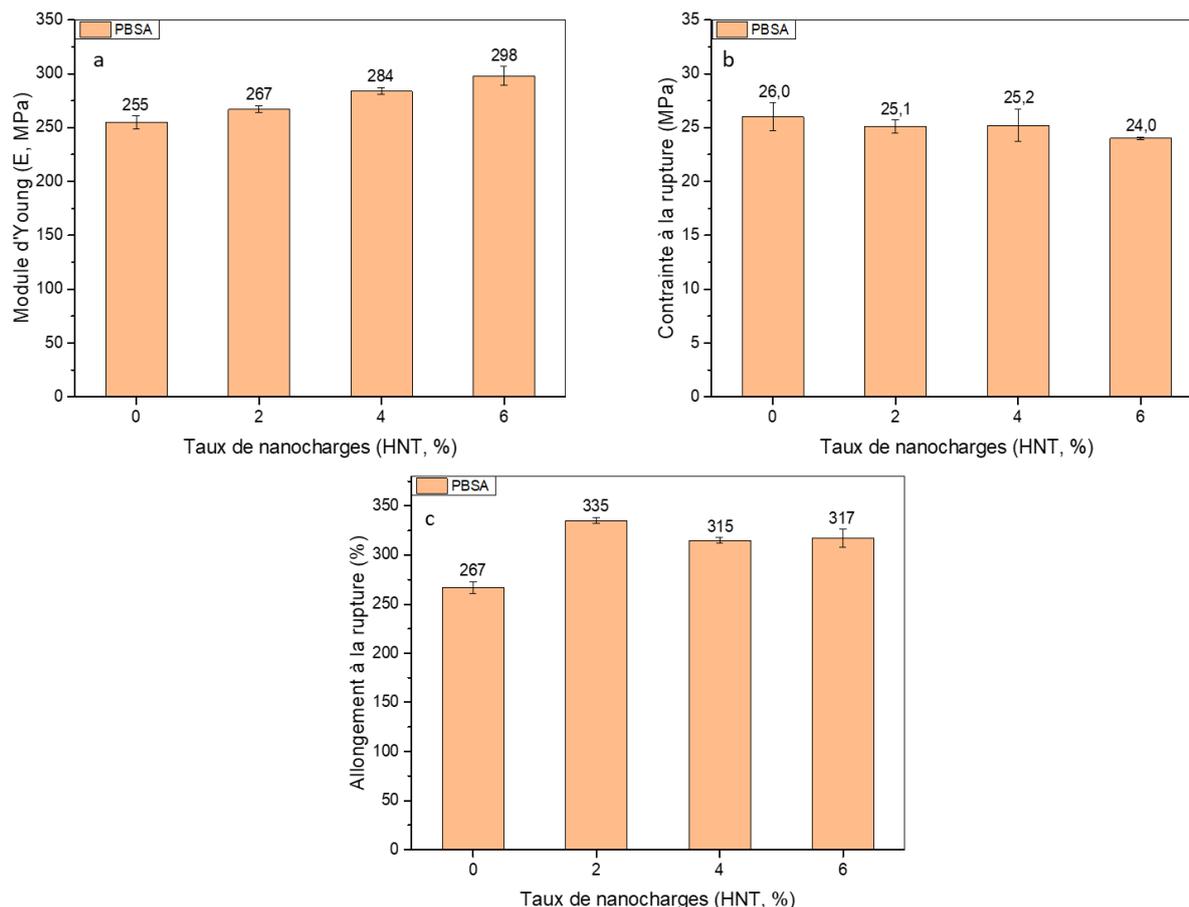


Figure IV.20 : Propriétés mécaniques en traction, module d'Young (a), contrainte à la rupture (b) et allongement à la rupture (c) du PBSA suivant le taux massique d'HNT.

L'incorporation d'HNT dans le PBSA améliore ses propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et l'allongement à la rupture (Figure IV.20 a et c) [201]. Ainsi le module d'Young augmente avec la quantité d'HNT ajoutée, jusqu'à +17% lorsque 6% d'HNT est incorporé dans le PBSA, du fait d'une bonne dispersion des HNT dans la matrice, observée précédemment au MEB (Figure IV.17 c, e et g). L'ajout d'HNT permet également d'augmenter, significativement +20% en moyenne, l'allongement à la rupture. Ce comportement inhabituel est due à un effet d'écroutissage de la matrice en raison de la présence des HNT dans le PBSA [202].

Cependant, l'addition des HNT n'a pas d'effet majeur sur la contrainte à la rupture, qui demeure quasi-constante (-8% seulement) quelle que soit la quantité d'HNT ajoutée (Figure IV.20 b). Ceci est probablement dû à une réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires dans la matrice, les HNT développant une nouvelle interface dans la matrice limitant ainsi le transfert de charge.

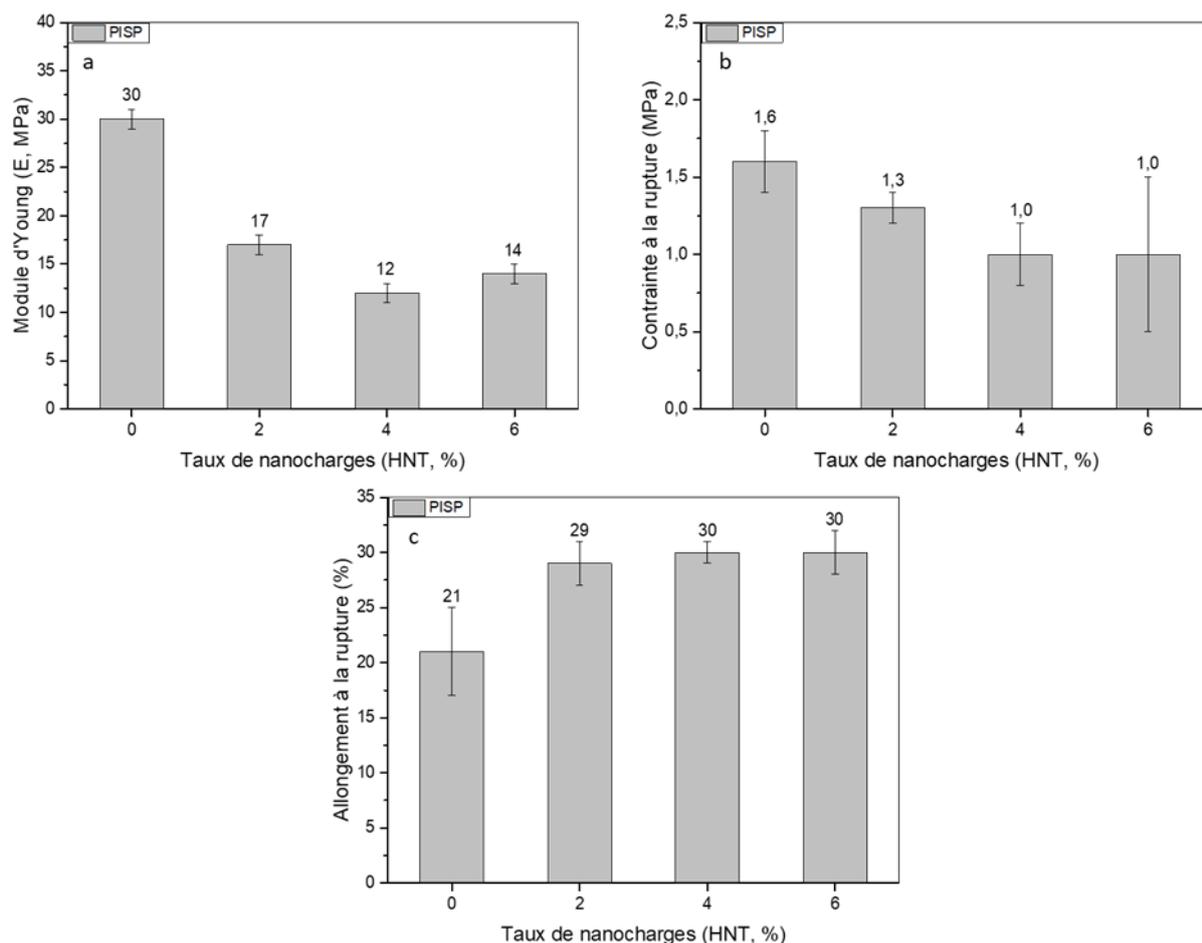


Figure IV.21 : Propriétés mécaniques en traction, module d'Young (a), contrainte à la rupture (b) et allongement à la rupture (c) du PISP suivant le taux massique de HNT.

L'ajout de HNT dans le PISP est nettement moins favorable. La rigidité chute dès 2% de HNT en masse pour atteindre une diminution importante du module d'Young (-60%) (Figure IV.21 a) et de la contrainte à la rupture (-37%) avec 4% d'HNT (Figure IV.21 b).

Cette dégradation des performances mécaniques peut être la conséquence de la mobilité des chaînes polypeptidiques des protéines régie par des interactions, qui rend le matériau plus souple et favorise un allongement à la rupture légèrement plus important (+12%) (Figure IV.21 c). Ce constat des propriétés mécaniques entraîne donc une perte de la ductilité du matériau. (Figure IV.21 c).

Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence l'effet d'un écouissage dans la matrice PBSA alors que dans le cas de PISP, les HNT favorisent une matrice plus souple. Les propriétés mécaniques des mélanges PBSA/PISP ont également été évaluées en fonction du taux de HNT (Figure IV.22).

Le mélange 75/25, riche en PBSA se comporte globalement comme le PBSA pur. Le module d'Young du mélange (Figure IV.22 a) augmente de +20% dès ajout de 2% d'HNT. La contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture restent en revanche quasiment inchangés (Figure IV.22 b et c) ; ceci indique

que le mécanisme de rupture du nanocomposite est similaire à celui de la matrice, en raison d'une répartition homogène des HNT dans la matrice, confirmée par les observations au MEB (Figure IV.19).

Dans le cas du mélange 50/50, la présence d'hallloysites diminue légèrement la rigidité du matériau (-10%) mais accroît la contrainte (+30%) et d'allongement à la rupture (+50%). (Figure IV.22).

Les tendances observées sont analogues pour le mélange 25/75 riche en PISP avec une diminution du module d'Young (-10%), et une augmentation de la contrainte (+30%) et de l'allongement (+65%) à la rupture (Figure IV.22).

Dans ces deux derniers cas, l'ajout de HNT permet diminuer la ductilité des mélanges. Ce comportement inhabituel pour des nanocomposites est semblable à celui du système PISP/HNT. Cela peut être attribué au fait que la présence des groupements hydroxyles des HNT plastifie davantage la matrice. De plus, les HNT sont principalement localisés dans le PISP ce qui intensifie le phénomène de plastification/dénaturation du PISP. Des interactions de type hydrogène entre les groupements hydroxyles des HNT et la matrice contribuent à ces phénomènes. Ces hypothèses seront confirmés par la suite IRTF (partie IV.2.5). La réduction du module d'Young en est une conséquence probable.

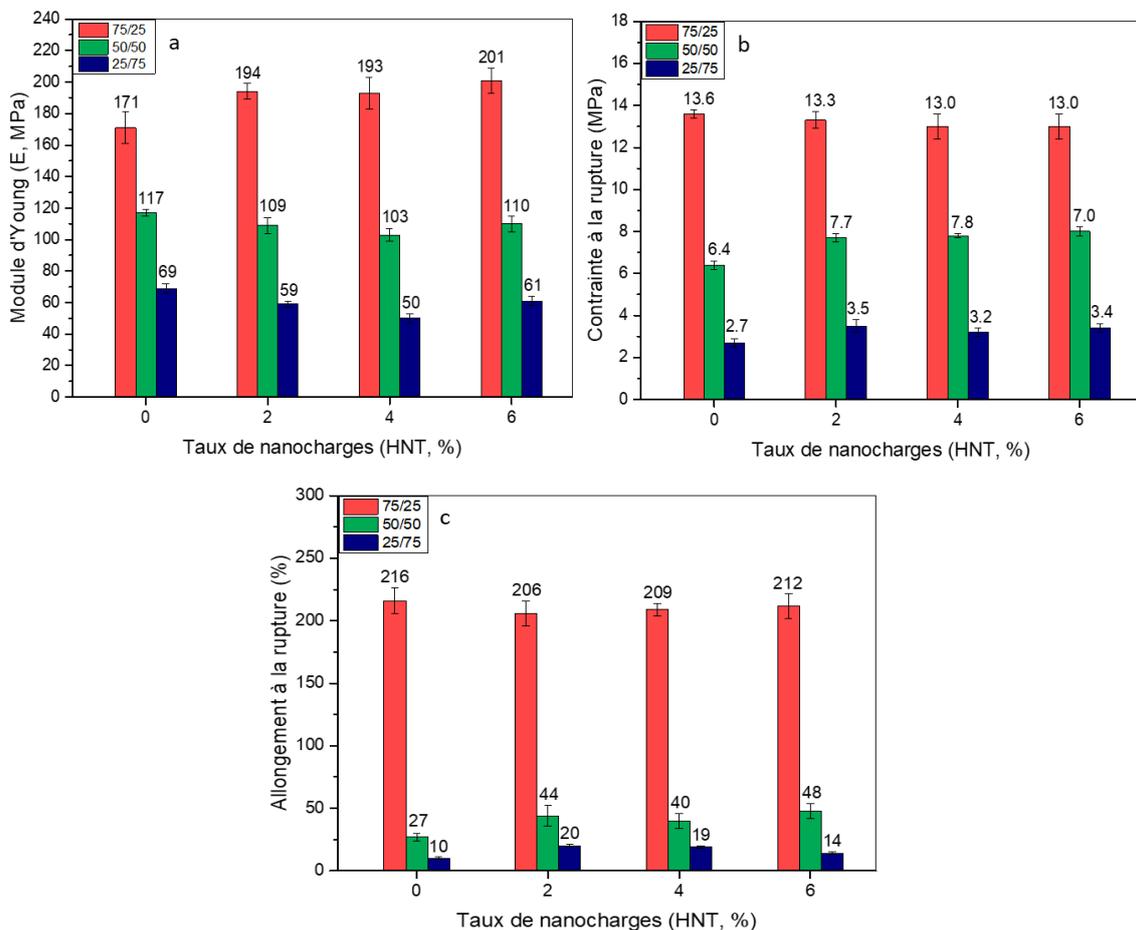


Figure IV.22 : Propriétés mécaniques en traction, module d'Young (a), contrainte à la rupture (b) et allongement à la rupture (c) des mélanges PBSA/PISP suivant le taux massique de HNT.

### IV.2.3 Propriétés viscoélastiques en mode dynamique à l'état solide

Une analyse des propriétés viscoélastiques est menée pour étayer les hypothèses avancées sur les phénomènes intervenants dans les mélanges. Dans un premier temps, ces hypothèses sont vérifiées sur les polymères purs additivés d'HNT (Figure IV.23).

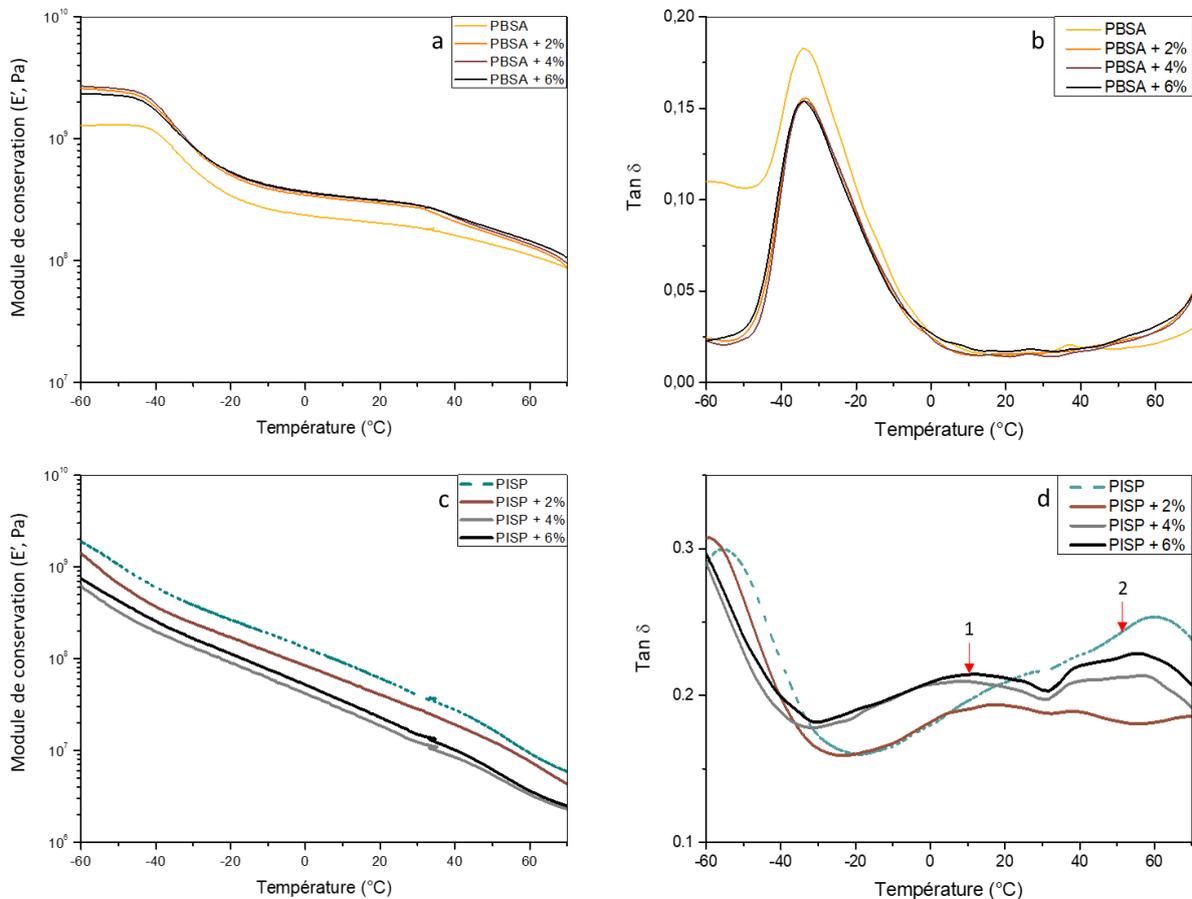


Figure IV.23 : Module de conservation et  $\tan \delta$  respectivement pour les mélanges PBSA et PISP purs avec 2, 4 ou 6% en masse d'HNT – PBSA (a et b) et PISP (c et d).

Le module de conservation du PBSA augmente en présence des HNT sur tout l'intervalle de température étudié (Figure IV.23 a) ; le matériau devient plus rigide en présence des nanocharges, conformément aux résultats des essais mécaniques en traction (Figure IV.22 a). L'augmentation du module de conservation ( $E'$ ) pourrait aussi s'expliquer par le taux de cristallinité [203]. Par ailleurs, la courbe de  $\tan \delta$  (Figure IV.23 b) ne donne pas d'information pertinente sur la mobilité des chaînes macromoléculaires de PBSA : La température de transition vitreuse des nanocomposites reste identique à celle du PBSA pur ( $-30^\circ\text{C}$ ) (Figure IV.23 b).

L'ajout des HNT dans le PISP pur induit une diminution du module de conservation sur l'intervalle de température étudié (Figure IV.23 c), montrant qu'en présence d'HNT, et ce quelle que soit la température, le matériau devient plus souple. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus lors des essais mécaniques en traction (Figure IV.21 b). Dans ces conditions, l'ajout de HNT jusqu'à 4% a un effet négatif sur la rigidité du matériau, dû à une plastification/dénaturation supplémentaire favorisant la mobilité des chaînes amorphes du PISP en présence de HNT. A partir de 6% de HNT ajouté, le matériau commence à se rigidifier, ce qui suggère qu'il existe une concentration critique de HNT à ajouter dans le PISP. Par ailleurs, la courbe  $\tan \delta$  associée des nanocomposites PISP/HNT (Figure IV.23 d) présente plusieurs particularités notables. En effet, la température des relaxations  $\beta$  des chaînes de protéines riches en glycérol a tendance à se déplacer vers les basses températures en présence de HNT, indiquant une possible libération des molécules de glycérol. De plus, le pic des relaxations  $\alpha$  des chaînes de protéines de soja isolées, initialement située à 60°C, se dédouble en deux pics en présence de HNT : le premier pic du mélange PISP + 2% HNT se positionne à 17.8°C puis à 10°C lorsque la quantité d'HNT augmente tandis que le second pic se situe à 40°C puis à 55°C. Le fait que le pic lié aux relaxations  $\alpha$  des chaînes de protéines isolées se soit dédoublé a pour origine un phénomène de multi-plastification/dénaturation [204]. Ce phénomène hétérogène est la cause d'une réticulation entre les chaînes d'ISP avec la formation d'un microgel. Ce microgel peut se développer à des points chauds ou à des excès de chaînes réticulées [203].

Dans un second temps, les mélanges PBSA/PISP additivés de HNT ont été analysés.

Dans le cas du mélange 75/25 avec PBSA majoritaire, les modules de conservation des nanocomposites sont légèrement plus élevés que celui du mélange de référence sans HNT sur l'intervalle de température étudié. Cela pourrait être lié à un phénomène de restriction des chaînes macromoléculaires dans la matrice (Figure IV.24 a). La courbe de  $\tan \delta$  n'apporte aucune information pertinente complémentaire (Figure IV.24 b).

Dans le mélange 50/50, le module de conservation diminue légèrement avec l'ajout d'HNT. La raison est une multi-plastification de par la présence des HNT, ce qui favorise un matériau légèrement plus souple indépendamment la température. Les courbes de  $\tan \delta$  des mélanges contenant des HNT montrent que la transition vitreuse du PBSA se déplace vers les basses températures (-34°C avec 4% et 6%HNT). De même, la relaxation  $\beta$  de la phase PISP riche en glycérol a tendance à se décaler vers les basses températures, ce qui pourrait signifier que les molécules de glycérol peuvent migrer et interagir avec le PBSA ou les HNT, de sorte à augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires du mélange.

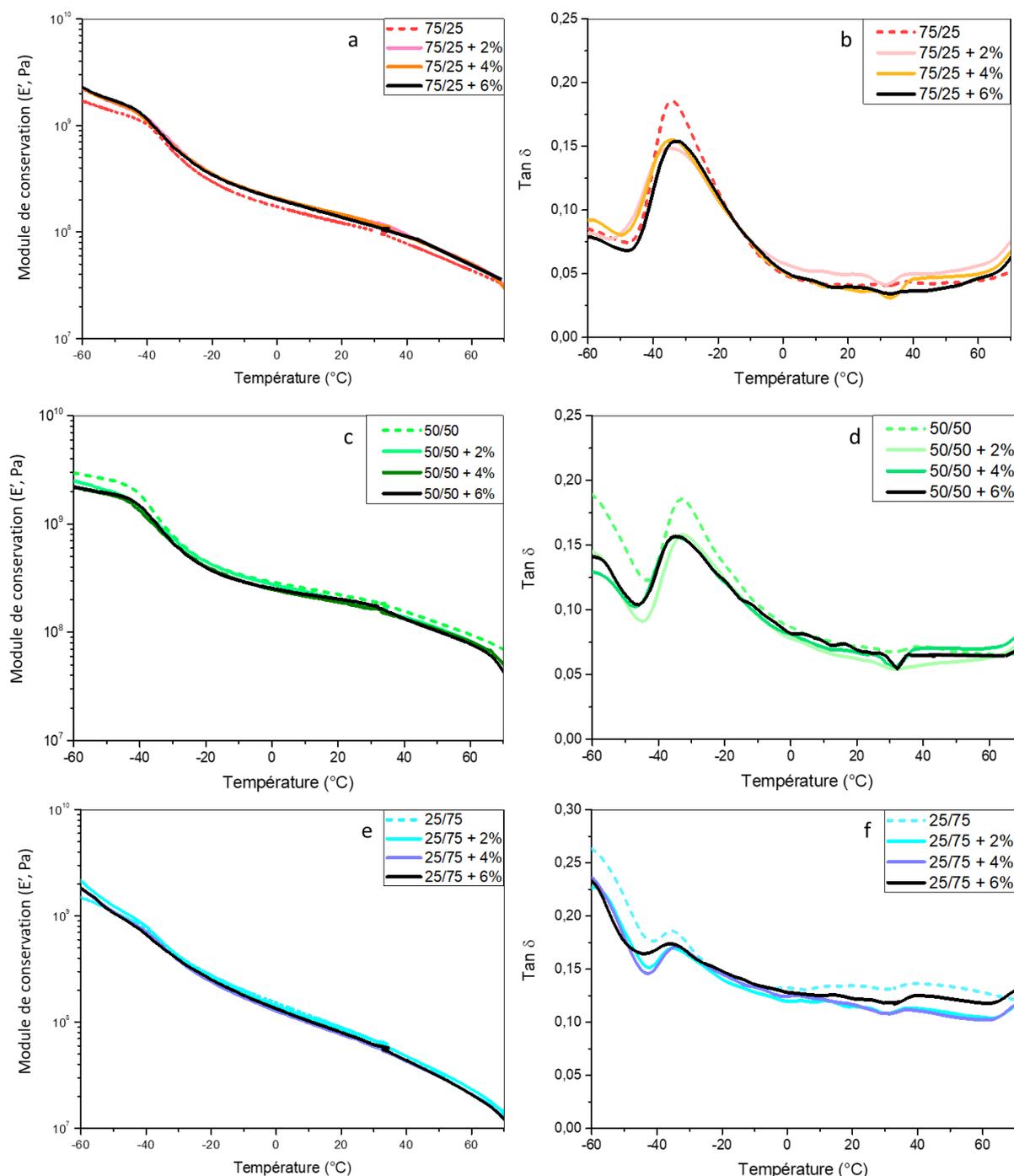


Figure IV.24 : Module de conservation et  $\tan \delta$  respectivement pour les mélanges PBSA/PISP purs et avec 2, 4 ou 6% en masse d'HNT – 75/25 (a et b), 50/50 (c et d), 25/75 (e et f).

Concernant le mélange 25/75 riche en PISP, les modules de conservation en présence de HNT sont similaires au mélange de référence sans HNT. Les courbes de  $\tan \delta$  mettent en évidence un déplacement de la transition vitreuse du PBSA et de la relaxation  $\beta$  de la phase PISP riche en glycérol vers les basses températures. En outre, le pic de relaxation  $\alpha$  de la phase riche en protéines de soja isolées montre également une atténuation en présence de HNT et un dédoublement peu marqué

indiquant un phénomène de multi plastification/dénaturation au sein de cette phase. Ce phénomène est expliqué dans le cas PISP/HNT par avec une réticulation minoritaire possible dans le mélange.

#### IV.2.4 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont par la suite analysées par ATG et DSC afin de confirmer l'influence des différentes phases et le rôle des HNT ajoutés dans les mélanges.

##### IV.2.4.1 Analyse thermogravimétrique

L'allure des courbes thermogravimétriques des nanocomposites PBSA et PISP (Figure IV.26 et Figure IV.27) sont identiques aux courbes de décomposition thermique du PBSA et du PISP exempt d'HNT. En effet, les courbes de décomposition thermique du PBSA (Figure IV.26) et du PISP (Figure IV.27) en présence d'HNT sont identiques aux courbes initiales sans HNT.

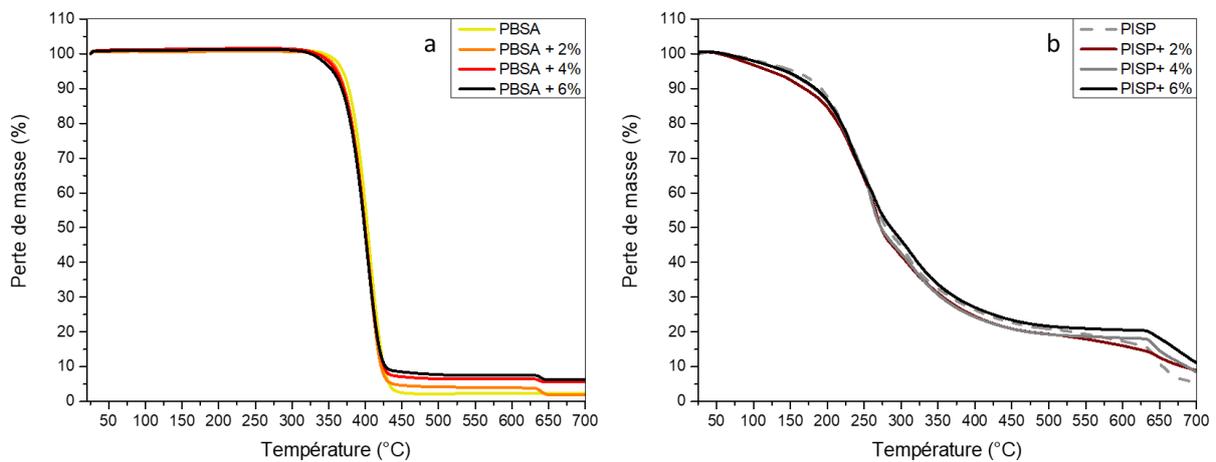


Figure IV.25 : Courbes de pertes de masses à l'état fondu pour les nanocomposites PBSA (a), PISP (b).

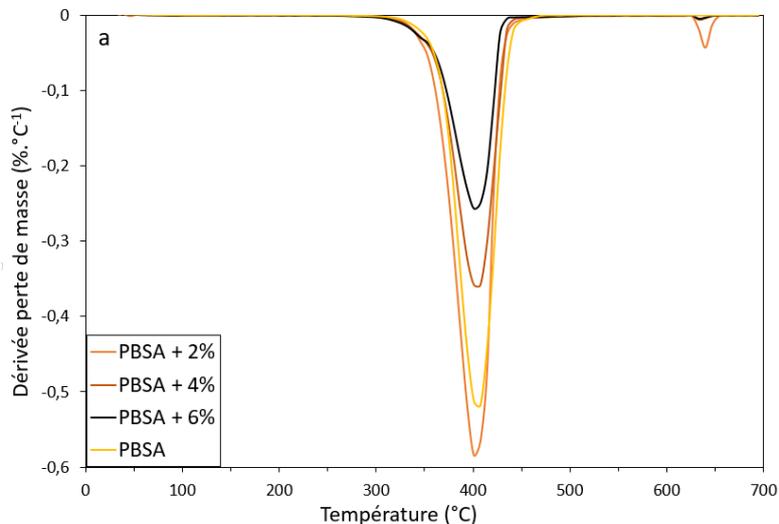


Figure IV.26 : Dérivées de pertes de masse du PBSA (a) en présence d'HNT.

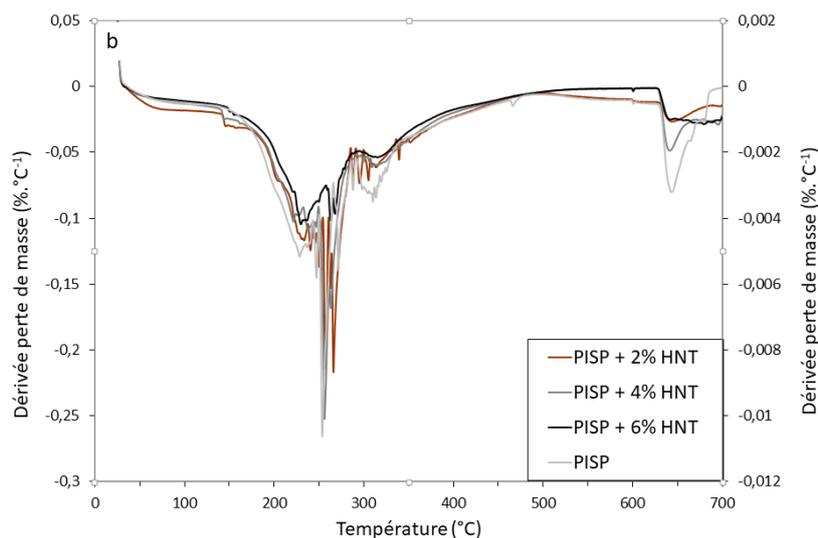


Figure IV.27 : Dérivées de pertes de masse du PISP (b) en présence d'HNT.

Composition	Quantité d'HNT (% massique)	Température de début de dégradation thermique à 5% de perte de masse (°C)	Taux d'humidité (%)
PBSA	0	369 ± 1	0.3 ± 0.2
	2	361 ± 3	0.5 ± 0.1
	4	361 ± 2	0.5 ± 0.2
	6	356 ± 1	0.6 ± 0.3
PISP	0	124 ± 2	6.0 ± 0.1
	2	124 ± 2	8.9 ± 1.6
	4	139 ± 2	11.2 ± 0.2
	6	145 ± 2	11.7 ± 0.1

Tableau IV.5 : Température de début de dégradation du PBSA et du PISP en présence d'HNT et le taux d'humidité associé.

Cependant, l'effet réel des HNT sur la décomposition thermique du PBSA et du PISP devient perceptible si la température de début de dégradation est considérée (Tableau IV.5). En effet, l'ajout de HNT dans le PBSA diminue la température de début de dégradation ; les HNT ont un effet négatif sur la stabilité thermique du PBSA (Figure IV.26 et Tableau IV.5). Il est possible que les HNT catalysent le PBSA par l'intermédiaire de leur déshydratation. Ces derniers activent les sites internes (aluminium – hydroxyles) en acides dits de Lewis ; ces sites activés et une température élevée permettent de catalyser le PBSA [205], ce qui provoque un phénomène aléatoire de scission des chaînes [206][207][208][209] comme décrit dans la Figure IV.28.

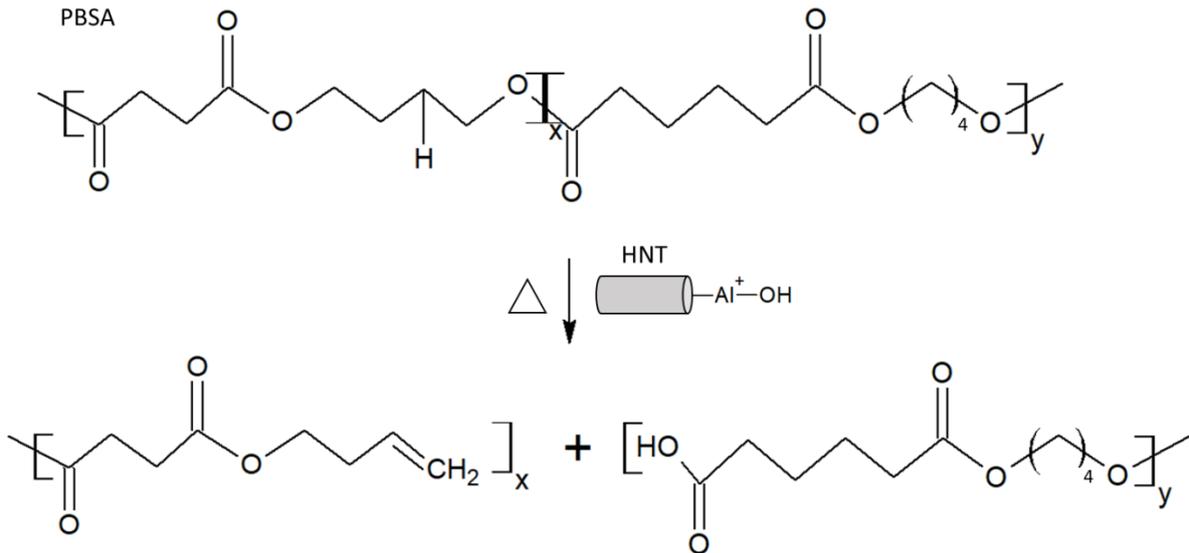


Figure IV.28 : Dégradation du PBSA [206][209][208].

Cependant le comportement thermique est inversé dans la phase PISP en présence d'HNT (Tableau IV.5). En effet dans cette phase, les HNT jouent le rôle de barrière thermique. Ils peuvent se glisser entre les chaînes polypeptidiques comme un agent de dénaturation [210] (Figure IV.29) permettant ainsi une bonne dispersion dans cette matrice et améliorant la tenue en température [111][113][211]. La répartition homogène des HNT dans le PISP a été observée au MEB (Figure IV.17). Cette dispersion combinée au phénomène de réticulation des chaînes polypeptidiques favorise une stabilité thermique du PISP plus élevée.

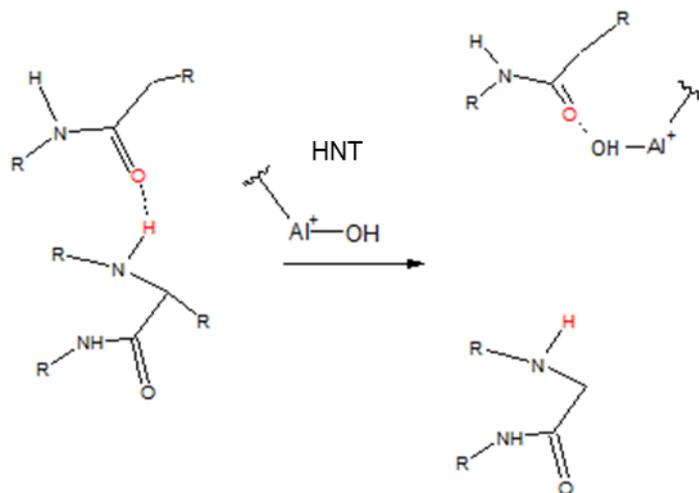


Figure IV.29 : Interactions HNT/ISP.

Connaissant le rôle des HNT dans chacune des phases (PBSA et PISP), l'étude s'est poursuivie par l'analyse des mélanges. D'un point de vue général, l'allure des courbes thermogravimétriques des

mélanges nanocomposites (Figure IV.31) est similaire à celle des mélanges de référence PBSA/PISP (Figure III.4). Les différentes étapes de décomposition ont été établies dans la partie III.3.1.

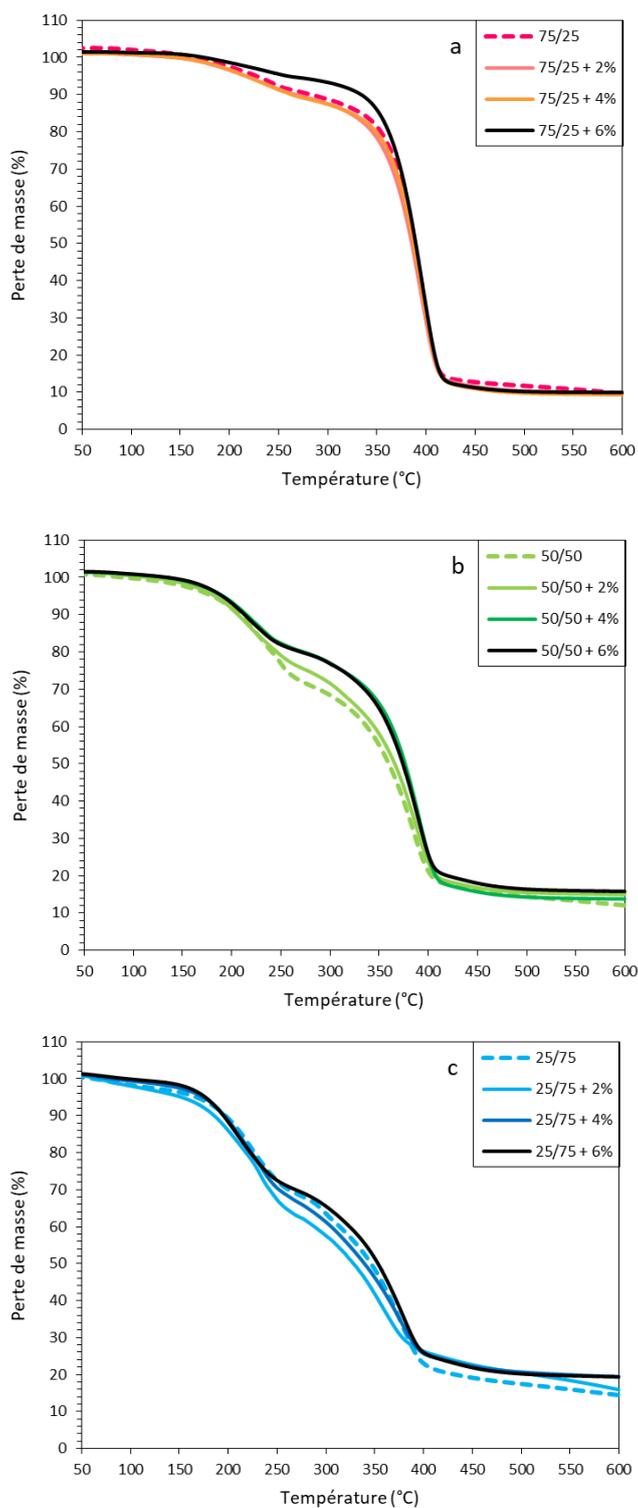


Figure IV.30 : Courbes de pertes de masses à l'état fondu des nanocomposites 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c).

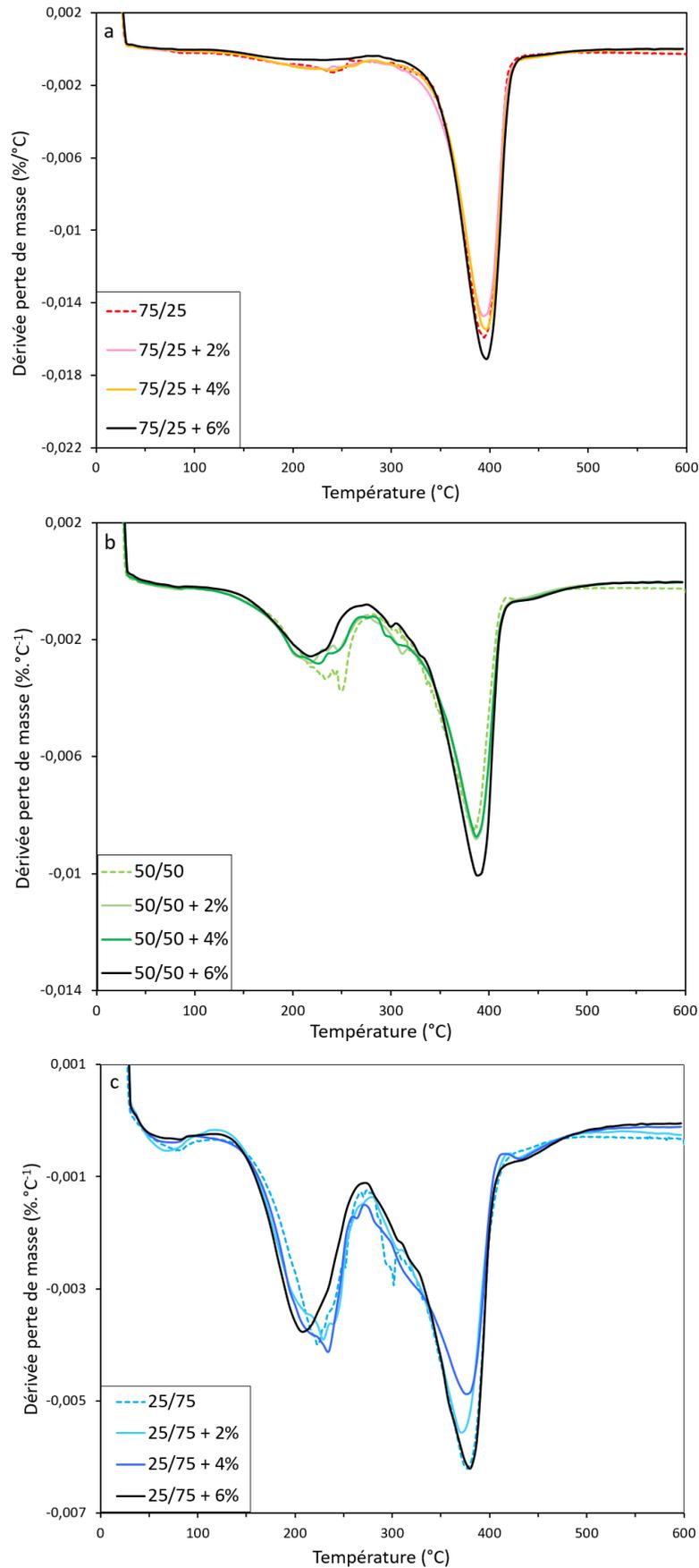


Figure IV.31 : Dérivées de pertes de masse pour les mélanges PBSA/PISP en présence d'HNT – 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c).

Dans le cas du mélange 75/25 riche en PBSA, l'ajout d'HNT ne contribue pas à l'amélioration de la stabilité thermique (Tableau IV.6). La stabilité thermique initiale est maintenue, du fait de la présence majoritaire des nanocharges dans le PISP. La faible quantité d'HNT présente dans le PBSA n'influe donc pas sur la dégradation du mélange. L'ajout d'HNT dans le mélange 50/50, permet de déplacer la température de début de dégradation thermique vers des températures plus hautes, +12°C pour 6% d'HNT ajouté (Tableau IV.6). Enfin, la température de début de dégradation du mélange 75/25 augmente également lorsque les HNT sont ajoutés (de l'ordre de +9°C pour 6% de HNT).

Composition PBSA/PISP	Quantité d'HNT (% massique)	Température de début de dégradation thermique à 5% de perte de masse (°C)	Taux d'humidité (%)
75/25	0	226 ± 3	1.3 ± 0.2
	2	226 ± 2	3.4 ± 0.1
	4	218 ± 3	3.5 ± 0.2
	6	228 ± 2	2.8 ± 0.1
50/50	0	179 ± 1	4.5 ± 0.2
	2	182 ± 3	5.4 ± 0.2
	4	185 ± 3	6.6 ± 0.1
	6	191 ± 2	6.4 ± 0.2
25/75	0	170 ± 4	6.9 ± 0.1
	2	176 ± 2	9.4 ± 0.3
	4	179 ± 4	10.3 ± 0.1
	6	179 ± 3	9.3 ± 0.1

Tableau IV.6 : Température de début de dégradation des mélanges PBSA/PISP, 75/25, 50/50 et 25/75 en fonction du taux de HNT et le taux d'humidité associé.

En conclusion, l'ajout de HNT permet d'améliorer significativement la stabilité thermique du mélange 50/50 et légèrement celle du mélange 25/75. De plus, il est difficile d'envisager une forte concentration d'HNT car leur migration dans le PBSA conduirait à une décomposition du mélange à des faibles températures. La dispersion des HNT dans ces deux mélanges (50/50 et 25/75) favorise ainsi une stabilité thermique à plus haute température grâce à des interactions HNT/PISP et à la réticulation du PISP.

IV.2.4.2 Analyse calorimétrique différentielle

Pour des raisons déjà évoquées dans la partie III.3.2, aucune donnée n'est disponible pour le PISP en DSC. Cependant, il est intéressant de noter que l'ajout d'HNT dans le PBSA favorise la cristallisation. De plus, la cristallisation intervient beaucoup plus tôt d'après les températures de cristallisation relevées (Tableau IV.7), ce qui signifie que les HNT jouent le rôle d'agent nucléant dans la phase PBSA [212][213].

Composition	Quantité d'HNT (% massique)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$X_c$ (%)
PBSA	0	$37.8 \pm 0.3$	$89.2 \pm 0.2$	$41 \pm 1$
	2	$46.8 \pm 1.7$	$88.3 \pm 0.1$	$52 \pm 1$
	4	$49.4 \pm 0.8$	$88.2 \pm 0.2$	$52 \pm 1$
	6	$47.9 \pm 1.0$	$88.1 \pm 0.1$	$44 \pm 1$

$T_c$  : Température de cristallisation –  $T_f$  : Température de fusion –  $X_c$  : Taux de cristallinité

Tableau IV.7 : Propriétés thermiques du PBSA en fonction du taux de HNT.

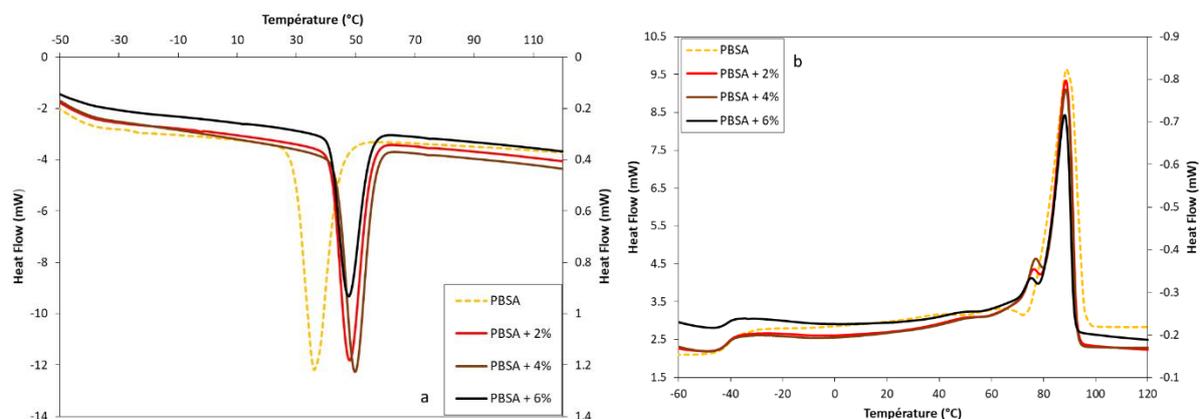


Figure IV.32 : Courbes DSC de PBSA + %HNT en refroidissement (a) et en montée de température (b).

Précédemment dans la partie III.3.2, l'analyse thermique des mélanges PBSA/PISP avait mis en évidence que le PISP gênait la cristallisation du PBSA en raison d'interactions présentes entre les groupements (C=O) du PSBA et les groupements hydroxyles (O-H) et amines (N-H) du PISP, excepté pour le mélange 75/25 [173]. Lorsque les HNT sont ajoutés dans ces mélanges, leur influence est négligeable sur la température de fusion. Néanmoins, dès lors que 2% d'HNT est ajouté dans les mélanges 50/50 et 25/75, la température de cristallisation du PBSA a tendance à être plus élevée, ce constat pourrait expliquer la présence de germe cristallisant davantage dans l'épaisseur (Tableau IV.8).

Dans le mélange 75/25, l'ajout de 2 et 4% de HNT, présents surtout dans le PISP et moins dans le PBSA, ne perturbe pas la cristallisation et ne contribue pas à augmenter le taux de cristallinité de PBSA, seul l'ajout de 6% de HNT fait augmenter légèrement le taux de cristallinité de +8% (Tableau IV.8).

Dans le mélange 50/50, l'augmentation du taux de cristallinité est observée systématiquement (Tableau IV.8).

Dans le mélange 25/75, les HNT étant majoritairement présent dans la phase PISP, cela ne favorise pas la cristallisation de PBSA, d'où un taux de cristallinité constant quelle que soit la quantité d'HNT ajoutée (Tableau IV.8).

Les HNT majoritairement présents dans le PISP interagissent préférentiellement avec cette phase. Dans ces conditions, la phase PISP est mieux dispersée dans le PBSA et favorise la croissance cristalline de PBSA dans les mélanges 75/25 et 50/50 [212][213].

Composition PBSA/PISP	Quantité d'HNT (% massique)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
75/25	0	39.6 ± 2.4	87.8 ± 0.1	38 ± 1
	2	39.4 ± 0.3	88.4 ± 0.7	40 ± 1
	4	36.7 ± 0.3	88.2 ± 0.2	39 ± 3
	6	40.7 ± 0.1	87.6 ± 0.1	46 ± 2
50/50	0	37.8 ± 0.5	86.9 ± 0.1	31 ± 1
	2	40.3 ± 0.6	88.6 ± 0.8	35 ± 1
	4	40.9 ± 0.1	87.4 ± 0.5	39 ± 1
	6	37.1 ± 0.2	88.8 ± 1.5	35 ± 4
25/75	0	35.9 ± 1.0	86.5 ± 0.5	10 ± 3
	2	41.1 ± 0.8	87.9 ± 0.2	12 ± 1
	4	36.8 ± 3.9	88.4 ± 0.2	11 ± 3
	6	40.3 ± 0.6	88.6 ± 0.6	16 ± 4

T<sub>c</sub> : Température de cristallisation – T<sub>f</sub> : Température de fusion – X<sub>c</sub> : Taux de cristallinité

Tableau IV.8 : Propriétés thermiques des mélanges PBSA/PISP 75/25, 50/50 et 25/75 en fonction du taux de HNT.

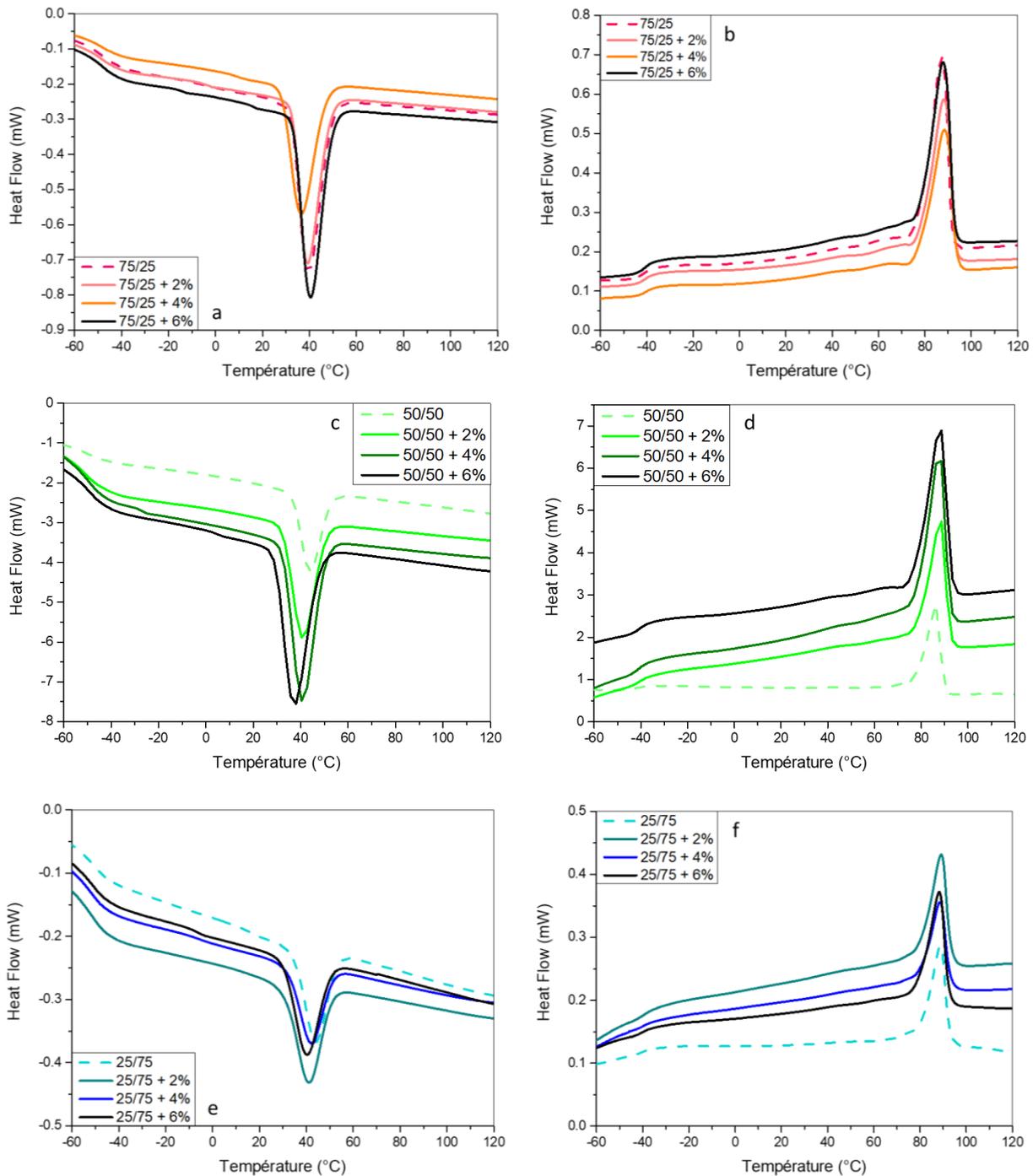


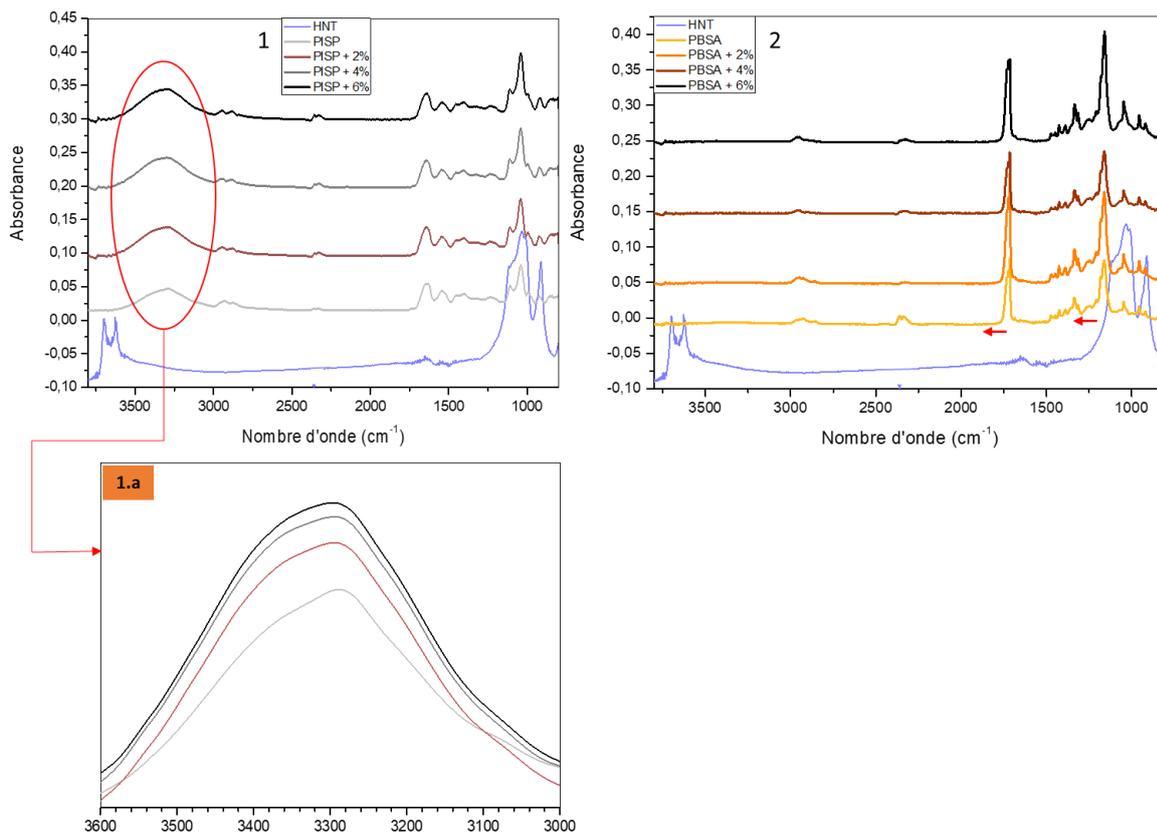
Figure IV.33 : Courbes DSC de 75/25 + %HNT (a), 50/50 + %HNT (c), 25/75 + %HNT (e) en refroidissement et en montée de température 75/25 + %HNT (b), 50/50 + %HNT (d), 25/75 + %HNT (f).

#### IV.2.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les hypothèses émises précédemment sur la dénaturation du PISP par les HNT et la plastification du PBSA dans les mélanges par diverses interactions demandent à être validées par une analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Le spectre relatif aux HNT présente plusieurs bandes et pic d'absorbance de moyenne à forte intensité (Figure IV.34). La première constatée entre 3697 et 3619  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration élongationnelle des groupements hydroxyles sur la surface interne des HNT. La seconde bande située entre 963 et 1250  $\text{cm}^{-1}$  équivaut à la vibration des liaisons Si-O caractéristiques d'un réseau de silicate (Si-O-Si et O-Si-O). Enfin, le dernier pic situé à 916  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration des liaisons (Al-OH) situées sur la surface interne des HNT [214].

Le spectre IRTF du PISP contenant des HNT (Figure IV.34 1) ne donne que très peu d'information sur la réticulation des chaînes ou la formation d'un microgel posées en hypothèse dans la partie IV.2.3. Cependant, le rôle d'agent de dénaturation des HNT dans le PISP est confirmé par le déplacement des groupes hydroxyles vers les hautes fréquences en nombre d'onde en présence d'HNT (Figure IV.34 1.a). En effet, le pic des vibrations des liaisons (-OH) pour le PISP pur se situe à 3288  $\text{cm}^{-1}$  et se décale légèrement à 3295  $\text{cm}^{-1}$  lorsque des HNT sont ajoutés dans le mélange, et ce quelle que soit la proportion. Cette tendance traduit la possibilité d'interaction de type hydrogène HNT/ISP et HNT/glycérol, illustrée dans la Figure IV.29 et indiquée également dans les propriétés viscoélastiques (partie IV.2.3) d'une multi-plastification dans le PISP, sans pour autant négliger les interactions toujours présentes entre le glycérol et les protéines de soja isolées [164].



Le spectre IRTF du PBSA contenant des HNT (Figure IV.34 2) permet de mettre en évidence des interactions possibles entre les composés grâce aux déplacements des deux pics de références du PBSA initialement positionnés à  $1718\text{ cm}^{-1}$  et  $1157\text{ cm}^{-1}$ . En effet, l'ajout de HNT dans le PBSA déplace ces pics respectivement vers  $1721\text{ cm}^{-1}$  et  $1165\text{ cm}^{-1}$ , reflétant les interactions possibles entre les groupements hydroxyles des HNT et carbonyles et esters de PBSA (Figure IV.35) [215][216].

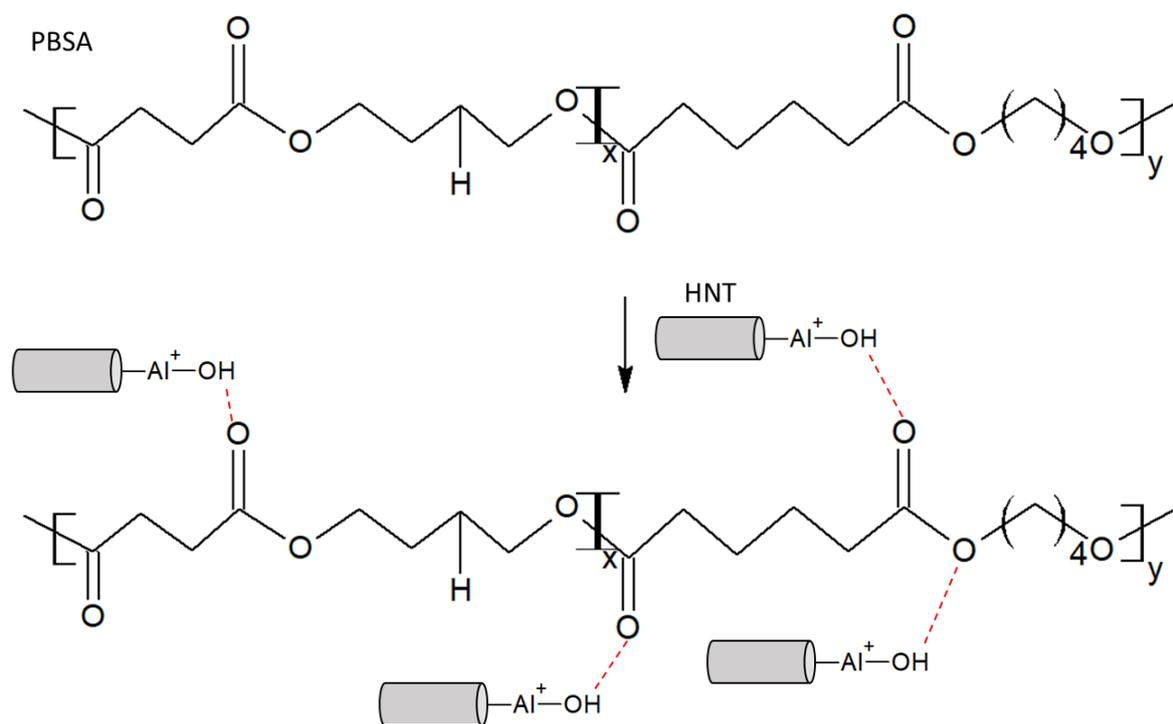


Figure IV.35 : Interactions possibles entre HNT/PBSA.

L'analyse des spectres IRTF des mélanges PBSA/PISP contenant des HNT confirme de nouveau les hypothèses posées auparavant, à savoir une plastification des mélanges par l'ajout de HNT. Les interactions éventuelles suspectées schématisées sur la Figure IV.29 (HNT/PISP et HNT/glycérol) sont confirmées par un déplacement de la bande correspondant aux vibrations des liaisons porteuses des groupements hydroxyles. Cette bande se situe initialement à  $3324$ ,  $3330$  et  $3325\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour les mélanges 75/25, 50/50 et 25/75. Elle se décale à  $3340$  et  $3329\text{ cm}^{-1}$  en présence de 6% d'HNT pour les mélanges 75/25, 50/50 et 25/75 respectivement (Figure IV.36, Tableau IV.9). Pour l'ensemble des mélanges, apparaît un léger déplacement du large pic représentant les groupements hydroxyles. Cette tendance signifierait la présence d'interactions majoritairement hydrogènes dans les mélanges, ce qui favorise les phénomènes de plastification et dénaturation.

En outre, le pic reflétant une dénaturation possible des ISP [168], correspondant à la vibration des liaisons imines ( $-\text{C}=\text{N}$ ), se situe à  $1684\text{ cm}^{-1}$  et  $1680\text{ cm}^{-1}$  pour les mélanges 50/50 et 25/75. En présence de HNT, il a tendance à se décaler vers  $1685$  et  $1683\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour ces deux mélanges

(Tableau IV.9). Concernant le mélange 75/25 riche en PBSA, le déplacement du pic des liaisons imines est difficilement observable car la phase PISP est minoritaire.

De la même manière, les interactions supposées, illustrées sur la Figure IV.35 (HNT/PBSA), pouvant entraîner une scission des chaînes, concernent la bande de vibrations des liaisons esters (C-O-C) de PBSA située à  $1157\text{cm}^{-1}$ . Pour les mélanges 75/25 et 50/50, ce pic de référence du PBSA se déplace en présence de HNT vers  $1163\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.36). Dans le cas du mélange 25/75 riche en PISP, les proportions de PBSA et de HNT étant faibles et les HNT étant localisés dans le PISP préférentiellement, il est difficile de percevoir un décalage du pic de référence du PBSA (Figure IV.36).

En conclusion, les interactions types hydrogènes (HNT/PISP) témoins d'une dénaturation sont visibles sur les spectres des mélanges 50/50 et 25/75 contenant des HNT, tandis que peu d'interactions de ce type sont observées dans le mélange 75/25 riche en PBSA.

Composition PBSA/PISP + x% HNT	Pic correspondant aux groupes hydroxyles ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pic correspondant aux liaisons imines secondaires ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pic correspondant aux liaisons esters ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>75/25</b>	3324	1680	1157
<b>75/25 + 2%</b>	3335	Aucune donnée	1163
<b>75/25 + 4%</b>	3335		
<b>75/25 + 6%</b>	3340		
<b>50/50</b>	3330	1684	1157
<b>50/50 + 2%</b>	3335	1685	1163
<b>50/50 + 4%</b>	3340		
<b>50/50 + 6%</b>	3340		
<b>25/75</b>	3325	1680	1157
<b>25/75 + 2%</b>	3329	1683	Aucune donnée
<b>25/75 + 4%</b>			
<b>25/75 + 6%</b>			

Tableau IV.9 : Position des pics de vibrations des groupes hydroxyles, du groupement imine et carbonyle pour les mélanges PBSA/PISP en fonction du taux de HNT.

## Chapitre IV Influence d'additifs sur les propriétés physico-chimiques et thermo-mécaniques des mélanges

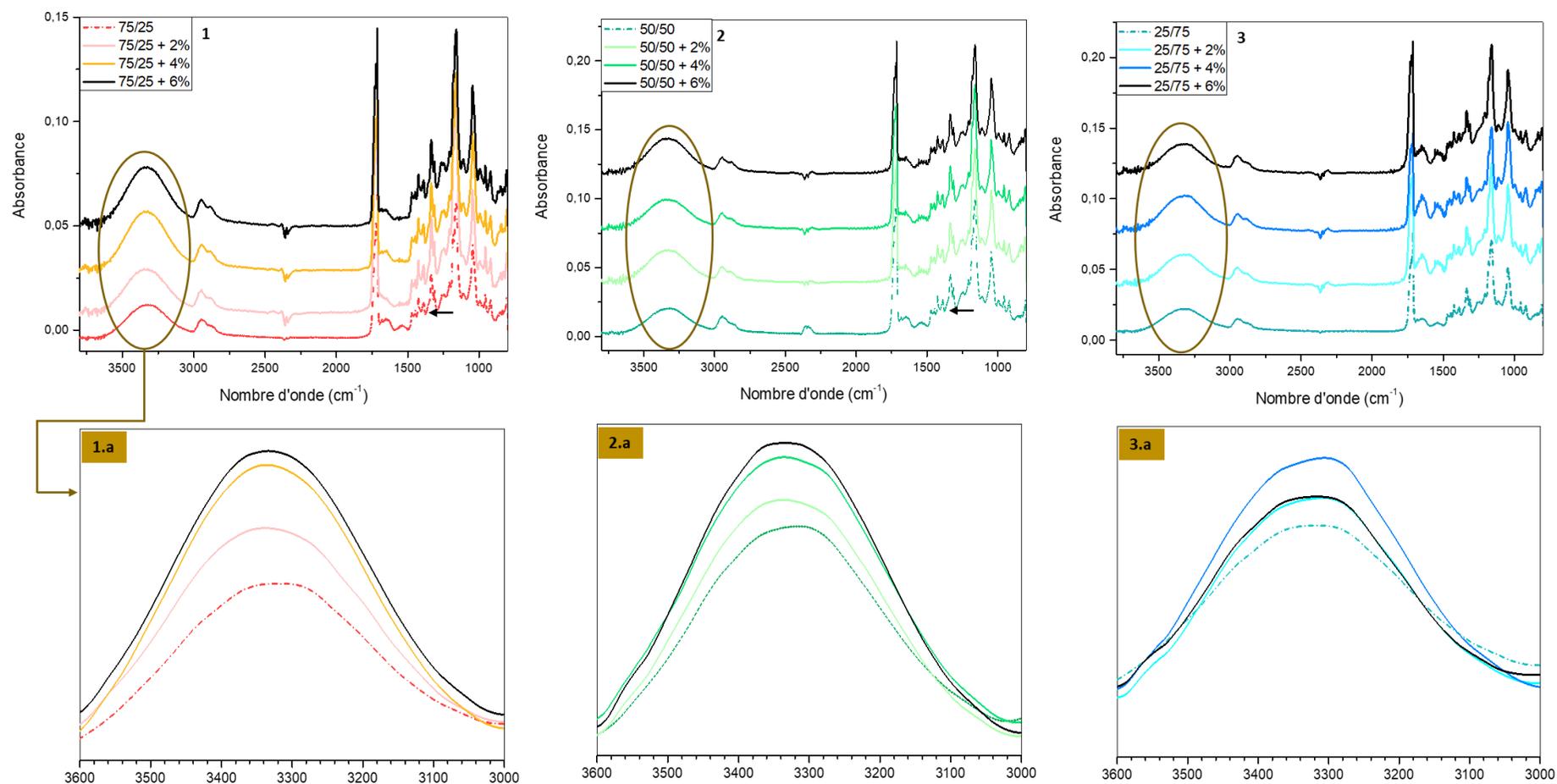


Figure IV.36 : Spectres IRTF des mélanges PBSA/PISP 75/25, 75/25 + 2%, 75/25 + 4%, 75/25 + 6% (1) ; 50/50, 50/50 + 2%, 50/50 + 4%, 50/50 + 6% (2) ; 25/75, 25/75 + 2%, 25/75 + 4%, 25/75 + 6% (3) – Zoom vibrations des groupements hydroxyles (1.a ; 2.a ; 3.a)

#### IV.2.6 Diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X permet de confirmer le taux de cristallinité calculé auparavant par la DSC, mais également de mettre en évidence l'effet des interactions entre les différents composés présents dans la structure cristalline du PBSA et des HNT.

Dans un premier temps, le taux de cristallinité est calculé à partir des diffractogrammes (équation (4) donnée dans la partie II.3.8). Les ordres de grandeur sont cohérents avec ceux obtenues par DSC (Tableau IV.10).

Composition	Quantité d'HNT (% massique)	$X_c$ (%)	
		DRX	DSC
PBSA	0	46 ± 2	41 ± 1
	2	45 ± 2	52 ± 1
	4	49 ± 1	52 ± 1
	6	44 ± 1	44 ± 1
75/25	0	40 ± 1	38 ± 1
	2	39 ± 1	40 ± 1
	4	40 ± 1	39 ± 3
	6	41 ± 1	46 ± 2
50/50	0	33 ± 1	31 ± 1
	2	36 ± 2	35 ± 1
	4	38 ± 1	39 ± 1
	6	40 ± 1	35 ± 4
25/75	0	6 ± 1	10 ± 3
	2	7 ± 1	12 ± 1
	4	7 ± 2	11 ± 3
	6	5 ± 1	16 ± 4

$X_c$  : Taux de cristallinité

Tableau IV.10 : Taux de cristallinité du PBSA et des mélanges PBSA/PISP calculé à partir des mesures DRX et DSC en fonction du taux de HNT.

L'analyse indépendante des diffractogrammes des composants purs permet de recenser les pics caractéristiques de chacun (Figure IV.37) et d'en déduire les plans cristallins associés.

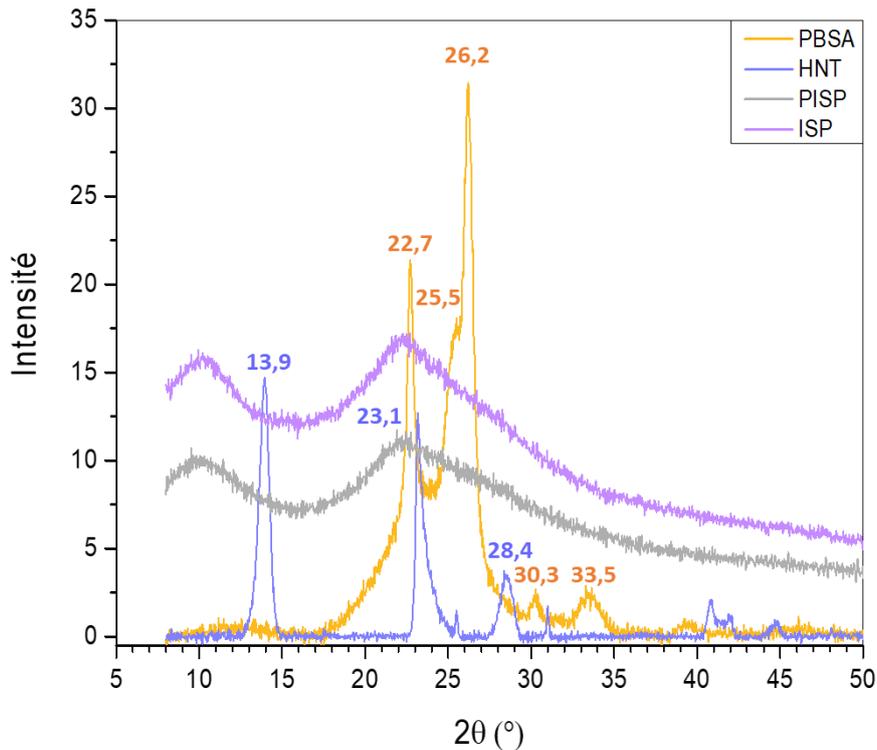


Figure IV.37 : Diffractogrammes du PBSA, HNT, PISP et ISP.

La Figure IV.37 confirme le caractère amorphe des ISP et du PISP déjà mentionné précédemment (partie III.1.3). Quant au PBSA et aux HNT, la littérature précise que ces deux composés cristallisent dans un système monoclinique ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ) (Figure IV.38) [217]. Les pics de référence du PBSA et des HNT sont répertoriés dans le Tableau IV.11.

Dans le cas des métaux, les atomes se placent sur les arrêtes ou sur les sommets dans les différents systèmes cristallins. Dans le cas des polymères, ce sont les chaînes macromoléculaires qui se placent dans les sommets des plans cristallins. La particularité du PBSA est de posséder deux phases cristallines différentes  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces dernières apparaissent suivant leur état de transformation ou de sollicitation. A partir de l'état fondu, le PBSA privilégie une phase cristalline  $\alpha$  alors qu'à l'état solide et sous contrainte mécanique, la forme  $\alpha$  se déforme en forme  $\beta$  qui est favorisée [196][217].

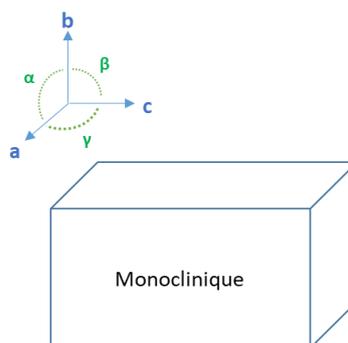


Figure IV.38 : Système cristallin monoclinique.

Grâce à la loi de Bragg (partie II.3.8), il est possible de retrouver les distances inter-réticulaires de chaque plan cristallin associé.

Composé	2θ (°)	$d_{hkl}$ (nm – Å)	Plans cristallins	Réf.
PBSA	22.7	0.443 – 4.43	(0 2 0)	[218][219][220] [221][205]
	25.5	0.395 – 3.95	(0 2 1)	[218][219][220] [221][205]
	26.2	0.38 – 3.80	(1 1 0)	[219]
	30.3	0.335 - 3.35	(1 2 1)	[222]
	33.5	0.302 - 3.02	(1 1 1)	[222]
	HNT	13.9	0.725 – 7.25	(0 0 1)
23.1		0.435 – 4.35	(0 0 2)	[223]
28.4		0.355 – 3.55	(0 0 3)	[223]

Tableau IV.11 : Plans cristallins associés au PBSA et aux HNT.

Les chaînes macromoléculaires de PBSA dans la phase cristalline s'orientent suivant les plans cristallins (0 2 0), (0 2 1), (1 1 0), (1 2 1) et (1 1 1), comme représenté dans la Figure IV.39. De la même manière, les HNT cristallisent selon les plans (0 0 1), (0 0 2) et (0 0 3) (Figure IV.40).

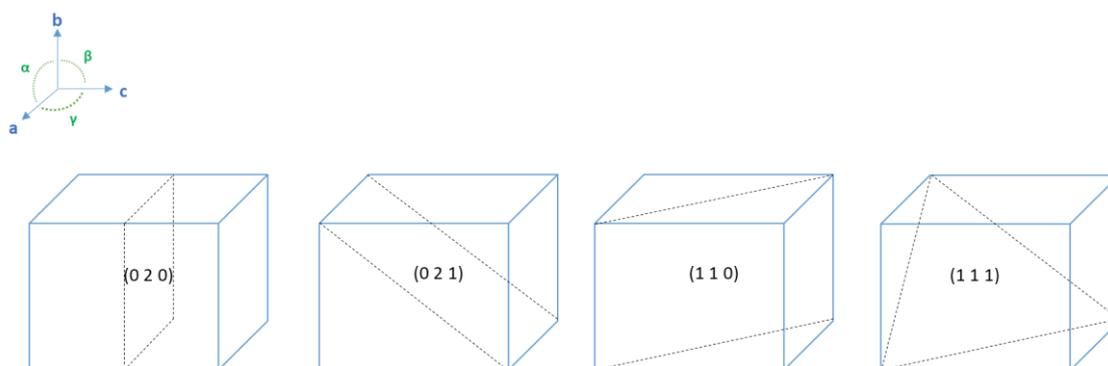


Figure IV.39 : Plans cristallins présents dans la phase cristalline du PBSA.

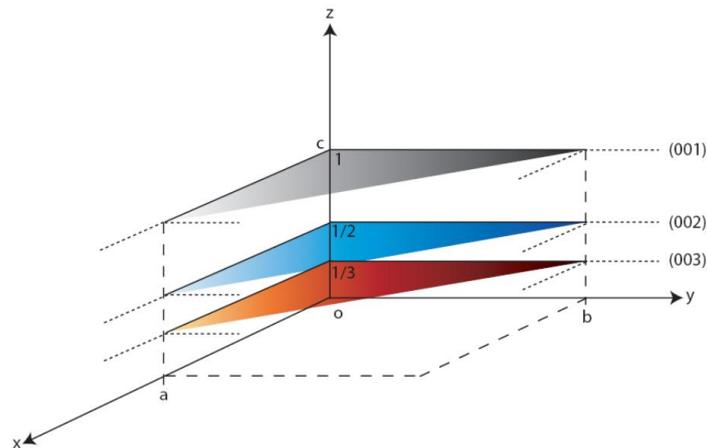


Figure IV.40 : Plans cristallins présents dans les HNT.

Les nanocomposites PBSA/HNT et PISP/HNT ont ensuite été analysés. D'une part, les pics caractéristiques des HNT ( $13.9^\circ$  et  $28.4^\circ$ ), seuls visibles, voient leurs intensités augmenter avec la quantité de HNT ajoutée (Figure IV.41 a). D'autre part, les pics de forte intensité caractéristiques du PBSA ont tendance à se déplacer légèrement vers des angles de diffraction plus élevés ; les pics initialement situés à  $22.7^\circ$  et  $26.2^\circ$  se retrouvent à  $23^\circ$  et  $26.5^\circ$  respectivement en présence de 6% d'HNT. Le déplacement des pics de diffraction vers des angles plus élevés (Figure IV.41) amène à réduire la distance interfoliaire des plans cristallins de PBSA, compte tenu des résultats de cette analyse et du peu d'HNT présents dans la PBSA, ils ne permettent pas de conforter l'idée de la présence d'interactions de type hydrogène entre les chaînes macromoléculaires de PBSA et des HNT. Néanmoins, l'absence de nouveau pic suggère que la structure cristalline du PBSA n'est pas affectée par la présence de HNT [205][224].

Les larges pics situés à  $9.6^\circ$  et  $20.5^\circ$  correspondent aux fractions majeures des globules 7 et 11S des protéines de soja isolées à l'état initial. Ces deux pics se retrouvent également dans le PISP (Figure IV.41 b) [225].

A partir de 2% d'HNT ajouté dans le PISP, le pic situé à  $9.6^\circ$  disparaît et l'intensité des seuls pics visibles caractéristiques des HNT à  $13.9^\circ$  et  $28.4^\circ$  augmente avec la quantité ajoutée (Figure IV.41 b).

D'autre part, qui étaient fortement soupçonnées jusqu'à présent. Les HNT sont des agents de dénaturation potentiels.

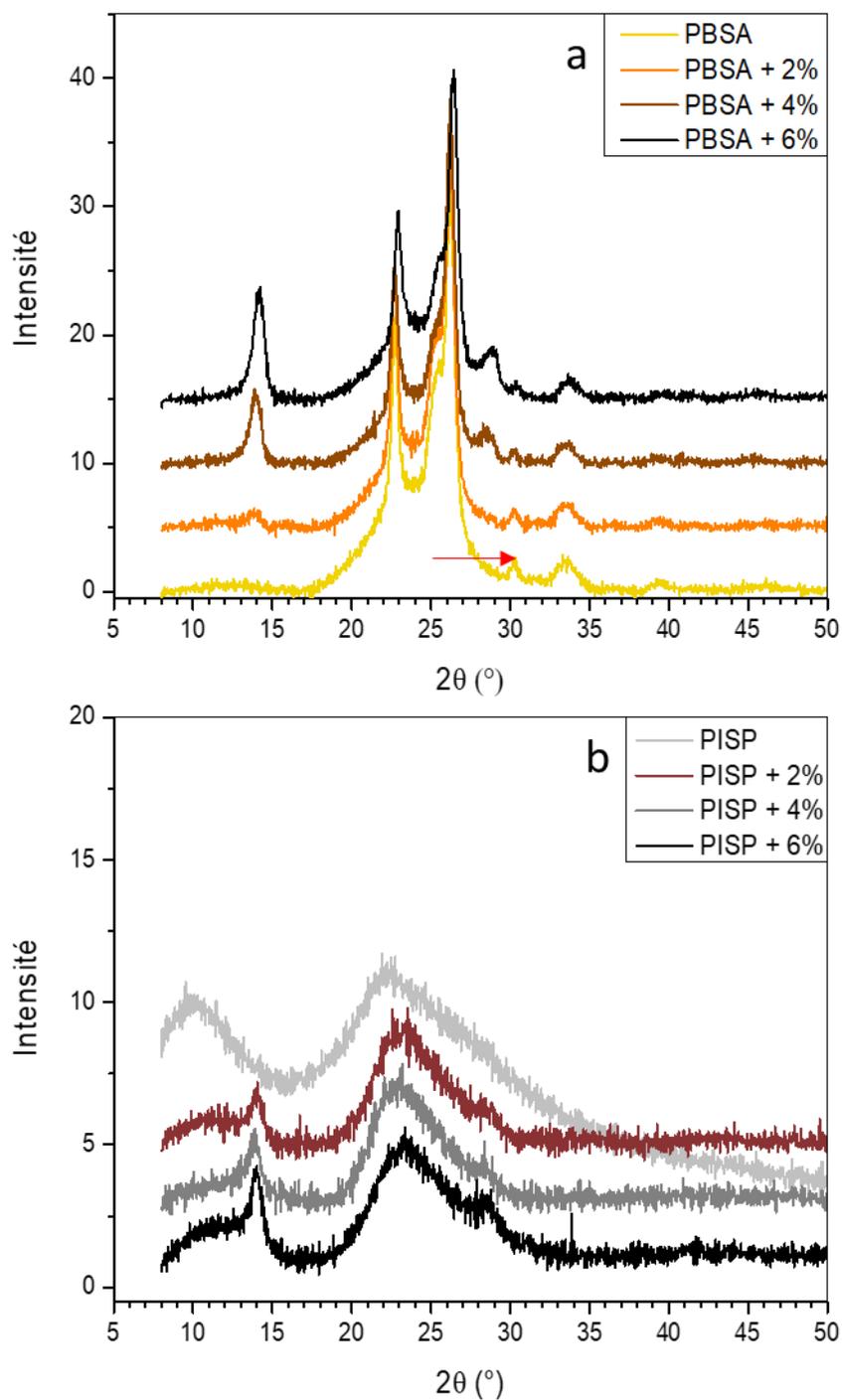


Figure IV.41 : Diffractogrammes du PBSA (a) et du PISP (b) en fonction du taux massique de HNT.

Enfin, l'analyse DRX a été menée sur les mélanges PBSA/PISP 75/25, 50/50 et 25/75 contenant 2,4 et 6% en masse de HNT (Figure IV.42).

Le diffractogramme du mélange 75/25 riche en PBSA (Figure IV.42 a) montre l'apparition du pic caractéristique des HNT à  $13.9^{\circ}$  seulement en présence de 6% d'HNT, quelques-uns des nanotubes étant localisés dans le PBSA.

Sur les diffractogrammes des mélanges 50/50 et 25/75 (Figure IV.42 b et c), le halo correspondant à la partie amorphe des ISP est visible et le reste pour tous les nanocomposites élaborés en raison de la fraction PISP plus importante dans ces mélanges. De plus, le pic caractéristique des HNT à  $9.6^\circ$  apparaît avec une intensité plus élevée suivant la quantité de HNT ajoutée. Dans les deux derniers cas, le pic des HNT à  $13.9^\circ$  est visible à partir de 2% d'HNT présents dans les mélanges parce qu'ils sont principalement localisés dans le PISP.

Les autres pics visibles correspondant au PBSA ( $22.7$ ,  $25.5$ ,  $26.2$ ,  $30.3$  et  $33.5^\circ$ ) et présents dans l'ensemble des mélanges ne se déplacent pas en angle de diffraction, cette analyse ne permet pas de soutenir la présence de nombreuses interactions existantes entre HNT/PBSA, HNT /PISP et PISP/PBSA. De plus, aucun nouveau pic n'apparaît, ce qui signifie que la structure cristalline du PBSA et des HNT n'est pas affectée dans les mélanges PBSA/PISP/HNT.

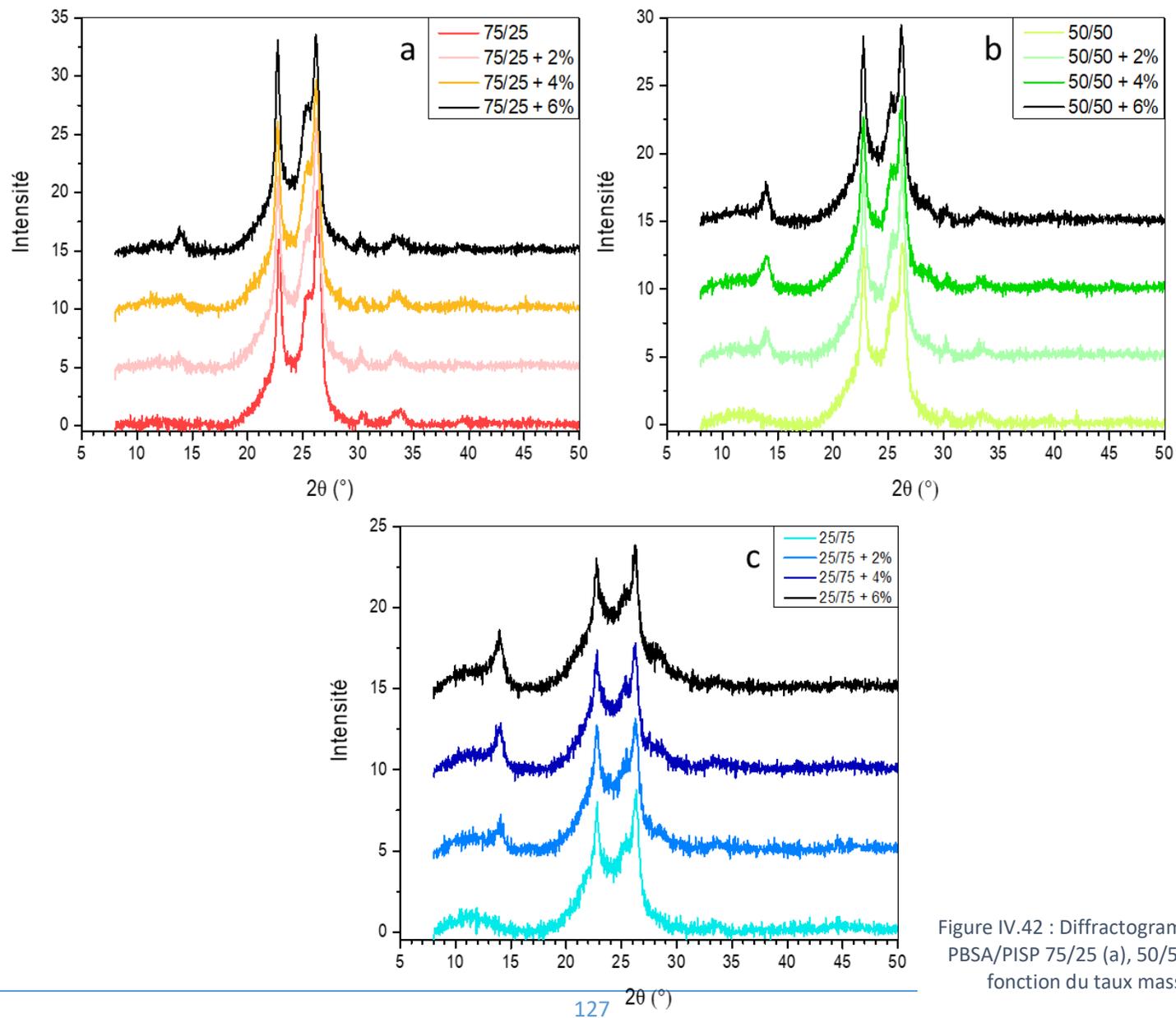


Figure IV.42 : Diffractogrammes des mélanges PBSA/PISP 75/25 (a), 50/50 (b), 25/75 (c) en fonction du taux massique de HNT.

### IV.2.7 Bilan sur l'effet des nanotubes halloysites

L'ajout de HNT a été envisagé dans le but d'améliorer in fine certaines propriétés d'usage des emballages, et notamment leur propriétés barrières et leurs propriétés mécaniques. La caractérisation physico-chimique et thermo-mécanique des mélanges PBSA/PISP différents a mis en évidence plusieurs points :

- ✓ L'ajout de HNT ne permet d'améliorer la morphologie des mélanges. Les HNT sont principalement localisés dans PISP, de par le choix de mélanger les HNT à la préparation de PISP avant d'extruder.
- ✓ L'apport des HNT en termes de propriétés mécaniques est globalement peu concluant, voire décevant au regard des attentes. Néanmoins, l'ajout de 4% d'HNT dans les mélanges permet d'améliorer légèrement certaines propriétés mécaniques comme le module de d'Young (+15%) pour le mélange 75/25 et l'allongement à la rupture (+50%) pour les mélanges 50/50 et 25/75. Le rôle des HNT en tant qu'agent de plastification et de nucléation a été identifié.
- ✓ L'analyse viscoélastique suggère l'existence probable de réactions entre les composants du PISP et le PBSA ou les HNT, et par conséquent un effet de réticulation des chaînes polypeptidiques.
- ✓ Contrairement au PISP, la stabilité thermique du PBSA est très affectée par la présence des HNT. Dans les mélanges 50/50 et 25/75, l'ajout de 6% d'HNT permet de repousser la température de dégradation des mélanges (+10°C). La répartition des HNT préférentiellement dans le PISP et une réticulation possible des chaînes polypeptidiques des ISP permettent d'améliorer les propriétés thermiques de ces mélanges. D'autre part, l'augmentation du taux de cristallinité et de la température de cristallisation avec la quantité des HNT ajoutée montre une nucléation dans le PBSA.
- ✓ L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a validé le rôle d'agent de dénaturation des HNT et les diverses interactions possibles (HNT/PBSA, HNT/glycérol).

L'ajout de 4% HNT en masse de HNT dans les mélanges PBSA/PISP dont la phase PISP est à part égale ou majoritaire (50/50 et 25/75) semble donc être un compromis judicieux conciliant la préservation des performances mécaniques (surtout en favorisant un allongement à la rupture plus élevé) et l'amélioration des propriétés thermiques (Tableau IV.12).

Composition	Propriétés mécaniques			Propriétés thermiques
	Module d'Young	Contrainte à la rupture	Allongement à la rupture	
PBSA	✓	↔	✓	✗
PISP	✗	✗	✓	✓
75/25	✓	↔	↔	✓
50/50	↔	↔	✓	✓
25/75	✗	✓	✓	✓

Tableau IV.12 : Bilan de l'effet de l'ajout de nanotubes HNT sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PBSA, de PISP et des mélanges PBSA/PISP.

### IV.3 Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de corriger certaines faiblesses des mélanges PBSA/PISP précédemment identifiées, notamment en termes de compatibilité/morphologie et de performances thermo-mécaniques, de sorte à valoriser les protéines de soja isoèles dans des applications de films d'emballages.

Deux voies d'amélioration ont été explorées. La première voie a consisté à ajouter un compatibilisant, le poly(2-éthyl-oxazoline) ou PEOX, de manière à améliorer l'affinité entre les deux phases immiscibles PBSA et PISP et obtenir ainsi une morphologie plus stable suivant les différentes étapes de mise en œuvre et de transformation. De fait, l'ajout de PEOX conforte la morphologie de base avec des phases de PBSA ou de PISP dispersées l'une dans l'autre suivant les proportions choisies et conduit à la création d'une interphase dans ces mélanges. L'ajout de 3% de PEOX dans les mélanges permet l'amélioration de la stabilité thermique des formulations tout en conservant les propriétés mécaniques originelles (cas du 50/50 et du 25/75).

La seconde voie d'amélioration envisagée a été d'ajouter des nanocharges, des halloysites (HNT). Les halloysites sont intéressants car leur forme particulière (nanotube) permet de piéger sélectivement des molécules. Leur dispersion est aussi susceptible d'améliorer les propriétés barrières et de remédier aux problèmes de dégradation très rapide d'un matériau à base de protéines. Un effet sur le comportement mécanique peut aussi être escompté. En pratique, l'ajout des HNT a démontré une

légère amélioration de certaines propriétés mécaniques mais surtout une stabilité thermique plus intéressante pour les mélanges 50/50 et 25/75. Ceci s'explique par le rôle des HNT comme agent de dénaturation et de plastification, qui engendre une réticulation des chaînes macromoléculaires polypeptidiques, et une cristallisation du PBSA. L'ajout des HNT possède un avantage dans la stabilité thermique sans pour autant compromettre les propriétés mécaniques des mélanges.

L'ensemble des résultats montre qu'il serait intéressant d'approfondir l'étude avec un mélange PBSA/PISP 50/50. Ce mélange valorise ainsi les protéines de soja isolées à hauteur de 50%. Une quantité de 3% de compatibilisant PEOX et 4% de HNT seront ajoutés simultanément dans ce mélange.

## Chapitre V. INFLUENCE DE L'AJOUT SIMULTANE DE PEOX ET DE HNT DANS UN MELANGE OPTIMUM 50% PBSA - 50% PISP

D'après les résultats obtenus dans le chapitre précédent, l'ajout des deux quantités d'additifs indépendamment montre une amélioration quasi-complète des propriétés physico-chimiques dans un mélange 50/50. Dans ce dernier chapitre, l'étude s'intéresse à un mélange PBSA/PISP, 50/50 contenant 3% de compatibilisant PEOX et 4% de nanotubes HNT. Pour ce faire, deux procédés de mise en forme sont considérés : l'injection d'éprouvettes injectées et l'extrusion à plat de films minces, selon les conditions détaillées le chapitre II. La caractérisation des éprouvettes injectées ou des films extrudés permettra de déterminer si l'ajout simultané des deux additifs dans le mélange 50/50 est bénéfique ou non pour le domaine d'application ciblé.

### V.1 Caractérisation sur éprouvettes injectées

#### V.1.1 Morphologie

La morphologie de l'ensemble des variantes de mélanges 50/50 formulés avec les différents additifs ajoutés est représentée dans la Figure V.1 avec un grossissement faible et élevé.

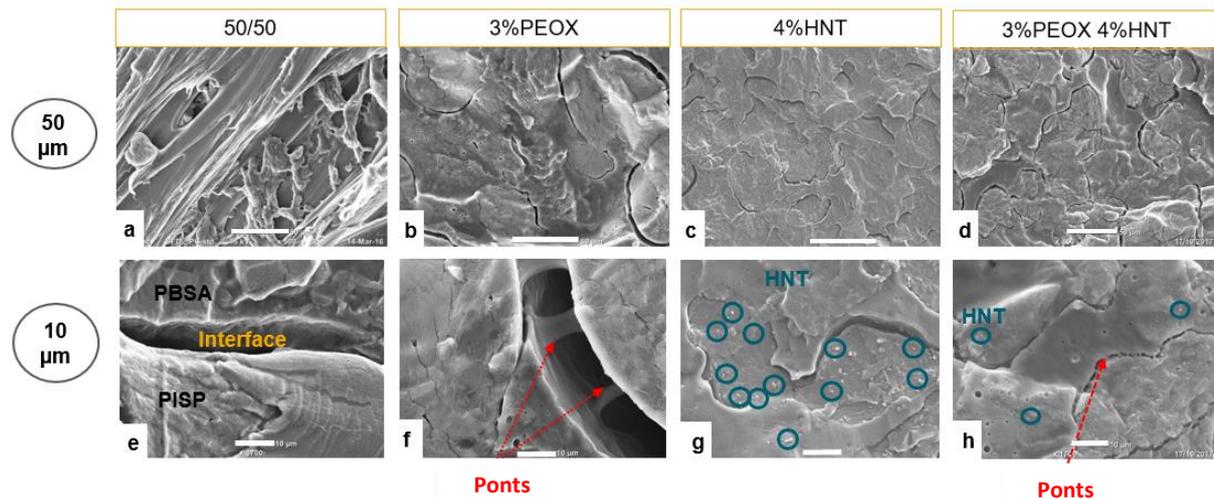


Figure V.1 : Observations MEB à 50µm des mélanges PBSA/PISP : 50/50 (a), 50/50 + 3%PEOX (b), 50/50 + 4%HNT (c), 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT(d) et à 10µm des mélanges PBSA/PISP : 50/50 (e), 50/50 + 3%PEOX (f), 50/50 + 4%HNT (g), 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT(h).

Comme évoqué précédemment, le mélange 50/50 de référence présente une morphologie co-continue (Figure V.1 a et e). L'ajout simultané du PEOX et des HNT montre conforter cette morphologie avec l'apparition de ponts créés, supposés par le PEOX (Figure V.1 d et h).

V.1.2 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques du mélange PBSA/PISP optimisé (50/50 + 3%PEOX + 4%HNT) sont présentées en fonction du taux de compatibilisant (Figure V.2 a) ou en fonction de la quantité d'HNT (Figure V.2 b).

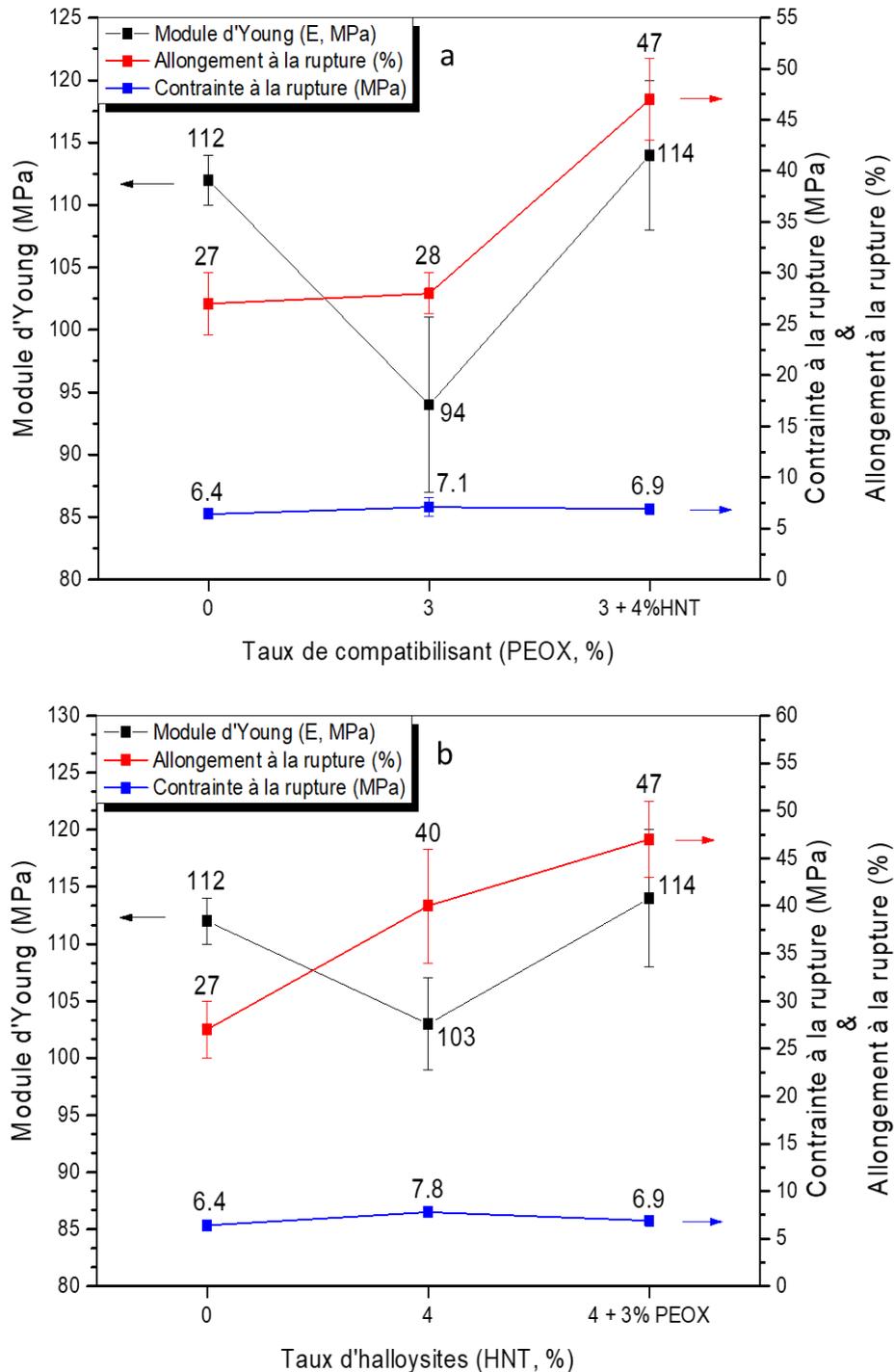


Figure V.2 : Propriétés mécaniques du mélange PBSA/PISP, 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT et 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT en fonction des taux massiques de PEOX (a) ou de HNT (b).

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

La contrainte à la rupture n'est pas affectée par l'ajout de PEOX ou de HNT, contrairement aux deux autres grandeurs caractéristiques du comportement mécanique en traction, à savoir, l'allongement à la rupture et le module d'Young.

Ainsi, lorsque 3% de PEOX est ajouté au mélange 50/50, l'allongement à la rupture reste constant mais le module d'Young diminue légèrement (-15%) (Figure V.2 a). Lorsque 4% de HNT est ajouté, le module d'Young diminue légèrement (-10%) (Figure V.2 b) tandis que l'allongement à la rupture a tendance à augmenter. De manière inattendue, l'ajout simultané de PEOX et des HNT dans le mélange 50/50 permet de restaurer la rigidité initiale du matériau, alors que l'allongement à la rupture s'accroît. La présence de nombreux enchevêtrements et le phénomène d'écrouissage permettent de rétablir le module d'Young ; la mobilité des chaînes macromoléculaires accrue dans ce mélange de par le rôle de dénaturation du PEOX et des HNT dans la phase PISP favorisant ainsi l'allongement à la rupture.

En somme, l'ajout simultané des HNT et de PEOX dans le mélange PBSA/PISP 50/50 augmente sa ductilité et préserve sa rigidité et la contrainte à la rupture.

### V.1.3 Propriétés viscoélastiques en mode dynamique à l'état solide

Les propriétés viscoélastiques sont de nouveau déterminées dans le mélange 50/50 optimisé de 3%PEOX et 4%HNT.

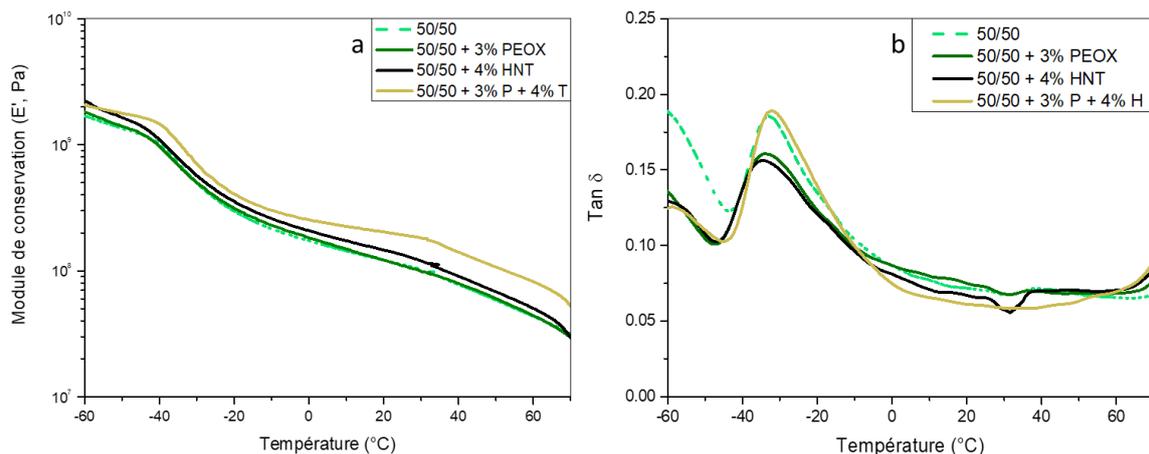


Figure V.3 : Module de conservation (a) et  $\tan \delta$  (b) respectivement pour les mélanges PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT, 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT.

Le module de conservation (Figure V.3 a) du mélange optimisé est supérieur à celui des autres mélanges, à l'instar de ce qui a été constaté sur les essais mécaniques en traction effectués (Figure V.2). Du fait, d'une restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires en raison d'une multitude d'enchevêtrements, un transfert de charge satisfaisant avec les HNT présents ou la cristallisation de PBSA pourrait l'expliquer, la combinaison de ces phénomènes rigidifie légèrement la structure quelle que soit la température considérée.

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

D'autre part, la courbe  $\tan \delta$  des mélanges comportant seulement 3% de PEOX ou 4% de HNT (Figure V.3 b) montre que la température de transition vitreuse du PBSA diminue par rapport au mélange de référence ( $T_g = -33^\circ\text{C}$ ). Les raisons de ce déplacement sont déjà évoquées dans les parties IV.1.3 et IV.2.3. Cependant, dans le cas du mélange optimisé (50/50 + 3% PEOX + 4% HNT), la courbe  $\tan \delta$  montre que le pic lié à la température de transition vitreuse du PBSA augmente ( $T_g = -32^\circ\text{C}$ ) par rapport au mélange de référence ( $T_g = -33^\circ\text{C}$ ), ce déplacement pourrait indiquer la restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrée par l'ajout simultané des deux additifs [226].

### V.1.4 Propriétés thermiques

#### V.1.4.1 Analyse thermogravimétrique

Précédemment, il est montré que la stabilité thermique du mélange PBSA/PISP 50/50 était améliorée en présence du compatibilisant PEOX (partie IV.1.4.1 / Tableau IV.1). Ceci en raison de la création de ponts entre PISP et PBSA, suggérés par le PEOX, ainsi que d'une réticulation des chaînes polypeptidiques rendue possible grâce à la migration du glycérol et l'évaporation du PEOX ( $157^\circ\text{C} \pm 1$ ) aux températures de dégradation relevées. Les HNT peuvent aussi contribuer à cette amélioration mais leur influence, compte tenu de leur faible quantité, est négligeable contrairement au PEOX. L'augmentation des propriétés thermiques est également observée dans le cas du mélange optimisé avec une stabilité thermique en présence de HNT et de PEOX atteignant  $203^\circ\text{C}$  (Tableau V.1).

Composition PBSA/PISP	Température début dégradation de thermique à 5% de perte de masse ( $^\circ\text{C}$ )
50/50	$179 \pm 1$
50/50 + 3% PEOX	$201 \pm 2$
50/50 + 4%HNT	$185 \pm 3$
50/50 + 3%PEOX + 4%HNT	$203 \pm 5$

Tableau V.1 : Température de début de dégradation du mélange 50/50 en présence simultanée ou non de 3%PEOX et 4%HNT.

#### V.1.4.2 Analyse calorimétrique différentielle

Les propriétés thermiques ont également été analysées en DSC (Tableau V.2). L'ajout simultané de PEOX ou d'HNT n'a pas d'influence majeure ni sur les températures de fusion et de cristallisation ni sur le taux de cristallinité de PBSA.

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

Alors que l'ajout du compatibilisant PEOX ou de HNT individuellement induit une augmentation remarquable du taux de cristallinité de PBSA, expliqué par des interactions favorables PEOX/PISP et d'un rôle potentiel d'agent nucléant des HNT, le taux de cristallinité dans le mélange optimisé en présence simultanée de PEOX et de HNT atteint la valeur du mélange de référence. Cette retombée est probablement due à une multitude d'enchevêtrement dans le mélange empêchant d'accroître la cristallisation de PBSA.

Composition PBSA/PISP	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$X_c$ (%)
50/50	$37.8 \pm 0.5$	$86.9 \pm 0.1$	$31 \pm 1$
50/50 + 3% PEOX	$40.6 \pm 0.6$	$86.9 \pm 0.5$	$40 \pm 1$
50/50 + 4%HNT	$40.9 \pm 0.1$	$87.4 \pm 0.5$	$39 \pm 1$
50/50 + 3%PEOX + 4%HNT	$36.4 \pm 0.3$	$88.9 \pm 0.3$	$32 \pm 2$

$T_c$  : Température de cristallisation –  $T_f$  : Température de fusion –  
 $X_c$  : Taux de cristallinité

Tableau V.2 : Propriétés thermiques obtenues en DSC des mélanges 50/50 en présence simultanée ou non de 3%PEOX et 4%HNT.

### V.1.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le spectre IRTF du mélange optimisé (50/50 + 3%PEOX + 4%HNT) est similaire à celui du mélange 50/50 contenant 3% de PEOX (Figure V.4). Cela confirme l'hypothèse de la dénaturation des protéines via le PEOX. En effet, il est remarquable que la bande correspondant à la vibration des liaisons imines ( $-C=N-$ ) présente essentiellement dans l'arginine, initialement située pour l'ensemble des mélanges à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ; se déplace entre  $1635 - 1625 \text{ cm}^{-1}$  (Figure V.4 1b). Ce déplacement vers les faibles nombres d'ondes en présence de 3% de PEOX et de 4% de HNT montre une dénaturation possible [164].

En outre, le pic des vibrations des groupements hydroxyles ( $-OH$ ) en présence de PEOX et de HNT se déplace légèrement vers des nombres d'onde plus élevés (Figure V.4 1a). Initialement situé à  $3330 \text{ cm}^{-1}$ ; il se retrouve désormais à  $3354 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci illustre les interactions potentielles de type hydrogène entre l'ensemble des composés. Le déplacement du pic constaté signifie de nouveau la présence d'interactions majoritairement hydrogènes dans le mélange optimisé favorisant ainsi les phénomènes de plastification et dénaturation.

Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

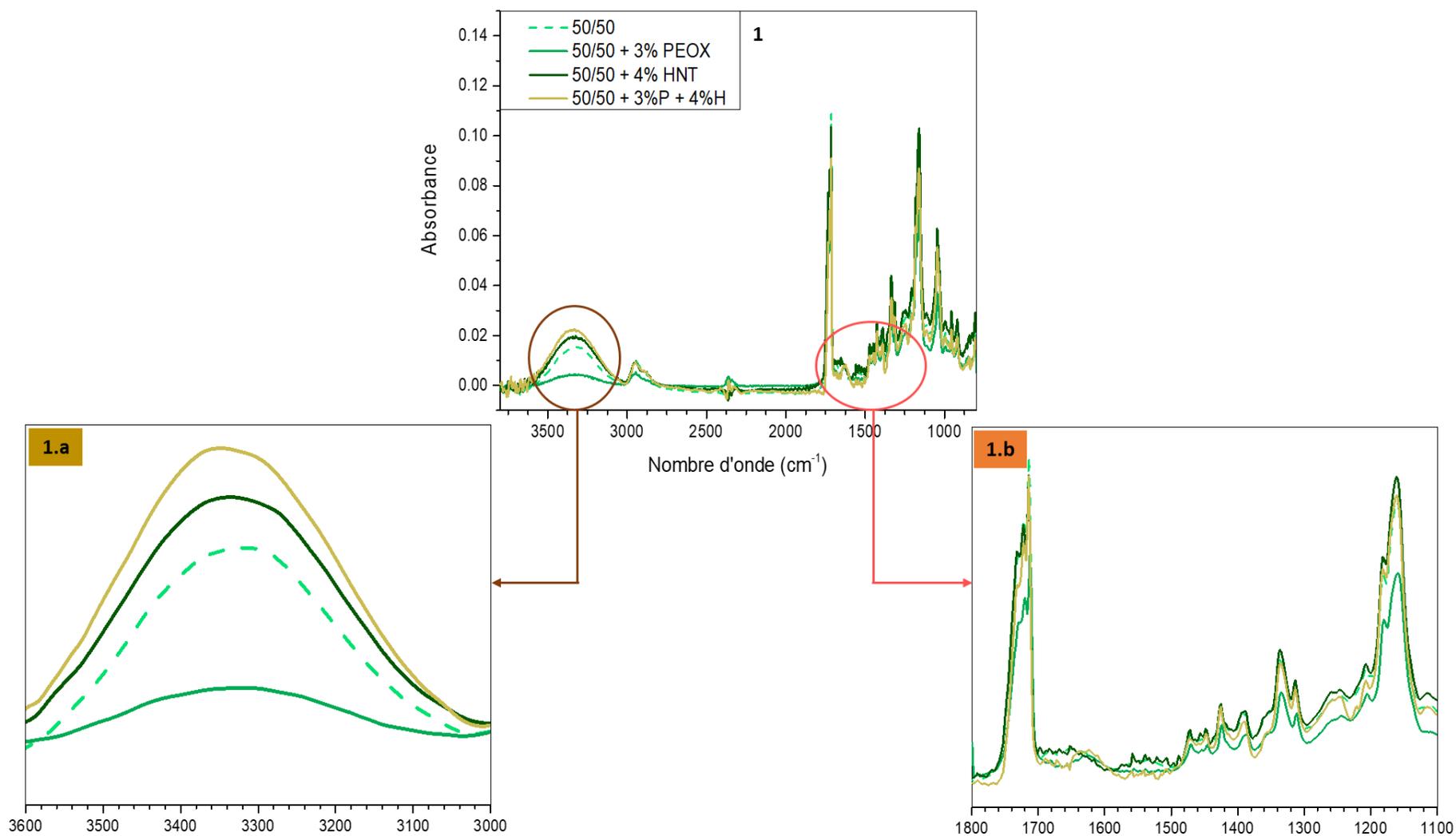


Figure V.4 : Spectres IRTF des mélanges PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT, 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT (1)  
Zoom sur les vibrations des groupements hydroxyles (1.a) et zoom sur les vibrations des liaisons des protéines (1.b).

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

L'analyse des spectres IRTF des mélanges contenant des HNT confirme les hypothèses déjà posées auparavant : une plastification des mélanges par l'ajout simultanée de PEOX et de HNT et une réticulation des chaînes polypeptidiques. L'ensemble de ces interactions masque celles supposées entre HNT/PBSA car aucun des pics de référence de PBSA ne se déplace.

### V.1.6 Bilan de caractérisation sur éprouvettes injectées

L'ajout simultané de HNT et de PEOX dans un mélange PBSA/PISP 50/50 a un effet positif, sur certaines propriétés mécaniques et thermiques. Voici les résultats marquants à retenir :

- ✓ La morphologie observée conforte une morphologie co-continue en présence d'une faible quantité de PEOX et de HNT avec une localisation préférentielle des HNT dans le PISP et la création d'une interphase.
- ✓ La ductilité (l'allongement à la rupture en traction) est augmentée tandis que la rigidité (le module d'Young) ainsi que la contrainte à la rupture en traction sont préservées. L'amélioration de la ductilité peut être attribuée aux nombreuses interactions présentes dans le mélange facilitant ainsi l'allongement des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe du mélange.
- ✓ Les propriétés viscoélastiques montrent une légère augmentation du module de conservation et de la température de transition vitreuse de PBSA sur toute la gamme de température étudiée, signe d'une restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires en présence de HNT.
- ✓ La stabilité thermique, assurée essentiellement par le PEOX, est améliorée (+22°C). Toutefois, l'ajout simultanée du compatibilisant et des nanotubes a tendance à inhiber l'augmentation du taux de cristallinité du PBSA antérieurement mis en évidence en cas d'ajout séparément de chacun des deux additifs.
- ✓ Le spectre IRTF du mélange 50/50 optimisé (3% de PEOX + 4% de HNT) indique la présence de phénomènes de dénaturation et de plastification.

## V.2 Caractérisation sur films extrudés – calandrés

Afin de se placer dans les conditions les plus proches de l'application visée (films d'emballage) et d'avoir accès à des caractéristiques physiques spécifiques (propriétés optiques, barrières et biodégradabilité) ne pouvant être mesurées sur des éprouvettes épaisses, la caractérisation s'est poursuivie sur des films réalisés par extrusion – calandrage d'épaisseur 300 µm.

### V.2.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques permettent d'évaluer l'aspect visuel et d'identifier la qualité du produit à travers des mesures de brillance à la surface du film ainsi que de trouble et de netteté à travers le film. Ces trois caractéristiques sont présentées en fonction des taux de HNT (Figure V.5) ou de PEOX (Figure V.6) ajoutés dans les mélanges PBSA/PISP.

Les HNT ajoutés seuls n'influencent pas les propriétés optiques quel que soit le critère évalué (Figure V.5). L'ajout du compatibilisant PEOX seul augmente quant à lui la brillance du film (+45%) (Figure V.6). L'ajout simultané de HNT et de PEOX dans le mélange tend à diminuer légèrement la brillance du film qui reste néanmoins supérieure (+20%) à la formulation non additivée. Cette diminution est due à un effet compensatoire entre les HNT et le PEOX.

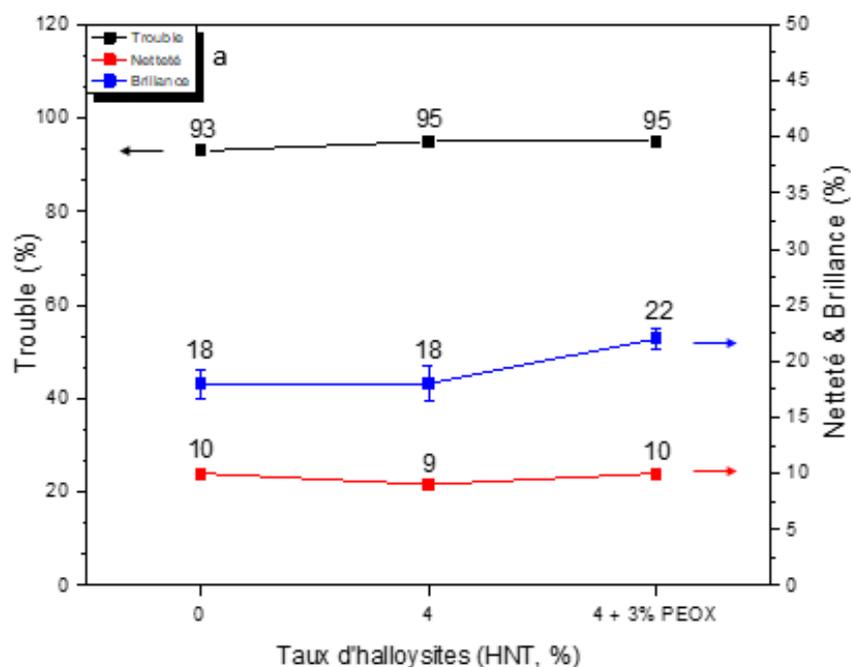


Figure V.5 : Propriétés optiques du mélange PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT et 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT en fonction du taux massique de HNT.

Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

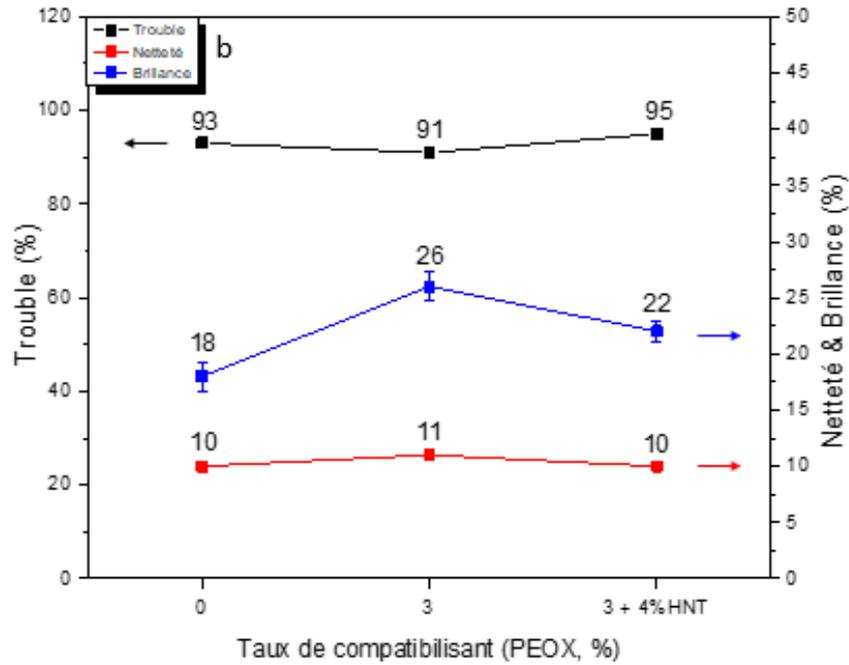


Figure V.6 : Propriétés optiques du mélange PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT et 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT en fonction du taux massique de PEOX.

### V.2.2 Morphologie

La morphologie de l'ensemble des mélanges PBSA/PISP 50/50 avec les différents additifs ajoutés a été observée au MEB sur des coupes transversales des films sous un grossissement faible et élevé (Figure V.7).

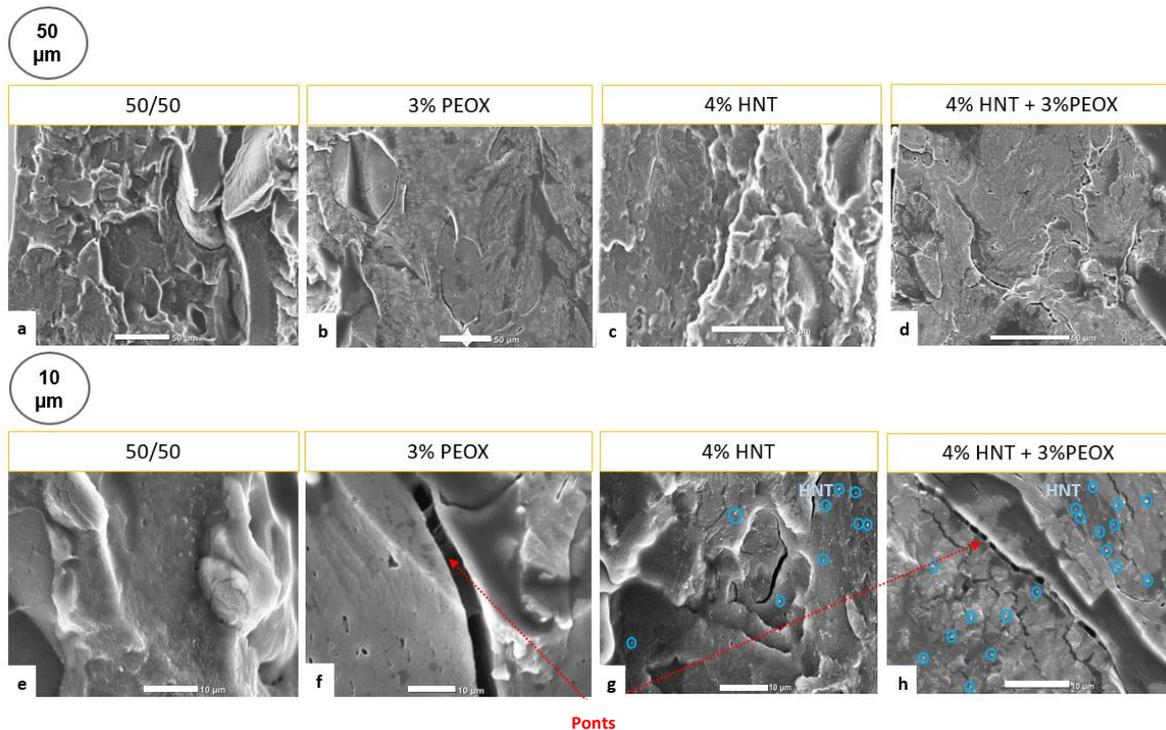


Figure V.7 : Observations MEB sous un grossissement de 50µm des films en mélange PBSA/PISP : 50/50 (a), 50/50 + 3%PEOX (b), 50/50 + 4%HNT (c), 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT(d) – puis 10µm des mélanges PBSA/PISP : 50/50 (e), 50/50 + 3%PEOX (f), 50/50 + 4%HNT (g), 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT (h).

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

Les caractéristiques morphologiques sont identiques à celles précédemment observées sur éprouvettes injectées (chapitres III et IV, section 1). La morphologie obtenue dans les films minces extrudés indique la présence de filament en présence de PEOX et d'une répartition des HNT dans les deux phases. Ainsi, la mise en forme par extrusion - calandrage n'affecte pas la morphologie des mélanges.

### V.2.3 Propriétés mécaniques en traction

Compte tenu des efforts d'orientations, à la fois des chaînes moléculaires et des nanotubes, potentiellement induits par le procédé d'extrusion à plat de films (extrusion – étirage - calandrage), les comportements mécaniques ont été caractérisés d'une part dans le sens de l'extrusion (appelé sens longitudinal) et d'autre part dans le sens perpendiculaire (appelé sens transversal).

Les propriétés mécaniques en traction dans le sens longitudinal des films extrudés à partir des mélanges PBSA/PISP 50/50 sont présentées en fonction des taux de HNT (Figure V.8 a) et de compatibilisant PEOX (Figure V.8 b).

L'ajout des additifs, que ce soit individuellement ou simultanément, n'a pas d'impact considérable sur le module sécant des films (Figure V.8). Les résultats mesurés sur films sont différents de ceux obtenus sur éprouvettes pour les mêmes mélanges, avec des tendances d'évolution inversées en termes de ductilité.

Les propriétés mécaniques du mélange 50/50 + 4% HNT, comparées à celles du mélange 50/50, montrent une conservation du module sécant, de la contrainte et de l'allongement à la rupture lorsque 4% HNT est ajouté (Figure V.8 a).

L'effet du PEOX dans un mélange 50/50 se fait ressentir sur l'allongement à la rupture qui est divisé par quatre tandis que la contrainte à la rupture reste constante (Figure V.8 b). Cette diminution de l'allongement à la rupture générée par le PEOX, reste perceptible même après ajout de HNT (-2.5%) (Figure V.8). Les phénomènes associés à cette dégradation de la ductilité sont des chaînes plus courtes mal orientées (produits secondaires issus de la réaction entre le glycérol et le PBSA orientés dans le sens transversal) et l'apparition de défauts dans le film.

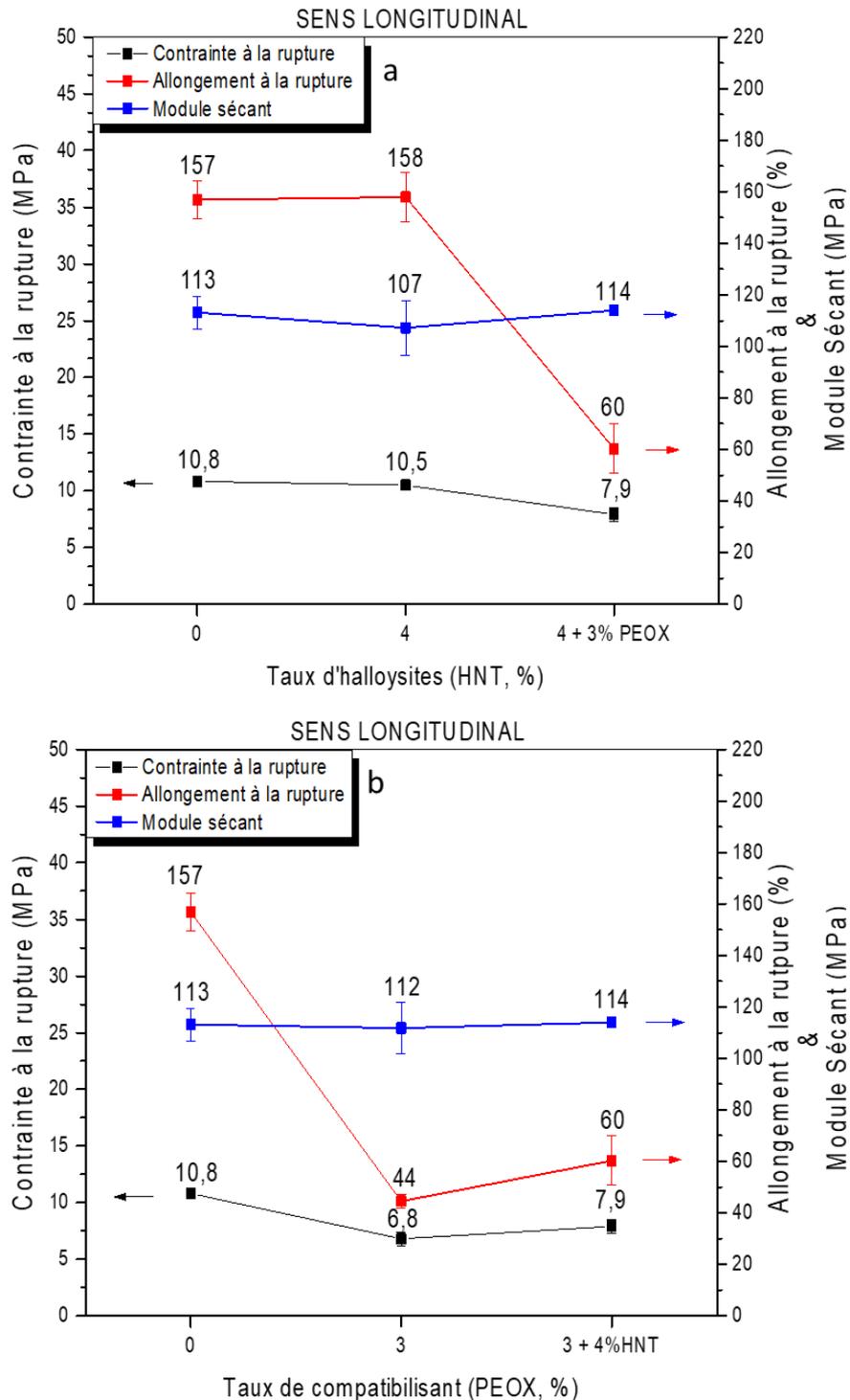


Figure V.8 : Propriétés mécaniques en traction dans le sens longitudinal de films PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT et 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT en fonction des taux massiques de HNT ajouté (a) ou taux de PEOX (% massique) (b).

Dans le sens transversal (c'est-à-dire perpendiculaire au sens d'extrusion) (Figure V.9 et Figure V.10), au regard de la dispersion des mesures, aucune variation significative du module sécant n'est constatée. En revanche, une diminution légère de la contrainte à la rupture en présence de PEOX, valable pour toutes les formulations, peut-être due à l'apparition d'un défaut dans la structure (Figure

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

V.10). Enfin, l'ajout de HNT et de PEOX simultanément ou individuellement, fragilise systématiquement le système PBSA/PISP. L'allongement à la rupture, déjà très faible dans ce sens, chute encore significativement (divisible par 3) pour la formulation de mélange optimisé. Ce résultat est le constat de plusieurs phénomènes : la présence de courtes chaînes macromoléculaires entremêlées dans les plus longues chaînes macromoléculaires (produits issus de la réaction possible entre le glycérol et le PBSA) et la présence de zones cristallines préférentiellement orientées dans le sens longitudinal. Ceci montre l'influence de l'orientation des longues chaînes macromoléculaires de PBSA et PISP préférentiellement dans le sens longitudinal, c'est-à-dire dans le sens d'extrusion du film qui résulte de meilleures propriétés mécaniques dans ce sens.

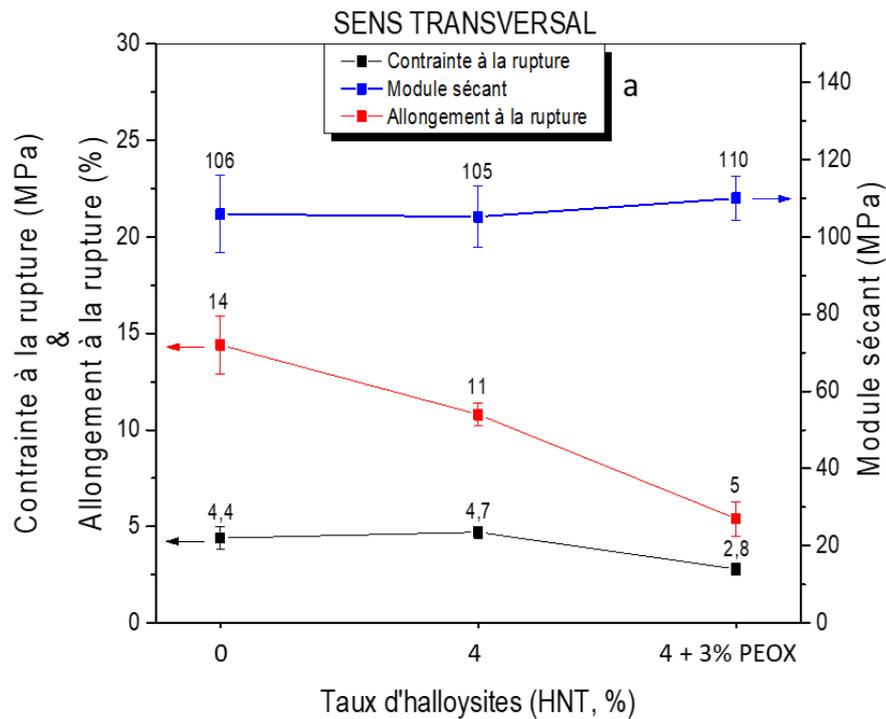


Figure V.9 : Propriétés mécaniques en traction dans le sens transversal des films PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT et 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT en fonction des taux massiques de HNT.

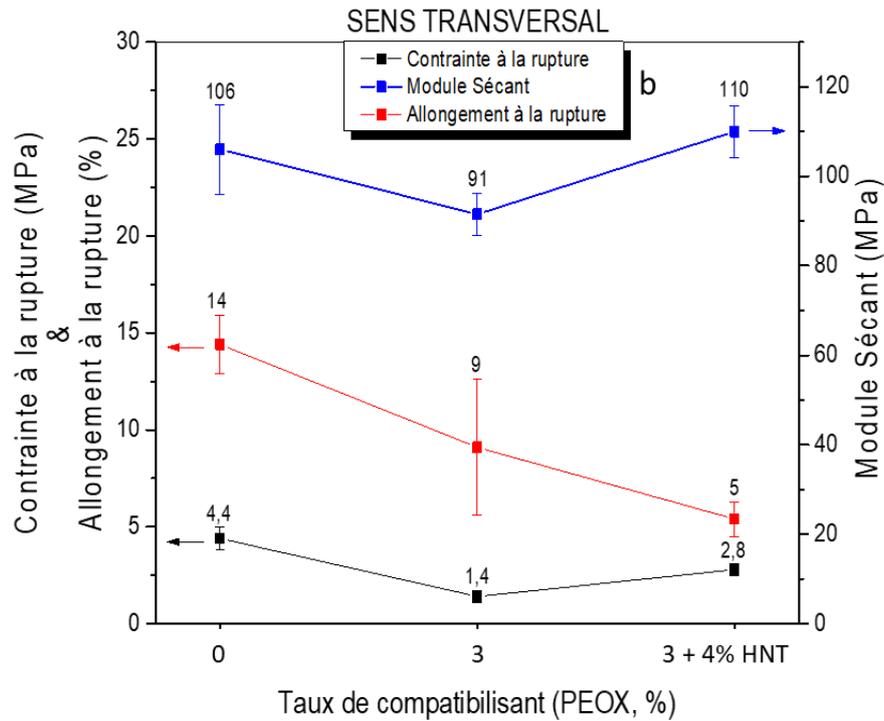


Figure V.10 : Propriétés mécaniques en traction dans le sens transversal des films PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 3%PEOX, 50/50 + 4%HNT et 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT en fonction des taux massiques de PEOX.

La Figure V.11 illustre l'arrangement possible des différents composants dans un film de composition optimisée PBSA/PISP (50/50 + 3%PEOX + 4%HNT).

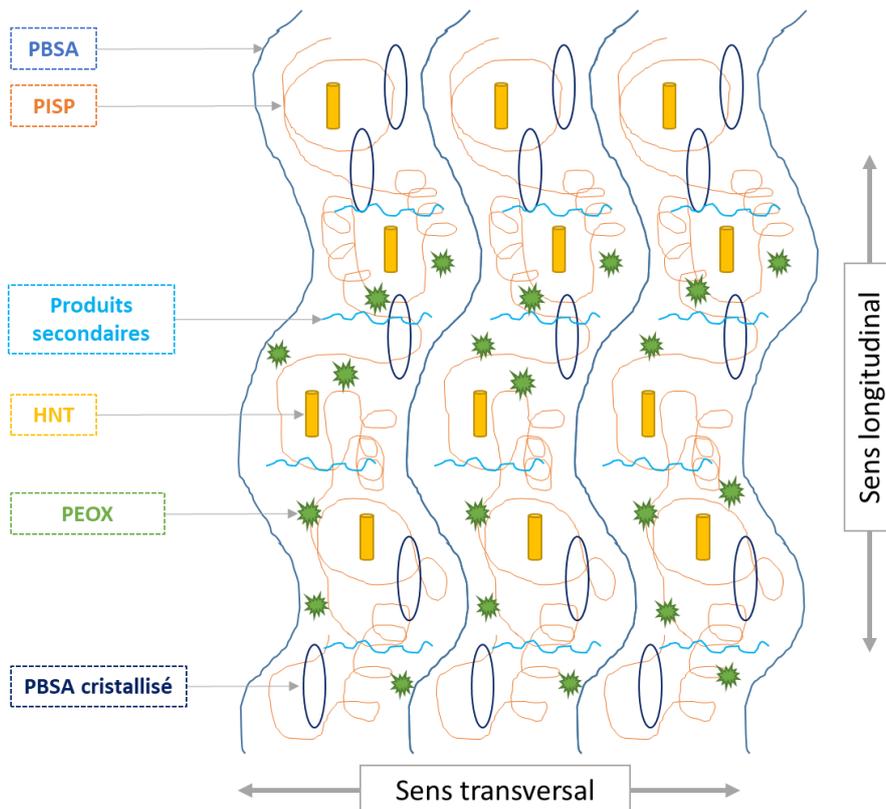


Figure V.11 : Schéma de l'orientation des différents composants présents dans un film PBSA/PISP 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT.

#### V.2.4 Biodégradabilité

##### ✓ Dégradation « In vitro »

Le taux de dégradation des films dans une solution tampon a été étudié en fonction du temps de séjour (Figure V.12). Les résultats prouvent dans un premier temps le caractère biodégradable du PBSA qui perd 15% de sa masse initiale au bout de 21 jours. Les films PBSA/PISP 50/50, compatible ou non par le PEOX, perdent 15% de leur masse initiale au bout de 9 jours et 22% au bout de 21 jours ; ceci s'explique par la nature des composants du PISP majoritairement hydrophiles. Les films possédant des nanocharges suivent la même tendance. Dans ces derniers cas, les HNT ne retardent pas la biodégradabilité du matériau en solution du fait du caractère hydrophile, fortement polaire de ces formulations, de plus, PISP étant composée d'additifs hydrophiles, le matériau se désintègre facilement en solution.

L'ensemble des films, quelle que soit la formulation considérée, se dégrade au bout de 3 jours. Par conséquent, ces compositions peuvent présenter un intérêt pour un usage de courte durée, par exemple des applications biomédicales.

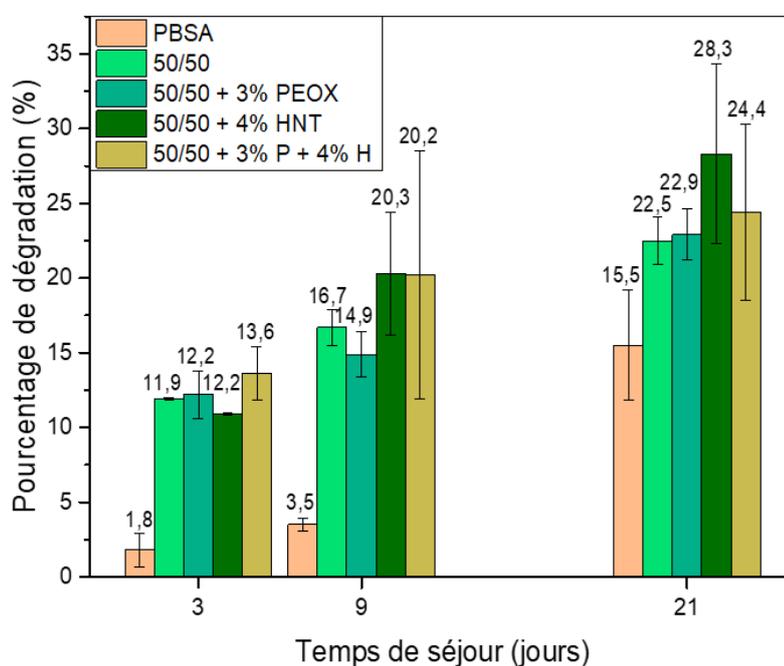


Figure V.12 : Dégradation selon l'essai « in vitro ».

##### ✓ Enfouissement dans un sol à humidité contrôlée

La dégradation des films par enfouissement dans le sol a aussi été caractérisée en fonction du temps de séjour (Figure V.13). En parallèle, des observations au MEB à la surface de chaque film après 45 jours d'enfouissement dans le sol ont été réalisées à faible grossissement (Figure V.14). Les résultats

## Chapitre V Influence de l'ajout simultané de PEOX et de HNT dans un mélange optimum 50%PBSA – 50%PISP

confirment de nouveau le caractère biodégradable du PBSA, qui perd 19% de sa masse initiale au bout de 45 jours.

Les films PBSA/PISP, compatibilisés ou non par le PEOX sont dégradés de 75 et 80% au bout de 45 jours. La dégradation du PBSA se fait moins rapidement que celle du PISP, c'est la raison pour laquelle les microorganismes sont davantage visibles dans le PISP que dans le PBSA (Figure V.14 a et b). Ceci s'explique par la nature chimique des composants présents dans le PISP, composé d'acide aminé et de glycérol, un milieu favorable à la dégradation par les microorganismes (Figure V.14 a) [227]. En outre, le PEOX constituant l'interphase est hydrophile, porteur d'atomes d'azote et d'oxygène ; l'eau s'infiltré ainsi plus facilement dans la structure du matériau, favorisant sa dégradation au niveau de l'interface (Figure V.14 b).

Cependant, les films contenant des halloysites ne suivent pas la même tendance que les compositions précédentes. En effet, les compositions contenant des nanocharges se décomposent (65%) dans le milieu au bout de 45 jours. La répartition des HNT dans la matrice et la morphologie étant plus complexes de par de nombreux enchevêtrements rendent l'attaque des microorganismes dans cette phase plus difficile [228]. Les observations au MEB confirment ces résultats, les microorganismes étant peu visibles dans le PISP (Figure V.14 c et d).

Les films avec la composition 50/50 en présence d'HNT se dégradent moins vite au bout de 45 jours. Par conséquent, une application dans le domaine de l'emballage serait envisageable.

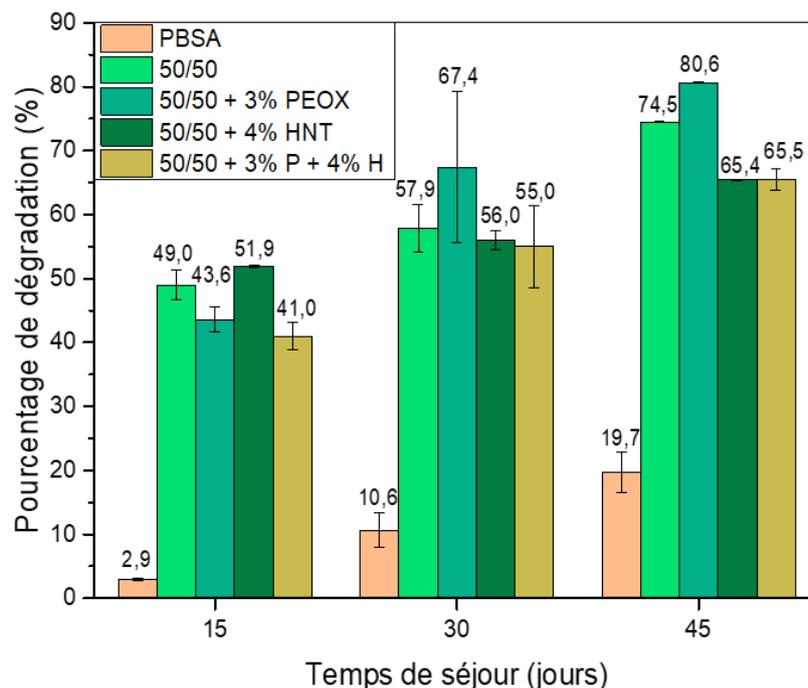


Figure V.13 : Dégradation selon l'essai d'enfouissement dans le sol.

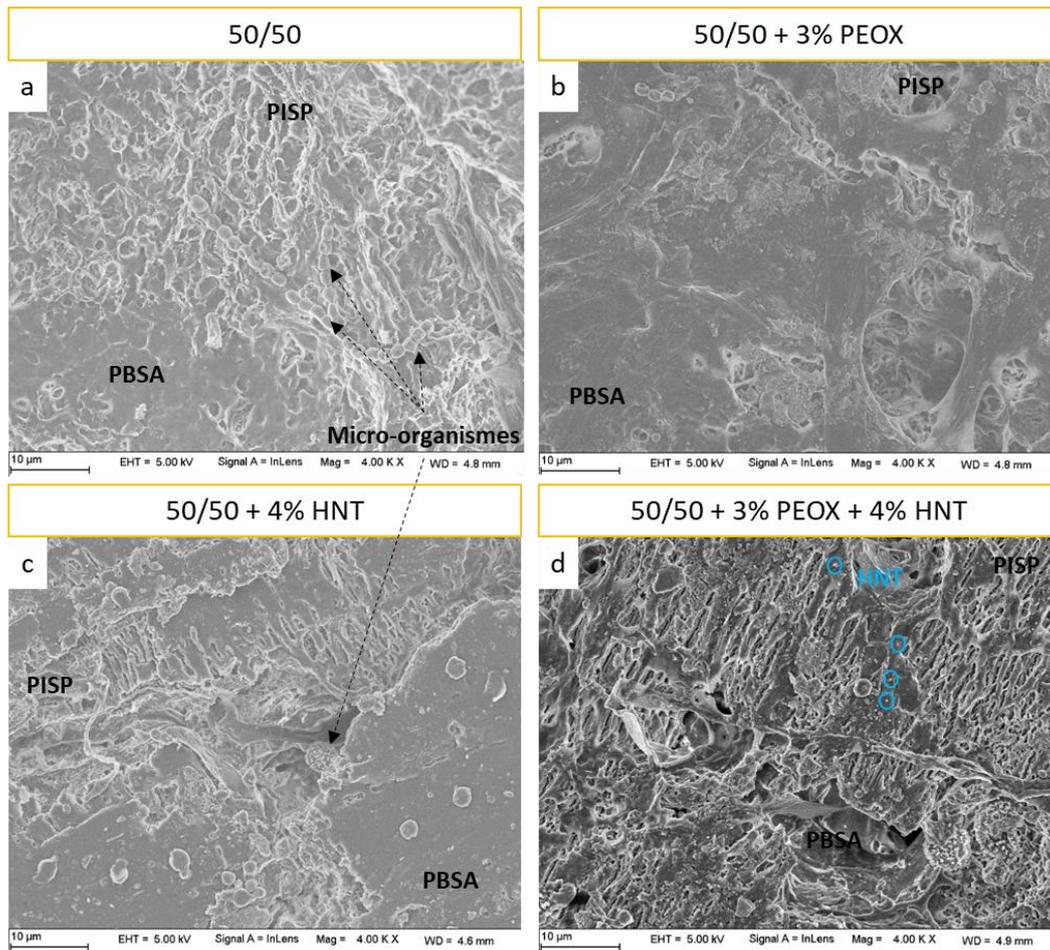


Figure V.14 : Observations MEB avec un grossissement de 50  $\mu\text{m}$  après 45 jours d'enfouissement des films PBSA/PISP : 50/50 (a), 50/50 + 3%PEOX (b), 50/50 + 4%HNT (c), 50/50 + 3%PEOX + 4%HNT(d).

### V.2.5 Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau diminue légèrement (-20%) lorsque les nanocharges HNT avec ou sans PEOX  $1.9 \times 10^{-9} \text{ g/m.s.Pa}$  sont ajoutées au mélange PBSA/PISP. Ceci s'explique par la présence des HNT qui sont présents dans les deux phases rendant ainsi la diffusion de la vapeur d'eau dans le film plus difficile [229][230]. Le caractère hydrophile du matériau diminue en raison de nombreuses interactions de type hydrogène entre les HNT et la matrice (cf. parties IV.1.4 et IV.1.5) ; ces dernières réduisent la disponibilité des sites dominants à caractère hydrophile dans les films à base du mélange PBSA/PISP.

Composition PBSA/PISP	Perméabilité à la vapeur d'eau (g/m.s.Pa)
50/50	$2.4 \times 10^{-9} \pm 2.0$
50/50 + 3%PEOX	$2.3 \times 10^{-9} \pm 2.0$
50/50 + 4%HNT	$1.9 \times 10^{-9} \pm 1.9$
50/50 + 3%PEOX + 4%HNT	$1.9 \times 10^{-9} \pm 1.8$

Tableau V.3 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films de 300 $\mu\text{m}$  pour les compositions PBSA/PISP 50/50, 50/50 + 4%HNT, 50/50 + 3%PEOX et 50/50 + 4%HNT + 3%PEOX.

V.2.6 Bilan de caractérisation sur films extrudés - calandrés

L'ajout simultané de HNT et de PEOX dans un mélange PBSA/PISP 50/50 extrudé sous forme de film a des propriétés physiques, mécaniques et biodégradabilités différentes. L'extrusion calandrage du film tend ici à orienter les longues chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage du film. Les diverses caractérisations menées sur les films ont mis en évidence plusieurs points :

- ✓ Les propriétés optiques obtenues sont principalement influencées par le PEOX, la brillance du film 50/50 augmentant en présence du compatibilisant. Un effet anti-synergique est remarqué sur cette caractéristique en ajoutant simultanément le PEOX et les HNT. Les caractéristiques telles que le trouble et la netteté ne sont en revanche pas affectées par l'ajout de ces additifs.
- ✓ Les constats sur la morphologie des films sont identiques à ceux obtenus sur les éprouvettes.
- ✓ Les propriétés mécaniques à la rupture sont logiquement supérieures dans le sens longitudinal et moindres dans le sens transversal, la rigidité étant similaire. L'effet des additifs est surtout perceptible sur l'allongement à la rupture. Le compatibilisant PEOX fait chuter significativement la ductilité dans le sens longitudinal, les nanocharges HNT étant sans effet. La fragilisation dans le sens transversal est systématique quel que soit l'additif ajouté. Les effets favorables sur l'allongement à la rupture du PEOX et des HNT mis en évidence sur les éprouvettes injectées ne sont malheureusement pas reproduits sur les films minces extrudés en raison de défauts de cristallisation apparaissant lors du procédé d'extrusion - calandrage (ce sont des points de faiblesses amorçant la rupture).
- ✓ La biodégradabilité des films est confirmée, à la fois dans des conditions « in vitro » et par enfouissement dans le sol, et ce quelle que soit la variante de formulation (avec ou sans HNT et/ou PEOX). La présence des additifs ne modifie pas beaucoup le comportement en termes de biodégradation.
- ✓ La perméabilité à la vapeur d'eau diminue légèrement en présence des nanotubes HNT. Le compatibilisant PEOX n'a aucune influence sur cette grandeur physique.

## CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

---

Les préoccupations environnementales et économiques actuelles (hausse des prix du pétrole, pollution, raréfaction des ressources), nous ont conduit à focaliser nos travaux sur le développement de matières plastiques biodégradables à base de protéines de soja.

La première partie de l'étude a concerné la plastification des protéines de soja isolées (PISP) et leur mélange avec le poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA) en différentes proportions, le compoundage étant réalisé en une ou deux étapes d'extrusion. La caractérisation physico-chimique et thermo-mécanique a révélé que la morphologie et les propriétés mécaniques étaient meilleures pour les mélanges obtenus en une seule étape. Seule la stabilité thermique a montré une légère déviation positive entre les deux méthodes. Par conséquent, la plastification simultanée et le mélange des protéines de soja isolées avec le PBSA en une étape d'extrusion ont été retenus pour la suite, pour des raisons de rentabilité en termes de coûts et de gain de temps par rapport à l'élaboration en deux étapes d'extrusion.

Dans une optique d'amélioration des propriétés du mélange, la seconde partie de l'étude s'est concentrée sur l'ajout d'un compatibilisant PEOX et de nanocharges HNT dans les mélanges en variant les quantités de chaque additif afin d'en connaître l'influence et la concentration optimale. La caractérisation a montré, d'une part que les mélanges compatibilisés présentaient une meilleure interface avec une stabilité thermique plus élevée pour l'ensemble des formulations comparativement aux mélanges de références PBSA/PISP, et d'autre part, que la compatibilisation n'avait pas d'influence considérable sur les propriétés mécaniques des mélanges, ceci étant attribuable à un effet de plastification complémentaire du fait d'interactions de type hydrogène entre PISP/PBSA et PEOX. Dans ces conditions, la quantité optimale de PEOX à ajouter dans les mélanges PBSA/PISP est de 3%. Ensuite, des nanotubes HNT ont été ajoutés dans le PBSA, le PISP et les mélanges PBSA/PISP en différentes proportions afin de définir la concentration optimale de HNT. Les observations MEB ont montré que les HNT étaient répartis de manière homogène dans le PBSA et le PISP, les HNT se retrouvent également dans les deux phases quel que soit la formulation des mélanges PBSA/PISP. En effet, dans les mélanges, les nanocharges sont préférentiellement localisées dans le PISP. Deux comportements mécaniques distincts ont été identifiés pour le PBSA et le PISP. L'addition des HNT dans le PBSA induit une augmentation du module d'Young avec la quantité de HNT tandis que la contrainte et l'allongement à la rupture restent similaires pour l'ensemble des nanocomposites. Dans le cas du PISP, seul le module d'Young tend à diminuer sans un changement significatif de la contrainte et l'allongement à la rupture. Cette tendance a aussi été observée pour les propriétés viscoélastiques

établies dynamiques, et validée en spectroscopie infrarouge. Il ressort clairement de ces analyses le phénomène de dénaturation au sein des protéines de soja isolées. Cependant, dans les mélanges PBSA/PISP, l'ajout des HNT n'a pas une influence majeure sur les propriétés mécaniques. Néanmoins, l'addition de 4% de HNT dans les mélanges permet d'augmenter légèrement le module d'Young (+ 15%) pour le mélange 75/25 riche en PBSA et d'accroître l'allongement à la rupture (+ 50%) pour les mélanges 50/50 et 25/75 riche en PISP. Les HNT sont intéressants d'un point de vue stabilité thermique pour l'ensemble des mélanges. En se basant sur les investigations morphologiques et mécaniques, la concentration optimisée à ajouter dans les mélanges PBSA/PISP est de 4%.

La dernière partie de l'étude s'est intéressée au mélange optimisé PBSA/PISP 50/50 additivé de 3% de PEOX et de 4% de HNT mis en forme d'une part par injection (éprouvettes) et d'autre part par extrusion à plat (films). L'effet de l'ajout simultané de PEOX et de HNT a été discuté en termes de propriétés optiques, thermiques, mécaniques, barrière et de biodégradabilité. Ce mélange optimisé en présence simultanément de PEOX et de HNT ne présente pas une bonne aptitude à la fabrication de films. De plus, l'addition des deux additifs n'altère pas la netteté et le trouble des films nanocomposites. Les observations morphologiques ont révélé une interface en présence du compatibilisant PEOX avec des nanocharges HNT localisées dans les deux phases. L'ajout simultané du PEOX et des HNT conduit à une amélioration de la stabilité thermique des mélanges. La présence des HNT permet de diminuer légèrement la perméabilité à la vapeur d'eau et de retarder la dégradation des mélanges enfouis dans le sol. Ces résultats laissent à penser qu'il est envisageable d'utiliser ces nanocomposites dans le domaine de l'emballage.

Recourir à des polymères dits « verts » comme alternative aux polymères pétrosourcés peut être viable si les performances fonctionnelles des premiers sont comparables à celles des seconds et si les coûts de production ne sont pas excessifs par rapport à ceux du marché actuel. Dans cette étude, on a exploré la faisabilité d'utiliser des protéines de soja isolées en mélange avec le poly(butylène succinate-co-adipate) pour élaborer par le procédé d'extrusion un compound biosourcé biodégradable. Cependant, les travaux présents se sont limités à la préparation puis à la caractérisation des mélanges et nanocomposites. Ces premiers résultats mériteraient d'être approfondis selon plusieurs axes de recherches :

- A. **Optimisation du procédé d'extrusion** : la préparation des mélanges PBSA/PISP a été effectuée par extrusion bi-vis à l'échelle laboratoire. L'homogénéité et la dispersion des nanocharges pourraient être améliorées en prolongeant le temps de séjour de la matière sous un cisaillement élevé dans l'extrudeuse bi-vis. Une autre approche d'élaborer les mélanges en une seule étape d'extrusion en ajoutant une trémie supplémentaire à une autre zone de l'extrudeuse serait à

étudier. De ce fait, les paramètres liés au procédé pourraient être différents en termes de profil et de longueur de vis (rapport L/D). De plus, l'utilisation d'un autre compatibilisant (tel que le Joncryl® par exemple) ayant la capacité de réagir avec le polyester et avec les groupements fonctionnels des protéines isolées pourrait servir de substitut au compatibilisant utilisé ici.

- B. **Dispersion des nanotubes halloysites** : l'utilisation des halloysites dans le domaine de la santé ou dans l'emballage se justifie par leur géométrie particulière et l'amélioration des propriétés barrières. Afin de favoriser une meilleure dispersion dans le matériau, une fonctionnalisation des nanocharges serait à envisager.
- C. **Amélioration de la durabilité à moyen terme avec d'autres matériaux biosourcés** : pour des applications d'emballages ciblées, l'accroissement de la durabilité des pièces injectés et des films extrudés pourrait être envisagé par la conception d'un matériau multicouche.
- D. **Evaluation de la biocompatibilité** : les matériaux biopolymères sont largement évoqués pour des applications biomédicales (cicatrisation des plaies, médicaments). Par conséquent, il serait pertinent d'étudier la biofonctionnalité et la biocompatibilité du matériau afin de le valoriser dans ce domaine applicatif.

\* \* \* \* \*



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] N. Gontard, "Déchets plastiques : la dangereuse illusion du tout-recyclage," *The conversation*, 2018 consulté le 10/07/2018.
- [2] Joël Ignasse, "Expédition vers le 7e continent (en plastique)," *Sciences & Avenir*, 2014 consulté le 10/07/2018..
- [3] Rodolphe Henrot, "Le 7ème continent, symbole de l'urgence climatique," *Radio Londres*, Aug-2017 consulté le 10/07/2018.
- [4] L. Parker, "91% des déchets plastiques ne sont pas recyclés," *National geographic*, 2017 consulté le 10/07/2018.
- [5] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Science Advance*, vol. 3, no. 7, p. e1700782, Jul. 2017.
- [6] D. Rutot and P. Dubois, "Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain?," *Chimie Nouvelle*, vol. 86, no. 4, pp. 66–75, 2004.
- [7] AFNOR, "NF EN 13432 : Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation." p. 27, 2000.
- [8] N. H. Rabetafika, M. Paquot, and P. Dubois, "Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique," *biotechnologie Agronomie Société et Environnement*, vol. 10, no. 3, pp. 185–196, 2006.
- [9] R. R. P. Babu, N. Devices, K. O. Connor, and R. Seeram, "Current Progress on Bio-Based Polymers and their Future Trends," *Progress in biomaterials*, vol. 2, no. 8, pp. 1–16, 2013.
- [10] V. Bourg, "Intégrer des biopolymères ou des polymères biodégradables," *Technique de l'ingénieur*, vol. 0870, pp. 1–7, 2014.
- [11] P. I. J. Bausset, A-S. Hervieux, M. Loyaux, "Les produits biosourcés en action pour la plasturgie," *Pôle de compétitivité industriels & Agro-ressources*, p. 39, 2013.
- [12] PlasticsEurope, "Plastics - the facts 2015 An analysis of European plastics production, demand and waste date," p. 34, 2015.
- [13] F. Song, D. Tang, X.-L. Wang, and Y. Wang, "Biodegradable Soy Protein Isolate-Based Materials: A Review," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 10, pp. 3369–3380, Oct. 2011.
- [14] J. H. Song, R. J. Murphy, R. Narayan, and G. B. H. Davies, "Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2127–2139, 2009.
- [15] G. E. Luckachan and C. K. S. Pillai, "Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, no. 3, pp. 637–676, 2011.
- [16] N. Jarroux, "Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 3580, pp. 1–16, 2008.
- [17] Document technique fournisseur Vacour, "Propriétés physiques moyennes de chaque famille de matières plastiques," 1964.
- [18] G. Leboutteiller and P. Dole, "La synthèse du PBS : du « pétrosourcé » au « biosourcé »,"

*Succipack*, p. 33, 2014.

- [19] A. Lahrouni and J. Arman, "Étude de mélanges de polyéthylène et de polystyrène par diffraction de rayons X et par densimétrie," *European Polymer Journal*, vol. 31, no. 4, pp. 347–352, 1995.
- [20] Document technique fournisseur BASF, "PS\_Polystyrol 454/C/ GR2 Naturel," 2015.
- [21] O. A. Betancourt, "Analyse , Extraction Et Récupération De Poly-3-Hydroxybutyrate Présent Dans La Biomasse," Université du Québec à Montréal, 2008.
- [22] T. Fujimaki, "Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, no. 1–3, pp. 209–214, 1998.
- [23] Document technique fournisseur NaturePlast, "Biopolyester Natureplast PBE 001 Extrusion," 2012.
- [24] L. Avérous, "Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.
- [25] D. Ozdil and H. M. Aydin, "Polymers for medical and tissue engineering applications," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 89, no. 12, pp. 1793–1810, 2014.
- [26] A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, "Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, no. 5, pp. 2014–2025, 2005.
- [27] H. W. Ryu, S. K. Hahn, Y. K. Chang, and H. N. Chang, "Production of poly(3-hydroxybutyrate) by high cell density fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with phosphate limitation," *Biotechnology and bioengineering*, vol. 55, no. 1, pp. 28–32, 1997.
- [28] C. S.-C. Jean GUEZENNEC, Yves-Marie CORRE, "Polyhydroxyalcanoates (PHA) : applications dans le domaine de la santé," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. BIO6255, p. 18, 2014.
- [29] Yoshiharu Doi, Chapitre 1\_ "Fermentation and Analysis of Microbial" dans *Microbial Polyesters*, VCH (Ed.), 1990, ISBN : 9783527278602.
- [30] B. Cuq, N. Gontard, and S. Guilbert, "Proteins as agricultural polymers for packaging production," *Cereal Chemistry*, vol. 75, no. 1, pp. 1–9, 1998.
- [31] F. Garavand, M. Rouhi, S. H. Razavi, I. Cacciotti, and R. Mohammadi, "Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 104, pp. 687–707, 2017.
- [32] J. Muller, C. González-Martínez, and A. Chiralt, "Combination Of Poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging," *Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–22, 2017.
- [33] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, and D. Bressler, "Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 43, p. 13379, 2013.
- [34] A. Rouilly and L. Rigal, "Agro-materials: A bibliographic review," *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, vol. 42, no. 4, pp. 441–479, 2002.
- [35] F. Li and R. C. Larock, "Novel polymeric materials from biological oils," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 10, no. 2, pp. 59–67, 2002.
- [36] C. Geneau, "Procédé d'élaboration d'agromateriau composite naturel par extrusion biva et injection moulage de tourteau de tournesol," Institut national polytechnique de Toulouse, 2006.

- [37] D. Plackett, A. Vazquez, chapitre 7\_“Natural polymer sources” dans *Green composites: Polymer Composites and the environment*, C. Baillie (Ed), CRC Press publ., 2005, ISBN : 9780849325762.
- [38] M. Flieger, M. Kantorová, A. Prell, T. Rezanka, and J. Votruba, “Biodegradable plastics from renewable sources,” *Folia microbiologica*, vol. 48, no. 1, pp. 27–44, 2003.
- [39] N. Joly, “Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose,” Université de Limoges, 2003.
- [40] Sylvie Latieule, “Natureplast met du noyau d’olives dans ses plastiques,” *Formule verte.com*, 2013.
- [41] T. F. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault dans *Microencapsulation : des sciences aux technologies*, Tec & Doc (Eds.), Lavoisier publ., 2007, ISBN : 9782743009762.
- [42] S. Kokoszka, F. Debeaufort, A. Hambleton, A. Lenart, and A. Voilley, “Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films,” *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 11, no. 3, pp. 503–510, 2010.
- [43] Canna, “Prêt-à-cultiver : Soja,” 2016. [Online]. Available: [http://www.cannagardening.ca/fr-ca/pret\\_a\\_cultiver\\_soja](http://www.cannagardening.ca/fr-ca/pret_a_cultiver_soja).
- [44] A. Florence and C. Michael, “Bio-based Building Blocks and Polymers in the World,” *nova Institute*, vol. 3, pp. 1–13, 2015.
- [45] A. Florence and M. Carus, “Bio-based Building Blocks and Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020,” *Document technique Institut Nova*, p. 13, 2015.
- [46] D. Selmane, “Etude de l’extraction des protéines de coproduits d’abattage et de leur valorisation comme ingrédients fonctionnels,” Université de Blaise Pascal, 2012.
- [47] J. L. Audic and B. Chaufer, “Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate,” *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 8, pp. 1934–1942, 2005.
- [48] T. Wittaya, Chapter 3\_Protein-based edible films: characteristics and improvement of properties, dans *Structure and function of food engineering*, A. A. Eissa (Ed.), InTech Publ., 2012, ISBN 978-953-51-0695-1.
- [49] M. Routray, S. N. Rout, G. C. Mohanty, and P. L. Nayak, “Preparation and characterization of soy protein isolate films processed by compression and casting,” *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 5, no. 11, pp. 752–761, 2013.
- [50] A. Teglia, G. Secchi, Chapitre 9\_Proteins in cosmetics, dans *Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care*, E. Desmond Goddard, J. V. Gruber (Ed.), CRC Press Publ., 1999, ISBN 9780824719234.
- [51] Y. Chen, R. Ye, X. Li, and J. Wang, “Preparation and characterization of extruded thermoplastic zein–poly(propylene carbonate) film,” *Industrial Crops and Products*, vol. 49, pp. 81–87, 2013.
- [52] J. Zhang, L. Jiang, and L. Zhu, “Morphology and Properties of Soy Protein and Polylactide Blends,” *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 5, pp. 1551–1591, 2006.
- [53] A. A. Ogale, P. Cunningham, P. L. Dawson, and J. C. Acton, “Viscoelastic , Thermal , and Microstructural Characterization of Soy Protein Isolate Films,” *Journal of Food Science : Food engineering and physical properties*, vol. 65, no. 4, pp. 672–679, 2000.

- [54] A. González and C. I. Alvarez Igarzabal, "Soy protein - Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging," *Food Hydrocolloids*, vol. 33, no. 2, pp. 289–296, 2013.
- [55] J. F. Su, Z. Huang, Y. H. Zhao, X. Y. Yuan, X. Y. Wang, and M. Li, "Moisture sorption and water vapor permeability of soy protein isolate/poly(vinyl alcohol)/glycerol blend films," *Industrial Crops and Products*, vol. 31, no. 2, pp. 266–276, 2010.
- [56] Y. Liu, P. Hongyang, L. Tougen, Z. Baokun, L. Zhiyu, W. Jiacan, L. Yuandong, C. Jibao, W. Mingfeng, "Combination of propylene glycol alginate and lauric acid on water retention and mechanical properties of soy protein isolate-based films," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 28, no. 12, pp. 2365–2374, 2017.
- [57] W. X. Ribeiro, J. F. Lopes Filho, M. S. Cortes, and C. C. Tadini, "Characterization of biodegradable film based on zein and oleic acid added with nanocarbonate," *Ciência Rural*, vol. 45, no. 10, pp. 1890–1894, 2015.
- [58] J.B. Boislève, "Le Soja," 2010.
- [59] Fédération Française des Producteurs d'Oléagineux et de Protéagineux, "Composition soja," 2015. [Online]. Available: <http://www.fopoleopro.com/la-fop/nos-cultures/soja-2/compo-soja/> consulté le 10/07/2018.
- [60] T. Univia, "SOJA," 2014. [Online]. Available: <http://www.terresunivia.fr/cultures-utilisation/les-especes-cultivees/soja> consulté le 10/07/2018.
- [61] Y-T-P. Ly, L.A. Johnson, J. Jane, Chapitre 6\_ "Soy protein as biopolymer", dans *Biopolymers from renewable resources*, D.L. Kaplan (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg publ., 1998, ISBN : 978-3-540-63567-3.
- [62] F. Fine, M. A. Vian, A.-S. F. Tixier, P. Carre, X. Pages, and F. Chemat, "Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses," *OCL*, vol. 20, no. 5, Sep. 2013.
- [63] I. Debruyne, "Soja : transformation et aspects industriels," *Technique de l'ingénieur*, vol. f6030, p. 19, 2001.
- [64] K. Nishinari, Y. Fang, S. Guo, and G. O. Phillips, "Soy proteins: A review on composition, aggregation and emulsification," *Food Hydrocolloids*, vol. 39, pp. 301–318, 2014.
- [65] M. B. Barać, S. P. Stanojević, S. T. Jovanović, and M. B. Pešić, "Soy protein modification: A review," *Acta Periodica Technologica*, vol. 280, no. 35, pp. 3–16, 2004.
- [66] Y. Song, "Characterization of biopolymers Starch and soy protein," Université de Iowa, 2000.
- [67] T. Nagano, Y. Fukuda, and T. Akasaka, "Dynamic Viscoelastic Study on the Gelation Properties of  $\beta$ -Conglycinin-Rich and Glycinin-Rich Soybean Protein Isolates," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 44, no. 11, pp. 3484–3488, 1996.
- [68] J. E. Kinsella, "Functional properties of soy proteins," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 56, no. 3, pp. 242–258, 1979.
- [69] F. Chen, "Investigation of soy protein blends prepared by simultaneous plasticization and mixing," Université de Washington, 2010.
- [70] E. J. Kramer, "Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing," *Advances in Polymer Science*, vol. 42, no. 5, pp. 389–393, 1993.
- [71] J. M. Krochta, Chapitre 1\_ "Protein as raw materials for films and coatings : definitions, current status, and opportunities" dans *Protein-based films and coating*, Boca Raton (Ed.), CRC Press

publ., 1994, ISBN : 1566761131.

- [72] S. N. Swain, S. M. Biswal, P. K. Nanda, and P. L. Nayak, "Biodegradable Soy-Based Plastics : Opportunities and Challenges," vol. 12, no. 1, 2004.
- [73] D. De Voet, Chapitre 2\_ "Biomolécules" dans Biochimie, De boeck supérieur (Ed.), J. Wiley publ., 2011, ISBN : 9782804171018.
- [74] IFSI, "Biologie fondamentale - les protéines (partie 2)." [Online]. Available: <https://www.infirmiers.com/etudiants-en-ifsu/cours/cours-ifsu-biologie-fondamentale-les-protéines-partie-2.html> consulté le 10/07/2018.
- [75] Georges Dolisi, "Dictionnaire médical - Protéide." [Online]. Available: <https://www.dictionnaire-medical.net/term/50109,1,xhtml> consulté le 10/07/2018.
- [76] G.A. Petsko, D. Ringe, Chapitre 1\_ "De la séquence à la structure" dans Structure et fonction des protéines, De boeck supérieur (Ed.), D. Charmot publ., 2008, ISBN : 9782804158880.
- [77] Y. Briand, P. Brion, R. Lafont, J. C. Meunier, and P. Vignais, "Protéines," *Encycl. Universalis*, p. 33, 2016.
- [78] S. Cabantous, T. C. Terwilliger, and G. S. Waldo, "Protein tagging and detection with engineered self-assembling fragments of green fluorescent protein," *Nature Biotechnology*, vol. 23, no. 1, pp. 102–107, 2005.
- [79] J. M. Betton and A. Chaffotte, "Repliement et production de protéines recombinantes," *Medecine/Sciences*, vol. 21, no. 7, pp. 613–617, 2005.
- [80] A. U. P. Cayot, P-A. Finot, D. Fouques, J. Gueguen, D. Lorient, J-C. Meunier, L. Quillien, A. Rerat, D. Tome, "Caractéristiques des différentes sources de protéines alimentaires," *Dossier Scientifique*, vol. 91, no. 9, pp. 5–63, 1997.
- [81] I. Belyamani, "Développement d' un matériau thermoplastique biodégradable et hydrosoluble à base d' une protéine du lait," Université Jean Monnet (Saint-Etienne), 2012.
- [82] B. Boussaha, "Etude de la plastification du PVC par des huiles naturelles alimentaires," Université Ferhat Abbas-Setif UFAS (Algérie), 2011.
- [83] O. Y. Suarez Palacios, "Production et modélisation de glycérol-esters comme plastifiants pour le PVC," Université de Nantes, 2011.
- [84] M. Gurgel, A. Vieira, M. Altenhofen, L. Oliveira, and M. M. Beppu, "Natural-based plasticizers and biopolymer films : A review," *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 3, pp. 254–263, 2011.
- [85] A. M. C. Souza and N. R. Demarquette, "Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of pp/hdpe compatibilized blends," *Polymer*, vol. 43, no. 14, pp. 3959–3967, 2002.
- [86] J. W. Barlow and D. R. Paul, "Polymer blends and alloys—a review of selected considerations," *Polymer Engineering and Science*, vol. 21, no. 15, pp. 985–996, 1981.
- [87] G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, "Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks," *Polymer Engineering and Science*, vol. 26, no. 8, pp. 517–524, Apr. 1986.
- vol. 26, no. 8, pp. 517–524, Apr. 1986.
- [88] K. B. Migler, "String formation in sheared polymer blends: coalescence, breakup, and finite size effects," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 6, pp. 1023–1026, 2001.

- [89] P. Van Puyvelde, H. Yang, J. Mewis, and P. Moldenaers, "Breakup of filaments in blends during simple shear flow," *Journal of Rheology*, vol. 44, no. 6, pp. 1401–1415, 2000.
- [90] E. Fel, "Mise en oeuvre de mélanges de polyoléfines compatibilisées par ajout de copolymères ou à l'aide d'irradiation gamma: Caractérisation d'espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)," INSA de Lyon, 2014.
- [91] M. Xanthos and S. S. Dagli, "Compatibilization of polymer blends by reactive processing," *Polymer Engineering and Science*, vol. 31, no. 13, pp. 929–935, 1991.
- [92] A. Aji and L. A. Utracki, "Interphase and Compatibilization of Polymer Blends," *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, no. 12, pp. 1574–1585, 1996.
- [93] M. Saleem and W. E. Baker, "In situ reactive compatibilization in polymer blends: Effects of functional group concentrations," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 39, no. 3, pp. 655–678, 1990.
- [94] R. Hoogenboom, "Poly(2-oxazoline)s based on fatty acids," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, no. 1, pp. 59–71, 2011.
- [95] J. C. Rueda, S. Zschoche, H. Komber, F. Krahl, K. F. Arndt, and B. Voit, "New thermo-sensitive graft copolymers based on a Poly(N- isopropylacrylamide) backbone and functional polyoxazoline grafts with random and diblock structure," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 211, no. 6, pp. 706–716, 2010.
- [96] J. Ulbricht, J. Rainer, and R. Luxenhofer, "On the biodegradability of polyethylene glycol, polypeptoids and poly(2-oxazoline)s," *Biomaterials*, vol. 35, no. 17, pp. 4848–4861, 2014.
- [97] R. Luxenhofer *et al.*, "Poly(2-oxazoline)s as polymer therapeutics," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 33, no. 19, pp. 1613–1631, 2012.
- [98] N. Adams and U. S. Schubert, "Poly(2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 59, no. 15, pp. 1504–1520, 2007.
- [99] J. Milton Harris, Chapitre 1\_ "Introduction to biotechnical and biomedical applications of poly(ethylene glycol)", dans Poly(ethylene glycol) chemistry : biotechnical and biomedical applications, J. Milton Harris (Ed.), Topics in applied chemistry publ., 2013, ISBN : 9781489907035.
- [100] C. Sanchez, F. Ribot, and B. Lebeau, "Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 35–44, 1999.
- [101] A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Séguéla, J. Duchet-Rumeau, S. Boucard, and P. Prele, "Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9661–9669, 2005.
- [102] Charlon Sébastien, "Elaboration et caractérisation de nouveaux systèmes nanocomposites à propriétés de transport contrôlées - Impact d'un nouveau procédé de mise en oeuvre," Université de Rouen, 2015.
- [103] T. Domenech, E. Peuvrel-Disdier, and B. Vergnes, "The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 75, pp. 7–14, 2013.
- [104] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, "Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 4, no. 6, pp. 1395–1403, 1992.
- [105] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer layered silicate nanocomposites: Preparation, properties

- and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 28, no. 1, pp. 1–63, 2000.
- [106] M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, "Biopolymer–Clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 20, pp. 3774–3780, 2003.
- [107] X. Shi and Z. Gan, "Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 12, pp. 4852–4858, 2007.
- [108] R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of two dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates," *Chemistry of Materials*, vol. 5, no. 12, pp. 1694–1696, 1993.
- [109] T. Villmow, B. Kretschmar, and P. Pötschke, "Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites," *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 14, pp. 2045–2055, 2010.
- [110] M. Felix, I. Martinez, A. Romero, P. Partal, and A. Guerrero, "Effect of pH and nanoclay content on the morphology and physicochemical properties of soy protein/montmorillonite nanocomposite obtained by extrusion," *Composites Part B: Engineering*, vol. 140, pp. 197–203, May 2018.
- [111] P. Kumar, K. P. Sandeep, S. Alavi, V. D. Truong, and R. E. Gorga, "Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion," *Journal of Food Engineering*, vol. 100, no. 3, pp. 480–489, 2010.
- [112] H. Tian and G. Xu, "Processing and characterization of glycerol-plasticized soy protein plastics reinforced with citric acid-modified starch nanoparticles," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, no. 3, pp. 582–588, Sep. 2011.
- [113] H. Tian, "Processing and properties of soy protein/silica nanocomposites fabricated in situ synthesis," *Journal of Composite Materials*, vol. 46, no. 4, pp. 427–435, 2012.
- [114] B. E. Ralston, N. Wochner, and T. A. Osswald, "Combined effects of crosslinkers, glycerol and processing temperature on properties of soy protein based plastics," in *Society of Plastics Engineers - Global Plastics Environmental Conference GPEC 2006*, 2006, pp. 14–22.
- [115] I. Echeverría, P. Eisenberg, and A. N. Mauri, "Nanocomposites films based on soy proteins and montmorillonite processed by casting," *Journal of Membrane Science*, vol. 449, pp. 15–26, 2014.
- [116] Y. Li, Y. Jiang, F. Liu, F. Ren, G. Zhao, and X. Leng, "Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>/whey protein isolate nanocomposite film," *Food Hydrocolloids*, vol. 25, no. 5, pp. 1098–1104, 2011.
- [117] P. Oymaci and S. A. Altinkaya, "Improvement of barrier and mechanical properties of whey protein isolate based food packaging films by incorporation of zein nanoparticles as a novel bionanocomposite," *Food Hydrocolloids*, vol. 54, pp. 1–9, 2016.
- [118] S. Tunc, H. Angellier, Y. Cahyana, P. Chalier, N. Gontard, and E. Gastaldi, "Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting," *Journal of Membrane Science*, vol. 289, no. 1, pp. 159–168, 2007.
- [119] L. N. Carli, J. S. Crespo, and R. S. Mauler, "PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 11,

pp. 1601–1608, 2011.

- [120] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, "Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008.
- [121] F. C. Chiu, "Halloysite nanotube and organoclay filled biodegradable poly(butylene succinate-co-adipate)/maleated polyethylene blend-based nanocomposites with enhanced rigidity," *Composites Part B: Engineering*, vol. 110, pp. 193–203, 2017.
- [122] F. C. Chiu, Y. C. Hsieh, Y. C. Sung, and N. Y. Liang, "Poly(butylene succinate-co-adipate) green composites with enhanced rigidity: influences of dimension and surface modification of kenaf fiber reinforcement," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 51, pp. 12826–12835, 2015.
- [123] R. Pantani, G. Gorrasi, G. Vigliotta, M. Murariu, and P. Dubois, "PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end use characteristics," *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 11, pp. 3471–3482, 2013.
- [124] S. S. Ray, M. Bousmina, and K. Okamoto, "Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 290, no. 8, pp. 759–768, 2005.
- [125] L. Crétois, R. Follain, N. Dargent, E. Soulestin, J. Bourbigot, S. Marais, S. Lebrun, "Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites," *Journal of Membrane Science*, vol. 467, pp. 56–66, 2014.
- [126] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, and Y. Grohens, "Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 9, pp. 1751–1758, 2010.
- [127] B. C. Mitra, "Environment friendly composite materials: Biocomposites and green composites," *Defence Science Journal*, vol. 64, no. 3, pp. 244–261, 2014.
- [128] S. K. Swain, P. P. Priyadarshini, and S. K. Patra, "Soy Protein/Clay bionanocomposites as ideal packaging materials," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, no. 12, pp. 1282–1287, 2012.
- [129] H. Türe, M. Gällstedt, E. Johansson, and M. S. Hedenqvist, "Wheat-gluten/montmorillonite clay multilayer-coated paperboards with high barrier properties," *Industrial Crops and Products*, vol. 51, pp. 1–6, 2013.
- [130] M. D. Sanchez-Garcia, E. Gimenez, and J. M. Lagaron, "Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites," *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 23, no. 2, pp. 133–148, 2007.
- [131] E. Picard, E. Espuche, and R. Fulchiron, "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties," *Applied Clay Science*, vol. 53, no. 1, pp. 58–65, 2011.
- [132] S. D. F. Mihindukulasuriya and L. T. Lim, "Nanotechnology development in food packaging: A review," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 40, no. 2, pp. 149–167, 2014.
- [133] J. M. Lagaron and A. Lopez-Rubio, "Nanotechnology for bioplastics: Opportunities, challenges and strategies," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 22, no. 11, pp. 611–617, 2011.
- [134] Y. A. Arfat, S. Benjakul, T. Prodpran, P. Sumpavapol, and P. Songtipya, "Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles," *Food Hydrocolloids*, vol. 41, pp. 265–273, 2014.

- [135] A. González, L. I. Tártara, S. D. Palma, and C. I. Alvarez Igarzabal, "Crosslinked soy protein films and their application as ophthalmic drug delivery system," *Materials Science and Engineering C*, vol. 51, pp. 73–79, 2015.
- [136] P. Yuan *et al.*, "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 40, pp. 15742–15751, 2008.
- [137] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, and R. Fakhrullin, "Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 6, pp. 1227–1250, 2016.
- [138] E. Abdullayev and Y. Lvov, "Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 32, p. 6681, 2010.
- [139] A. A. A.-A. Tayser Sumer Gaaz, Abu Bakar Sulong, Majid Niaz Akhtar, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, "Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites," *Molecules*, vol. 20, no. 12, pp. 22833–22847, 2015.
- [140] S. Chaoui, "Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale," Université de Sétif, 2006.
- [141] C. H. Spencer, "Mémento roches et minéraux industriels Halloysite," no. 33, 1991.
- [142] L. Carner, "Phyllosilicates des sols de l'identification à la quantification," Université de Poitiers, 2011.
- [143] P. Yuan, D. Tan, and F. Annabi-Bergaya, "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects," *Applied Clay Science*, vol. 112–113, pp. 75–93, 2015.
- [144] I. W. S. Hillier, R. Brydson, E. Delbos, T. Fraser, N. Gray, H. Pendloxi, I. Phillips, J. Robertson, "Correlations among the mineralogical and physical properties of halloysite nanotubes (HNTs)," *Clay Minerals*, vol. 51, no. 3, pp. 325–350, 2016.
- [145] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 8, pp. 1498–1525, 2014.
- [146] S. I. Wada, K. Odahara, and K. Odahara, "Potassium-calcium exchange in five Ap soils from paddy fields and its effect on potassium concentration in soil solution," *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 39, no. 1, pp. 129–138, 1993.
- [147] R. M. C. G. J. Churchman, L. P. Aldridge, "The Relationship between the Hydrated and Dehydrated States of an Halloysite," *Clays and Clay Minerals*, vol. 2, no. 4, pp. 241–246, 1972.
- [148] B. W. G. Garp and G. F. Walker, "The cation exchange capacity of hydrated halloysite and the formation of halloysite salt complexes," *Mineralogical Magazine*, vol. 4, pp. 75–80, 1959.
- [149] R. M. Carr, "Intercalation of Salts in Halloysite," *Clays and Clay Minerals*, vol. 26, no. 2, pp. 144–152, 1978.
- [150] G. W. Brindley, F.Inst.P., K. Robinson, J. Goodyear, and A.Inst.P., "X-ray studies of halloysite and metahalloysite. Part III. Effect of temperature and pressure on the transition from halloysite to metahalloysite," in *Clays and Clay Minerals*, 1953, vol. 28, pp. 423–428.
- [151] Emmanuel Joussein, "L'halloysite : origine de la variabilité des propriétés physico-chimiques," Université de Poitiers, 2004.
- [152] Jennifer Renoux, "Elaboration et caractérisation de biopolymère à base de protéines de soja

isolées,” rapport de stage, Université de Valenciennes et du Hainaut - Cambrésis, 2016.

- [153] F. Khalil, “Mélanges de polymères biodégradables immiscibles : influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles,” Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.
- [154] M. Garin, “Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly(butylène succinate)s linéaire et branché,” Université de Reims Champagne-Ardenne, 2012.
- [155] NIIR Board, Chapitre 2\_ “Biodegradable plastics – Developments and environmental impacts”, dans *Biodegradable Plastics and Polymers*, NIIR Board of Consultants & Engineers (Ed.), ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS (publ.), 2006, ISBN : 9788178330358.
- [156] Z. Qi, H. Ye, J. Xu, J. Chen, and B. Guo, “Improved the thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by forming nanocomposites with attapulgite,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 421, pp. 109–117, 2013.
- [157] A. International, “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting 1,” *American Society for Testing Materials*, vol. 14, pp. 1–12, 2013.
- [158] S. Charlon, S. Marais, E. Dargent, J. Soulestin, M. Sclavons, and N. Follain, “Structure barrier property relationship of biodegradable poly(butylene succinate) and poly[(butylene succinate)-co-(butylene adipate)] nanocomposites: influence of the rigid amorphous fraction,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 17, no. 44, pp. 29918–29934, 2015.
- [159] S. Sheik *et al.*, “Study on the morphological and biocompatible properties of chitosan grafted silk fibre reinforced PVA films for tissue engineering applications,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 116, pp. 45–53, 2018.
- [160] S. Sheik, G. K. Nagaraja, and K. Prashantha, “Effect of silk fiber on the structural, thermal, and mechanical properties of PVA/PVP composite films,” *Polymer Engineering and Science*, pp. 1–8, 2017.
- [161] K. Aneja, Chapitre 11\_ “Cultivation techniques for isolation and enumeration of microorganisms» dans *Experiments in microbiology plant pathology and biotechnology*, New Age International (publ.), 2007, ISBN : 9788122414943.
- [162] C. J. R. Verbeek and L. E. Van Den Berg, “Extrusion processing and properties of protein-based thermoplastics,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 295, no. 1, pp. 10–21, 2010.
- [163] D. Graiver, L. H. Waikul, C. Berger, and R. Narayan, “Biodegradable soy protein – Polyester blends by reactive extrusion process,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, pp. 3231–3239, 2004.
- [164] C. Yan, Y. Zhang, Y. Hu, Y. Ozaki, D. Shen, and Z. Gan, “Melt crystallization and crystal transition of poly(butylene adipate) revealed by infrared spectroscopy,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 3311–3314, 2008.
- [165] Y. A. Arfat, S. Benjakul, T. Prodpran, and K. Osako, “Development and characterisation of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin,” *Food Hydrocolloids*, vol. 39, pp. 58–67, 2014.
- [166] P. Nayak, S. K. Sahoo, A. Behera, P. K. Nanda, P. L. Nayak, and B. C. Guru, “Synthesis and characterization of soy protein isolate/MMT nanocomposite film for the control release of the drug ofloxacin,” *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 1, pp. 27–36, 2011.
- [167] L. Zhang and X. S. Sun, “Effect of sodium bisulfite on properties of soybean glycinin,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 56, no. 23, pp. 11192–11197, Dec. 2008.

- [168] V. Schmidt, C. Giacomelli, and V. Soldi, "Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, no. 1, pp. 25–31, 2005.
- [169] P. Tummala, W. Liu, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Influence of plasticizers on thermal and mechanical properties and morphology of soy-based bioplastics," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 22, pp. 7491–7496, 2006.
- [170] P. L. M. Barreto, A. T. N. Pires, and V. Soldi, "Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, no. 1, pp. 147–152, 2003.
- [171] F. Hammann and M. Schmid, "Determination and quantification of molecular interactions in protein films: A review," *Materials*, vol. 7, pp. 7975–7996, 2014.
- [172] J. John and M. Bhattacharya, "Properties of reactively blended soy protein and modified polyesters," *Polymer International*, vol. 48, no. 11, pp. 1165–1172, 1999.
- [173] J. L. L. Song, J. Zhi, P. Zhang, Q. Zhao, N. Li, M. Qiao, "Synthesis and characterization of a new soy protein isolate/Polyamic acid salt blend films," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 52, no. 5, pp. 3072–3078, May 2015.
- [174] C. J. R. Verbeek and K. I. Ku-Marsilla, "Compatibilization of protein thermoplastics and polybutylene succinate blends," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, pp. 161–171, 2015.
- [175] W. Wang, G. Zhang, W. Zhang, W. Guo, and J. Wang, "Processing and thermal behaviors of poly(butylene succinate) blends with highly filled starch and glycerol," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 21, no. 1, pp. 46–53, 2013.
- [176] Y. D. Li, J. B. Zeng, W. Da Li, K. K. Yang, X. L. Wang, and Y. Z. Wang, "Rheology, crystallization, and biodegradability of blends based on soy protein and chemically modified poly(butylene succinate)," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 10, pp. 4817–4825, 2009.
- [177] J. M. Bier, C.J.R. Verbeek, Chapitre 7\_ "Synthesis and characterization of thermoplastic agro-polymers" dans *Handbook of applied biopolymer technology: Synthesis, degradation and applications*, A. Mudhoo et S.K. Sharma (Eds.), RSC publ., 2011 ISBN : 9781849733458.
- [178] E. M. Ciannamea, P. M. Stefani, and R. A. Ruseckaite, "Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films," *Food Hydrocolloids*, vol. 38, pp. 193–204, 2014.
- [179] S. Achir, "Etude des mécanismes de stabilisation des protéines par spectroscopie Raman et dynamique moléculaire," Université des Sciences et Technologies de Lille, 2014.
- [180] E. Soliman, M. S. Tawfik, H. El-sayed, and Y. G. Moharram, "Preparation and characterization of soy protein based edible/biodegradable films," *American Journal of Food Technology*, vol. 6, pp. 462–476, 2007.
- [181] D. F. Coutinho, I. H. Pashkuleva, C. M. Alves, A. P. Marques, N. M. Neves, and R. L. Reis, "The effect of chitosan on the in vitro biological performance of chitosan-poly(butylene succinate) blends," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 4, pp. 1139–1145, 2008.
- [182] V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, and M. Dalla Rosa, "Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 119, pp. 35–45, 2015.
- [183] R. Milcent, chapitre 12\_ « Les réactions d'oxydation » dans *Chimie organique: Stéréochimie*,

entités réactives et réactions, Renée Milcent (Ed.), EDP Sciences publ., 2007, ISBN : 9782759801848.

- [184] B. Bellet and C. Thirriot, "Mesure des divers paramètres rhéologiques," dans *Comité technique de la société hydrotechnique de France*, 1970.
- [185] A. Fall, "Rhéophysique des fluides complexes : Ecoulement et Blocage de suspensions concentrées," Université de Paris 7, 2008.
- [186] F. Chen and J. Zhang, "Effects of plasticization and shear stress on phase structure development and properties of soy protein blends," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3324–3332, 2010.
- [187] J. Zhang and F. Chen, "Development of novel soy protein-based polymer blends," *ACS Symposium Series*, vol. 1043, pp. 45–57, 2010.
- [188] C. W. Macosko, P. Guégan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, and T. Inoue, "Compatibilizers for melt blending: premade block copolymers," *Macromolecules*, vol. 29, no. 17, pp. 5590–5598, 1996.
- [189] P. Mungara, T. Chang, J. Zhu, and J. Jane, "Processing and physical properties of plastics made from soy protein polyester blends," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 10, no. 1–2, pp. 31–37, 2002.
- [190] V. Schmidt and V. Soldi, "Influence of polycaprolactone-triol addition on thermal stability of soy protein isolate based films," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 12, pp. 3124–3130, 2006.
- [191] M. Glassner, M. Vergaelen, and R. Hoogenboom, "Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties," *Polymer International*, vol. 67, no. 1, pp. 32–45, Jan. 2018.
- [192] M. Desroches, "Dérivés pour la formulation de nouveaux revêtements polyuréthanes agro-ressourcés," Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier, 2011.
- [193] E. Hassan, Y. Wei, H. Jiao, and M. Yu, "Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites," *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, vol. 6, no. 1, pp. 85–94, Mar. 2013.
- [194] A. Jones, A. Mandal, and S. Sharma, "Protein based bioplastics and their antibacterial potential," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 18, pp. 1–27, May 2015.
- [195] Y. D. Li, J. B. Zheng, X. L. Wang, K. K. Yang, and Y. Z. Wang, "Structure and properties of soy protein/poly(butylene succinate) blends with improved compatibility," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 11, pp. 3157–3164, 2008.
- [196] F. Freyermouth, "Etude et modification des propriétés du poly ( butylène succinate ), un polyester biosourcé et biodégradable," INSA de Lyon, 2014.
- [197] R. Mani and M. Bhattacharya, "Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters," *European Polymer Journal*, vol. 37, no. 3, pp. 515–526, 2001.
- [198] J. Zink, T. Wyrobnik, T. Prinz, and M. Schmid, "Physical, Chemical and Biochemical Modifications of Protein-Based Films and Coatings: An Extensive Review," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 17, no. 9, p. 1376, Aug. 2016.
- [199] S. Bourgeois, "Elaboration d'un enrobage à base de protéines laitières et de soja empêchant la diffusion d'huile dans les aliments," Université du Québec, 2003.

- [200] F. Freyermouth, "Etude et modification des propriétés du poly ( butylène succinate ), un polyester biosourcé et biodégradable," Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2014.
- [201] W. Wu, X. Cao, J. Luo, G. He, and Y. Zhang, "Poly ( butylene succinate )/ halloysite nanotube nanocomposites," *Society of Plastics Engineers Plastics Research Online*, pp. 3–5, 2014.
- [202] K. Prashantha, H. Schmitt, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 16, pp. 1859–1866, 2011.
- [203] L. E. Nielsen, Chapitre 4\_ "Dynamic mechanical properties," dans *Mechanical properties of polymers and composites*, L. E. Nielsen (Ed.), Marcel Dekker New York publ., 1974, ISBN : 0824761839.
- [204] P. D. Han-Henning Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, Chapitre 14\_ « Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques, principe de mise en oeuvre » dans *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques - principes de mises en oeuvre*, P. D. Han-Henning Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer (Eds.) Press Polytechniques et Universitaires Romandes publ., 2001 IBSN : 9782880744151.
- [205] W. Wu, X. Cao, J. Luo, G. He, and Y. Zhang, "Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube," *Polymer Composites*, vol. 35, no. 5, pp. 847–855, May 2014.
- [206] H. Abe, "Thermal degradation of environmentally degradable poly(hydroxyalkanoic acid)s," *Macromolecular Bioscience*, vol. 6, no. 7, pp. 469–486, 2006.
- [207] P. Bordes, E. Pollet, S. Bourbigot, and L. Avérous, "Structure and properties of PHA/clay nanobiocomposites prepared by melt intercalation," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, no. 14, pp. 1474–1484, 2008.
- [208] N. Grassie, E. J. Murray, and P. A. Holmes, "The thermal degradation of poly(-(d)-B-hydroxybutyric acid): Part 3-The reaction mechanism," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 6, no. 3, pp. 127–134, 1984.
- [209] S. Li, J. He, P. Yu, and M. Cheung, "Thermal degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as studied by TG, TG–FTIR, and Py–GC/MS," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, pp. 1530–1536, 2003.
- [210] S. S. Ray, K. Okamoto, and M. Okamoto, "Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 36, no. 7, pp. 2355–2367, 2003.
- [211] P. Chen and L. Zhang, "Interaction and properties of highly exfoliated soy protein/montmorillonite nanocomposites," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 6, pp. 1700–1706, 2006.
- [212] B. Wang and H. X. Huang, "Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 9, pp. 1601–1608, 2013.
- [213] Y. Wang, M. Bhattacharya, and J. F. Mano, "Thermal analysis of the multiple melting behavior of poly(butylene succinate-co-adipate)," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 43, no. 21, pp. 3077–3082, 2005.
- [214] A. F. Peixoto, A. C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, and C. Freire, "Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes," *Microporous Mesoporous*

*Mater.*, vol. 219, pp. 145–154, 2016.

- [215] T. Gaaz, A. Sulong, A. Kadhum, A. Al-Amiery, M. Nassir, and A. Jaaz, “The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites,” *Molecules*, vol. 22, no. 6, p. 838, 2017.
- [216] P. C. Ferrari, F. F. Araujo, and S. A. Pianaro, “Halloysite nanotubes-polymeric nanocomposites: characteristics, modifications and controlled drug delivery approaches,” *Cerâmica*, vol. 63, no. 368, pp. 423–431, 2017.
- [217] J. Ichikawa, Y.; Kondo, H.; Igarashi, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K.; Washiyama, “Crystal structures of a and b forms of poly(tetramethylene succinate),” *Polymer*, vol. 41, no. 12, pp. 4719–4727, 2000.
- [218] Z. M. M. Ren, J. Song, C. Song, H. Zhang, X. Sun, Q. Chen, H. Zhang, “Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate-co-adipate),” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, no. 22, pp. 3231–3241, Nov. 2005.
- [219] C.-H. Chen, H.-Y. Lu, M. Chen, J.-S. Peng, C.-J. Tsai, and C.-S. Yang, “Synthesis and characterization of poly(ethylene succinate) and its copolyesters containing minor amounts of butylene succinate,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, no. 3, pp. 1433–1439, Feb. 2009.
- [220] G. J. Z. L. Xie, H. Xu, B. Niu, X. Ji, J. Chen, Z.-M. Li, B. S. Hsiao, “Unprecedented access to strong and ductile poly(lactic acid) by introducing in situ nanofibrillar poly(butylene succinate) for green packaging,” *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 11, pp. 4054–4064, Nov. 2014.
- [221] X. Zhang and Y. Zhang, “Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/cellulose nanocrystal composites modified with phthalic anhydride,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 52–59, 2015.
- [222] K. Issaadi, A. Habi, Y. Grohens, and I. Pillin, “Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties,” *Applied Clay Science*, vol. 107, pp. 62–69, 2015.
- [223] G. W. Brindley, “Structural Mineralogy of Clays,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 1, no. 1, pp. 33–43, 1952.
- [224] F. C. Chiu, “Fabrication and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-adipate) nanocomposites with halloysite nanotube and organo-montmorillonite as nanofillers,” *Polymer Testing*, vol. 54, pp. 1–11, 2016.
- [225] L. Wang, J. Li, S. Zhang, and J. Shi, “Preparation and characterization of all-biomass soy protein isolate-based films enhanced by epoxy castor oil acid sodium and hydroxypropyl cellulose,” *Materials*, vol. 9, no. 3, 2016.
- [226] J. Heijboer, “Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers,” *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 6, no. 1–2, pp. 11–37, 1977.
- [227] S. T. Sam, H. Ismail, and Z. Ahmad, “Soil burial of polyethylene-g-(maieic anhydride) compatibilised LLDPE/Soya powder blends,” *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 50, no. 8, pp. 851–861, 2011.
- [228] A. González, M. C. Strumia, and C. I. Alvarez Igarzabal, “Cross-linked soy protein as material for biodegradable films: Synthesis, characterization and biodegradation,” *Journal of Food Engineering*, vol. 106, no. 4, pp. 331–338, 2011.
- [229] H.T.G. Guo, X. Luo, Chapitre 3\_”Advances in soy protein-based nanocomposites” dans Soy

protein-based blends, composites and nanocomposites, P. Visakh, O. Nazarenko (Eds.), Wiley Scrivener publ., 2017 IBSN : 9781119418306

- [230] J. Soulestin, B. J. Rashmi, S. Bourbigot, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Mechanical and optical properties of polyamide 6/clay nanocomposite cast films: Influence of the degree of exfoliation," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 297, no. 5, pp. 444–454, 2012.





## ELABORATION PAR EXTRUSION DE MELANGES DE POLYMERES ET DE NANOCOMPOSITES BIODEGRADABLES AVEC DES PROTEINES DE SOJA ISOLEES

### RESUME

Les protéines isolées végétales sont une source renouvelable de matière première, disponible en grande quantité. Malgré des propriétés mécaniques faibles par rapport aux polymères traditionnels, elles possèdent d'autres spécificités intéressantes comme leur biodégradabilité, leur filmabilité et leur absence de toxicité. Cette étude s'est focalisée sur l'influence du procédé d'élaboration, la compatibilité et l'ajout de nanocharges sur les propriétés de mélanges poly(butylène succinate - co - adipate)/protéines de soja isolées plastifiées (PBSA/PISP). Dans un premier temps, les protéines de soja sont plastifiées et mélangées au poly(butylène succinate - co - adipate), dans des proportions différentes et extrudées simultanément en une étape d'extrusion. Ensuite, l'effet de l'ajout du poly(2-éthyl-oxazoline) comme compatibilisant a été étudié. L'addition de ce compatibilisant permet d'améliorer l'interface et les propriétés thermiques. En outre, l'addition de nanotubes d'halloysite permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques et thermiques. Enfin dans le cas de films préparés avec une composition PBSA/PISP égale (50/50), le compatibilisant améliore les propriétés optiques, tandis que l'ajout des nanotubes d'halloysite améliore les propriétés de barrière à la vapeur d'eau et retarde la dégradation du film enfoui dans un sol. L'ensemble des résultats donne de premières indications sur l'usage potentiel de ces films dans le domaine de l'emballage et éventuellement dans le biomédical.

*Mots-clefs: Protéines de soja isolées – Extrusion bi-vis – Plastification – Compatibilisation – Bio-nanocomposites – Perméabilité à la vapeur d'eau – Biodégradabilité - Emballage*

## COMPOUNDING OF BIODEGRADABLE POLYMER BLENDS AND NANOCOMPOSITES WITH ISOLATED SOY PROTEINS BY EXTRUSION

### ABSTRACT

Vegetable isolated proteins are a renewable source of raw material, available in the large quantities. In spite of weak mechanical properties compared with the traditional polymers, they possess other important characteristics such as biodegradability, filmability and they are non-toxic. This study investigated the effect of processing type, compatibilization and addition of nanofillers on the properties of poly(butylene succinate-co-adipate)/plasticized isolated soy protein blends (PBSA/PISP). Initially, plasticizing and blending of soy protein with poly (butylene succinate-co-adipate) at various composition were carried out simultaneously in a single step extrusion. Then, the effect of adding poly(2-ethyl oxazoline) as compatibilizer has been studied. Addition of compatibilizer improves the interface and thermal properties of the blends. Besides, addition of halloysite nanotubes improves some mechanical and thermal properties. Finally, in the case of blend films prepared with equal PBSA/PISP composition (50/50), the compatibilizer increases the optical properties whereas addition of halloysite nanotubes improves the water vapour barrier properties and delay the degradation of blends as tested by soil burial test. The overall results gives preliminary insights into potential usage of these films in packaging and possibly in biomedical sector.

*Keywords: Isolated soy Proteins – Twin-screw extrusion – Plasticization – Compatibilization – Bio-nanocomposite – Water vapour Permeability – Biodegradability - Packaging*