



HAL
open science

Amélioration des propriétés barrière d'un copolymère EVOH par les approches nanocomposites et mélanges de polymères : relations structure-morphologie-propriétés

Anthony Blanchard

► To cite this version:

Anthony Blanchard. Amélioration des propriétés barrière d'un copolymère EVOH par les approches nanocomposites et mélanges de polymères : relations structure-morphologie-propriétés. Matériaux. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1349 . tel-04346157

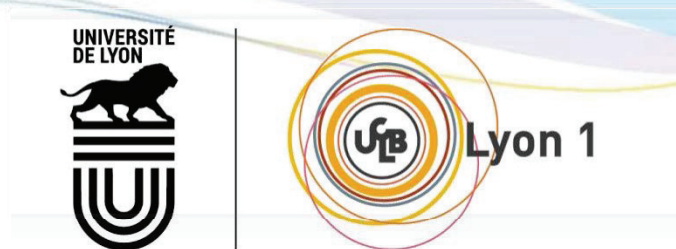
HAL Id: tel-04346157

<https://theses.hal.science/tel-04346157v1>

Submitted on 15 Dec 2023

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 NNT : 2018LYSE1349

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°34
Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux Polymères et Composites
Discipline : Physique-Chimie

Soutenue à huis clos le 14/12/2018, par :

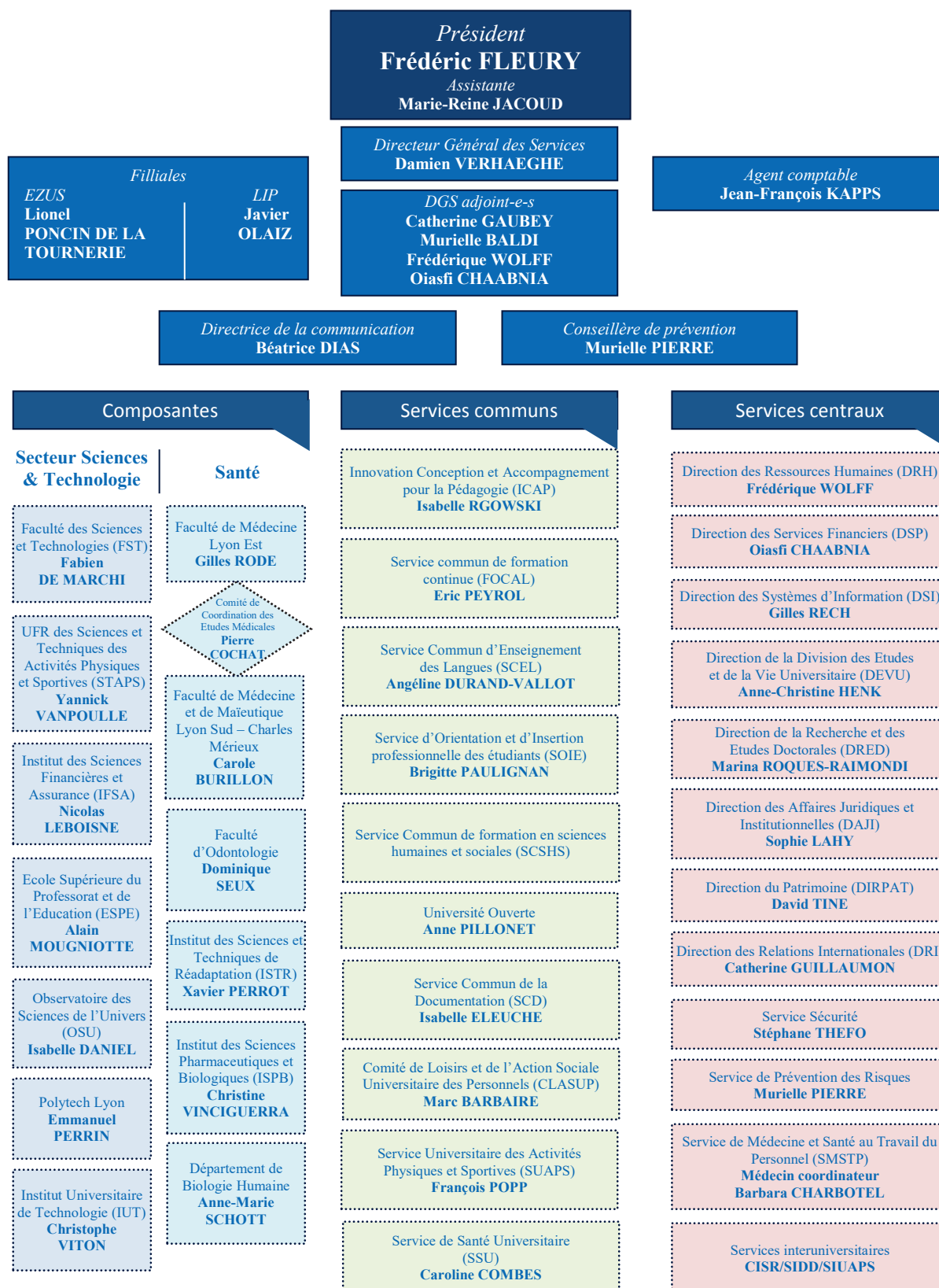
Anthony Blanchard

**Amélioration des propriétés barrière d'un copolymère EVOH par
les approches nanocomposites et mélanges de polymères.
Relations structure-morphologie-propriétés**

Devant le jury composé de :

Bounor-Legaré, Véronique	Directeur de Recherche	Université Lyon 1	Examinatrice
Domenek, Sandra	Maître de Conférences	AgroParisTech	Rapporteuse
Bruzaud, Stéphane	Professeur	Université de Bretagne-Sud	Rapporteur
Espuche, Eliane	Professeure	Université Lyon 1	Directrice de thèse
Gouanvé, Fabrice	Maître de Conférences	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
Brouillat, Jean-Matthieu	Directeur Technique	Leygatech	Examineur

Equipe de gouvernance de l'Université Claude Bernard – Lyon 1



Remerciements

Ce mémoire est la concrétisation d'un long travail d'apprentissage, de patience, d'échanges, scientifiques, mais également humains, qui n'aurait pas été possible sans la présence, l'apport et le soutien de nombreuses personnes qui toutes à leur manière auront contribué à la rédaction de ces quelques lignes concluant ainsi un long chemin entamé il y a plus de 8 ans déjà, si ce n'est plus encore.

C'est pourquoi je souhaiterais adresser un grand **MERCI** à/au :

- Mme **Domenek** et M. **Bruzaud** pour avoir accepté la difficile et non moins fastidieuse tâche d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que **Véronique Bounor-Legaré** pour avoir gentiment accepté de faire partie du jury.
- L'ensemble des partenaires du projet NOXY II qui ont participé à la bonne conduite des travaux, et notamment **Marie-Raphaël Morvillier, Lucie Jacquier, Alain Guinault, Matthieu Gervais, Cyrille Sollogoub, Clément Freymond, Julien Chalavon, Jérôme Alric, Florian Delaunay, Patrice Dole, Samuel Le Person, Jean-Michel Capdeboscq** ; et un grand merci à **Jean-Matthieu Brouillat** pour son implication et sa présence en tant qu'invité du jury à la soutenance de thèse.
- Mes encadrants **Eliane Espuche** et **Fabrice Gouanvé**, pour leur grande disponibilité, leur patience, leur bienveillance, et l'autonomie qu'ils m'ont laissé durant ces travaux de thèse tout en restant à l'écoute, ce qui m'aura permis de passer ces années de doctorat de manière très agréable et sereine, toujours plein d'envies et de motivations. J'espère avoir été à la hauteur de la confiance qu'ils m'ont accordée et entretenir à l'avenir le contact qu'il soit professionnel ou simplement amical.
- Les personnes du laboratoire ayant permis la réalisation de manipulations indispensables à la réussite du projet : **Agnès** pour la SEC, **Flavien, Adrien & Noëlie** pour l'extrusion, **Thierry** et **Pierre** pour la microscopie. Merci pour leurs conseils avisés et le temps qu'ils m'ont consacré.
- Service Central d'Analyse (SCA-ISA) de Lyon et notamment à Mr **Ruben Vera** qui a toujours permis que les analyses DRX se déroulent dans de bonnes conditions.
- Centre Technologique des Microstructures CT μ pour son accueil lors des nombreuses séances de microtomie et observations MEB et MET. Un merci particulier à **Xavier, Veronika** et **Charline** pour leur disponibilité et leurs bons conseils.
- Mes anciens voisins du bureau 327 **Thibaud, Marie-Camille** et **Marjorie** pour les soirées jeux de société et tous les moments de détente passés au labo comme en dehors.

- Mes voisins du bureau 425 **Mathilde** et **Benjamin** pour leur humour et leur bonne humeur. Un merci particulier à **Amani** pour sa gentillesse, ses ondes positives et son enseignement de la langue et culture libanaise (choukran Habibi) ; et a großer Schmutz à ~~la vieille branche~~ **Manou** des bois pour ces bons restaurants partagés, ses petits post-it pleins d'attention et tous ces nombreux moments de complicité (et de rire !) passés ensemble.
- Mes anciens co-bureaux **Pierre**, **Bastien** et **Anaïs**, avec qui j'ai partagé près de 3 ans de travail, et autant de moments riches en émotions. Je n'oublierai pas la mite-robot, les moments de papillonnage, le livre d'or de blagues (entre de bonnes mains), les gâteaux à la crème de marron, agar.io, star wars, le beach-volley, vice-versa, le JEPO, le fief, la boule de parafilm, l'origami, bref tout ce qui fait aujourd'hui que nous ne sommes plus seulement anciens collègues mais amis.
- Mes nouveaux co-bureaux : merci à **Laura**, madame farceuse-gloutonne, pour son sourire communicatif, sa spontanéité, son sens de l'écoute, et toutes ces bises du matin (humour...) ; et **Mathieu**, la machine de travail, pour son calme, son naturel et ces quelques séances de beach-volley et street-basket de fin de journée. Je leur souhaite bon courage pour la suite et ne me fais pas de soucis sur le fait qu'ils feront tous les deux une très bonne thèse.
- Mes co-bureaux de passage, avec qui je n'aurai eu la chance de partager ma thèse que pour quelques mois: **Célia**, **Imane**, **Maud** et **Laëtitia**.
- Mes collègues **doctorants** et **stagiaires** (trop nombreux pour les citer) qui se sont succédé durant ces années de thèse (et de stage) au laboratoire. Merci à tous ceux avec qui j'ai pu partager un moment dans les couloirs, une pause croissant, une séance de sport, un repas ou une simple discussion, et qui ont ainsi rendu vivantes et plaisantes toutes ces journées de travail.
- Personnel et permanents de l'IMP que j'ai pu côtoyer non seulement en tant que collègues mais également en tant qu'enseignants. Un merci particulier à **Nathalie Sintès**, pour sa générosité et son instinct maternel naturel envers ses élèves qui m'ont permis d'intégrer le Master Matériaux et de m'y épanouir, mais également pour m'avoir poussé à m'intéresser au monde de la recherche. Ayant grandement conditionné la réussite de cette thèse, je ne peux pas non plus oublier de citer **Alexandra Montembault** et **Catherine Ladavière** avec qui mon aventure à l'IMP a débuté. Même si nos chemins au laboratoire ne se sont pas croisés autant de fois que je l'aurai souhaité durant ces 3 ans (travail oblige...), je les remercie chaleureusement pour leur accueil qui l'était tout autant, leur dynamisme et leur passion pour leur travail qui m'ont donné le goût pour la recherche et fait changer d'avis sur la réalisation d'une thèse. L'histoire aura donc été vraiment belle et encore plus longue que prévue...
- Mes indispensables amis **Lisou**, **Gaël**, **Alex**, **Mathou**, **Vincent**, **Sysy** et **Laëtitia**, pour être tout simplement eux-mêmes, disponibles, drôles, pleins d'énergie et toujours prêts à passer un bon moment ensemble. Impatient de vivre de nouvelles aventures et surprises avec eux.

- Les basketteuses que j'ai eu la chance d'entraîner durant ces 4 dernières années, et notamment **Maëva**, capitaine et pilier de cette équipe qui n'aurait pas remporté tous ces titres sans son investissement et son dynamisme précieux. Un merci à celles qui sont devenues aujourd'hui des amies, **Charlotte** (burkholderia), et la famille Bogda : **Justine, Anne** et **Audrey**.
- Mes amis de longue date, **Gwen, Jenni, Laurie** et **Mélanie**, toujours présents malgré le temps qui passe et l'évolution de nos vies respectives.
- Toute ma **famille** et mes **belles-familles**, et plus particulièrement mes **grands-parents** pour leur générosité, leur jeunesse d'esprit, leur amour débordant & inconditionnel envers leurs proches et toutes leurs précieuses qualités de plus en plus rares de nos jours qui en font des exemples à mes yeux.
- Mes **parents**, pour leur écoute, leur dévotion, leur confiance en moi, et tout ce qui fait que je suis la grâce à eux aujourd'hui, en espérant que cette thèse contribuera à ce que j'ai toujours souhaité : les rendre fiers.
- Mes beaux-parents, **Olivier** et **Oriane**, de m'enrichir chaque jour de leurs expériences et de leurs visions de la vie. Merci de m'apporter cette fraîcheur, cette ouverture d'esprit et ce cadre bienveillant qui apportent tant de relief à mon quotidien.
- Mes frères et sœur, **Alexis, Nino** et **Joanne** qui me poussent à toujours donner le meilleur de moi-même et à être un exemple pour eux. J'ai hâte de savourer la vie à leur côté, de les voir encore grandir, mûrir et les accompagner chacun dans la voie qui leur permettront de s'épanouir.
- **Océane**, pour son soutien, son empathie qui n'a d'égale que sa tendresse, et ses mots toujours justes pour me reconforter. Je mesure chaque jour un peu plus la chance de t'avoir à mes côtés, toi qui me portes, me supportes et me donnes l'énergie pour toujours progresser et être à la hauteur de ce que tu mérites.



<< Le diamant n'est que du carbone qui a su résister à la pression. >>

Anonyme

Abréviations, Nomenclature

Appareils et analyses

ATG : Analyse thermogravimétrique
DRX : Diffraction des rayons X
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
DVS : Appareil de sorption
IR : Infrarouge
IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier
MDSC : Calorimétrie différentielle à balayage modulée
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique à transmission
PALS : Spectroscopie temporelle d'annihilation de positons
POM : Microscope optique polarisé
RAMAN : Spectroscopie Raman
RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
SAXS : Diffusion de rayons X aux petits angles
SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
WAXS : Diffusion de rayons X aux grands angles

Unités et mesures

λ : Longueur d'onde du rayonnement X
Å : Angström
g, mg : gramme, milligramme
h : heure
kV : kilo-volt
min : minute
mm, μm , nm : millimètre, micromètre, nanomètre
MPa : Méga Pascal
%_{wt} : Pourcentage massique
%_{mol} : Pourcentage molaire
%_{vol} : Pourcentage volumique
rpm : Rotation par minute
Vr : Vitesse de rotation
t : Temps
T : Température
m : Masse
°C : Degré Celsius

Chimie

aPA : Polyamide amorphe
C-C : Liaison carbone - carbone
C-O : Liaison carbone - oxygène
CO₂ : Dioxyde de carbone

DPE : Dipentaerythritol
DMSO : Diméthylsulfoxyde
DMF : N,N-diméthylformamide
EFG, EPG, EGn : Graphène exfolié
EVA : Copolymère (éthylène-acétate de vinyle)
EVOH : Copolymère (éthylène-alcool vinylique)
fGO : Graphène oxydé fonctionnalisé
GO : Graphène oxydé
H₂ : Dihydrogène
HMPA : Hexaméthylphosphoramide
H₂O : Eau
KCl : Chlorure de potassium
K₂CO₃ : Carbonate de potassium
MMT : Montmorillonite
N₂ : Diazote
NaCl : Chlorure de sodium
NH₄NO₃ : Nitrate d'ammonium
O₂ : Dioxygène
O-H : Liaison oxygène - hydrogène
PA : Polyamide
PA6 : Polyamide 6 /Polycaprolactame
PAN : Polyacrylonitrile
PBMA : Poly(n-butyle méthacrylate)
PC : Poly(carbonate)
PE : Poly(éthylène)
PEBD : Poly(éthylène) basse densité
PEHD : Poly(éthylène) haute densité
PET : Poly(éthylène téréphtalate)
PETG : Poly(téréphtalate d'éthylène glycolisé)
PLLA : Poly(acide lactique-L)
PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)
PP : Poly(propylène)
PPC : Poly(carbonate de propylène)
PS : Poly(styrène)
PSPI : Protéine de soja phosphorylée
PU : Poly(uréthane)
PVA : Poly (acétate de vinyle)
PVC : Poly(chlorure de vinyle)
PVDC : Poly(chlorure de vinylidène)
PVOH : Poly(alcool vinylique)
PVPy : Poly(4-vinyle pyridine)
SiO₂ : Dioxyde de silicium
SPI : Protéine de soja pure
TiO₂ : Dioxyde de titane
TMS : Tétraméthylsilane
TPAS : Thermoplastique d'amidon acétylé
TPU : Thermoplastique poly(uréthane)
TRG : Graphène réduit thermiquement

Propriétés

Morphologie & structure

- ρ : Densité
 τ : Facteur de tortuosité
 θ : Angle de diffraction
 d : Chemin de diffusion
 d_i : Distance interréticulaire
 \mathcal{D} : Dispersité
 f_f : Facteur de forme
 \overline{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre
 \overline{M}_w : Masse molaire moyenne en masse
 \overline{M}_z : Masse molaire moyenne de centrifugation
 η : Indice de blockiness
 n_0^{VX} : Longueur moyenne de séquences X

Mécaniques

- B : Facteur du modèle de Turcsányi
 E : Module d'Young (Module élastique)
MFI : Indice de fluidité
 σ_e : Contrainte au seuil d'élasticité
 σ_R : Contrainte à la rupture
 ϵ_e : Allongement au seuil d'élasticité
 ϵ_R : Allongement à la rupture

Thermiques

- C_p : Capacité thermique
 ΔH_c : Enthalpie de cristallisation du polymère
 ΔH_f : Enthalpie de fusion du polymère
 ΔH_f^∞ : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin
 k_{GT} : Facteur correctif du modèle de Gordon-Taylor
 T_{max} : Température au maximum de la dérivée (analyse thermogravimétrique)
 $T_{5\%}$: Température à 5% de dégradation (analyse thermogravimétrique)
 T_{amb} : Température ambiante
 T_c : Température de cristallisation
 T_f : Température de fusion
 T_g : Température de transition vitreuse
 X_c : Cristallinité

Transport

- a_m, C_g, K : Paramètres de GAB
 A_L : Constante de Langmuir
 a_w : Activité de l'eau
 b_L : Constante d'affinité de Langmuir
 D : Coefficient de diffusion
 e, L : Epaisseur
 E_D : Energie apparente d'activation du processus de diffusion
 E_p : Energie apparente pour le processus de perméation
 $G, G(a_w)$: Gain de masse
 G_a : Gain de masse de la phase amorphe
HR : Humidité relative
 ΔH_s : Enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans le polymère
 J : Flux
 J_{st}, J_{stat} : Flux stationnaire
 m_0, m_t, m_{eq} : Masse d'espèces sorbées au temps initial, à l'instant t et à l'équilibre
MCS : Nombre de molécules d'eau par agrégat
MRD : Paramètre d'adéquation entre le modèle de GAB et les valeurs expérimentales
 N : Nombre de couches de molécules d'eau
 N_{wa} : Nombres de molécules d'eau par motif amorphe de polymère
 P : Coefficient de perméabilité
 p_{sat} : Pression de vapeur saturante
 ΔP : Différence de pression
 R : Constante universelle des gaz parfaits
 S : Coefficient de solubilité
 $t_{1/2}$: Temps de demi-sorption
 ϕ_v : Fraction volumique
 ϕ_{mol} : Fraction molaire
 ϕ_w, ϕ_m : Fraction massique
 γ : Coefficient de plastification

Contributions scientifiques

Plusieurs publications et communications ont été réalisées durant ce travail de thèse.

Publications

- P1** Blanchard, A., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films. *J. Membr. Sci.* 540, 1–9 (2017).

En attente de soumission

- P2** Blanchard, A., Gouanvé, F. & Espuche, E. Characterization of melt blended EVOH/PVOH films. Study of morphological, mechanical, hydration and barrier properties. (2018)
- P3** Blanchard, A., Gouanvé, F., Mélis, F., Brouillat J.M. & Espuche, E. Influence of the PVOH molar mass on the morphology and functional properties of EVOH/PVOH films prepared by melt blending. (2018)
- P4** Blanchard, A., Gouanvé, F. & Espuche, E. Characterization of melt blended EVOH based nanocomposites. Influence of the graphene filler nature on the properties. (2018)

Communications orales

- C1** EuroSciCon 3rd Edition of International Conference and Exhibition on Polymer Chemistry | 26-28 mars 2018 | **Vienne, Autriche**
- C2** JEPO 44, Journées d'études des Polymères | 19-23 septembre 2016 | **Piriac-sur-Mer, France**
- C3** Journées IMPact 2017, internes au laboratoire IMP | 18-19 juillet 2017 | **Lyon, France**



Sommaire général

Introduction générale.....	19
Chapitre I. Etude bibliographique.....	27
Introduction.....	30
I. Présentation de l'EVOH.....	31
I.A. Composition, structure et morphologie.....	31
I.A.1. Composition chimique.....	31
I.A.2. Procédé de synthèse.....	32
I.A.3. Morphologie et microstructure.....	33
I.A.4. Caractéristiques thermiques.....	38
I.B. Propriétés à l'état anhydre.....	39
I.B.1. Propriétés mécaniques.....	39
I.B.2. Propriétés barrière.....	40
I.C. Phénomène d'hydratation de l'EVOH.....	45
I.C.1. Mécanisme de sorption.....	45
I.C.2. Propriétés de perméation à l'eau.....	49
II. Influence de l'hydratation sur les propriétés de l'EVOH.....	51
II.A. Impact sur la transition vitreuse.....	51
II.B. Impact sur la microstructure.....	53
II.C. Impact sur les propriétés mécaniques.....	54
II.D. Impact sur les propriétés barrière.....	55
III. Problématiques de l'EVOH pour son utilisation industrielle dans l'emballage alimentaire.....	58
III.A. Approche multicouches.....	58
III.B. Problématique spécifique de la stérilisation.....	59
III.C. Optimisation du procédé de mise en œuvre.....	61
III.C.1. Modification de l'épaisseur de la couche EVOH.....	61
III.C.2. Etirage des films.....	61
IV. Procédés d'amélioration des propriétés barrière de l'EVOH.....	63
IV.A. Elaboration et propriétés de matériaux nanocomposites.....	65
IV.A.1. Incorporation de charges sphériques.....	66
IV.A.1. Incorporation de charges lamellaires.....	68
IV.B. Mélange de polymères.....	80
Conclusion.....	84
Références bibliographiques.....	86

Chapitre II. Matériaux & Méthodes.....	99
Introduction.....	102
I. Présentation des matériaux utilisés.....	102
I.A. Les polymères.....	102
I.A.1. La matrice EVOH.....	102
I.A.2. Le Poly (alcool vinylique) (PVOH).....	106
I.B. Les charges.....	108
I.B.1. Les Montmorillonites (MMT).....	108
I.B.2. Les charges carbonées de type graphène.....	108
II. Elaboration des mélanges et mise en forme des films.....	109
II.A. Mise en œuvre par voie fondu.....	109
II.A.1. Mélangeur interne et mise en forme par voie presse.....	109
II.A.2. Extrusion à l'échelle pilote et mise en forme de films par voie presse.....	110
II.A.3. Mise en œuvre à l'échelle pré-industrielle et mise en forme par le procédé multicouches.....	111
II.B. Récapitulatif des films préparés.....	112
III. Conditionnement des échantillons à différentes activités.....	114
IV. Méthodes de caractérisation.....	115
IV.A. Analyse de la microstructure.....	115
IV.A.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	115
IV.A.2. Microscopie électronique.....	116
IV.B. Analyse thermique.....	116
IV.B.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	116
IV.B.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	118
IV.C. Propriétés fonctionnelles.....	120
IV.C.1. Analyse mécanique.....	120
IV.C.2. Analyse des propriétés de transport.....	121
Conclusion.....	132
Références bibliographiques.....	133
Chapitre III. Caractérisation de l'EVOH.....	137
Introduction.....	140
I. Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière des films EVOH – Publication.....	140
I.A. Abstract.....	140

I.B.	Introduction.....	141
I.C.	Experimental	142
I.C.1.	Materials.....	142
I.C.2.	Preparation of samples equilibrated at different water activities	142
I.C.3.	Methods	142
I.D.	Theory.....	144
I.E.	Results & discussion	146
I.E.1.	Water sorption isotherm.....	146
I.E.2.	Effect of water content on polymer microstructure and chain mobility	146
I.E.3.	Effect of humidity on oxygen transport properties.....	148
I.E.4.	Effect of humidity on mechanical properties.....	149
I.F.	Discussion	151
I.F.1.	Effect of polymer chains mobility on film properties.....	151
I.F.2.	Water sorption mechanism on molecular scale.....	152
I.G.	Conclusion	157
II.	Comparaison des propriétés des films multicouches et monocouche à base d'EVOH.....	158
II.A.	Microstructure.....	158
II.B.	Propriétés thermiques.....	159
II.C.	Propriétés barrière à température ambiante	160
III.	Etude du procédé de pasteurisation sur des films à base d'EVOH	161
	Conclusions.....	165
	Références bibliographiques.....	166
	Chapitre IV. Etude de mélanges EVOH/PVOH.....	171
	Introduction.....	174
I.	Etude de la morphologie, des propriétés thermiques, mécaniques et de transport des films EVOH/PVOH.....	174
I.A.	Influence du taux de PVOH sur les propriétés - Publication	174
I.A.1.	Abstract	174
I.A.2.	Introduction.....	175
I.A.3.	Experimental	176
I.A.4.	Results & Discussion	180
I.A.5.	Conclusion	196
I.B.	Influence de la masse molaire du PVOH sur les propriétés – Publication	196
I.B.1.	Abstract	196

I.B.2.	Introduction.....	197
I.B.3.	Experimental	198
I.B.4.	Results & Discussion	202
I.B.5.	Conclusion	214
II.	Comparaison des propriétés des films EVOH/PVOH avec un grade EVOH équivalent.....	215
II.A.	Microstructure.....	215
II.B.	Propriétés thermiques.....	217
II.C.	Propriétés mécaniques.....	218
II.D.	Propriétés barrière à l'eau.....	219
II.E.	Propriétés barrière à l'oxygène	220
	Conclusion	222
	Références bibliographiques.....	223
	Chapitre V. Etude de nanocomposites à base d'EVOH.....	231
	Introduction.....	234
I.	Nanocomposites EVOH/ Montmorillonite.....	234
I.A.	Stabilité thermique des charges vis-à-vis du procédé de mise en œuvre.....	235
I.B.	Comportement thermique des nanocomposites.....	236
I.C.	Morphologie.....	239
I.D.	Microstructure de la matrice EVOH	242
I.E.	Propriétés d'hydratation	243
I.E.1.	Isothermes de sorption	243
I.E.2.	Coefficients de diffusion.....	245
I.E.3.	Influence de l'hydratation sur la mobilité des chaînes des nanocomposites	246
I.F.	Propriétés barrière à l'eau.....	247
II.	Nanocomposites EVOH/Charges carbonées	248
II.A.	Influence de la nature de la charge sur les propriétés - Publication.....	248
II.A.1.	Abstract	248
II.A.2.	Introduction.....	249
II.A.3.	Experimental	250
II.A.4.	Results & Discussion	252
II.A.5.	Conclusion	263
II.B.	Influence du taux de charges sur les propriétés	264
II.B.1.	Morphologie	264
II.B.2.	Microstructure.....	266

II.B.3. Propriétés thermiques.....	267
II.B.4. Propriétés barrière	268
Conclusion	270
Références bibliographiques.....	272
Conclusion générale.....	279
Annexes.....	285
Annexe I. Influence de l'hydratation sur la température de transition vitreuse de l'EVOH32.....	288
Annexe II. Caractérisation de mélanges EVOH/PVOH obtenus par voie fondu	289
II.A. Influence de l'hydratation sur les températures de transition vitreuse des films EVOH/PVOH ...	289
II.B. Influence de l'hydratation sur les propriétés mécaniques des films EVOH/PVOH	290



Introduction générale

Le marché de l'emballage constitue aujourd'hui un secteur clé dans notre société, puisqu'il représente le 8^{ème} secteur industriel en France avec plus de 115 000 salariés répartis au sein de 1 500 entreprises. Notre pays est également un acteur majeur du marché hors de ses frontières puisqu'il se place comme le 3^{ème} exportateur mondial ^{1,2}. Plus particulièrement, le conditionnement des produits alimentaires représente à lui seul 70 % du marché français, dont 49 % pour la nourriture et 21 % pour l'alimentation liquide ².

L'emballage alimentaire doit répondre à un ensemble de contraintes, afin de garantir la conservation des propriétés organoleptiques de l'aliment pendant la durée de conservation prévue. Il existe trois voies principales par lesquelles la dégradation peut intervenir : le dommage physique de l'emballage, la modification chimique comme l'oxydation notamment due à la présence d'oxygène et enfin la modification microbiologique comme l'apparition de microorganismes pouvant être provoquée par l'action conjointe de l'humidité et de la température ³.

Afin de maximiser la durée de vie des aliments, plusieurs facteurs clés comme les propriétés mécaniques, thermiques et barrière de l'emballage doivent ainsi être contrôlés.

Partagé entre quatre grandes familles de matériaux (plastique, carton, verre, métal) ⁴, le secteur de l'emballage agroalimentaire profite depuis plusieurs années aux polymères aussi bien rigides que souples, avec près de 25 % (en masse) de part de marché en France et une hausse d'utilisation d'environ 35 % en l'espace de 15 ans ^{5,6}.

Grâce à leur légèreté, leur facilité de mise en œuvre et leur capacité de valorisation par le recyclage ou la valorisation énergétique, les emballages plastiques répondent aux exigences de conditionnement de l'industrie agroalimentaire et aux modes de distribution actuels ⁷.

Ils se présentent généralement sous la forme de multicouches composés d'au moins deux constituants : un matériau dit « de structure » qui procure les propriétés mécaniques à l'emballage et gouverne sa mise en œuvre ; et un matériau dit « barrière » qui a pour but de protéger l'aliment d'éléments extérieurs détériorant le produit comme l'eau ou l'oxygène ⁸.

Le marché de l'emballage alimentaire est actuellement en pleine mutation, et les progrès apportés ces dernières années par les entreprises du secteur tendent à répondre à différentes problématiques :

- La problématique économique, avec la diminution des coûts grâce à la réalisation d'emballages de plus en plus fins qui conservent néanmoins des propriétés de conservation adéquates. L'amélioration conjointe de la technologie de coextrusion, la connaissance des conditions de mélanges ainsi que le choix de l'EVOH utilisé ont déjà notamment permis l'allègement de nombreux contenants comme les bouteilles d'eau, avec une diminution de 38 % de leur poids moyen depuis 1994 ⁵.
- L'enjeu éthique et social, avec la réduction du gaspillage alimentaire grâce à l'amélioration des propriétés de conservation de l'emballage. En effet, il est important de rappeler qu'en France, une moyenne de 7 kg de produits alimentaires encore emballés sont jetés chaque année par individu ^{9,10}. Plusieurs études ont montré que ce gaspillage alimentaire était principalement dû à la péremption des aliments avant consommation ^{11,12}.

- L'impact écologique, avec l'optimisation des procédés de recyclage et l'utilisation de matériaux respectueux de l'environnement. Le polychlorure de vinylidène (PVDC), longtemps utilisé comme matériau barrière pour son importante imperméabilité à la fois à l'eau et à l'oxygène, est en net déclin ces dernières années dû à des impacts environnementaux et sanitaires potentiels ¹³. Il est ainsi progressivement remplacé par le poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH), copolymère disposant d'excellentes propriétés barrière aux gaz à l'état anhydre, de bonnes propriétés mécaniques et d'une transparence importante. Plusieurs études ont également indiqué que sa présence en faible proportion au sein d'emballages plastiques classiques n'entraînait pas d'impact sur le recyclage ^{14,15}.

Dans ce contexte, l'EVOH apparaît comme un matériau particulièrement intéressant pour l'élaboration d'emballages plastiques. Cependant, sa sensibilité importante à l'eau constitue le principal verrou lié à son utilisation actuelle dans l'industrie de l'emballage alimentaire, diminuant significativement ses propriétés et ainsi la durée de conservation des aliments qu'il contient ^{16,17}.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le Projet NOXY II, colabélisé par le pôle de compétitivité Elastopôle et qui regroupe les partenaires suivants : Leygatch, Bobino Plastique, Hellion, Polyone et le CTCPA (Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles) en tant que partenaires industriels, et le laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) en tant que partenaire universitaire. Le but du projet est l'amélioration des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène des systèmes à base d'EVOH à l'état anhydre comme hydraté. Deux grands axes de recherches ont été identifiés :

La modification de la mise en forme du matériau, avec l'élaboration d'emballages multi-nanocouches à base d'EVOH par coextrusion ¹⁸. Ce volet a ainsi fait l'objet d'une thèse réalisée au sein du PIMM (Paris) en collaboration avec l'ensemble des partenaires industriels et universitaires du projet.

La modification de l'EVOH via l'élaboration de nanocomposites ou la voie mélange de polymères constitue le second volet du projet et le fil conducteur de ces travaux de thèse de doctorat réalisés au sein du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) – Site Université Lyon 1 (UMR-CNRS 5223). L'objectif est ainsi de mieux comprendre les propriétés de transport de petites molécules de l'EVOH et son comportement vis-à-vis de l'eau afin de développer des stratégies visant à améliorer les propriétés barrière du matériau tout en conservant une tenue mécanique et une transparence en adéquation avec les applications visées.

Ce mémoire de thèse est ainsi divisé en 5 chapitres permettant d'obtenir des résultats à la fois applicatifs et de compréhension fondamentale :

1. Le premier chapitre réside en une étude bibliographique détaillée sur l'EVOH et l'influence de la présence d'eau sur la mobilité des chaînes, la microstructure et sur les propriétés de transport. L'accent sera ensuite porté sur les stratégies proposées dans la littérature concernant l'amélioration des propriétés barrière de l'EVOH. Une description des charges employées ainsi que des mélanges de polymères à base d'EVOH conclura ce chapitre ;
2. Nous nous attacherons dans le second chapitre à décrire les différents matériaux, procédés d'élaboration, appareils et protocoles d'étude utilisés dans le cadre de ce travail de recherche.

Les différentes techniques et méthodologies employées pour l'analyse des films en termes de caractérisations structurales, morphologiques, mécaniques, thermiques et barrière seront ainsi détaillées ;

3. Nous présenterons ensuite dans un troisième chapitre les résultats d'une étude portant sur la compréhension approfondie du mécanisme de sorption d'eau de l'EVOH et de la conséquence de l'hydratation sur son comportement (mobilité des chaînes de polymères, propriétés mécaniques, propriétés de transport de transport aux gaz) ;
4. Le quatrième chapitre présentera une étude consacrée à la réalisation de mélanges de polymères à base d'EVOH et de Poly(alcool vinylique) (PVOH). L'étude de la faisabilité de la mise en œuvre par voie fondu, la caractérisation de la morphologie, de la microstructure et l'analyse des propriétés fonctionnelles des films obtenus sera ainsi effectuée. Enfin, les analyses seront axées sur l'influence de la quantité et de la masse molaire du PVOH incorporé et la comparaison des propriétés obtenues avec des copolymères ;
5. Dans un dernier temps, le cinquième chapitre sera consacré à une étude sur l'élaboration de nanocomposites à base d'EVOH contenant des charges lamellaires de type montmorillonite et de dérivés de graphène. La faisabilité de la mise en œuvre par voie fondu, l'optimisation du taux et de la qualité de dispersion des charges dans la matrice seront traitées dans un premier temps. L'analyse de la microstructure, des propriétés thermiques, mécaniques et barrière des systèmes obtenus sera réalisée et mise en relation avec les morphologies développées.

Références bibliographiques

1. Info Industrielle. L'industrie de l'emballage en France : Vers une croissance en 2016 [en ligne]. Disponible sur : <http://www.info-industrielle.fr/agro-alimentaire/industrie-emballage-france-croissance-2016/> (consulté le 01/09/2018).
2. France Emballage. Chiffres-clé du marché de l'emballage [en ligne]. Disponible sur : <http://www.france-emballage.org/chiffres-cles/> (consulté le 01/09/2018).
3. Armstrong, R. . New EVAL EVOH Resins for Flexible Packaging [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf> (consulté le 01/09/2018).
4. Cagnon, T. Les matériaux d'emballages [en ligne]. Disponible sur : <https://docplayer.fr/14362025-Les-materiaux-d-emballages-thibaut-cagnon-umr-1208-ingenierie-des-agro-polymeres-et-technologies-emergentes-e-mail-thibaut-cagnon-hotmail.html> (consulté le 01/09/2018).
5. Adelphe, Ademe & Eco-Emballages. Le gisement des emballages ménagers en France [en ligne]. Disponible sur : http://www.ecoemballages.fr/sites/default/files/files/etudes/eco-emballages_gisement_1994-2012.pdf (consulté le 01/09/2018).
6. Eco Emballages. L'évolution des emballages ménagers en France de 1994 à 2012 : Plus de produits consommés, moins d'emballages utilisés ! [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ecoemballages.fr/actualite/levolution-des-emballages-menagers-en-france-de-1994-2012-plus-de-produits-consommes-moins> (consulté le 01/09/2018).
7. Conseil National de l'Emballage. Prise en compte des exigences liées à l'environnement dans la conception et la fabrication des emballages [en ligne]. Disponible sur : <https://www.emballagesmagazine.com/mediatheque/2/8/7/000002782.pdf> (consulté le 01/09/2018).
8. Multon, J.-L. & Bureau, G. *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*. 2nd Ed. Lavoisier Tec & Doc. 1998, 1000 p. (Sciences et Techniques Agroalimentaires)
9. Conso Globe. Le gaspillage alimentaire en France [en ligne]. Disponible sur : <https://www.consoglobe.com/qui-jette-le-plus-de-nourriture-en-france-et-dans-le-monde-cg> (consulté le 01/09/2018).
10. Ademe. Etat des lieux des masses de gaspillages alimentaires et de sa gestion aux différentes étapes de la chaîne alimentaire [en ligne]. Disponible sur : <https://www.ademe.fr/etat-lieux-masses-gaspillages-alimentaires-gestion-differentes-etapes-chaine-alimentaire> (consulté le 01/09/2018).
11. TNS SOFRES. Les Français et le gaspillage alimentaire [en ligne]. Disponible sur : <https://www.tns-sofres.com/sites/default/files/2012.10.24-gaspillage.pdf> (consulté le 01/09/2018).
12. INRA. Leviers de réduction des pertes et gaspillages alimentaires dans divers contextes d'évolution urbaine [en ligne]. Disponible sur : <https://inra-dam-front-resources-cdn.brainsonic.com/ressources/afile/351266-98127-resource-resume-etude-gaspillage-alimentaire-en-ville-mai-2016.pdf> (consulté le 01/09/2018).

13. Jadoul, A. Les complexes se dopent à l'EVOH. *Emball. Mag* [en ligne]. Disponible sur : <https://www.emballagesmagazine.com/tous-secteurs/les-complexes-se-dopent-a-l-evoh.5562> (consulté le 01/09/2018).
14. COTREP. Influence de l'EVOH dans le recyclage des emballages en PP [en ligne]. Disponible sur : http://www.cotrep.fr/fileadmin/contribution/mediatheque/avis-generaux/francais/corps-de-l-emballage-et-additifs/Cotrep_AG53_PP-EVOH.pdf (consulté le 01/09/2018).
15. COTREP. Influence de l'EVOH dans le recyclage des emballages en PEhd [en ligne]. Disponible sur : http://www.cotrep.fr/fileadmin/contribution/mediatheque/avis-generaux/francais/corps-de-l-emballage-et-additifs/Cotrep_AG52_PE-EVOH.pdf (consulté le 01/09/2018).
16. CTCPA. Intérêt du séchage des emballages plastiques des produits appertisés [en ligne]. Disponible sur : <https://www.ctcpa.org/emballage-plastique-agroalimentaire-dluo-sechage-ctcpa> (consulté le 01/09/2018).
17. IFIP. Veille sur les différents matériaux d'emballages [en ligne]. Disponible sur : <https://www.ifip.asso.fr/sites/default/files/pdf-documentations/bozecveilleemballage.pdf> (consulté le 01/09/2018).
18. CTCPA. Les technologies microcouches vont-elles remplacer les multicouches barrières ? [en ligne]. Disponible sur : <https://www.ctcpa.org/les-technologies-microcouches-vont-elles-remplacer-les-multicouches-barrieres> (consulté le 01/09/2018).

Chapitre I

Etude bibliographique



Sommaire

Introduction	30
I. Présentation de l'EVOH	31
I.A. Composition, structure et morphologie.....	31
I.A.1. Composition chimique.....	31
I.A.2. Procédé de synthèse	32
I.A.3. Morphologie et microstructure.....	33
I.A.4. Caractéristiques thermiques	38
I.B. Propriétés à l'état anhydre.....	39
I.B.1. Propriétés mécaniques.....	39
I.B.2. Propriétés barrière	40
I.C. Phénomène d'hydratation de l'EVOH	45
I.C.1. Mécanisme de sorption.....	45
I.C.2. Propriétés de perméation à l'eau.....	49
II. Influence de l'hydratation sur les propriétés de l'EVOH	51
II.A. Impact sur la transition vitreuse.....	51
II.B. Impact sur la microstructure	53
II.C. Impact sur les propriétés mécaniques	54
II.D. Impact sur les propriétés barrière.....	55
III. Problématiques de l'EVOH pour son utilisation industrielle dans l'emballage alimentaire	58
III.A. Approche multicouches.....	58
III.B. Problématique spécifique de la stérilisation.....	59
III.C. Optimisation du procédé de mise en œuvre.....	61
III.C.1. Modification de l'épaisseur de la couche EVOH.....	61
III.C.2. Etirage des films	61
IV. Procédés d'amélioration des propriétés barrière de l'EVOH	63
IV.A. Elaboration et propriétés de matériaux nanocomposites	65
IV.A.1. Incorporation de charges sphériques.....	66
IV.A.1. Incorporation de charges lamellaires.....	68
IV.B. Mélange de polymères.....	80
Conclusion	84
Références bibliographiques	86

Introduction

Ce premier chapitre de thèse a pour objectif de présenter de manière détaillée un état de l'art des différentes propriétés de l'EVOH. Disposant d'excellentes propriétés barrière à l'état anhydre et de bonnes propriétés mécaniques et optiques, l'EVOH est un matériau idéal pour un usage en tant qu'emballage alimentaire.

Cependant, sa sensibilité importante à l'eau limite ses performances, diminuant significativement ses propriétés et ainsi la conservation des aliments qu'il contient. Cet inconvénient constitue la principale problématique liée à l'utilisation actuelle de l'EVOH dans l'industrie de l'emballage alimentaire.

De ce fait, les différentes voies, qu'elles soient industrielles ou plus récemment proposées dans la littérature afin d'améliorer les propriétés barrière, sont traitées dans ce chapitre.

Plus précisément, la première partie de ce chapitre est consacrée à une présentation générale de l'EVOH. La composition, la structure et la morphologie de ce matériau sont décrites ainsi que ses principales propriétés à l'état anhydre. Enfin, le comportement de l'EVOH en présence d'eau et les mécanismes d'hydratation mis en jeu sont également développés.

La deuxième partie traite de l'impact de la présence d'eau sur les différentes propriétés de l'EVOH, plus particulièrement les propriétés d'intérêt pour l'emballage alimentaire (tenue mécanique, thermique, propriétés barrière aux gaz et à l'eau).

La troisième partie est focalisée sur la problématique de l'EVOH rencontrée lors de son utilisation industrielle. Afin de limiter l'adsorption de l'eau dans l'EVOH notamment lors du traitement de stérilisation des aliments, différentes stratégies peuvent être mises en place lors de sa mise en œuvre (réalisation de multicouches, orientation des films...). Ces procédés et leurs impacts sont décrits dans cette partie.

Enfin, la quatrième partie de ce chapitre traite des différentes stratégies d'amélioration des propriétés barrière recensées dans la littérature et détaille ainsi deux approches : la réalisation de matériaux composites via l'incorporation de charges de différentes formes et natures dans la matrice EVOH, et l'approche mélange de polymères.

I.Présentation de l'EVOH

I.A. Composition, structure et morphologie

I.A.1. Composition chimique

Le poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH) est un copolymère thermoplastique composé de segments hydrophobes de polyéthylène et de segments hydrophiles d'alcool polyvinylique ¹. La présence combinée d'un squelette hydrocarboné et de groupements latéraux hydroxyle en quantité non négligeable procure à ce copolymère un caractère polaire ² (Figure I-1).

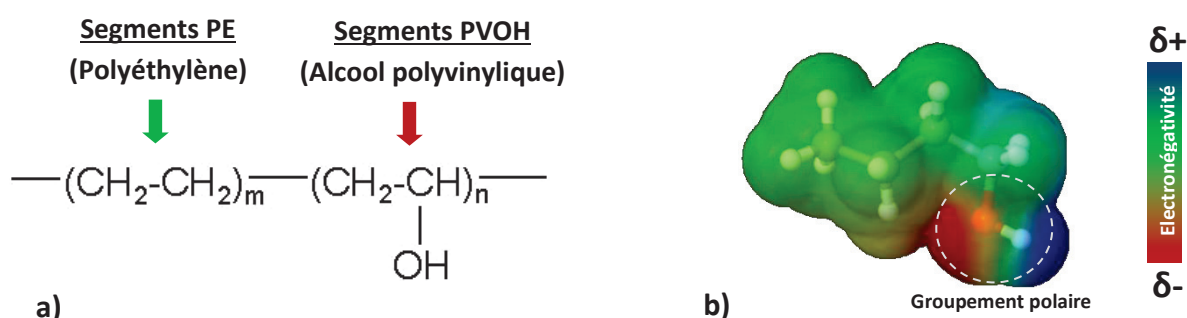


Figure I-1 : Représentation a) de la formule chimique et b) de la polarité de l'EVOH

L'EVOH est défini commercialement par son taux d'éthylène, qui peut être contrôlé lors de la synthèse du matériau : on retrouve en industrie différents grades sous l'appellation EVOHx, avec x le pourcentage molaire d'éthylène.

Les principaux grades utilisés dans l'industrie de l'emballage possèdent généralement entre 24 et 48 % d'éthylène, en fonction des propriétés recherchées (Figure I-2). L'EVOH32 est le plus couramment étudié et utilisé car il présente un bon compromis entre facilité de mise en œuvre et bonnes propriétés barrière.

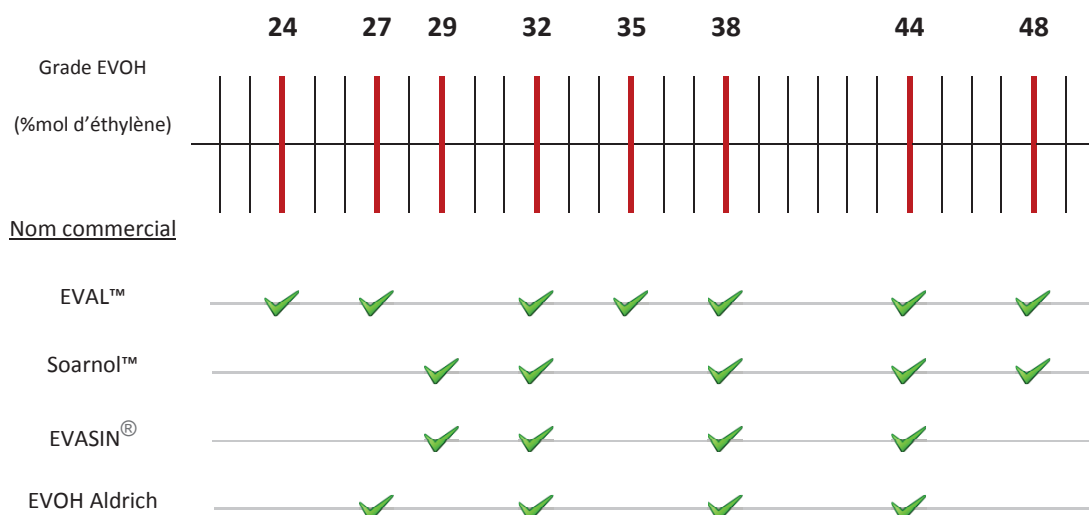


Figure I-2 : Principaux grades EVOH utilisés dans l'industrie de l'emballage ³

I.A.2. Procédé de synthèse

L'EVOH est généralement obtenu par un procédé de synthèse en deux étapes comprenant une polymérisation radicalaire et une hydrolyse ⁴. Le copolymère est préparé par polymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle pour donner un copolymère d'éthylène/ acétate de vinyle (EVA) ⁵. Cette étape est finalement suivie d'une hydrolyse afin d'obtenir l'EVOH (Figure I-3) ⁶.

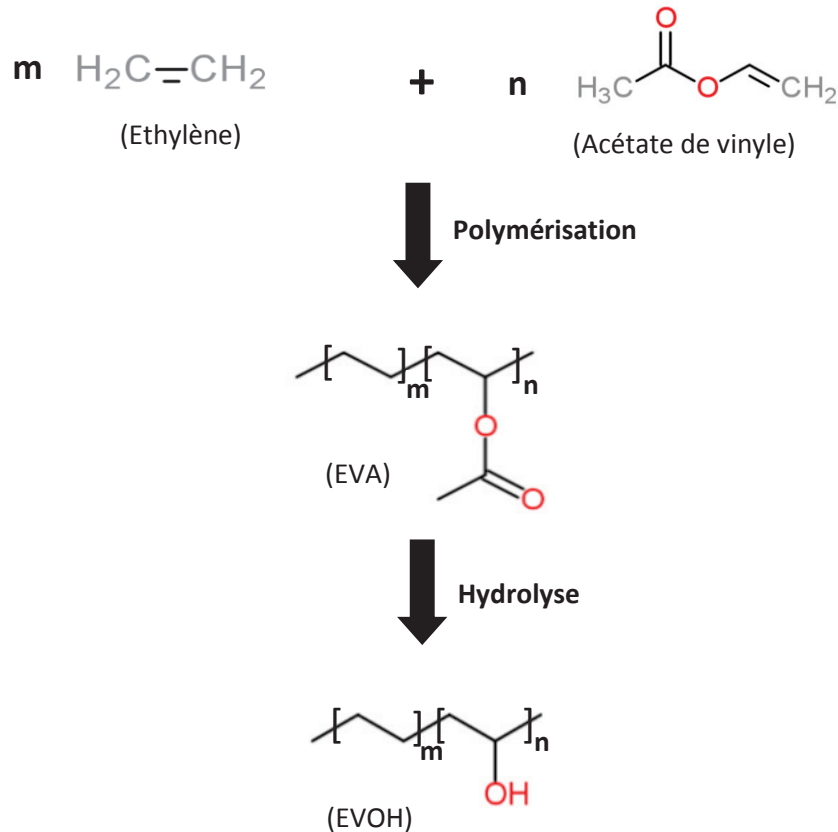


Figure I-3 : Schéma de la voie d'obtention de l'EVOH

Une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN H^1) peut être réalisée afin de déterminer le taux résiduel de groupements acétate présents dans le copolymère après hydrolyse ^{7,8}. Un exemple de spectre est présenté Figure I-4.

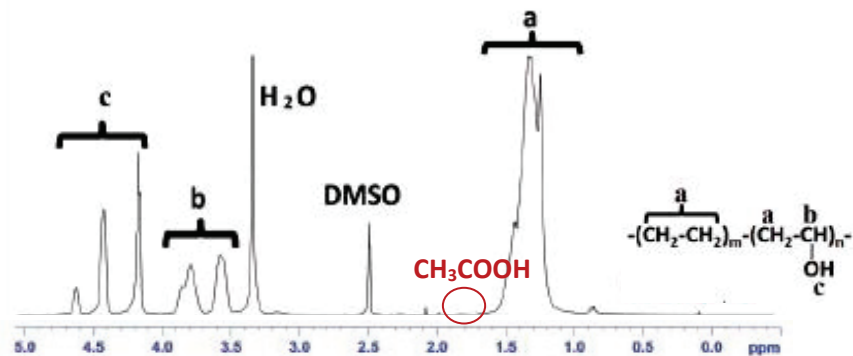


Figure I-4 : Exemple de Spectre RMN H^1 (22,63 MHz) d'un EVOH32 avec présence de groupements acétate résiduels (solvant : DMSO) ⁷

I.A.3. Morphologie et microstructure

I.A.3a. Tacticité

Moritani *et al.* (1978) ainsi que Xu *et al.* (1997) ont étudié la tacticité de l'EVOH par RMN C^{13} . Les résultats ont montré que celui-ci présentait une configuration atactique avec des groupements hydroxyle distribués de manière aléatoire le long de la chaîne polymère (Figure I-5)^{9,10}.

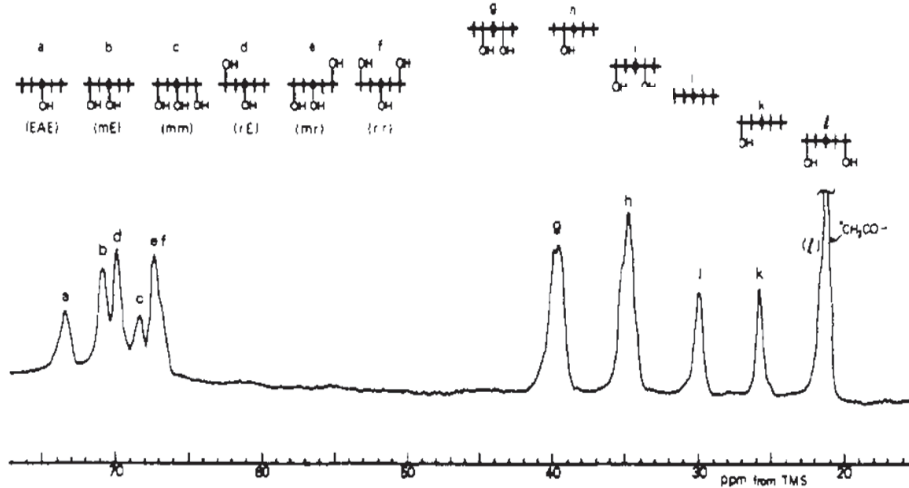


Figure I-5 : Spectre RMN C^{13} (22,63 MHz, T = 70 °C) d'un échantillon d'EVOH32 (solvant : C₆H₅OH/D₂O, 80/20 massique)⁹

D'autre part, l'EVOH présente une morphologie semi-cristalline directement liée à la proportion éthylène/alcool vinylique au sein du copolymère. Différentes études ont été réalisées dans la littérature afin de caractériser la structure de la phase amorphe et celle de la phase cristalline^{10,11}.

Des analyses en infrarouge (IR) et Raman effectuées par Takahashi *et al.* (1999) et Xu *et al.* (1997) sur différents grades EVOH montrent une modification de la structure cristalline en fonction du taux d'éthylène^{10,11}. Cela se traduit par un décalage des bandes attribuées à la vibration des liaisons C-C et des liaisons C-O comme indiqué Figure I-6, correspondant à la modification de la conformation des chaînes polymères.

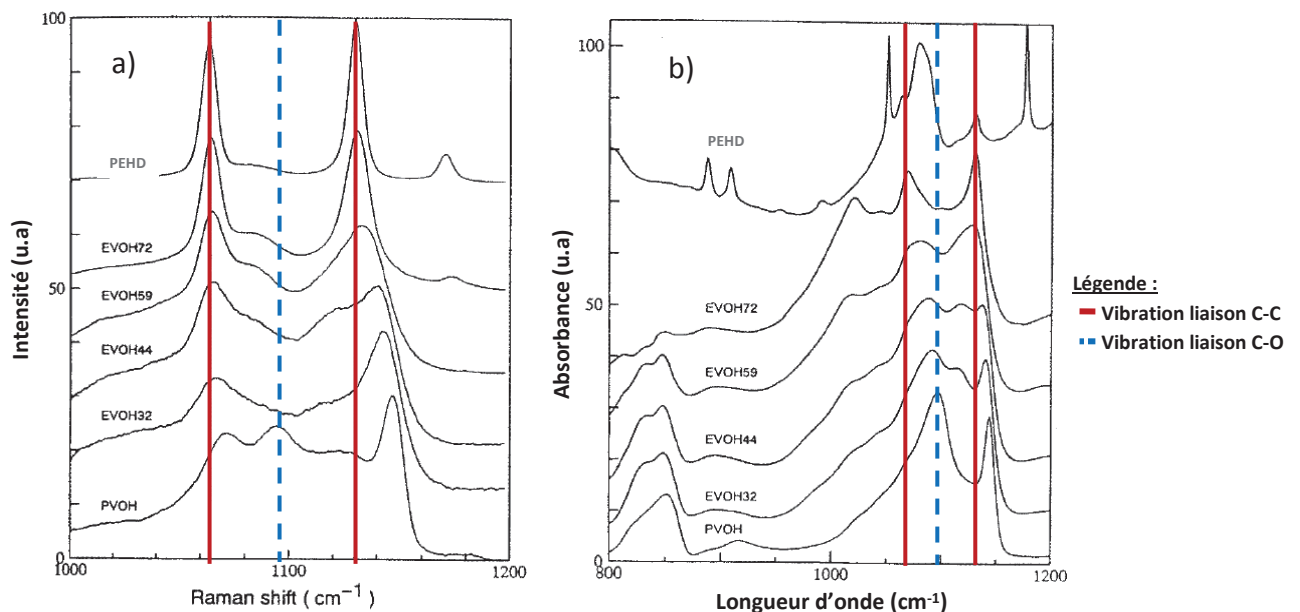


Figure I-6 : Spectres a) Raman et b) IR-TF de différents grades EVOH¹⁰

I.A.3b. Structure cristalline

L'exploitation des spectres de diffraction des rayons X (DRX) de différents copolymères EVOH a permis de mettre en évidence plus spécifiquement les différentes structures de la phase cristalline en fonction du taux d'éthylène (%_{mol}) (Figure I-7) ¹¹:

- Pour des taux inférieurs à 73 %, la structure de la phase cristalline va s'apparenter à celle du PVOH, c'est-à-dire une structure **monoclinique**.
- Entre 73 et 86 %, la morphologie de l'EVOH est de type pseudo-hexagonal : la structure de la phase cristalline varie continuellement, ce qui peut être expliqué par un changement progressif des angles d'arrangement des chaînes de polymère.
- Pour des taux supérieurs à 86 %, les échantillons montrent la même structure cristalline que le PE, correspondant principalement à une structure **orthorhombique**, plus rarement monoclinique ¹² ou hexagonale ¹³.

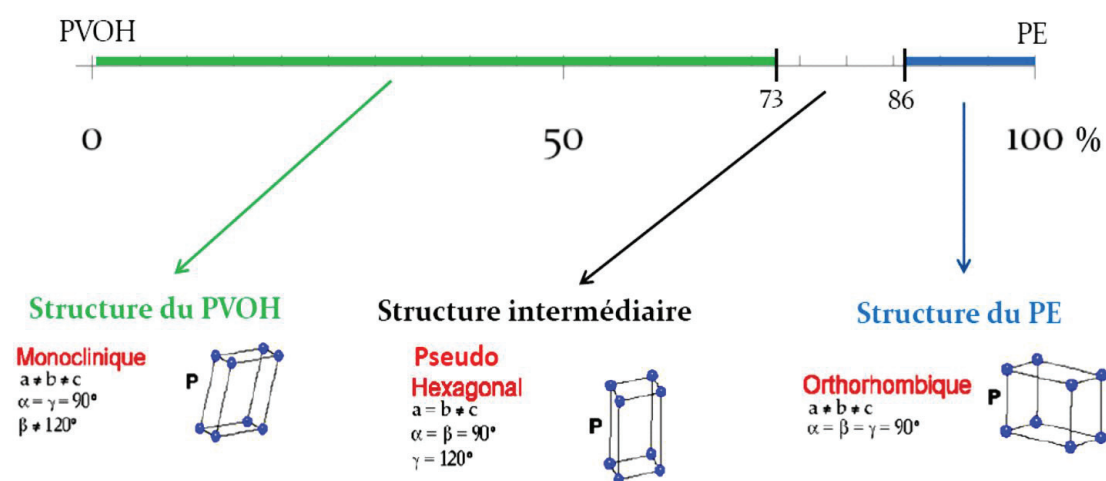


Figure I-7 : Morphologie de la phase cristalline de l'EVOH en fonction du taux d'éthylène (refroidissement lent lors de la mise en œuvre)

Des résultats similaires ont été observés par Nakamae *et al.* (1979) ¹⁴ et Cerrada *et al.* (1998) ¹⁵. Ces derniers ont également montré que la structure cristalline ne dépendait pas seulement de la composition du copolymère mais également des conditions de cristallisation, la vitesse de refroidissement lors de la mise en œuvre jouant en effet un rôle déterminant dans le développement d'une morphologie cristalline spécifique.

Il a ainsi été démontré qu'un refroidissement lent (entre 2,5 et 40 °C.min⁻¹) entraînait des morphologies similaires à celles citées ci-dessus, tandis qu'un refroidissement rapide (environ 100 °C.min⁻¹) ne permettait pas aux chaînes de polymères de se réarranger de façon optimale et provoquait ainsi systématiquement la formation d'une structure orthorhombique, moins stable, quelle que soit la proportion éthylène/alcool vinylique de l'EVOH ^{6,15}.

La détermination de la fraction de la phase cristalline dans le copolymère peut être obtenue par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Cela nécessite de connaître au préalable la valeur de l'enthalpie de fusion théorique de l'EVOH totalement cristallin (ΔH_{EVOH}^{∞}), déterminée grâce à l'équation suivante ⁷ :

$$\Delta H_{EVOH}^{\infty} = \phi_{m_{Eth}} \Delta H_{PE}^{\infty} + \phi_{m_{OH}} \Delta H_{PVOH}^{\infty} \quad (I-1)$$

où $\phi_{m_{Eth}}$ et $\phi_{m_{OH}}$ sont respectivement les fractions massiques d'éthylène et d'alcool vinylique, ΔH_{PE}^{∞} (= 290,0 J.g⁻¹) et ΔH_{PVOH}^{∞} (= 157,8 J.g⁻¹) sont respectivement les enthalpies de fusion théoriques du PE et du PVOH totalement cristallins.

Différents auteurs se sont attachés à déterminer le taux de cristallinité (X_c) de l'EVOH en fonction de sa composition. Dans des conditions de refroidissement similaires, les résultats mettent en évidence une diminution de la cristallinité lorsque le taux d'éthylène augmente (Tableau I-1). Une étude a d'autre part montré qu'un traitement thermique (recuit à 160 °C pendant 20 minutes) permettait d'améliorer la morphologie cristalline du polymère avec un empilement plus régulier des lamelles cristallines conduisant à une structure plus dense et plus stable ¹⁶.

Tableau I-1 : Cristallinité de l'EVOH en fonction du taux d'éthylène ($\alpha_w = 0$, $T = 10$ °C.min⁻¹) ¹⁶ *directement calculée à partir des données fournies par Rwei *et al.* (2016) ⁷

	$\phi_{m_{Eth}}$	$\phi_{m_{OH}}$	ΔH (J.g ⁻¹)	ΔH^{∞} (J.g ⁻¹)*	X_c (%)*
EVOH26	0,183	0,817	94,5	182,0	52
EVOH29	0,206	0,794	97,1	185,0	52
EVOH32	0,230	0,770	92,8	188,2	49
EVOH38	0,281	0,719	91,5	194,9	47
EVOH44	0,333	0,667	91,0	201,8	45
EVOH48	0,370	0,630	86,0	206,7	42

Takahashi *et al.* (1999) ont étudié l'évolution de la masse volumique de l'EVOH en fonction de sa composition chimique (Figure I-8). Il a ainsi été observé des valeurs situées entre celles des homopolymères PE et PVOH et augmentant avec le taux de segments PVOH ¹¹.

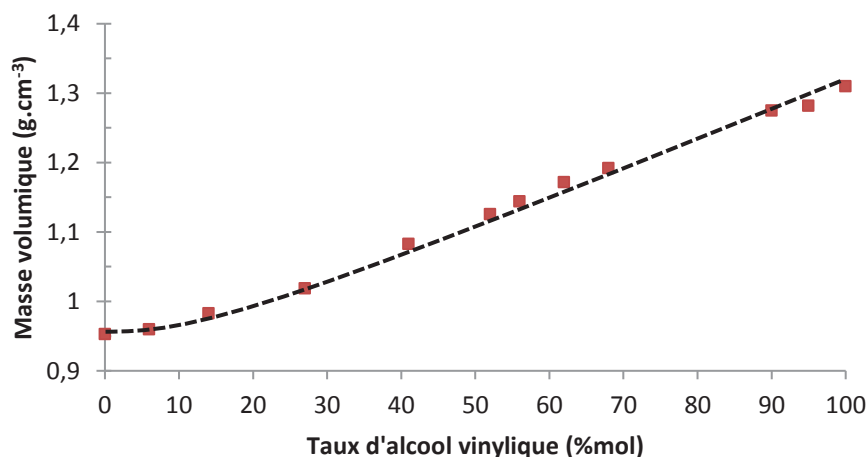


Figure I-8 : Evolution de la masse volumique de l'EVOH en fonction du taux d'alcool vinylique ¹¹

I.A.3c. Températures de fusion/ cristallisation

L'étude d'un thermogramme d'EVOH32 (Figure I-9) a mis en évidence une température de fusion d'environ 182 °C⁷ et une température de cristallisation d'environ 161 °C (montée et descente en température de 10 °C.min⁻¹)¹⁷.

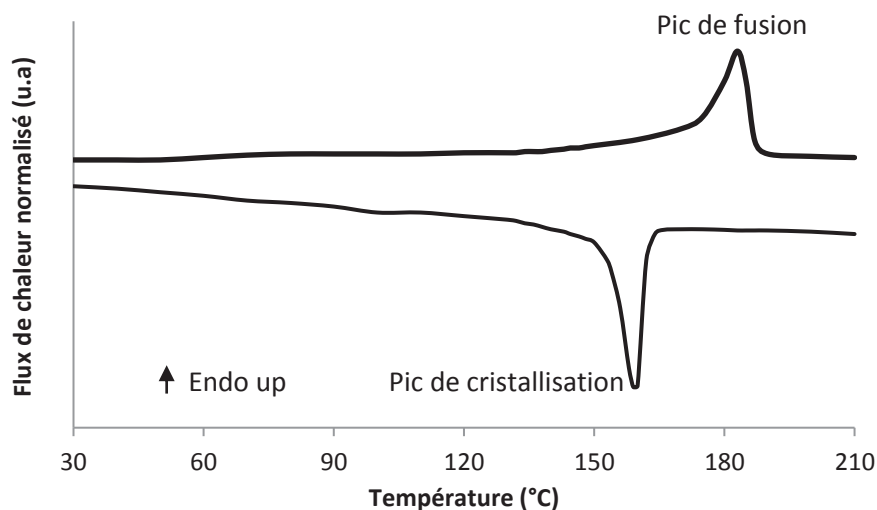


Figure I-9 : Thermogramme d'un EVOH32 (10 °C.min⁻¹, $\alpha_w = 0$)¹⁸

Des analyses calorimétriques effectuées sur différents grades EVOH ont permis de noter des températures de fusion (T_f) intermédiaires à celles des homopolymères, (environ 230 °C pour le PVOH et entre 80 °C et 140 °C pour le PE^{19,18,20} en fonction de la densité du polymère et de sa cristallinité).

L'évolution de la température de fusion de l'EVOH en fonction de son taux d'éthylène est présentée Figure I-10. Lopez-Rubio *et al.* (2003) ont observé une diminution de T_f (de 230 °C à 110 °C) entre 0 et 85 % d'éthylène environ, puis des valeurs similaires avec peu de variation au-delà (entre 110 °C et 120 °C).

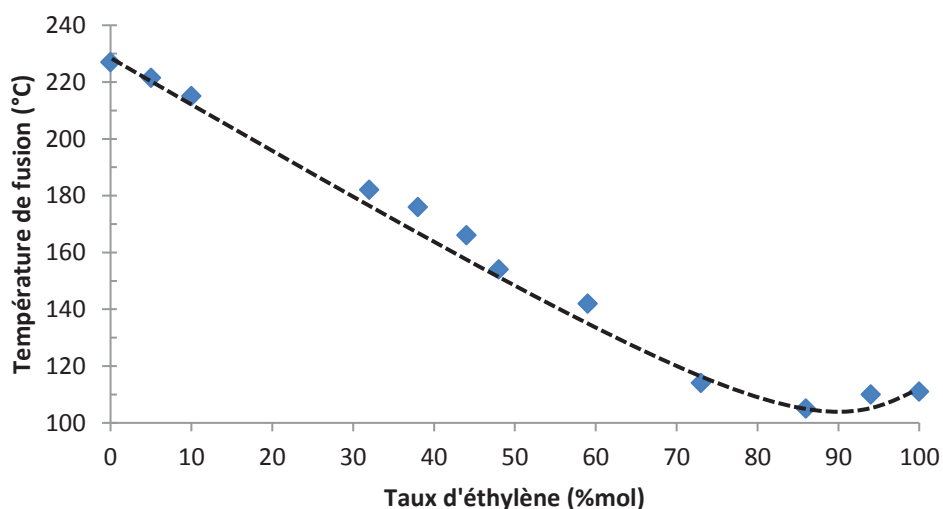


Figure I-10 : Evolution des températures de fusion de l'EVOH en fonction du taux d'éthylène (10 °C.min⁻¹)¹¹

Il a été montré que cette évolution traduisait un changement de conformation des chaînes de polymères en fonction du taux d'éthylène, comme mis en évidence précédemment grâce aux analyses DRX. Ainsi peut être associé un premier domaine compris entre 0 et 73 % d'éthylène environ où le copolymère se comporte comme un PVOH et un second situé au-delà de 86 % d'éthylène où il se comporte comme un PE ¹⁶.

Pour rappel, le domaine situé entre 73 et 86 % a été identifié comme une zone de transition avec une morphologie intermédiaire au PE et au PVOH.

Ainsi, les chaînes de polymères se réarrangent en fonction de la proportion éthylène/ alcool vinylique. L'augmentation de la proportion de motifs éthylène entraîne le passage d'une structure orthorhombique à une structure monoclinique, moins stable, provoquant une diminution de la température de fusion. La zone correspondant à une structure intermédiaire de type pseudo-hexagonale, de stabilité encore moindre, est elle marquée par une T_f inférieure au reste de la gamme étudiée. Des résultats similaires ont été obtenus pour les températures de cristallisation, avec des valeurs intermédiaires à celles des homopolymères (environ 105 °C et 200 °C respectivement pour le PE et le PVOH) ²¹⁻²³.

I.A.3d. Température de transition vitreuse

Des études ont été réalisées afin d'étudier la mobilité des chaînes de la phase amorphe du polymère, via l'obtention de la température de transition vitreuse (T_g) ^{174,175}. Les mesures effectuées par Rwei *et al.* (2016) ⁷ à l'état anhydre montrent une T_g similaire quel que soit le grade EVOH (entre 26 et 48 %_{mol} d'éthylène), avec une valeur d'environ 60 °C, tandis que Aucejo *et al.* (1999) ²⁴ ont obtenu une diminution des valeurs avec l'augmentation du taux d'éthylène, passant de 69 °C pour un EVOH26 à 57 °C pour un EVOH48 (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Evolution de la T_g en fonction du grade EVOH dans des conditions anhydres ^{7,24}

	T_g (°C)					
Référence	EVOH26	EVOH29	EVOH32	EVOH38	EVOH44	EVOH48
Rwei <i>et al.</i> ⁷	60	60	59	53	55	59
Aucejo <i>et al.</i> ²⁴	69	65	63	61	57	57

Zhang *et al.* (2017) ont trouvé des résultats similaires à ceux de Rwei *et al.* (2016) avec une température de transition vitreuse située entre 50 °C et 60 °C pour des grades EVOH comprenant entre 27 %_{mol} et 48 %_{mol} d'éthylène ²⁵.

En conclusion, l'étude structurale de l'EVOH a donc mis en évidence la présence de séquences PE et PVOH au sein du copolymère, avec des groupements hydroxyle répartis aléatoirement le long de la chaîne de polymère.

Les différentes analyses menées en IR, Raman, RMN, DRX, et DSC ont souligné une morphologie semi-cristalline avec une conformation de la structure cristalline dépendante du taux d'éthylène, et une mobilité de chaînes de la phase amorphe assez similaire quel que soit le grade EVOH étudié.

I.A.4. Caractéristiques thermiques

La stabilité thermique de l'EVOH est directement dépendante de la composition du copolymère, comme indiquée Figure I-11 grâce à des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sur plusieurs grades EVOH. Plus particulièrement, Alvarez *et al.* (2003) ont montré une dégradation intervenant entre 270 et 500 °C sous flux d'azote, incluant le pic de dégradation du PVOH entre 380 et 420 °C et celui du PE aux alentours de 450 °C ²⁶.

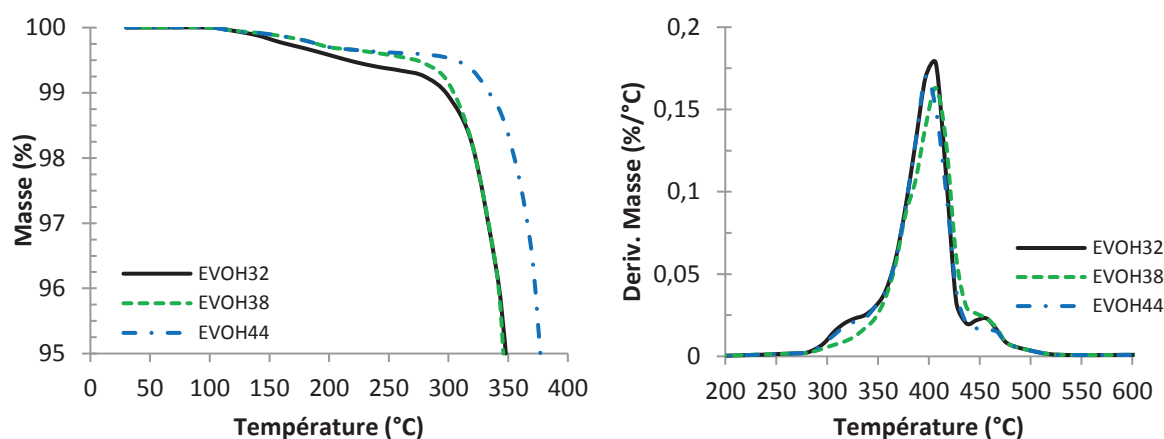


Figure I-11 : Courbes ATG de films EVOH en fonction du taux d'éthylène (20 °C.min⁻¹, sous azote) ^{7,26}

Les résultats soulignent également que l'augmentation du taux de groupements hydroxyle entraîne un abaissement de la température de dégradation comme montré dans le tableau I-3. Autrement dit, plus le grade EVOH possède un taux d'éthylène élevé, plus il sera stable thermiquement ⁷.

Tableau I-3 : Températures de dégradation de l'EVOH en fonction du taux d'éthylène obtenues par ATG au maximum du pic de dégradation (sous azote) ^{26,27}

Vitesse de montée en température (°C.min ⁻¹)	Température de dégradation (°C)		
	EVOH32	EVOH38	EVOH44
5	365	381	386
10	391	405	409
15	400	410	416
20	407	416	421
25	422	429	435

Afin de caractériser de manière plus approfondie les propriétés thermiques, mécaniques et barrière de l'EVOH, des études ont souvent été réalisées en condition anhydre puis à différents taux d'hydratation. Les résultats de la littérature sont présentés ci-après.

I.B. Propriétés à l'état anhydre

L'utilisation de l'EVOH est essentiellement destinée à l'industrie de l'emballage alimentaire. Dans ces conditions, la tenue mécanique de films élaborés à partir de ce matériau est primordiale, tout comme ses propriétés barrière, afin de limiter la dégradation des aliments par un dommage physique ou la pénétration d'entités indésirables (bactéries, eau, oxygène...). Le paragraphe suivant présente ainsi les propriétés mécaniques et barrière de films monocouches d'EVOH testés dans des conditions anhydres ($a_w = 0$).

I.B.1. Propriétés mécaniques

L'analyse des propriétés mécaniques réalisée par Cabedo *et al.* (2006) à l'état anhydre a montré que l'augmentation du taux d'éthylène dans l'EVOH entraînait une diminution du module élastique (E), de la contrainte au seuil d'élasticité (σ_e) et à la rupture (σ_r), une augmentation de la déformation à la rupture (ϵ_r) et n'avait pas d'influence notable sur la déformation au seuil d'élasticité (ϵ_e) (Figure I-12)²⁸.

En effet, le nombre d'interactions hydrogène-hydrogène inter et intra-chaînes induites par la présence de groupements hydroxyle répartis le long de la chaîne de polymère, responsables de la forte cohésion moléculaire dans les copolymères EVOH, diminue lorsque le taux d'éthylène augmente²⁹. Cela conduit ainsi à une augmentation de la mobilité des chaînes, et à un comportement plus ductile du matériau.

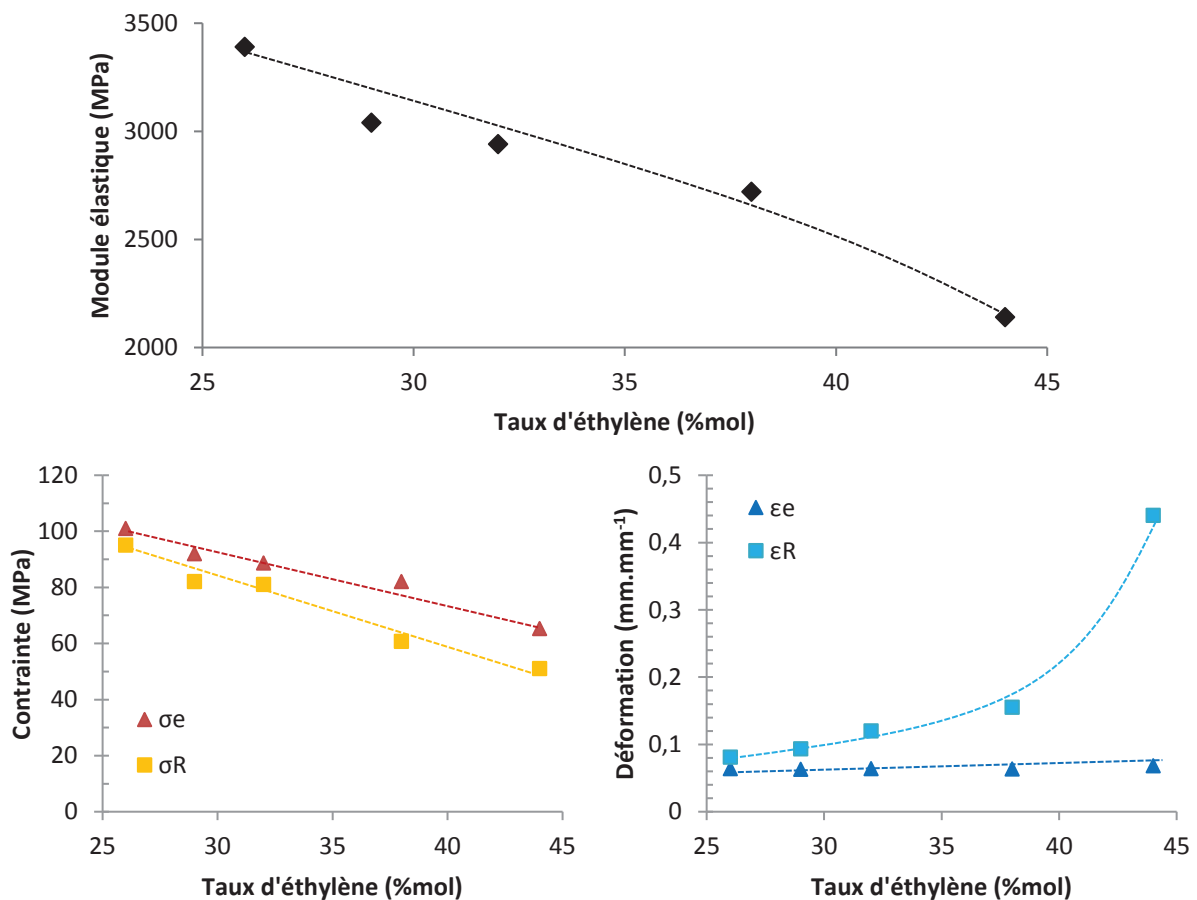


Figure I-12 : Propriétés mécaniques de films EVOH en fonction du taux d'éthylène (Température ambiante, $a_w = 0$, vitesse de sollicitation : 10 mm.min⁻¹)²⁸

I.B.2. Propriétés barrière

Les matériaux polymères sont plus ou moins perméables aux petites molécules (eau, gaz ou encore composés organiques), la perméabilité des matériaux denses étant régie par un mécanisme de « sorption-diffusion »³⁰. Ce dernier combine un processus d'ordre thermodynamique avec l'absorption de molécules et un phénomène d'ordre cinétique avec la diffusion de ces dernières à l'intérieur du matériau.

Ainsi, les propriétés de transport d'un film de polymère dense peuvent être définies grâce à la détermination du coefficient de perméabilité (P). Par combinaison des propriétés cinétiques (diffusion) et thermodynamiques (solubilité) du système polymère-pénétrant³¹, il caractérise la facilité avec laquelle les molécules traversent le polymère³².

La perméabilité est une grandeur intrinsèque pour un polymère si sa morphologie est maintenue constante. Il existe de très nombreuses unités exprimant la perméabilité d'un film³³. La plus couramment utilisée est le Barrer :

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3_{\text{STP}} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} = 3,348 \cdot 10^{-19} \frac{\text{kmol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

Le coefficient de perméabilité peut être obtenu par des analyses de perméation et/ou sorption, de manière directe ou indirecte.

Si l'on considère le transport de petites molécules à travers un film soumis à une différence de pression (ou d'activité dans le cas de l'étude des molécules d'eau) entre la face en amont et celle en aval du flux, le coefficient de perméabilité est défini grâce à l'équation suivante³² :

$$P = \frac{e \cdot Jst}{\Delta P} \quad (I-2)$$

Avec e l'épaisseur du film (cm), ΔP la différence de pression (cm_{Hg}) entre la face en amont et celle en aval et Jst le flux stationnaire d'espèces diffusantes ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Généralement, le transport de petites molécules à travers une membrane polymère dense est régi par les lois de Fick, établies en 1855 et qui décrivent le transfert de matière^{32,34,35}.

La première loi de Fick établit une relation linéaire entre le flux de matière J traversant la membrane et le gradient de concentration existant, tandis que la seconde loi décrit les phénomènes ayant lieu en un point donné en fonction du temps (t)^{32,36} :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} : \text{1}^{\text{ere}} \text{ loi de Fick} \quad (I-3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) : \text{2}^{\text{eme}} \text{ loi de Fick} \quad (I-4)$$

Avec J le flux d'espèces diffusantes, c la concentration volumique locale de l'espèce diffusante ($\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-3}$), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et x l'axe selon lequel les petites molécules diffusent (cm).

Dans le cas de l'étude d'un système où ces lois sont applicables (on parle alors de transport Fickien³²), la diffusion, solubilité et perméabilité sont reliées par l'équation suivante (Figure I-13), qui précise également les grands facteurs dont dépendent les coefficients de transport :

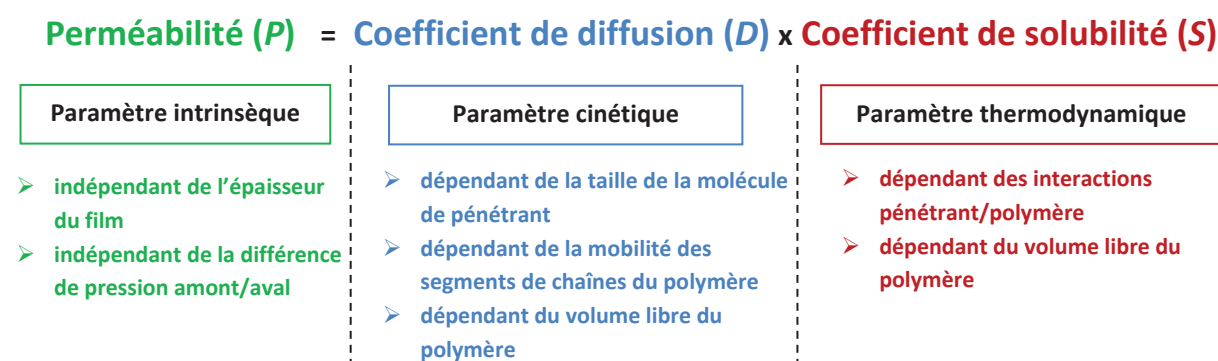


Figure I-13 : Relation entre les différents paramètres mis en jeu dans le mécanisme de perméabilité

L'EVOH32 possède d'excellentes propriétés barrière aux arômes, hydrocarbures et gaz en condition anhydre. Johansson *et al.* (1994)³⁷ ont par exemple montré de faibles perméabilités aux aldéhydes et alcools de petites tailles. De bonnes propriétés barrière à l'azote, au dioxyde de carbone et à l'oxygène ont également été mises en évidence comparativement aux matériaux standards destinés à l'emballage (Tableau I-4)^{3,29}.

Tableau I-4: Comparaison des valeurs de perméabilité aux gaz de films utilisés pour des applications emballage ($a_w = 0$)²⁹

Polymère	Perméabilité (cm ³ .20µm.m ⁻² .jr ⁻¹ .atm ⁻¹)		
	O ₂	N ₂	CO ₂
EVOH32	0,21	0,017	0,8
PEBD	12000	3100	42000
PET	54	8	110
PA6 orienté	38	12	205

Plus particulièrement, les perméabilités à l'oxygène de l'EVOH32 en condition anhydre apparaissent bien inférieures à la plupart des matériaux standards utilisés aujourd'hui pour des applications barrière (Figure I-14).

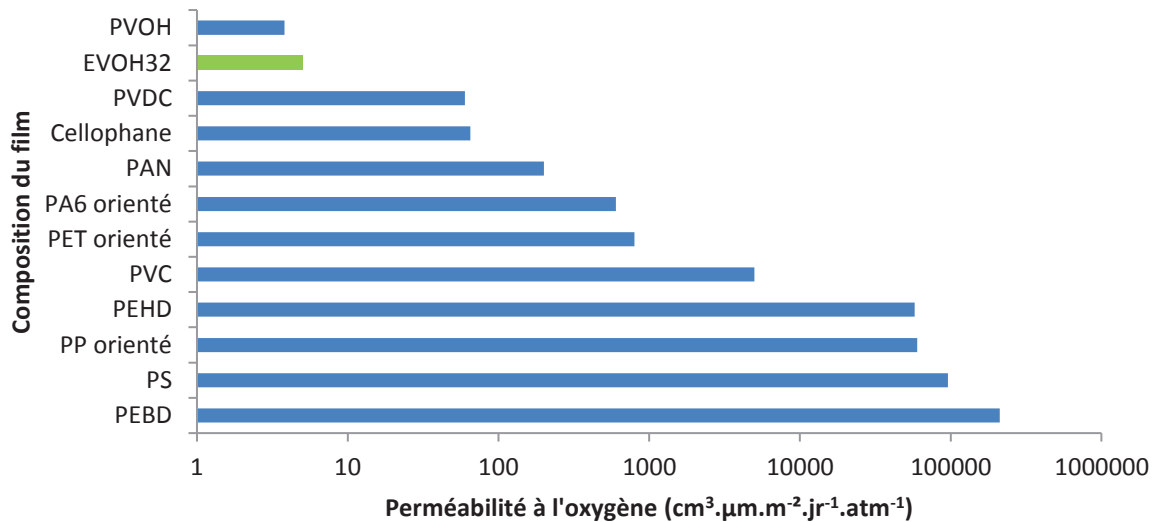


Figure I-14 : Perméabilité à l'oxygène de différents films polymères, ($T=20\text{ °C}$, $a_w=0$)⁶

Ces excellentes propriétés barrière proviennent, entre autres, de la forte densité d'énergie cohésive de ce polymère (Figure I-15), qui découle d'interactions hydrogène-hydrogène inter et intra-chaînes favorables causées par la présence de nombreux groupements hydroxyle répartis le long de la chaîne de polymère⁶.

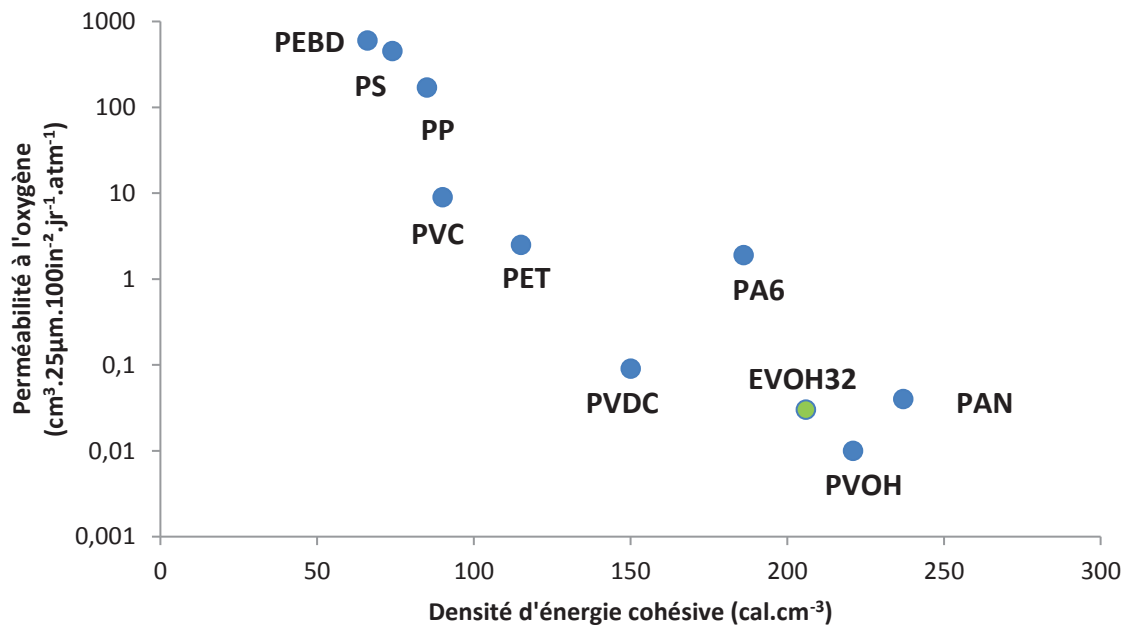


Figure I-15 : Relation entre la perméabilité à l'oxygène ($T=23\text{ °C}$, $a_w=0$) et la densité d'énergie cohésive obtenues à partir des données fournies par van Krevelen (1990)³⁸ et Brandrup et Immergut (1989)¹⁹

Cette importante densité d'énergie cohésive permet la réduction des volumes libres dans la matrice et limite ainsi la diffusion des petites molécules (Figure I-16), comme l'ont souligné Muramatsu *et al.* (2003)³⁹ et Ito *et al.* (2001)⁴⁰ grâce à des analyses en spectroscopie temporelle d'annihilation de positons (PALS).

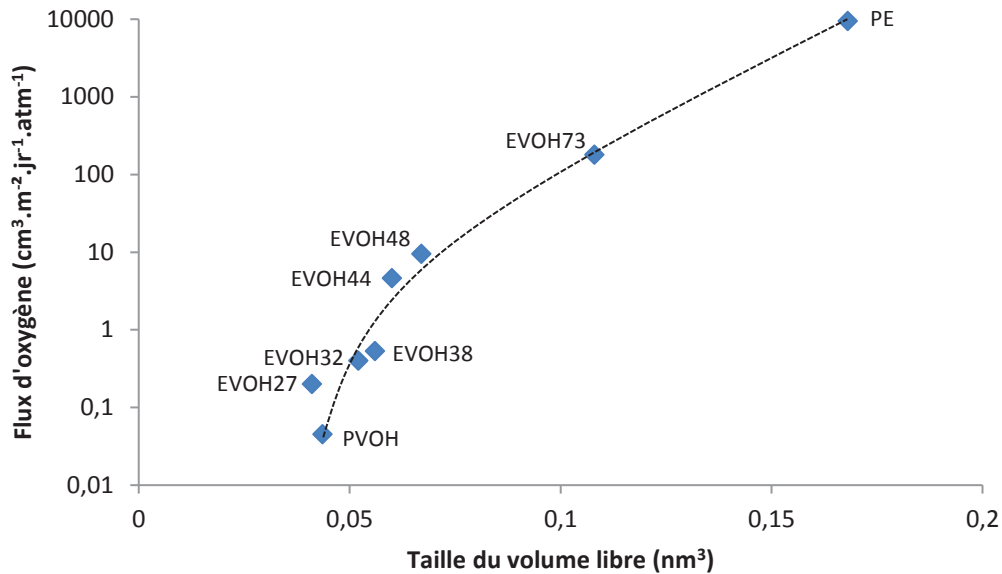


Figure I-16 : Evolution du flux d'oxygène de différents grades EVOH en fonction de la taille des volumes libres ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = 0$)⁴⁰

L'étude menée par López-Rubio *et al.* (2005)⁴¹ montre la dépendance des propriétés barrière à l'oxygène avec la proportion éthylène/alcool vinylique. Les résultats ont mis en évidence une augmentation de la perméabilité à l'oxygène lorsque le taux d'éthylène est plus important (Figure I-17).

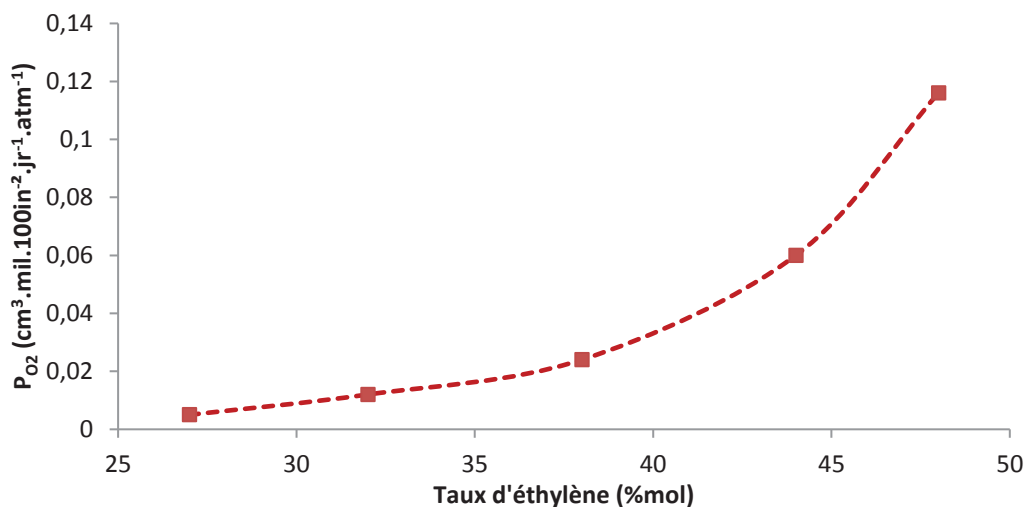


Figure I-17 : Perméabilité à l'oxygène de l'EVOH en fonction du taux d'éthylène ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = 0$)^{6,42}

Ce phénomène s'explique notamment par la diminution de la cristallinité du copolymère : la diffusion et la solubilité de petites molécules dans les polymères semi-cristallins a lieu uniquement dans la phase amorphe, tandis que la partie cristalline joue le rôle d'une phase imperméable^{43,44}.

D'autre part, la diminution de la densité d'énergie cohésive du matériau causée par la réduction de la quantité de groupements hydroxyle entraîne une diminution des interactions inter et intra chaînes⁸. Cela signifie par ailleurs que pour des EVOH de grades différents mais présentant des taux de cristallinité identiques (cas pouvant se produire selon la cristallinité initiale des homopolymères), la composition de la phase amorphe et donc la proportion de groupements hydroxyle sera prépondérante dans le comportement barrière du matériau⁴⁵.

I.B.2.a. Effet de la température sur les propriétés de transport aux gaz

Barrer (1937)⁴⁶ a montré que la diffusion (D) et la perméabilité (P) sont des processus activés thermiquement :

$$D_T = D_o \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (I-5)$$

$$P_T = P_o \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (I-6)$$

Avec E_p l'énergie d'activation apparente pour le processus de perméation, E_D l'énergie apparente d'activation du processus de diffusion, D_o et P_o respectivement les coefficients de diffusion et de perméabilité théoriques du matériau pour une température infinie.

Zhang *et al.* (2001) ainsi qu'une étude menée par EVAL Americas montrent de ce fait que plus la température d'analyse est élevée, plus les perméabilités à l'oxygène sont importantes^{42,47,56} (Figure I-18).

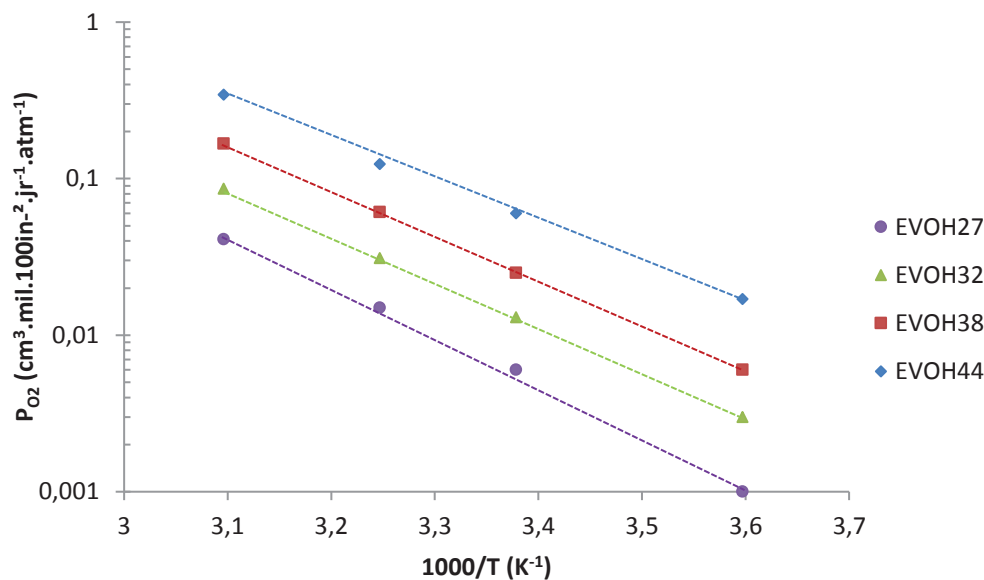


Figure I-18 : Perméabilités à l'oxygène de films EVOH en fonction du taux d'éthylène et de la température, ($a_w = 0$)⁴²

Pour conclure, l'étude des propriétés mécaniques et barrière aux gaz à l'état anhydre de différents grades EVOH montre l'influence du taux d'éthylène sur les résultats obtenus. Ce phénomène s'explique par un changement important des forces inter et intramoléculaires mises en jeu au sein du copolymère en présence de groupements hydroxyle. Ceux-ci vont ainsi permettre de créer des interactions hydrogène inter et intrachânes, procurant au matériau une forte densité d'énergie cohésive. En conséquence, la taille des volumes libres présents dans le polymère va diminuer, conduisant à limiter le passage des petites molécules à travers le matériau et donc à une amélioration des propriétés barrière (comme mis en évidence avec les résultats de perméabilités à l'oxygène).

Autrement dit, l'augmentation du taux d'éthylène entraîne une diminution des propriétés barrière à l'oxygène à l'état anhydre.

Sur le même principe, il a également été souligné grâce à l'étude des propriétés mécaniques que l'augmentation du taux d'éthylène, qui a pour conséquence de diminuer le nombre de groupements hydroxyle, permettait d'obtenir un matériau plus ductile.

Enfin, il est important de mentionner l'impact de la température sur ces propriétés puisqu'il est apparu que la hausse de la température entraînait une diminution importante des propriétés barrière.

Comme évoqué précédemment, ces études ont été réalisées en condition anhydre. Ainsi, la partie suivante est consacrée à la description du mécanisme d'hydratation de l'EVOH, et les propriétés de sorption et de perméation du matériau obtenues dans des conditions hydratées.

I.C. Phénomène d'hydratation de l'EVOH

Lors de sa mise en œuvre, son transport ou sa conservation, l'emballage à base d'EVOH est soumis à différentes contraintes environnementales comme des changements de température ou des sollicitations mécaniques. Mais l'EVOH est surtout soumis à des changements importants d'humidité, induits par des processus volontaires (stérilisation des aliments) ou involontaires (humidité ambiante). Dans ces conditions, il est fondamental d'étudier le comportement de l'EVOH vis-à-vis de l'eau. Les paragraphes suivants détaillent le mécanisme d'hydratation de l'EVOH ainsi que les conséquences sur ses propriétés de perméation à l'eau.

I.C.1. Mécanisme de sorption

La sorption d'eau dans l'EVOH est un mécanisme résultant à la fois de l'affinité chimique de l'eau avec les groupements hydroxyle, et à la fois de la contribution des volumes libres qui peuvent jouer le rôle de sites d'accueil pour les molécules sorbées.

Les propriétés d'hydratation d'un film de polymère sont décrites par :

- le coefficient de **solubilité (S)** :
Propriété thermodynamique du système polymère-perméant, il décrit l'aptitude du pénétrant à se dissoudre dans un polymère considéré ³¹. Il s'exprime en $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1}$.
- le coefficient de **diffusion (D)** :
Propriété cinétique du système polymère-pénétrant. Comme en perméation, il traduit la vitesse de déplacement des molécules pénétrantes au sein de la membrane polymère ^{31,32}. Il s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La majorité des mesures expérimentales s'effectuant à température constante, on utilise l'appellation "isotherme" pour décrire l'ensemble des données obtenues à l'équilibre de sorption^{48,49}. Différentes méthodologies et techniques peuvent être utilisées pour déterminer une isotherme de sorption d'eau²⁴.

La méthode la plus courante basée sur une approche gravimétrique⁵⁰ consiste à suivre l'évolution de la masse d'eau sorbée dans l'échantillon d'EVOH initialement sec jusqu'à l'équilibre de sorption pour une pression de vapeur d'eau donnée (sorption) ou inversement dans l'échantillon à l'état hydraté jusqu'à l'équilibre de désorption (désorption).

Ce type d'expérience permet de fournir à la fois des données thermodynamiques mais également des données cinétiques en fonction de l'humidité relative (HR) imposée (ou activité de l'eau $a_w = HR(\%) / 100$).

Plus récemment, une technique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) a également été développée afin de mesurer les propriétés de sorption d'eau dans les EVOH^{51,52}. Les molécules d'eau sorbées au sein du film peuvent être identifiées par une augmentation des intensités de certains pics d'absorbance par rapport au copolymère en condition anhydre. Ainsi l'évolution des bandes à 3300, 1600 et 680 cm^{-1} correspondant au mouvement vibrationnel de la liaison O-H est suivie. L'intégration des aires sous les pics et l'application de la loi de Beer-Lambert permettent de déterminer le gain en eau en fonction de l'absorbance.

Selon les interactions entre la molécule d'eau et le polymère^{53,54}, il existe différents types de comportements et donc diverses allures d'isothermes de sorption.

Celles-ci sont réparties selon plusieurs types de classifications, celles de Rogers (Type I à IV)⁵⁵ et de Brunauer (B.E.T. I, II et III)⁵⁶ étant les plus couramment utilisées⁴⁸.

Les isothermes de sorption d'eau d'EVOH présentes dans la littérature montrent une forme similaire quel que soit le taux d'éthylène étudié et la technique de mesure, correspondant à une allure de type II d'après la classification de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T. II)⁵⁶ (Figure I-19).

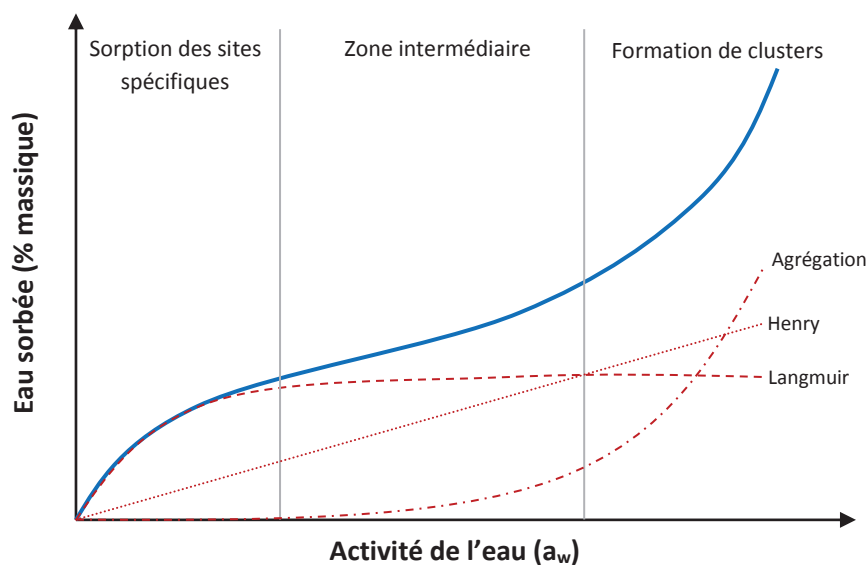


Figure I-19 : Allure de l'isotherme de sorption de type B.E.T. II et représentation des différentes contributions (Langmuir, Flory-Huggins)^{48,56}

Cette isotherme présente une forme sigmoïdale résultant de l'additivité des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins (constitué des contributions de Henry et du phénomène d'agrégation). Elle traduit la présence d'interactions fortes entre l'eau et l'EVOH du fait de la présence de groupements hydroxyle servant de sites de sorption spécifiques et une forte capacité de gonflement.

La courbe obtenue peut ainsi être divisée en trois zones ⁴⁸, chacune correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur la chaîne polymérique :

1. A faible activité de l'eau (inférieure à $a_w = 0,25$ environ), la forme concave de l'isotherme (contribution de Langmuir) est caractéristique de la sorption de molécules d'eau sur les sites spécifiques de sorption (les groupements hydroxyle dans le cas de l'EVOH). L'absorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche correspondant à la saturation des sites spécifiques de sorption.
2. Pour des activités intermédiaires, la zone quasi-linéaire est attribuée à l'absorption aléatoire des molécules d'eau sur la monocouche déjà formée le long des chaînes de copolymère ou dans les volumes libres (contribution de Henry).
3. A forte activité, la forme convexe de l'isotherme (phénomène d'agrégation), traduit la formation d'agrégats de molécules d'eau conduisant au gonflement du polymère et donc à une augmentation importante de la quantité d'eau sorbée.

Cette forme d'isotherme est très souvent rencontrée dans le cas de la sorption d'eau de polymères hydrophiles (polyamides, matériaux cellulosiques, chitosane...) ⁵⁷⁻⁶⁰. La comparaison des isothermes pour différents grades EVOH (Figure I-20) montre que la quantité d'eau sorbée augmente lorsque le taux d'éthylène diminue, et que par conséquent le nombre de segments hydrophiles augmente dans le système. Il est également intéressant de noter que les différences sont plus marquées à forte humidité relative ⁵².

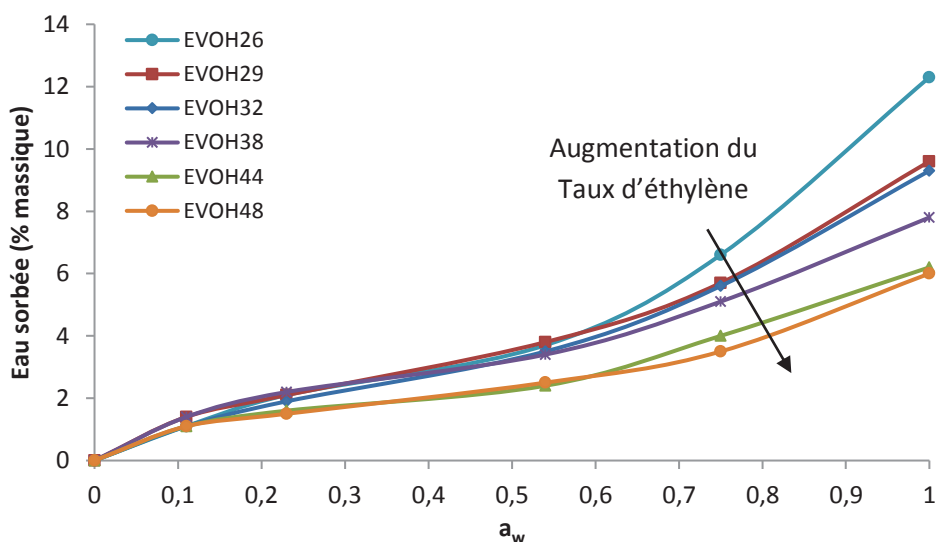


Figure I-20 : Isothermes de sorption d'eau de différents grades EVOH obtenues par IR-TF ^{52,24}

Zhang *et al.* (1999) ⁶¹ ont étudié l'évolution des coefficients de diffusion (D) et de solubilité (S) d'un EVOH44 en fonction de l'activité de l'eau (Figure I-21). Les résultats montrent que la hausse de cette dernière entraîne une augmentation significative des valeurs de D et S , soulignant une diminution importante de la densité d'énergie cohésive et une augmentation du volume libre du copolymère en présence des molécules d'eau.

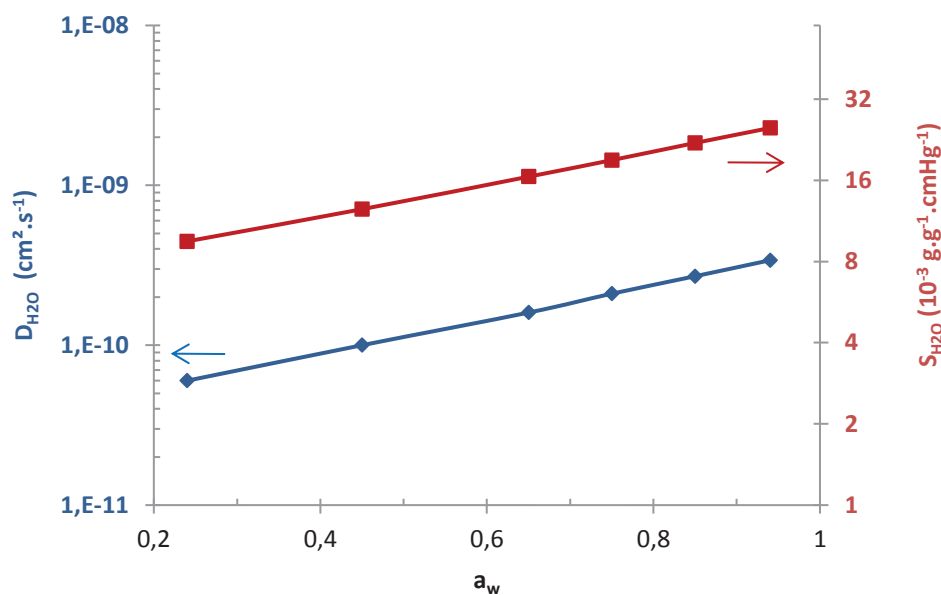


Figure I-21 : Evolution des coefficients de diffusion (D) et solubilité (S) d'un EVOH44 en fonction de l'activité de l'eau ($T = 25 \text{ °C}$)⁶¹

En outre, une augmentation du coefficient de diffusion avec la hausse du taux d'éthylène a également été observée sur toute la gamme d'activité étudiée, comme le montre le tableau I-5.

Tableau I-5 : Coefficients de diffusion D en fonction du grade EVOH à différentes activités de l'eau ($T = 21 \text{ °C}$)⁵²

a_w	D_{H_2O} ($10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)					
	EVOH26	EVOH29	EVOH32	EVOH38	EVOH44	EVOH48
0,11	4,5	2,1	8,3	4,0	14,0	6,4
0,23	3,7	2,0	5,1	5,5	12,2	8,8
0,54	5,4	5,7	7,3	9,0	16,2	19,7
0,75	8,2	11,0	7,3	13,0	16,6	20,8
1	12,7	14,7	17,2	20,6	34,1	28,0

Comme évoqué précédemment, les polymères semi-cristallins sont considérés d'un point de vue du transport comme des matériaux biphasés constitués d'une phase amorphe perméable et d'une phase cristalline considérée comme imperméable³². Ainsi l'augmentation du taux de phase amorphe avec la hausse du taux d'éthylène entraîne une augmentation de la quantité des volumes libres accessibles au sein du copolymère. L'augmentation du taux d'éthylène entraîne aussi des interactions moins fortes entre l'eau et le polymère, conduisant à l'augmentation du coefficient de diffusion⁵².

I.C.2. Propriétés de perméation à l'eau

Zhang *et al.* (2001) ⁴⁷ ont montré une augmentation de la perméabilité à l'eau de l'EVOH32 avec la hausse de l'activité. Plus précisément, la figure I-22.a) permet de mettre en évidence une valeur critique de l'activité ($0,5 < a_w < 0,6$) à partir de laquelle la perméabilité augmente de façon importante (facteur 4 entre $a_w = 0,5$ et $a_w = 0,9$).

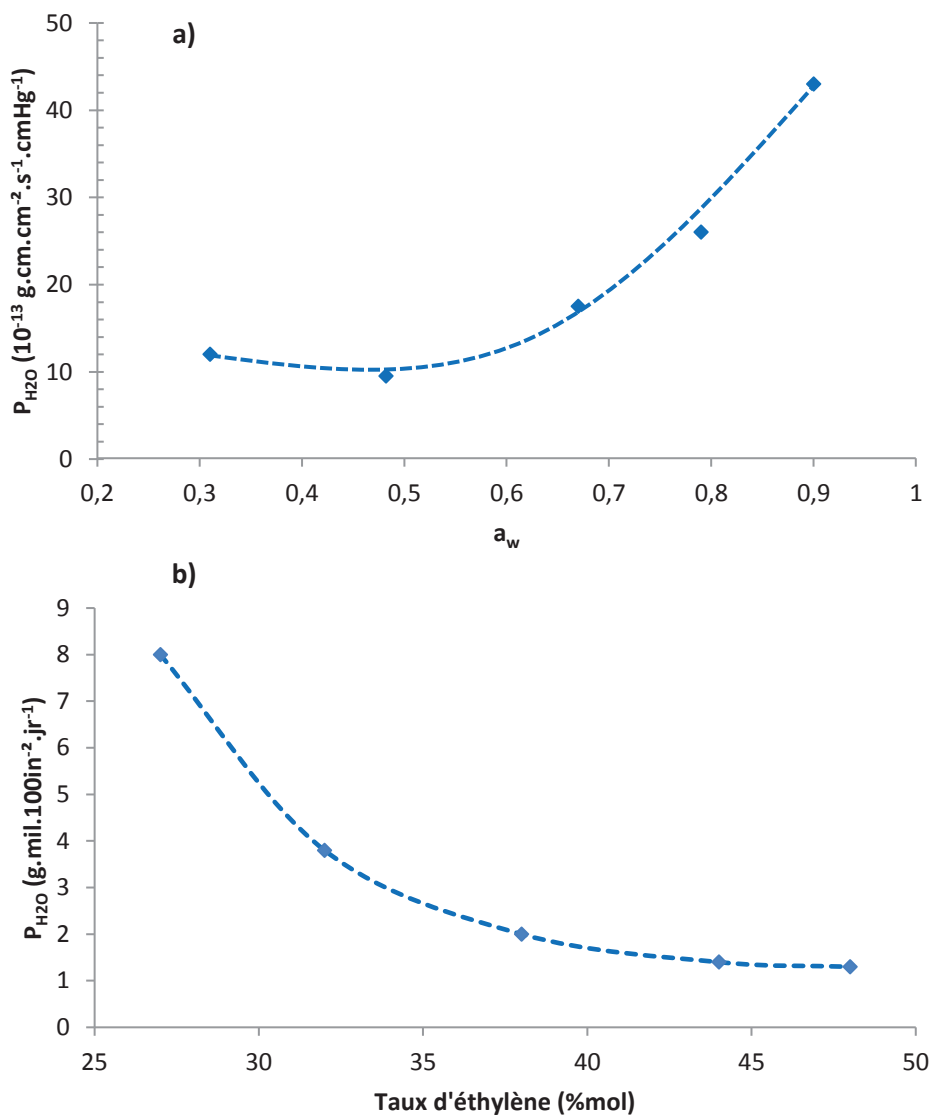


Figure I-22 : Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction a) de l'activité de l'eau (EVOH32, $T = 25^\circ\text{C}$) ⁴⁷, b) du taux d'éthylène ($T = 40^\circ\text{C}$, $a_w = 0,9$) ^{42,6}

L'étude de Mokwena *et al.* (2012) ⁶ montre quant à elle une diminution des perméabilités à l'eau avec l'augmentation du taux d'éthylène. Cela s'explique par l'affinité de l'eau pour les fonctions hydroxyle des groupements vinyle alcool. Autrement dit, la présence croissante de groupements éthylène (hydrophobes) limite l'affinité des molécules d'eau, ce qui se retranscrit sur la perméabilité comme le montre la figure I-22.b).

I.C.2.a. Effet de la température sur les propriétés de transport à l'eau

Une étude menée par Zhang *et al.* (1999 ; 2001) sur de l'EVOH44 souligne l'augmentation de la perméabilité à l'eau avec la hausse de la température, induite par une augmentation importante du coefficient de diffusion ^{61,47} (Figure I-23), soulignant l'impact de ce paramètre sur les propriétés des films.

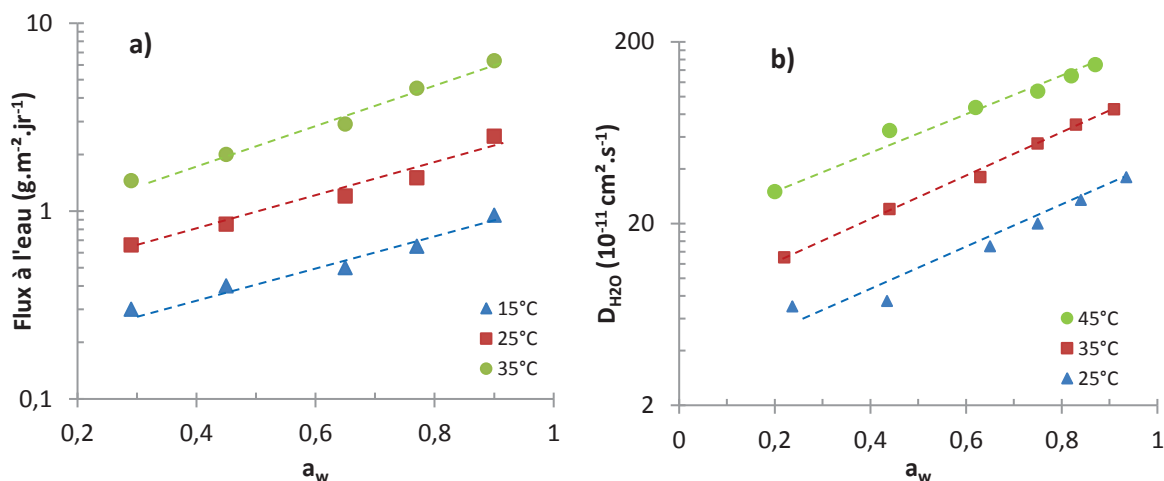


Figure I-23 : Evolution du a) flux et b) coefficient de diffusion à l'eau en fonction de la température pour un EVOH44 ^{61,47}

Ce phénomène résulte d'une part de l'augmentation de la mobilité des chaînes de l'EVOH, en passant de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, et d'autre part de l'effet plus important de la taille des volumes libres avec l'augmentation de la température (Figure I-24).

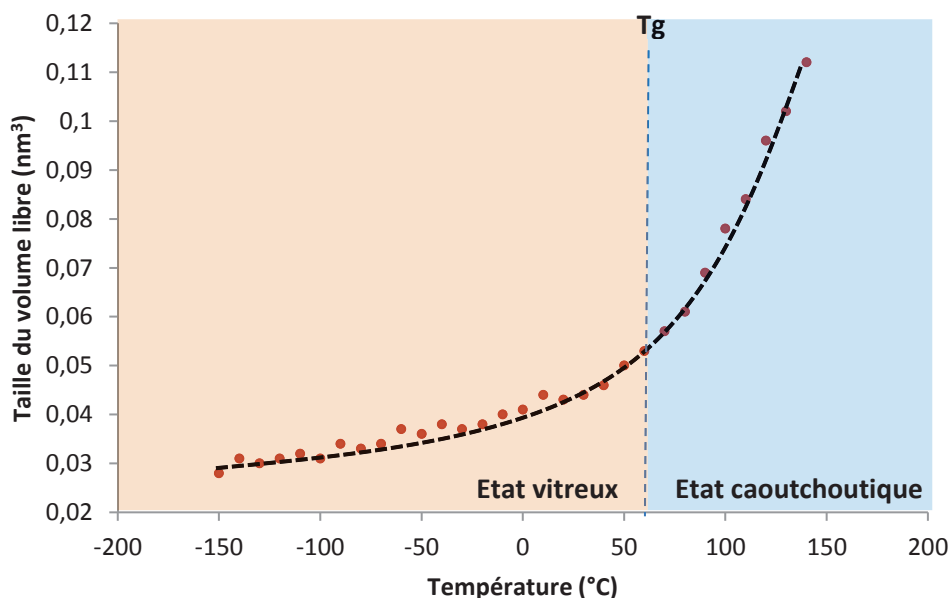


Figure I-24 : Evolution de la taille des volumes libres d'un EVOH29 en fonction de la température ³⁹

Ces changements favorisent alors la diffusion des petites molécules à travers les chaînes de polymères ^{47,61,62}.

II. Influence de l'hydratation sur les propriétés de l'EVOH

L'étude du phénomène d'hydratation de l'EVOH a mis en évidence une isotherme de sorption d'eau de type B.E.T. II, avec une isotherme de forme sigmoïdale résultant de l'additivité des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins (constitué des contributions de Henry et du phénomène d'agréation). Il a été noté une quantité d'eau sorbée de l'ordre de 10 % massique pour un EVOH32 en conditions saturées en eau et une augmentation importante de la perméabilité, du coefficient de diffusion et du coefficient de solubilité à l'eau avec l'activité. Les résultats ont également souligné que la hausse du taux d'éthylène conduisait à une diminution de la sorption d'eau et des perméabilités à l'eau. Ce phénomène résulte de la réduction du nombre de groupements hydroxyle dans le polymère qui possèdent de fortes affinités avec les molécules d'eau.

Enfin, il est apparu que la température jouait un rôle prépondérant dans le phénomène de transport d'eau de l'EVOH. Les études ont montré qu'une augmentation de la température entraînait une hausse des perméabilités à l'eau ainsi que des coefficients de diffusion, s'expliquant par une mobilité des chaînes plus importante associée à une hausse de la taille des volumes libres.

Les paragraphes suivants détaillent l'influence de la présence d'eau sur la transition vitreuse, la microstructure et les propriétés mécaniques et barrière.

II.A. Impact sur la transition vitreuse

Les thermogrammes DSC obtenus par Aucejo *et al.* (1999)²⁴ (Figure I-25) montrent l'importante prise en eau de l'EVOH29 avec l'augmentation de l'activité.

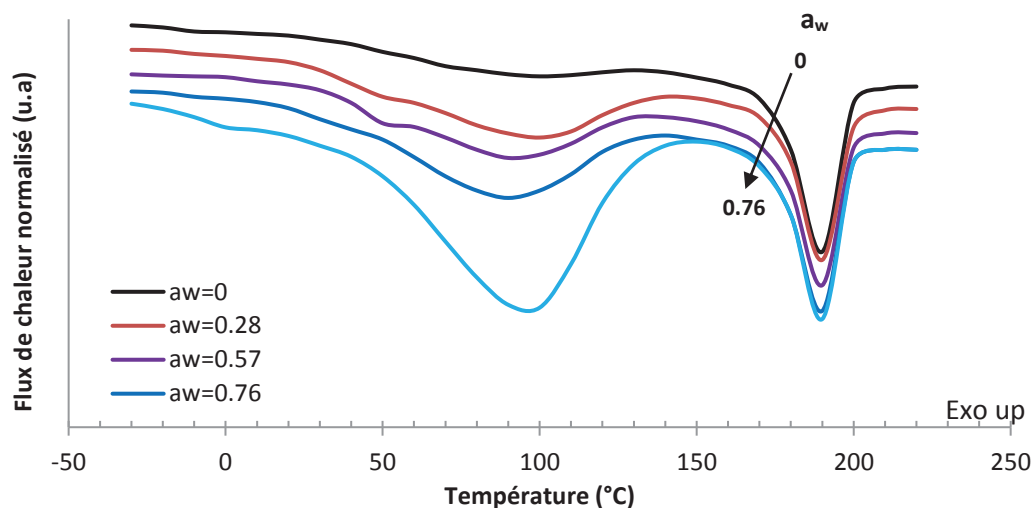


Figure I-25 : Thermogrammes DSC d'échantillons d'EVOH29 conditionnés sous différentes activités²⁴

A l'état anhydre, le thermogramme obtenu permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) grâce à la variation de la capacité calorifique. Pour les échantillons hydratés, le pic observé à une température proche de 100 °C correspond à l'évaporation de l'eau présente au sein du matériau. Une augmentation simultanée de l'intensité et de la largeur du pic peut être notée, rendant la détermination de la température de transition vitreuse difficile, voire impossible lorsque celle-ci est située dans la gamme de température de l'évaporation de l'eau. Dans ces conditions, la mesure de la T_g peut être réalisée par DSC modulée (MDSC) ou analyse dynamique mécanique (DMA).

Une diminution importante de la température de transition vitreuse est ainsi observée par DMA lorsque l'activité de l'eau augmente, quel que soit le taux d'éthylène du copolymère (Tableau I-6). Cela s'explique par la présence d'eau qui va rompre les liaisons hydrogène au sein de la structure du polymère et conduire ainsi à la plastification du polymère et l'augmentation de la mobilité des chaînes.

Tableau I-6 : Températures de transition vitreuse de différents copolymères EVOH obtenues par DMA ²⁸

Grade	T _g (°C)						
	a _w						
	0	0.23	0.33	0.53	0.75	0.94	1
EVOH26	69.33	57.08	47.00	43.61	27.97	-1.10	-15.45
EVOH29	65.45	60.30	53.00	51.65	23.87	13.48	-13.57
EVOH32	63.26	59.48	48.00	45.25	28.17	8.53	-2.58
EVOH38	60.60	58.79	46.00	44.43	24.68	13.56	-5.12
EVOH44	57.47	61.58	45.37	36.44	27.51	20.90	-0.66
EVOH48	57.39	60.69	46.85	42.70	27.90	17.94	4.64

Pour des activités élevées, la T_g du copolymère passe ainsi en dessous de la température ambiante, comme observé par Mokwena *et al.* (2012) et Zhang *et al.* (1999) avec des T_g variant de 60 °C à 2,5 °C et de 60 °C à -4 °C respectivement entre a_w = 0 et a_w = 1 (Figure I-26) ^{6,61}. Une diminution de près de 80 °C de la T_g de l'EVOH32 est également notée par Lagarón *et al.* (2001) en passant de l'état anhydre (67 °C) à l'état totalement hydraté (-11 °C) pour une prise en eau de 9 % massique ⁶³.

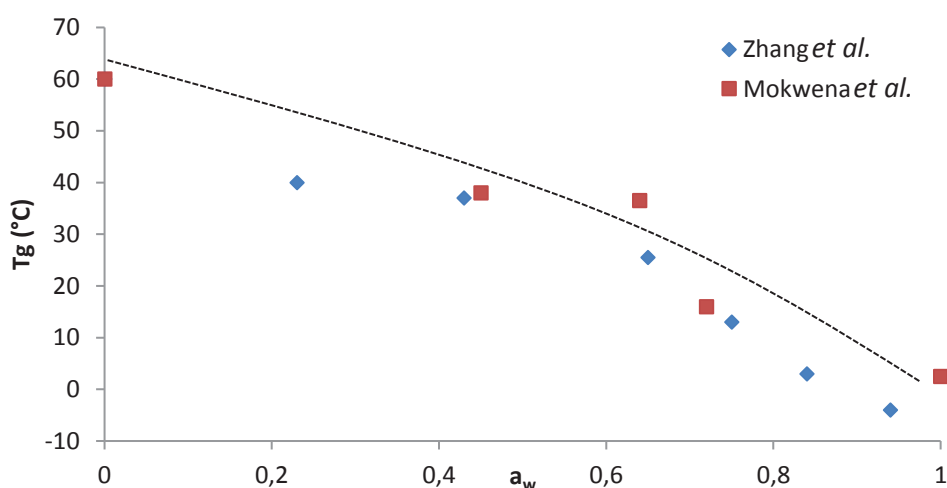


Figure I-26 : Evolution de la T_g d'un EVOH32 en fonction de l'activité de l'eau ^{6,61}

Plusieurs équations peuvent être utilisées pour prédire l'évolution de la T_g d'un système polymère/eau à partir des températures de transition vitreuse des composés purs, sachant que la T_g de l'eau pure est de -135 °C ⁶⁴.

L'équation la plus utilisée dans la littérature pour l'étude de l'EVOH plastifié par l'eau est la loi de Gordon-Taylor ⁶⁵ :

$$T_g = \frac{\phi_{EVOH} \cdot T_{gEVOH} + k_{GT} \cdot \phi_{eau} \cdot T_{geau}}{\phi_{EVOH} + k_{GT} \cdot \phi_{eau}} \quad (I-7)$$

Où ϕ_{EVOH} et ϕ_{eau} sont les fractions massiques d'EVOH et d'eau et T_{gEVOH} et T_{geau} leur température de transition vitreuse.

Cette équation contient également un terme correctif, k_{GT} , qui tient compte des changements du volume spécifique et des coefficients d'expansion volumique du polymère en fonction de la quantité d'eau sorbée.

Ainsi, une valeur élevée de k_{GT} traduit une plastification importante du matériau par les molécules d'eau sorbées. Aucejo *et al.* (1999) et Zhang *et al.* (1999) ont reporté une valeur de k_{GT} importante ($k_{GT} = 6$ et 5 respectivement) pour l'EVOH32, comparativement à d'autres polymères ($k_{GT} = 1,7$ pour le chitosane ⁶⁶, $k_{GT} = 0,44 - 0,79$ pour les films à base de caséinate de sodium ⁶⁷ et $k_{GT} = 3-5$ pour des films de pullulane ⁶⁸), soulignant la grande sensibilité à l'eau de l'EVOH.

L'étude des thermogrammes a également mis en évidence un pic endothermique de vieillissement physique après la transition vitreuse pour une activité comprise entre 0,23 et 0,65 (Figure I-27) ⁶¹.

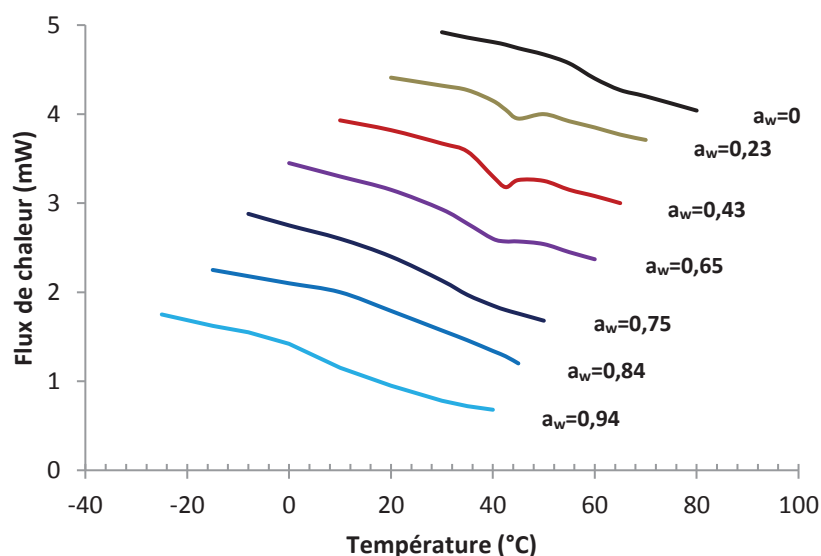


Figure I-27 : Observation du pic endothermique de vieillissement physique d'un EVOH32 en fonction de l'activité de l'eau ⁶¹

II.B. Impact sur la microstructure

Peu d'études ont été menées sur l'impact de la présence d'eau sur la microstructure de l'EVOH. Des analyses réalisées par DSC de Aucejo *et al.* (1999) montrent que la présence d'eau n'aurait pas d'impact significatif sur les valeurs d'enthalpie de fusion et donc sur la cristallinité globale de l'EVOH (Tableau I-7) ^{24,61}.

Tableau 7 : Enthalpies de fusion et températures de fusion de l'EVOH en fonction de l'activité, $T = 23 \text{ °C}$, 20 °C.min^{-1} ²⁴

a_w	$\Delta H_f \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$				$T_f \text{ (°C)}$			
	EVOH29	EVOH32	EVOH38	EVOH44	EVOH29	EVOH32	EVOH38	EVOH44
0	71,8	67,9	70,2	63,8	191	187	175	168
0,28	71,1	67,7	69,2	59,8	192	188	176	167
0,57	72,8	70,9	65,8	60,6	190	187	177	168
0,75	73,3	69,4	64,5	55,2	191	187	177	169
1	71,4	65,5	59,0	51,9	190	187	175	168

Les résultats soulignent également que la présence initiale d'eau n'a pas non plus d'influence sur les températures de fusion, quel que soit le taux d'éthylène.

La technique d'obtention de ces valeurs (DSC) est toutefois à prendre en considération dans l'analyse des résultats. En effet, il a été mentionné plus haut que les molécules d'eau sorbées au sein du polymère s'évaporent lors de la montée en température, avant donc l'analyse du pic de fusion.

Ainsi, les données obtenues ne permettent pas d'analyser le comportement de la phase cristalline et sa possible modification en présence d'eau mais témoignent néanmoins de la réversibilité de la sorption des molécules d'eau si elle a lieu.

II.C. Impact sur les propriétés mécaniques

Les travaux menés par Cava *et al.* (2006) montrent que les propriétés mécaniques d'un film EVOH32 (module d'élasticité, contrainte élastique et à la rupture, élongation) sont fortement dépendantes de l'humidité relative (Figure I-28) ⁵².

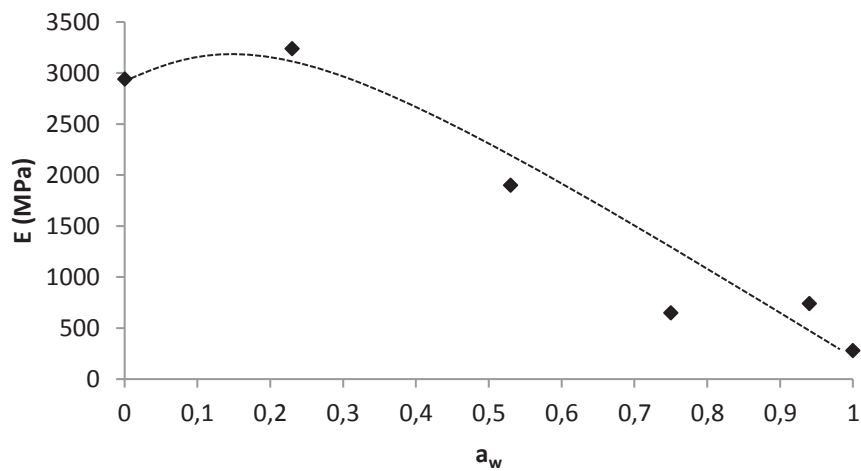


Figure I-28 : Evolution du Module d'Young de l'EVOH32 en fonction de l'activité, (T_{amb} , Elongation = 10 mm.min⁻¹) ⁵²

Une modification importante des propriétés mécaniques est ainsi observée : le module d'Young augmente dans un premier temps jusqu'à $a_w = 0,25$ pouvant suggérer un effet anti-plastifiant de l'eau lorsqu'elle est présente en faible quantité. Les valeurs du module d'Young diminuent ensuite de façon importante à plus fortes humidités, traduisant un phénomène de plastification important. Les contraintes (σ_e) et (σ_r) et les déformations correspondantes sont elles aussi fortement modifiées en présence d'eau (Figure I-29).

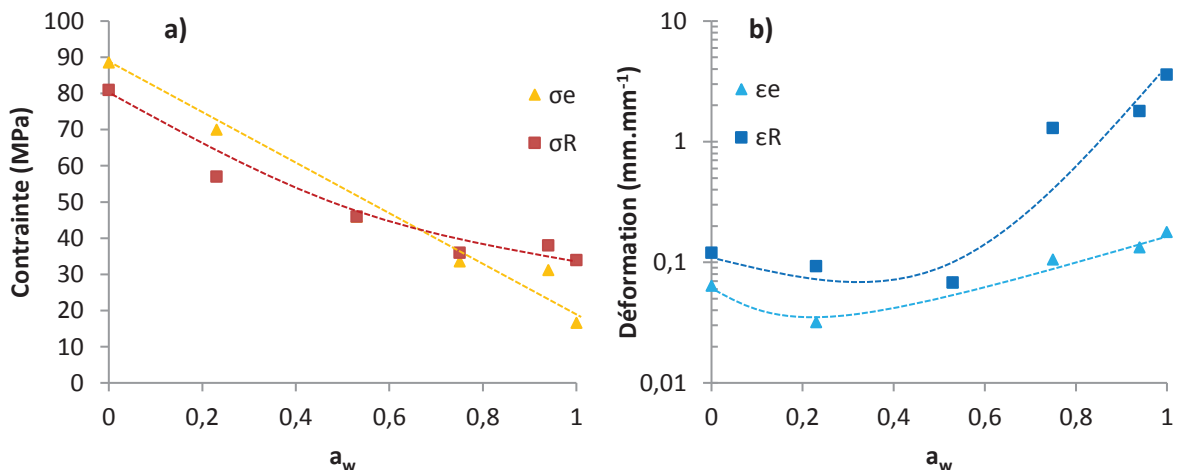


Figure I-29 : Evolution des a) contraintes et b) déformations de l'EVOH32, (T_{amb} , Elongation = 10 mm.min⁻¹) ⁵²

Ainsi, les molécules d'eau sorbées rompent les liaisons hydrogène existantes dans le polymère ce qui a alors pour effet de réduire les interactions inter et intramoléculaires. Cela se traduit à l'échelle macroscopique par une altération des performances mécaniques du film.

Par ailleurs, Cabedo *et al.* (2006) ont montré que cet effet de plastification était plus prononcé pour les grades EVOH avec un taux de groupements hydroxyle élevé, avec notamment une diminution du module d'Young d'un facteur 13 pour l'EVOH26 contre un facteur 5 pour l'EVOH48 en passant de l'état anhydre à l'état totalement hydraté ²⁸.

II.D. Impact sur les propriétés barrière

L'effet de l'activité de l'eau sur le transfert des molécules d'oxygène a été largement étudié sur des polymères hydrophiles (cellophane, EVOH, polyamide, chitosane) ⁶⁹⁻⁷³ ou hydrophobes (PP, PE) ⁶².

La figure I-30 présente par exemple l'évolution des perméabilités à l'oxygène pour différents matériaux à caractère polaire (PAN, EVOH, PA6) et de polarité moindre (PEBD, PET, PVDC) en fonction de l'activité de l'eau.

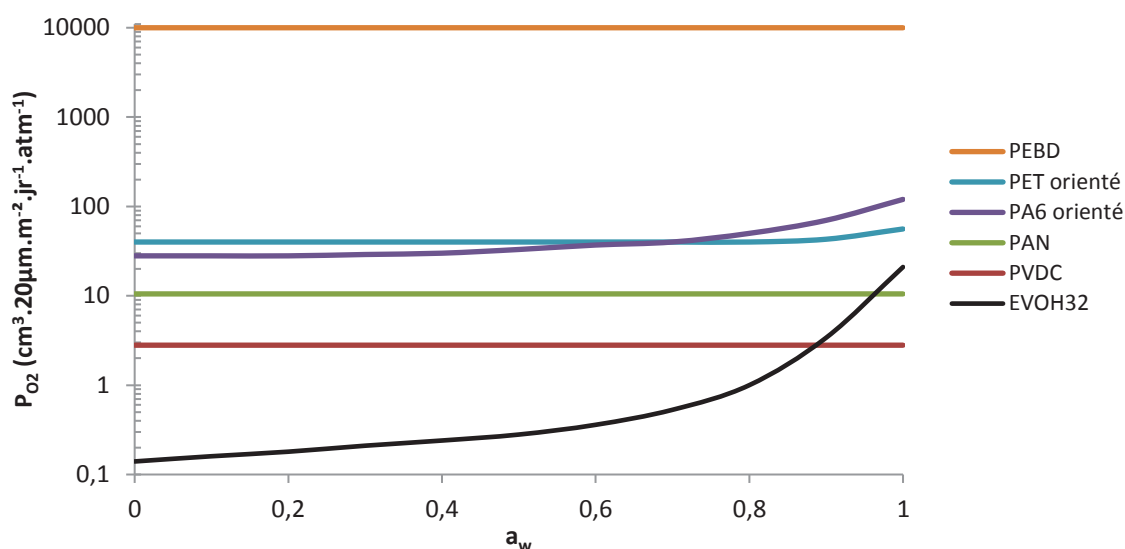


Figure I-30 : Evolution de la perméabilité à l'oxygène en fonction de l'activité pour différents matériaux ⁷⁴

Les polymères hydrophobes sorbent peu d'eau (généralement moins de 2 % en masse à l'équilibre de saturation ⁷⁵) ; par conséquent la perméabilité à l'oxygène n'est pas modifiée lorsque l'activité augmente. La présence d'eau n'a ainsi pas d'influence sur les propriétés barrière à l'oxygène pour ce type de matériaux.

En revanche, pour les polymères hydrophiles tels que le PA ou l'EVOH, la perméabilité à l'oxygène dépend fortement de la quantité d'eau sorbée et donc de l'activité.

Si les résultats soulignent de faibles valeurs de perméabilité pour l'EVOH à basses activités d'eau comparativement aux matériaux standards, une augmentation importante de la perméabilité est observée à partir d'un certain seuil critique d'humidité (augmentation d'un facteur 150 en passant d'un état anhydre à un état saturé en eau), comme l'ont montré les études menées par Gavara & Hernandez (1994), Muramatsu *et al.* (2003) et Zhang *et al.* (2001) ^{39,47,70}.

Ce phénomène s'explique par la formation d'agrégats d'eau à haute humidité, provoquant une diminution des interactions intra et inter-chaînes conduisant alors à une diminution importante de la densité d'énergie cohésive du polymère et donc à une augmentation de la mobilité des chaînes ainsi que du volume libre ^{47,70,72,76,77}.

Enfin, il peut être souligné l'absence de variation de la perméabilité à l'oxygène pour le PAN en présence d'eau, malgré son caractère polaire. Ce comportement s'explique notamment par une très forte énergie cohésive (237 cal.cm⁻³ contre 206 cal.cm⁻³ pour un EVOH32 ^{19,38}) empêchant la pénétration des molécules d'eau au sein des chaînes du polymère.

La figure I-31 permet quant à elle d'observer l'influence du taux d'éthylène sur l'évolution de la perméabilité à l'oxygène en présence d'eau. L'allure des courbes montre qu'à partir d'une certaine activité critique ($a_w \sim 0,6$), les propriétés barrière sont fortement dégradées quel que soit le grade EVOH pour converger vers une valeur assez similaire à l'état saturé en eau.

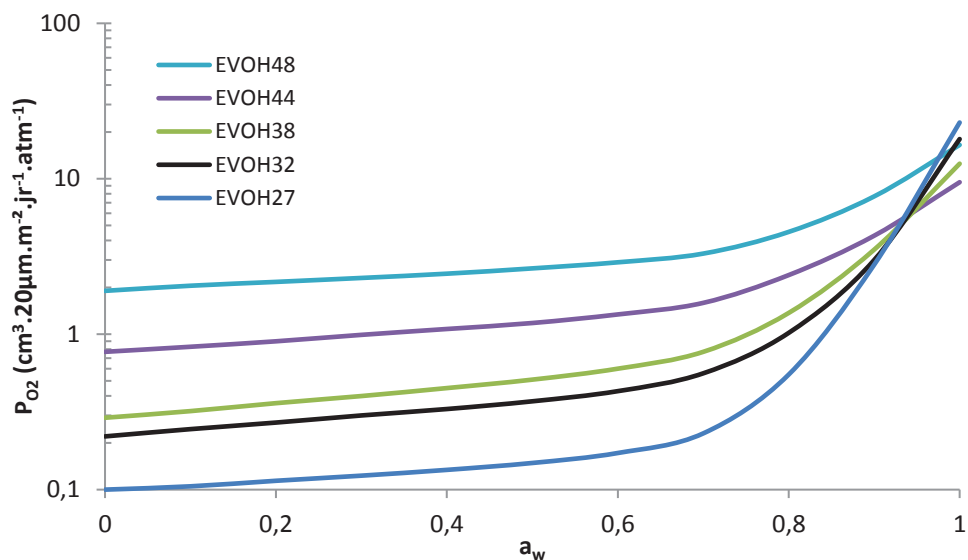


Figure I-31 : Evolution du flux d'oxygène en fonction du grade EVOH étudié ⁷⁴

Un effet anti-plastifiant a d'autre part été noté par Muramatsu *et al.* (2003) pour une activité d'environ 0,3 (Figure I-32). Ce phénomène s'explique par les premières molécules d'eau sorbées au sein du polymère qui rendent inaccessible une partie des volumes libres dans la matrice et limitent ainsi le passage des molécules d'oxygène à travers le film ^{39,47}. A partir d'une certaine activité, cet effet est compensé par l'augmentation de la mobilité des chaînes due à la présence d'une quantité importante de molécules d'eau et la perméabilité à l'oxygène augmente.

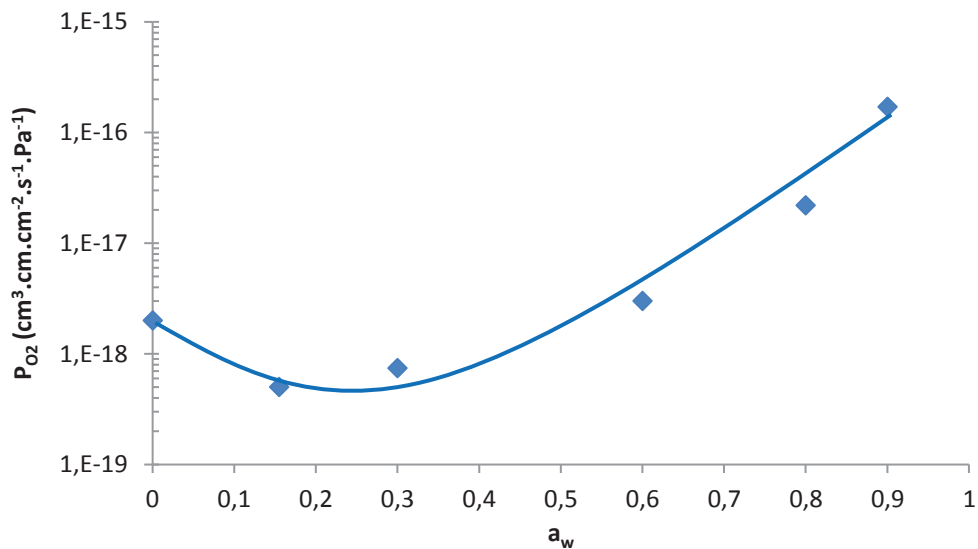


Figure I-32 : Evolution de la perméabilité à l'oxygène d'un EVOH29 en fonction de l'activité de l'eau ($T = 20^\circ\text{C}$)³⁹

Des études ont également mis en avant la hausse de la polarité du copolymère en présence d'eau, conduisant à l'augmentation de la solubilité d'arômes (alcools, esters, terpènes), plus prononcée pour ceux de petite taille⁶⁹ (Figure I-33).

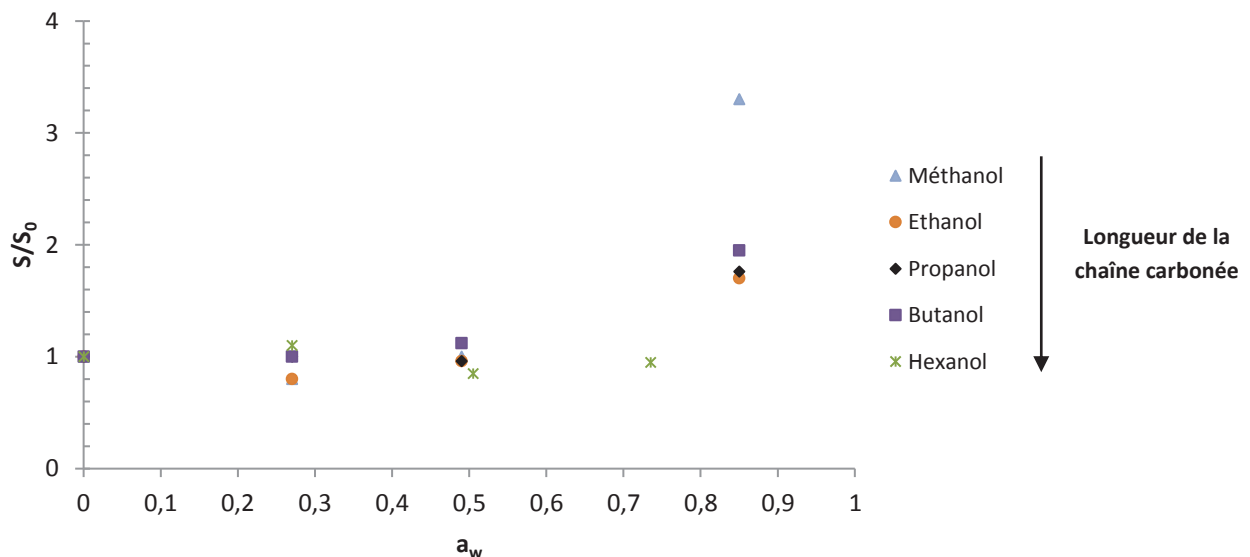


Figure I-33 : Evolution de la solubilité d'alcools dans un EVOH29 en fonction de l'activité de l'eau ($T = 25^\circ\text{C}$, $S_0 =$ solubilité à $a_w = 0$)³⁹

Ces résultats permettent de souligner la perte significative d'efficacité du film EVOH en termes de barrière à fortes activités d'eau. Les propriétés thermiques, mécaniques, mais surtout barrière étant fortement altérées en présence d'eau, il apparait donc primordial de pouvoir réduire son influence afin de conserver des propriétés intéressantes, et ce tout particulièrement pour son utilisation dans les applications d'emballage alimentaire.

III. Problématiques de l'EVOH pour son utilisation industrielle dans l'emballage alimentaire

L'EVOH est de plus en plus utilisé dans l'industrie de l'emballage alimentaire grâce à ses excellentes propriétés barrière, mécaniques, organoleptiques ⁶³ et sa grande facilité de mise en œuvre. Néanmoins, sa grande sensibilité à l'eau conduit à la modification importante de ses propriétés barrière en conditions hydratées. Différentes voies ont été envisagées pour tenter de préserver ses propriétés initiales.

III.A. Approche multicouches

Dans le but de minimiser la perte de ses performances, des films multicouches sont réalisés afin d'insérer la couche d'EVOH entre deux couches de plus faible polarité, généralement composées de polyoléfines ou de polyamides (Figure I-34).

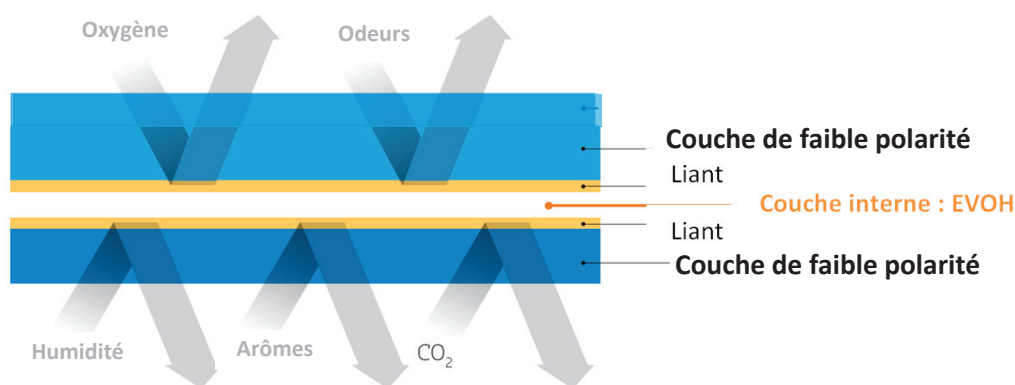


Figure I-34 : Schéma de la structure du film multicouche à base d'EVOH ⁷⁸

L'utilisation de polyoléfines est privilégiée pour son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et ses propriétés barrière à l'humidité permettant de réduire la pénétration des molécules d'eau jusqu'à la couche EVOH, tandis que le polyamide est employé pour ses propriétés barrière à l'oxygène et aux solvants organiques ³⁰.

Il a été montré que l'utilisation de couches hydrophobes en PEHD permettait d'obtenir de plus faibles perméabilités à la vapeur d'eau comparativement à la présence de PEBD ⁷⁹. Cela s'explique par le fait qu'un PEHD possède une cristallinité plus importante que le PEBD. Le PEHD, plus dense, va disposer de moins de volumes libres au sein des chaînes de polymères, conduisant à une amélioration des propriétés barrière.

Les résultats montrent également de meilleures propriétés barrière à l'oxygène avec des couches hydrophobes composées de polypropylène plutôt que des couches de polyamide, expliquées par l'hydrophilie plus importante de ce dernier ⁷⁹.

Pour assurer la cohésion entre deux couches de nature chimique différente, une couche intermédiaire appelée liant est insérée afin de permettre une bonne adhésion entre les couches. Le liant, qui doit disposer de bonnes affinités à la fois avec l'EVOH et les couches externes, contient souvent des groupes anhydride maléique⁸⁰⁻⁸².

Les systèmes multicouches sont obtenus grâce à un procédé de coextrusion⁸³⁻⁸⁶. Ce procédé particulier consiste à extruder simultanément ou « coextruder » les polymères composant les différentes couches, puis à les rassembler dans un même écoulement pour une mise en forme commune.

La réunion des différents écoulements peut intervenir avant la filière (monocanal), à l'intérieur de la filière (multicanal) ou par combinaison des 2⁸⁷.

Différents types de procédés en sortie d'extrudeuse assurent la mise en forme du produit final. La réalisation de produits creux rigides ou semi-rigides comme des flacons, bouteilles, cuves ou réservoirs est généralement obtenue par un procédé d'extrusion-soufflage. Afin d'obtenir des produits fins et souples comme des films ou sachets, la technique d'extrusion-gonflage est privilégiée : sous l'action combinée de l'étirage et du gonflage, un film en forme de bulle est créé en sortie de filière, refroidi à l'air puis aplati par deux panneaux convergeant vers des rouleaux.

Pour leurs utilisations dans l'emballage alimentaire, les matériaux à base d'EVOH sont souvent produits sous forme de sachets, films et contenants semi-rigides ou rigides comme des barquettes. Dans ce contexte, les aliments et leurs emballages sont généralement soumis à un procédé visant à améliorer la conservation du produit comme la stérilisation. Un tel procédé nécessite des conditions spécifiques impliquant des températures et humidités élevées, dont la problématique sur la couche d'EVOH est présentée dans la partie suivante.

III.B. Problématique spécifique de la stérilisation

Lors de la stérilisation des aliments, les emballages à base d'EVOH subissent un traitement thermique sous haute humidité (typiquement 20 minutes à 120 °C). Or différentes études ont montré que lors de ce traitement, une partie de la vapeur d'eau pressurisée était capable de traverser les couches hydrophobes de polyoléfinés et d'être sorbée par l'EVOH, malgré l'utilisation de multicouches.

Ce phénomène est problématique puisqu'il a été démontré que la combinaison eau/température provoquait une diminution brutale des propriétés barrière à l'oxygène et une perte importante de l'intégrité mécanique du film ne pouvant être rapidement rétablies dans des conditions standards de stockage⁶³.

Lopez-Rubio *et al.* (2005) ont mis en évidence ce phénomène sur un multicouche classique PP/EVOH32/PP en montrant que les perméabilités à l'oxygène juste après stérilisation étaient très élevées, avant de finalement s'équilibrer après environ 30 h de séchage dans des conditions spécifiques de température (45 °C) et d'activité ($a_w = 0$) (Figure I-35), ce qui correspond au temps nécessaire à l'élimination des molécules d'eau sorbées au sein de la structure du film testé (d'une épaisseur totale de 290 µm).

Une étude menée par le CTCPA a montré qu'un séchage par action cumulée de la température et un abaissement de l'humidité permettait de réduire la durée de récupération de bonnes propriétés barrière de l'emballage⁸⁸.

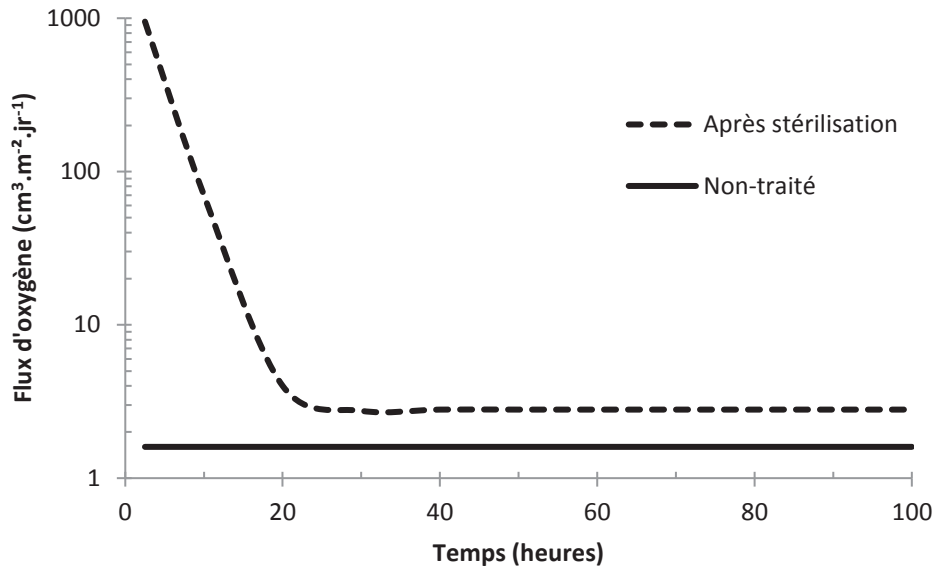


Figure I-35 : Flux d'oxygène de multicouches PP/EVOH32/PP (e=100/90/100 µm) non-traités et après stérilisation, $a_w = 0$, $T = 45^\circ\text{C}$ ⁴¹

Néanmoins, il est apparu que les films stérilisés ne retrouvaient jamais les perméabilités à l'oxygène initialement mesurées. Lopez-Rubio *et al.* (2003; 2005; 2008) et Dhawan *et al.* (2011; 2014) ont expliqué ces résultats par la pénétration des molécules d'eau à travers les couches de polyoléfines puis leur sorption au sein de la couche interne d'EVOH, conduisant à la perte irréversible d'une partie de sa phase cristalline⁴¹.

Les études indiquent ainsi une diminution de la température de fusion et de la cristallinité après traitement de stérilisation (20 min à 120 °C), d'autant plus prononcée pour les grades EVOH présentant un taux d'éthylène faible^{16,89,90,91}. L'étude de Lopez-Rubio *et al.* (2003) indique que la température de fusion de l'EVOH26 diminue de 3,9 °C après traitement contre 0,9 °C pour l'EVOH48, tandis que la cristallinité passe de 52 % à 46 % pour l'EVOH26 et de 42 % à 38 % pour l'EVOH48¹⁶.

Dans ces conditions, des modifications dans le procédé de mise en œuvre industriel ont été expérimentées afin d'optimiser les propriétés intrinsèques de l'EVOH sans faire varier sa composition chimique. En effet, des paramètres tels que l'épaisseur du film EVOH ou l'orientation des chaînes de polymère peuvent jouer un rôle non négligeable sur le transport des petites molécules.

III.C. Optimisation du procédé de mise en œuvre

Les paragraphes suivants présentent les différentes stratégies mises en place lors de la mise en œuvre dans le but d'améliorer les propriétés barrière des films à base d'EVOH sans modifier sa composition chimique, via l'augmentation de l'épaisseur de la couche EVOH ou encore l'étirage des films en sortie d'extrudeuse.

III.C.1 Modification de l'épaisseur de la couche EVOH

Les mesures de flux d'oxygène réalisées sur des multicouches contenant une couche EVOH d'épaisseur variable montrent logiquement une diminution des flux à l'oxygène avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche barrière (Figure I-36) ³.

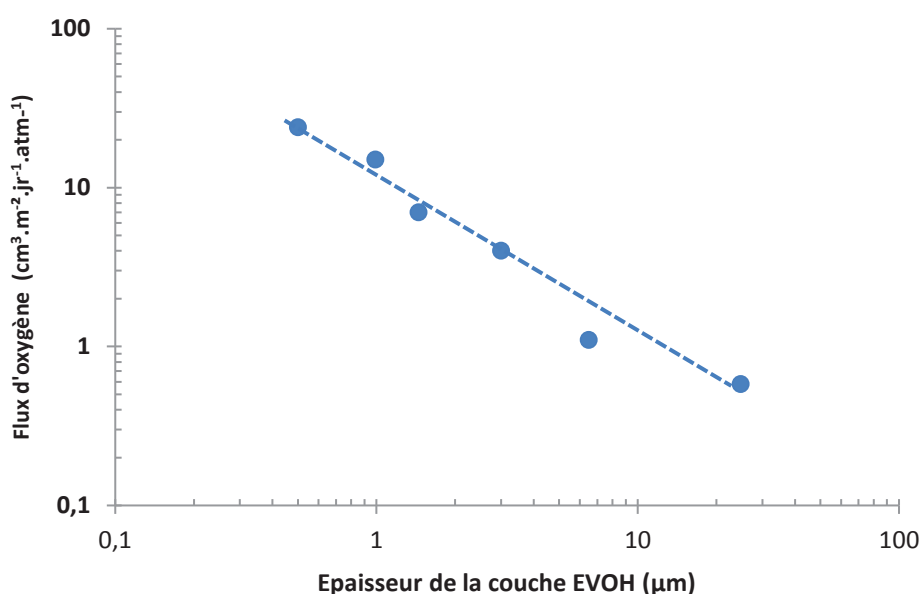


Figure I-36 : Flux d'oxygène d'un film PE/EVOH32/PE en fonction de l'épaisseur de la couche EVOH, $T = 35\text{ °C}$, $a_w = 0$ ³

Cependant, augmenter l'épaisseur de la couche EVOH entraînerait une diminution de la formabilité du film, le rendant moins flexible tout en provoquant une hausse de son coût de production due à une quantité de matière plus importante. Cette solution n'est donc pas envisageable dans le cas de l'élaboration de films destinés à l'emballage.

III.C.2 Etirage des films

Pour la plupart des polymères semi-cristallins, la température optimale d'étirage est proche du point de fusion (environ 10 °C inférieure à T_f). Pour de telles conditions, les films à base d'EVOH se déchirent, rendant l'étirage possible seulement pour des températures nettement inférieures à T_f (entre 160 et 200 °C selon les grades industriels EVOH utilisés), à savoir en-dessous de 100 °C ²⁹.

L'intérêt du procédé d'étirage réside dans la modification importante de la structure cristalline du copolymère qui conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines. Il a également pour effet de réduire la fraction volumique de la phase amorphe tout en diminuant la taille des volumes libres, rendant plus difficile le passage des molécules à travers le film ⁴⁵.

Une augmentation importante de la cristallinité globale du film a été notée par Gnanou & Fontanille (1994)⁹² et Mokwena *et al.* (2012)⁶, ces derniers déterminant une cristallinité de 58 % pour un EVOH32 non orienté et 70 % pour le même grade ayant subi une orientation biaxiale.

Zhang *et al.* (2001)⁴⁷ et Mokwena *et al.* (2012)⁶ ont ainsi observé une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène à hautes activités (à partir de $a_w = 0,6$) après étirage des chaînes (Figure I-37.a)), avec la diminution des perméabilités d'un facteur 5 à partir de $a_w = 0,8$.

En revanche, l'étirage des chaînes n'a pas montré d'influence significative sur les perméabilités à l'eau, quelle que soit l'activité d'eau étudiée (Figure I-37.b)).

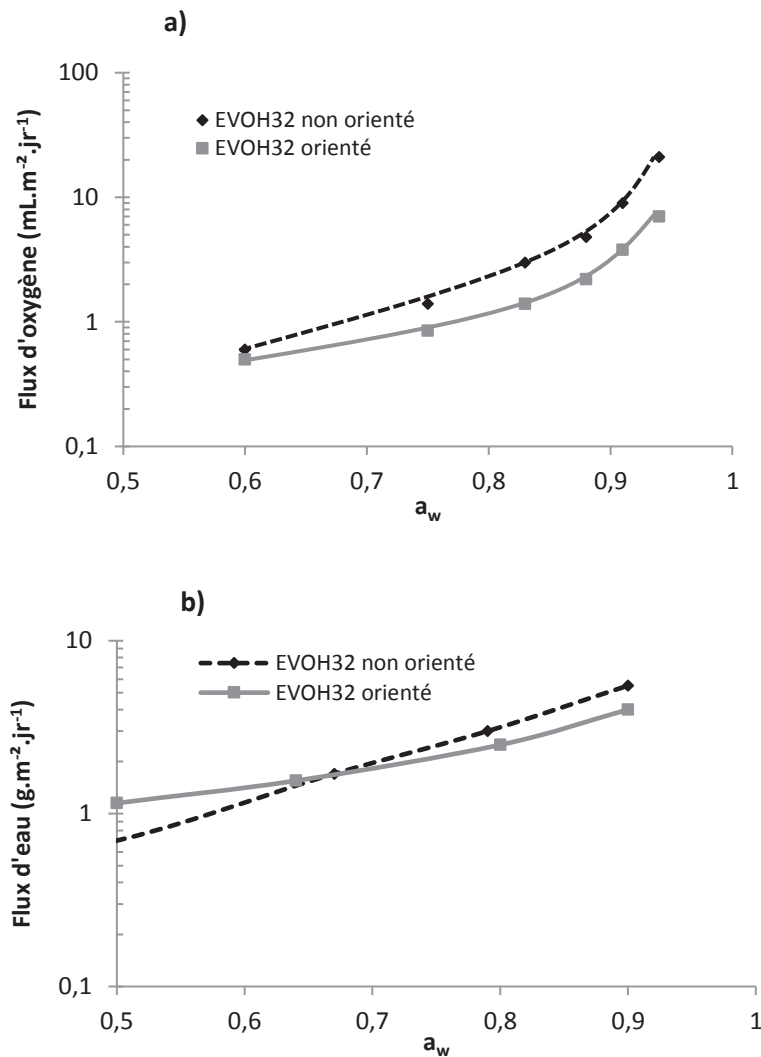


Figure I-37 : Comparaison des flux à a) l'oxygène b) l'eau en fonction de l'activité entre deux films d'EVOH32 (l'un non orienté, l'autre orienté biaxial)⁴⁷

IV. Procédés d'amélioration des propriétés barrière de l'EVOH

Outre le choix adéquat des paramètres de mise en œuvre permettant d'optimiser au maximum les flux de gaz et de vapeur d'eau de la couche EVOH, de nouvelles approches ont été étudiées, en particulier l'incorporation d'entités imperméables ou moins perméables que l'EVOH. Dans ces approches, il peut être distingué la voie nanocomposite avec l'introduction de charges organiques ou inorganiques, et la voie mélanges de polymères hétérophasés.

Les éléments imperméables incorporés à la matrice jouent le rôle de barrière de diffusion en plus des domaines cristallins déjà présents dans le cas des polymères semi-cristallins, et augmentent ainsi la longueur des chemins à parcourir par les molécules pénétrantes : on parle alors d'effet de tortuosité (Figure I-38)^{32,93,94}.

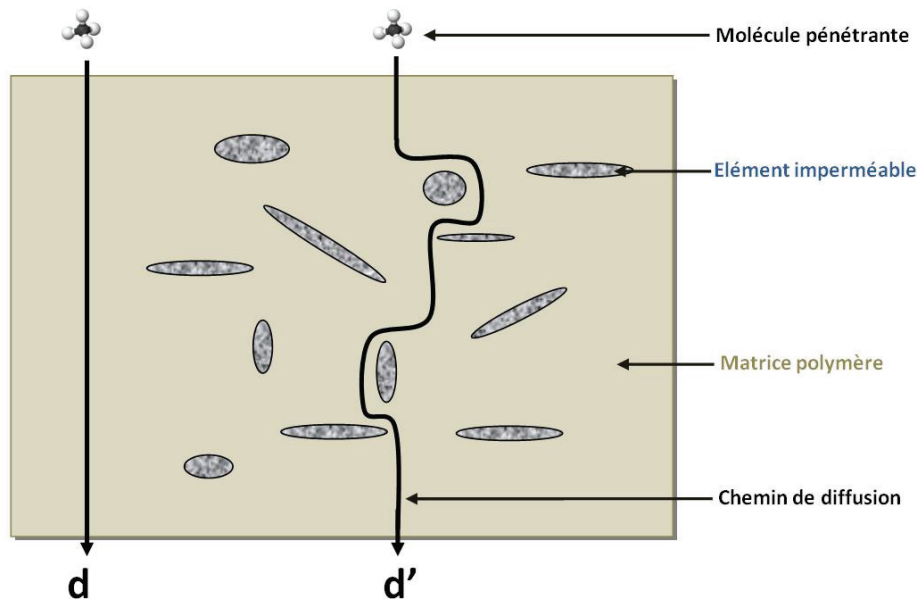


Figure I-38 : illustration de la notion de tortuosité au sein d'un polymère

Le facteur de tortuosité τ est défini comme le rapport de la distance d' , rallongée du fait de la présence d'éléments imperméables, sur la distance d parcourue dans le polymère seul initial^{95,96} :

$$\tau = \frac{d'}{d} \quad (I-8)$$

Dans le cas d'un système binaire (où les interactions interfaciales élément incorporé/matrice sont favorables), les propriétés de transport (coefficients de diffusion (D), de solubilité (S) et de perméabilité (P)) seront directement impactées par la quantité d'éléments imperméables et la qualité de leur dispersion. Les équations suivantes permettent d'appréhender l'impact de la dispersion d'objets imperméables sur chacun des facteurs du transport^{93,94,96} :

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (I-9)$$

$$S = (1 - \phi_v) \cdot S_0 \quad (I-10)$$

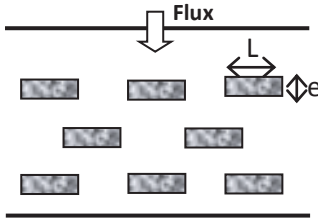
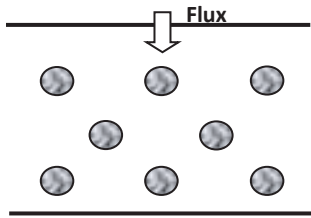
$$P = \frac{(1 - \phi_v)}{\tau} \cdot P_0 \quad (I-11)$$

Avec D_0 , S_0 et P_0 respectivement les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité du polymère seul, ϕ_v la fraction volumique des entités imperméables et τ le facteur de tortuosité.

Le coefficient de perméabilité pour un système polymère-éléments imperméables est déterminé en considérant que l'équation $P = D \times S$ reste valable dans le cas de matériaux hétérogènes.

Il a été souligné que des éléments imperméables dispersés de façon homogène et unitaire dans la matrice permettait d'augmenter l'effet de tortuosité et ainsi d'améliorer les propriétés barrière du composite. La géométrie de l'entité incorporée joue également un rôle prépondérant dans l'efficacité du procédé. L'expression de la perméabilité dépend alors de la fraction volumique ϕ_v de l'élément incorporé ainsi que de son facteur de forme f_f . Les propriétés barrière seront donc améliorées par l'introduction de charges imperméables présentant un haut facteur de forme et placées perpendiculairement au flux gazeux, comme indiqué par les morphologies et lois présentées dans le tableau I-8.

Tableau I-8 : Morphologie des éléments imperméables et lois géométriques associées

Morphologie		
Facteur de forme f_f	L/e	1
Perméabilité relative P/P_0	$\frac{1 - \phi_v}{1 + f_f \cdot \frac{\phi_v}{2}}$ Loi de Nielsen ⁹⁷	$\frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{\phi_v}{2}}$ Loi de Maxwell ⁹⁸

Ainsi, les propriétés barrière de l'EVOH peuvent en théorie être améliorées par l'incorporation d'entités considérées comme imperméables. Celles-ci jouent le rôle de barrière de diffusion grâce à un effet direct de tortuosité qui augmente le chemin de diffusion des molécules perméantes. Un effet indirect consistant en l'augmentation de la cristallinité globale du système qui va limiter le passage des molécules à travers le film peut également avoir lieu dans certains cas.

Par ailleurs, il est primordial que les charges incorporées développent des interactions suffisantes avec la matrice afin d'éviter la formation d'interfaces diffusives. Ainsi, il a été montré que l'effet de tortuosité pouvait être contrebalancé par la présence d'interfaces de mauvaise qualité, limitant ainsi l'efficacité du nanocomposite sur l'amélioration des propriétés barrière⁹⁹⁻¹⁰¹.

Les systèmes nanocomposites et mélanges de polymères étudiés dans le cadre d'une matrice EVOH sont décrits de manière plus approfondie dans les paragraphes suivants.

IV.A. Elaboration et propriétés de matériaux nanocomposites

Un matériau polymère composite est constitué d'une matrice dans laquelle ont été incorporées des charges de nature chimique différente. La complémentarité des différents constituants permet d'aboutir à un matériau dont les performances sont généralement un compromis de celles des constituants pris séparément ¹⁰².

Les renforts usuellement utilisés pour les applications barrière se présentent généralement sous deux formes distinctes : les charges lamellaires ¹⁰³⁻¹⁰⁷ et les charges sphériques ¹⁰⁸⁻¹¹¹.

Lors de l'incorporation de ces charges dans la matrice polymère, différents types de morphologies peuvent être observées (Figure I-39) ³². Les outils de microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET) sont couramment utilisés pour apprécier la qualité de dispersion des charges.

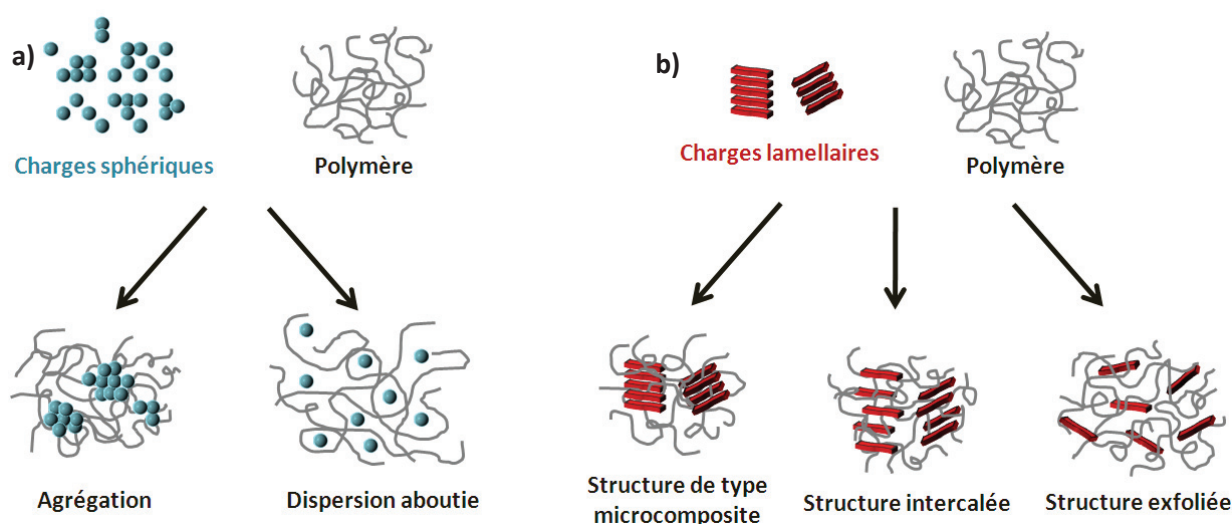


Figure I-39 : Représentation des différentes morphologies rencontrées dans les composites à base de charges a) sphériques et b) lamellaires (d'après Alexandre et Dubois ¹¹²)

Les propriétés du composite obtenu seront ainsi dépendantes de la nature de la charge, de son facteur de forme, sa dispersion, son orientation (pour les charges lamellaires) et de l'affinité entre la charge et la matrice.

Dans la littérature, l'élaboration de matériaux composites à base d'EVOH a été principalement menée dans l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou organoleptiques du film selon la nature de l'entité incorporée :

- **Nano-fibrilles de cellulose** ¹¹³⁻¹¹⁶ : charges fibrillaires visant à l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques ;
- **Dioxyde de titane (TiO₂)** ¹¹⁷ : charges sphériques dont l'action biocide permet de limiter la prolifération de micro-organismes au sein de l'aliment et d'augmenter ainsi sa durée de conservation.

Cependant, peu d'études ont porté sur l'amélioration des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène via l'incorporation de charges dans une matrice EVOH. Les principaux travaux réalisés concernent l'ajout de charges sphériques telles que les nano-silices ou l'incorporation de charges lamellaires de type nano-argiles ou de dérivés du graphène. Les résultats concernant l'incorporation de ces différentes entités sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV.A.1. Incorporation de charges sphériques

IV.A.1.a. Nano-Silice

La silice (SiO_2) présente l'avantage d'être une charge abondante possédant d'excellentes propriétés thermiques, diélectriques et une grande dureté^{118,119}. C'est la raison pour laquelle elle est souvent utilisée dans l'élaboration de matériaux composites ayant pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du produit.

Nam et Kim (2009)¹²⁰ et Liu *et al.* (2010)¹²¹ ont également étudié l'influence de l'incorporation de nano-silice (de diamètre compris entre 20 et 50 nm) dans une matrice EVOH44 sur la modification des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène.

Les films obtenus ont été réalisés sans traitement de surface de la charge par extrusion à une température de mise en œuvre comprise entre 190 et 220 °C. Les observations par microscopie optique à lumière polarisée (POM) montrent une bonne dispersion des charges dans l'EVOH avec la présence de particules de petites tailles uniformément réparties dans la matrice (Figure I-40).

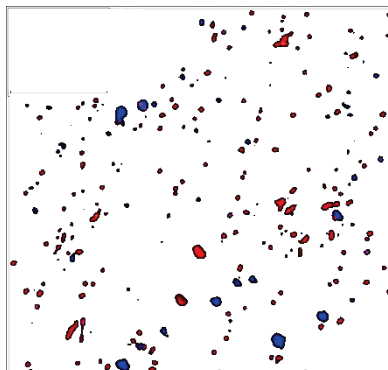


Figure I-40 : Observation POM du mélange EVOH44/SiO₂ 5 % massique (grossissement x500, charges de nano-silice indiquées en rouge après traitement sous logiciel d'image)¹²¹

Les résultats illustrés Figure I-41 indiquent une diminution importante des perméabilités à l'eau (diminution de 54 % pour un taux de 5 % massique) grâce à une augmentation importante de la cristallinité du film (environ 10 %) induite par la présence de silice.

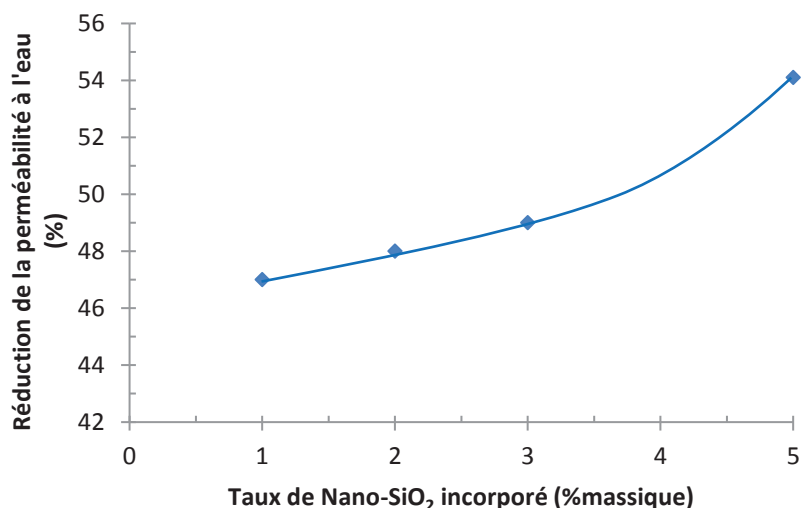


Figure I-41 : Influence du taux de SiO₂ sur la diminution de la perméabilité à l'eau d'un EVOH44, $T = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha_w = 0,9$ ¹²⁰

L'étude montre également une amélioration des propriétés mécaniques du système (Figure I-42). L'ajout de 5 % massique de nano-silice permet ainsi d'augmenter de 67 % la valeur de la contrainte à la rupture de l'EVOH44 testé.

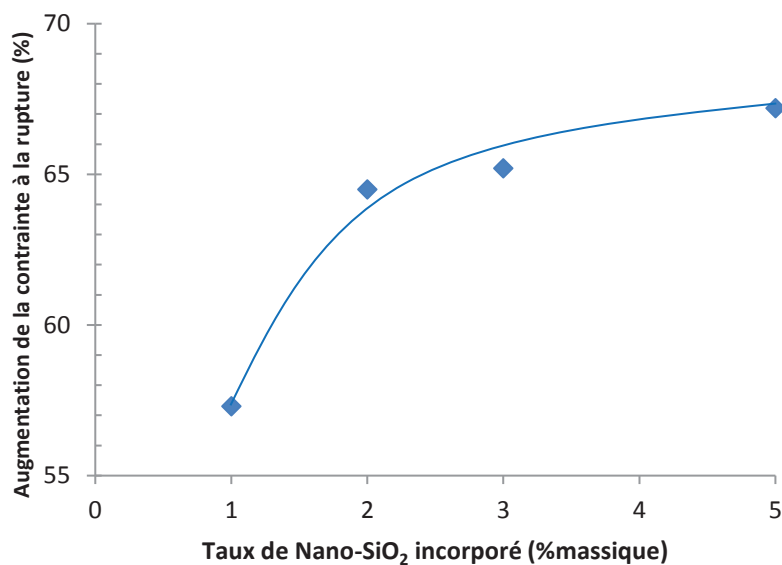


Figure I-42 : Evolution de la contrainte à la rupture d'un EVOH44 en fonction du taux de SiO₂ incorporé, (conditions ambiantes)

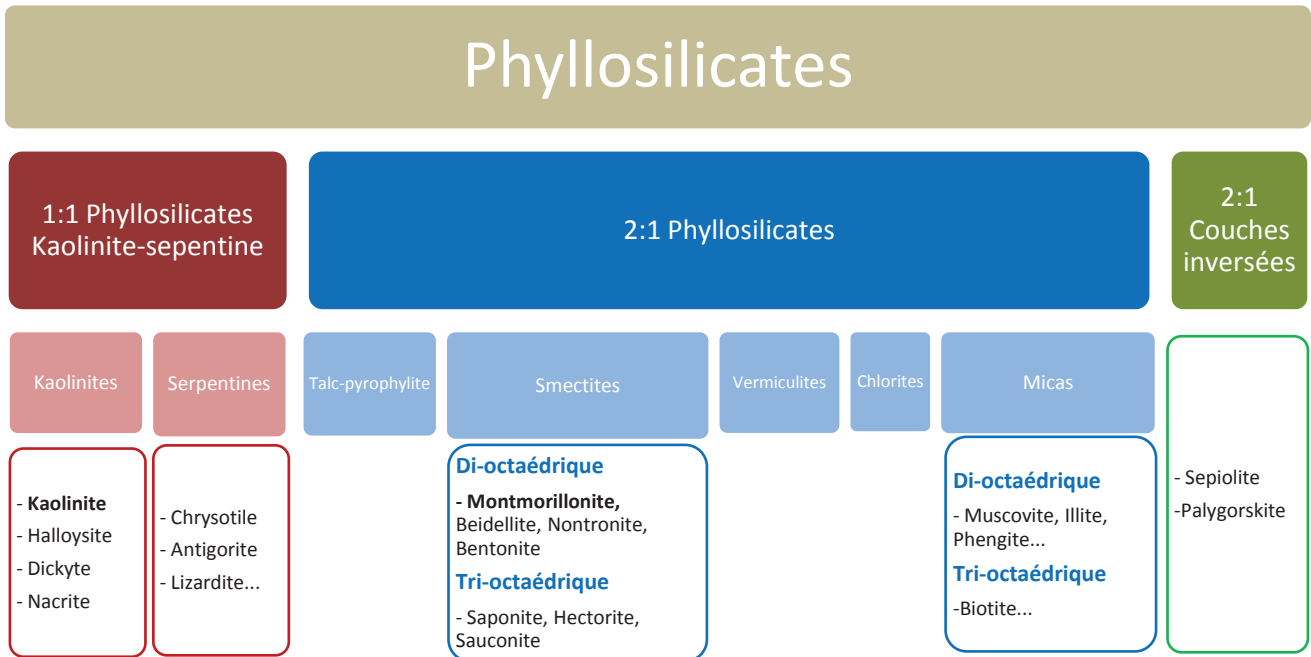
Ces résultats permettent de noter que l'amélioration des propriétés barrière de l'EVOH via l'ajout de charges sphériques est possible malgré un faible facteur de forme et donc un effet de tortuosité peu marqué. La diminution des perméabilités à l'eau est ici essentiellement induite par l'augmentation de la cristallinité globale du film provoquée par la présence de charges imperméables jouant le rôle d'agents nucléants pour la matrice polymère.

IV.A.1. Incorporation de charges lamellaires

IV.A.1.b. Nano-argiles

Les Phyllosilicates (du grec « phyllon » qui signifie « feuille »), sont des minéraux aluminosilicatés, aussi appelés argiles, constitués de feuillets séparés par des ions. Ces feuillets sont composés de différents atomes parmi lesquels l'oxygène, l'aluminium, le magnésium et le silicium. En fonction de la composition et de la structure du feuillet, ces espèces minérales sont réparties en différentes familles d'argiles pour un total de plus de 50 espèces ¹²² (Tableau I-9).

Tableau I-9 : Classification des phyllosilicates d'après Georges Millot ¹²²



Différentes appellations sont distinguées selon le type d'empilement de ces feuillets (Figure I-43) ¹²³ :

- empilement dit « **turbostatique** » (cas des montmorillonites) : pas de régularité dans la superposition de deux feuillets adjacents
- empilement dit « **semi-ordonné** » (cas des vermiculites) : existence d'un ordre partiel dans l'empilement des différents feuillets
- empilement dit « **polytype** » (cas des illites) : translations régulières et ordonnées à grande échelle

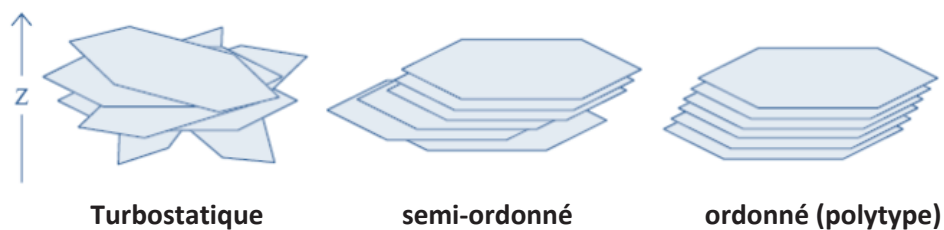


Figure I-43 : Représentation des différents types d'empilements des feuillets de phyllosilicates

Les minéraux argileux sont donc constitués de plaquettes cristallines disposant d'une surface d'échange importante avec le milieu et un rapport surface/volume élevé responsable de leur réactivité.

Plusieurs études d'incorporation de nano-argiles dans différents grades EVOH ont été réalisées ^{124,125}. Les charges les plus rencontrées dans la littérature sont des montmorillonites non modifiées ou organo- modifiées ¹²⁴, ou des phyllosilicates de type kaolinite ou bentonite ¹²⁶.

On retrouve par exemple l'étude de mélanges EVOH-kaolinite obtenus par voie fondu. Cabedo *et al.* (2004 : 2017)^{127,128} ont ainsi observé une dispersion des charges de bonne qualité au sein d'une matrice EVOH32 grâce à des analyses DRX et ont souligné une amélioration des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène avec une diminution des perméabilités d'environ 50 % pour un taux de charges de 5 % massique (Tableau I-10).

Le détail des valeurs obtenues montre une faible variation du coefficient de solubilité avec l'ajout de charges, contrairement au coefficient de diffusion qui diminue d'un facteur 2 avec 5 % de kaolinite incorporée. La réduction de la perméabilité est donc directement liée à la diminution de la diffusion des molécules d'eau au sein du matériau composite.

Tableau I-10 : Evolution des propriétés barrière à l'eau ($T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = 0,4$) et à l'oxygène ($T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = 0$ & $0,8$) en fonction du taux de kaolinite incorporé ¹²⁸

Film	Vapeur d'eau			Oxygène	
	P_{H_2O} ($\text{kg.m.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$)	S_{H_2O} ($\text{kg.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)	D_{H_2O} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	P_{O_2} ($\text{m}^3.\text{m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)	
				$a_w = 0$	$a_w = 0,8$
EVOH seul	$1,94.10^{-16}$	0,048	$4,04.10^{-15}$	$2,9.10^{-21}$	$4,5.10^{-21}$
EVOH/Kaolinite 2,5% massique	$1,49.10^{-16}$	0,046	$3,24.10^{-15}$	$1,5.10^{-21}$	$2,9.10^{-21}$
EVOH/Kaolinite 5% massique	$1,05.10^{-16}$	0,051	$2,06.10^{-15}$	$1,2.10^{-21}$	$2,4.10^{-21}$

Il a également été noté une augmentation de la cristallinité et de la température de transition vitreuse avec un taux de charges compris entre 2,5 et 8 % massique.

Néanmoins, la majorité des études a été réalisée avec de la montmorillonite (MMT), une argile très répandue dans la nature et de plus en plus utilisée dans l'élaboration de films nanocomposites pour ses propriétés de gonflement, sa grande anisotropie et sa surface spécifique importante (entre 600 et 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ¹²⁹.

Elle possède la formule chimique $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$ et se présente sous forme de feuillets constitués de deux couches tétraédriques (T) et d'une couche octaédrique (O) selon un empilement (T-O-T), et de cations interfoliaires (Figure I- 44).

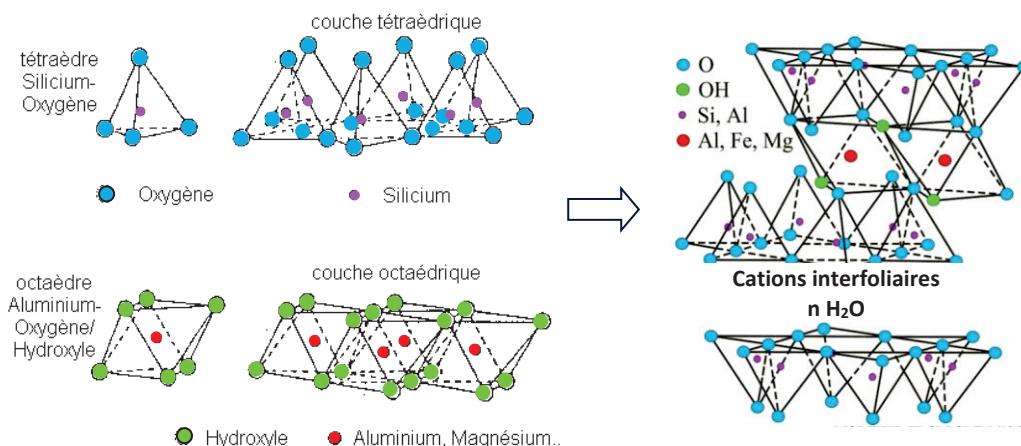


Figure I-44 : Schéma de la structure cristalline monoclinique de la MMT

Ces cations assurent la neutralité de l'édifice, et influencent directement la distance entre deux feuillets. De simples ions (généralement Na^+ , Ca^{2+} ou Li^+) sont présents dans l'espace interfoliaire mais ils peuvent être échangés pour des structures ioniques plus complexes comme un ammonium quaternaire (Tableau I-11). Cet échange va donc permettre de plus ou moins augmenter l'espace interfoliaire mais surtout de promouvoir les interactions avec la matrice afin d'en améliorer la dispersion.

Tableau I-11 : Tableau récapitulatif des montmorillonites incorporées à une matrice EVOH

Type de montmorillonite	Nom	Ion interfoliaire	Structure	Voie de mise en œuvre	Référence
Non modifiée	MMT non modifiée	MMT-Na^+	Na^+	Fondu	Vannini <i>et al.</i> (2015) ¹³⁰
ion interfoliaire modifié (organophile)	Cloisite 30B	MMT-C30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ T : ≈65% C18, 30% C16, 5% C14	Solvant	Kim et Cha (2014) ¹³¹
	Dellite 67G	MMT-D67G	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HT}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ T : ≈65% C18, 30% C16, 5% C14	Fondu	Franco-Urquiza <i>et al.</i> (2010) ¹²⁵
	Protéine de soja phosphorylée isolée	MMT-PSPI	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{R} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ R : chaîne carbonée	Solvant	Wang <i>et al.</i> (2016) ¹³²
	Nanomer 1-30E	MMT-N1-30E	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{CH}_3$ R : chaîne carbonée (C12)	Fondu	Artzi <i>et al.</i> (2001) ¹²⁴

L'utilisation de montmorillonite modifiée est donc souvent privilégiée dans le but d'obtenir des charges hautement intercalées voire exfoliées au sein de la matrice. Cette modification se fait généralement sur des grades commerciaux par l'échange des cations interfoliaires initiaux avec des cations organiques.

Franco-Urquiza *et al.* (2010) ont mis en évidence l'importance des cations interfoliaires sur la compatibilité de la charge avec la matrice et sur la qualité d'exfoliation des feuillets pour des mélanges EVOH/MMT obtenus par voie fondu. Il a ainsi été observé par microscopie (MET) et diffraction de rayons X (WAXS) une meilleure qualité de dispersion pour des mélanges contenant de 2,5 à 7,5 % massique de montmorillonite (MMT-C30B) modifiée par un intercalant conférant une balance polaire/apolaire grâce à la présence de groupements hydroxyle et d'une chaîne carbonée, comparativement à de la montmorillonite modifiée par un intercalant non polaire (MMT-D67G) présentant uniquement des groupes hydrocarbonés ¹²⁵ (Figure I-45).

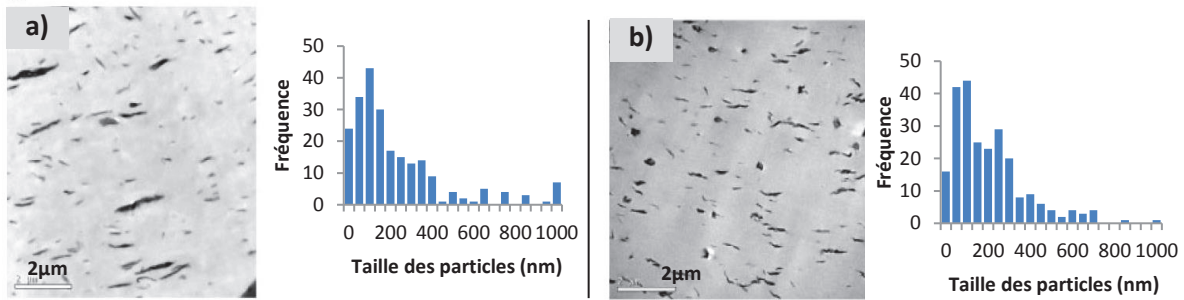


Figure I-45 : Images MET et distribution de taille des charges pour des mélanges a) EVOH32/MMT-C30B 5 % massique et b) EVOH32/MMT-D67G 5 % massique

Artzi *et al.* (2001) ont étudié l'influence de la qualité de dispersion de charges sur les propriétés thermiques et structurales d'une matrice EVOH32. L'incorporation par voie fondu de 15 % massique d'une montmorillonite modifiée contenant un ion onium (MMT-N1-30E) ¹²⁴ entraîne ainsi une dispersion aboutie, mais les résultats montrent également que l'intercalation des charges par les chaînes de polymère nuit à la cristallisation de l'EVOH. La MMT-N1-30E est ainsi présentée comme un agent nucléant de mauvaise qualité, diminuant la température de fusion de 179,6 °C à 159,6 °C et la cristallinité du système (enthalpie de fusion passant de 82,7 mJ.g⁻¹ pour l'EVOH seul à 55,5 mJ.g⁻¹ pour l'EVOH contenant la montmorillonite), comme illustré Figure I-46.

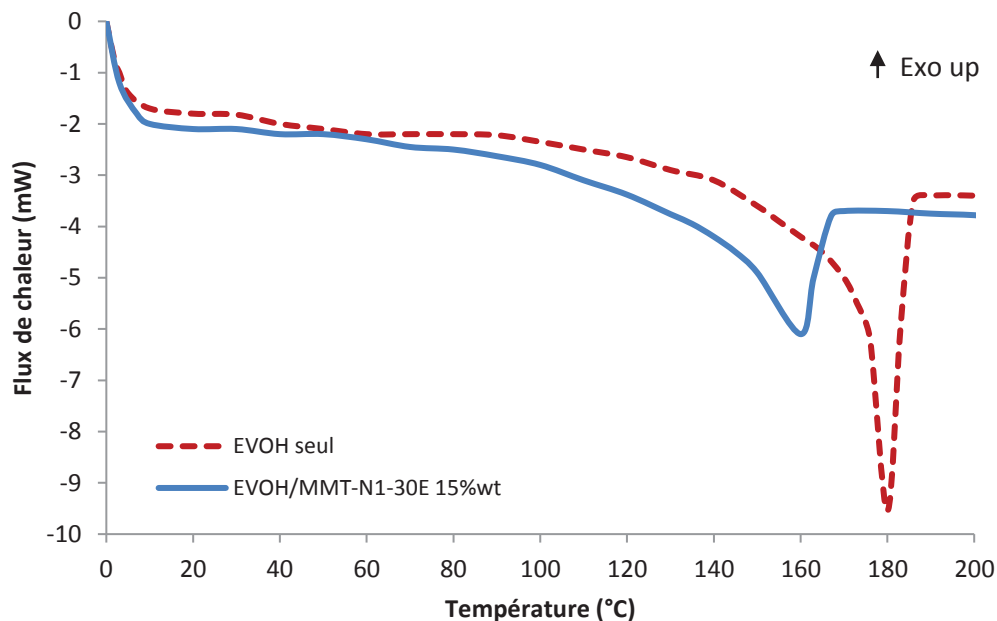


Figure I-46 : Comparaison des pics de fusion obtenus par DSC pour un film EVOH seul et un film EVOH/MMT-N1-30E 15% massique (3 °C.min⁻¹) ¹²⁴

Kim et Cha (2014) ont montré que l'incorporation par voie solvant de montmorillonite modifiée (MMT-C30B) à de l'EVOH32 conduisait à une dispersion aboutie, soulignant également que l'addition de 3 % massique de cette charge permettait de réduire les perméabilités à l'eau et à l'oxygène respectivement de 90 % et 59 %, comparativement à la matrice seule (Figure I-47) ¹³¹.

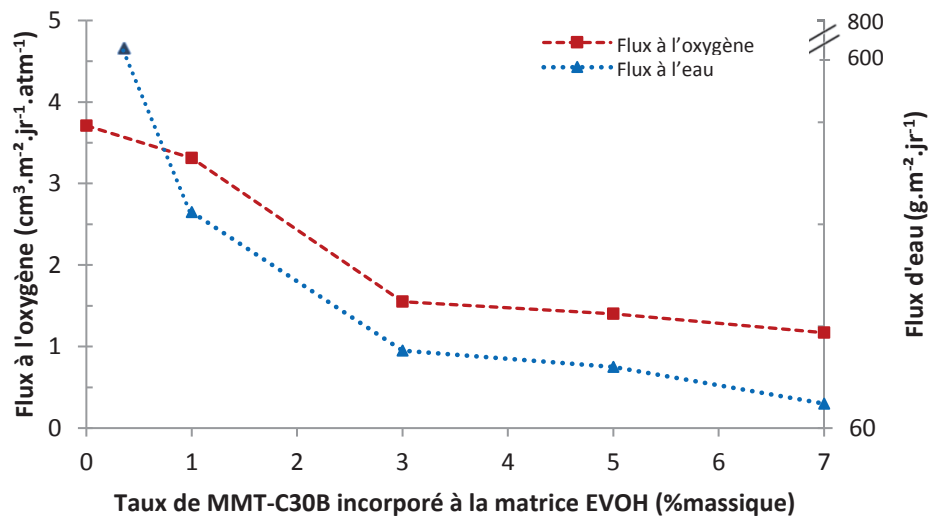


Figure I-47 : Evolution des flux à l'eau et à l'oxygène en fonction du taux de MMT-C30B, $\alpha_w = 1$ ¹³¹

Des études ont également été menées sur l'élaboration de nanocomposites à base de montmorillonite modifiée par l'ajout de protéines de soja pures (SPI) ¹³³ ou phosphorylées (PSPI) ¹³⁴ à la place du cation interfoliaire initial Na^+ . Ce biopolymère naturel, composé à 65 % de protéines et 18 % de carbohydrates, possède l'avantage d'être un matériau abondant, recyclable et compatible pour des applications alimentaires.

De par sa composition chimique, Il est capable de former des liaisons hydrogène avec la matrice EVOH et son squelette carboné de taille importante permet d'améliorer en théorie l'exfoliation des feuillets de montmorillonite (Figure I-48).

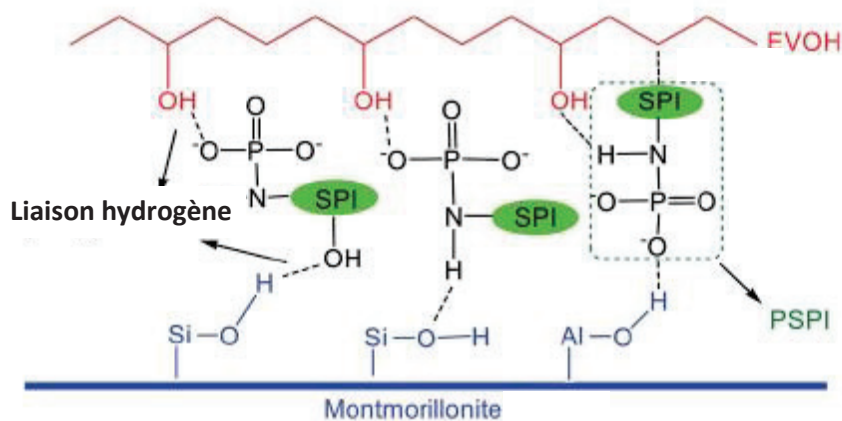


Figure I-48 : Interactions entre l'EVOH et la montmorillonite MMT-PSPI

Les travaux de Chen *et al.* (2006) sur l'incorporation de cette charge modifiée MMT-SPI dans une matrice EVOH confirment la faisabilité du procédé et soulignent des charges hautement exfoliées ¹³³.

Wang *et al.* (2016)¹³² ont reporté l'évolution des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène en fonction de l'incorporation de MMT-PSPI¹³⁵ dans une matrice EVOH32 par voie solvant. Les résultats, présentés Figure I-49, montrent une diminution importante des perméabilités à l'eau et à l'oxygène pour un taux optimal de 3 % massique.

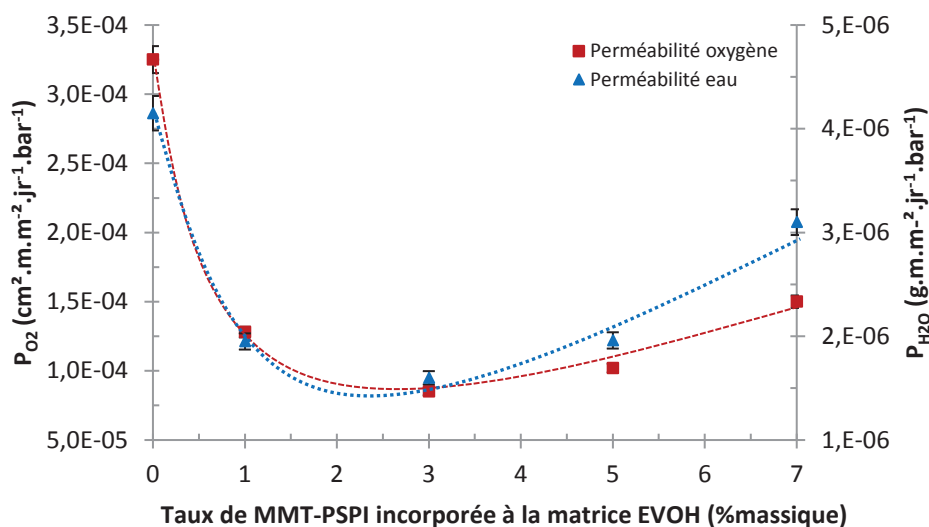


Figure I-49 : Evolution des perméabilités à l'oxygène et à l'eau en fonction du taux de MMT-PSPI, $\alpha_w=1$ ¹³²

Au-delà de cette concentration, les auteurs suggèrent la présence d'agrégats de MMT-PSPI conduisant à de moins bonnes propriétés barrière.

La modification des cations interfoliaires passe traditionnellement par l'utilisation de cations organiques souvent coûteux et nocifs pour l'environnement¹³⁶⁻¹³⁸. Une approche alternative consiste à améliorer l'interface charge/ matrice par l'incorporation d'un agent compatibilisant.

Ainsi, Vannini *et al.* (2015) ont étudié l'ajout par voie fondu d'environ 20 % massique de dipentaerythritol (DPE) (Figure I-50), molécule très polaire servant de compatibilisant, à un mélange EVOH32/MMT-Na⁺ contenant 7 % massique de charges¹³⁰.

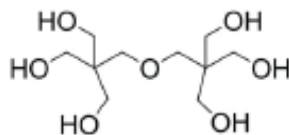


Figure I-50 : Structure chimique du DPE

Les résultats ont montré que le DPE permettait de faciliter la pénétration des chaînes de polymères entre les feuillets de montmorillonite, améliorant de façon significative la qualité de dispersion des charges comme l'illustrent les clichés MET réalisés (Figure I-51).

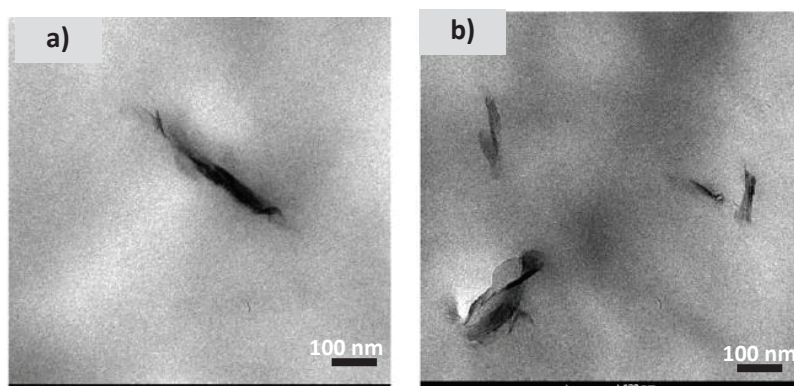


Figure I-51 : Observations MET des mélanges a) EVOH/MMT 7 % massique et b) EVOH/DPE 21 % massique/MMT 7 % massique

Ainsi, les différentes études présentées suggèrent la possibilité d'améliorer les propriétés barrière de l'EVOH via l'incorporation de montmorillonites organo-modifiées pour des taux inférieurs à 10% massique. Il a aussi été noté que la qualité de dispersion des charges dans la matrice jouait un rôle prépondérant sur les propriétés du film obtenu. L'utilisation d'un agent compatibilisant comme la DPE pourrait également permettre d'aboutir à des dispersions plus abouties, mais dans ce cas aucune donnée de transport n'a été fournie par les auteurs.

IV.A.2.a. Dérivés du graphène

Le graphène est un matériau hautement cristallin constitué d'une épaisseur d'atomes de carbone et présentant une structure hexagonale en nid d'abeille.

Mise en évidence expérimentalement en 2004 grâce aux travaux de Novoselov *et al.*¹³⁹, cette feuille élémentaire est constitutive de nombreuses formes allotropiques (Figure I-52) comme les fullerènes (sphères), les nanotubes de carbone (tubes), les nanocônes ou le graphite (empilement de feuillets)¹⁴⁰ dont le choix va être défini en fonction de l'application recherchée.

En plus d'excellentes propriétés mécaniques, électriques et hydrophobiques initiales, l'emploi de fullerène peut par exemple apporter des propriétés intéressantes d'encapsulation, tandis que l'utilisation de graphite sera privilégiée pour son haut facteur de forme dans des applications nécessitant des propriétés barrière importantes, comme dans le cas de notre problématique.

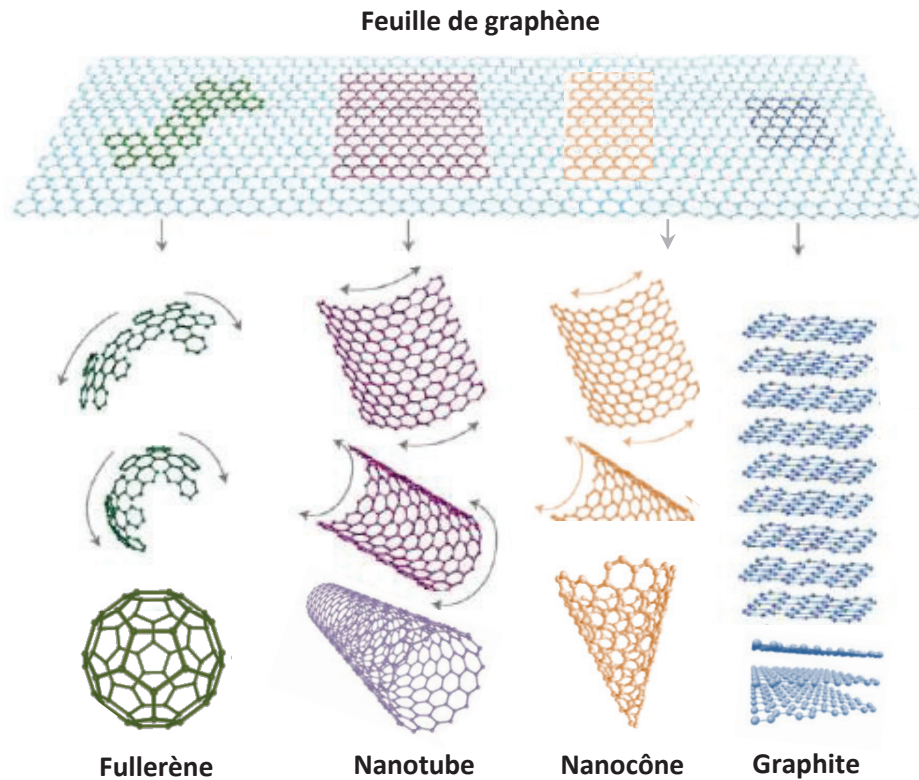


Figure I-52 : Exemples d'associations possibles des feuilles de graphène ¹⁴⁰

De ce fait, l'utilisation de graphène exfolié (retrouvé dans la littérature sous l'appellation EGn pour exfoliated graphene nanosheets, EFG pour exfoliated graphite ou EPG pour expandable graphite), disposant d'un facteur de forme très important, est généralement privilégiée. En plus de sa forme, une modification chimique du graphène peut être réalisée afin de lui apporter une polarité et une affinité différente et présenter ainsi une meilleure compatibilité avec les matrices polymères dans lesquelles il est incorporé ¹⁴¹. Pour un mélange optimal avec l'EVOH, le graphène peut subir un traitement d'oxydation plus ou moins important permettant d'obtenir un feuillet avec des groupements fonctionnels capables de se lier avec les chaînes du polymère ¹⁴² (Figure I-53). On parlera alors de graphène oxydé (GO), graphène oxydé fonctionnalisé (fGO) ou graphène oxydé réduit thermiquement (TRG).

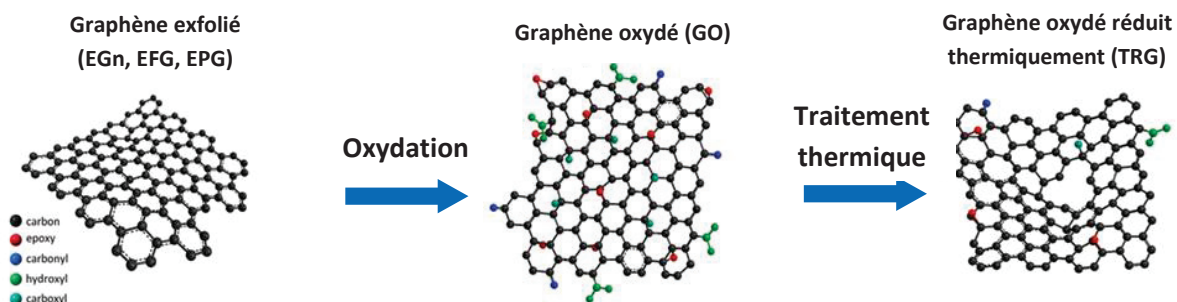
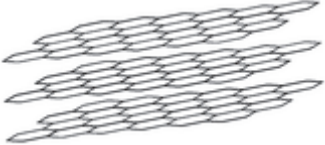

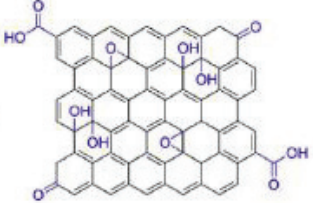
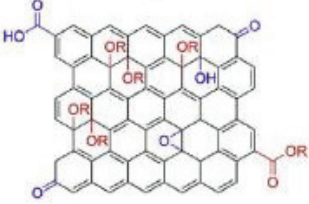
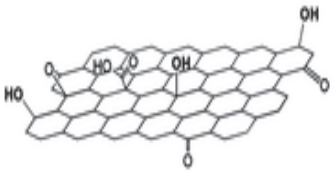


Figure I-53 : Schéma simplifié de la modification chimique du graphène ¹⁴²

L'ensemble des graphènes recensés dans la littérature pour l'élaboration de matériaux composites à base d'EVOH est présenté Tableau I-12.

Tableau I-12 : Récapitulatif des types de graphènes incorporés à une matrice EVOH

Appellation	Abréviation	Molécule	Voie de mise en œuvre	Références
Graphite exfolié	EGn		Solvant	Kwon <i>et al.</i> (2013) ¹⁴³
Graphène hautement exfolié	EFG, EPG		Solvant et fondu	Kim <i>et al.</i> (2014) ¹⁴⁴ , Kwon <i>et al.</i> (2016) ¹⁴⁵
Graphène oxydé	GO		Solvant et fondu	Barreira <i>et al.</i> (2016) ¹⁴⁶ , Kim et Lee (2014) ¹⁴⁷
Graphène oxydé fonctionnalisé	fGO		Solvant	Cui <i>et al.</i> (2016) ¹⁴¹
Graphène réduit thermiquement	TRG		Solvant	Yang <i>et al.</i> (2013) ¹⁴⁸

La grande majorité des études présentes dans la littérature traite de l'incorporation de graphène dans une matrice EVOH par voie solvant. Dans ces conditions, le copolymère est généralement dissout dans du DMSO (Diméthylsulfoxyde)¹⁴⁹, solvant qui permet la formation de fortes liaisons hydrogène et l'amélioration théorique des interactions interfaciales entre matrice et charges¹⁵⁰.

Les travaux menés par Kwon *et al.* (2013) et Kim *et al.* (2014) décrivent toutefois des dispersions de charges de mauvaise qualité pour des mélanges avec du graphène exfolié (respectivement EGn et EFG) par voie solvant. Il est également noté la présence d'agrégats à partir d'un taux de charges de 2 % massique conduisant à la fragilité du matériau ainsi obtenu¹⁴⁴.

Néanmoins, les résultats montrent pour un taux d'incorporation de 1 % massique, une augmentation d'environ 10 % de la cristallinité du polymère entraînant une diminution de la phase perméable globale du film et donc une diminution à la fois de la perméabilité à l'oxygène (facteur 20) et de la sorption d'eau (facteur 2) malgré la mauvaise compatibilité charge/matrice ¹⁴³⁻¹⁴⁵.

Kim *et al.* (2014) confirment que les propriétés barrière à l'oxygène de l'EVOH32 sont impactées par l'ajout de EFG en faible quantité, comme l'illustre la figure I-54. Il peut être observé une diminution d'un facteur 40 du flux avec l'ajout de 2 % massique de graphène (à $a_w = 0,8$) (Figure I-54.a)) et une faible variation des valeurs avec l'augmentation de l'activité (Figure I-54.b)), indiquant une perte significative de la sensibilité à l'eau en présence de charges même à très faible taux d'incorporation (0,3 % massique).

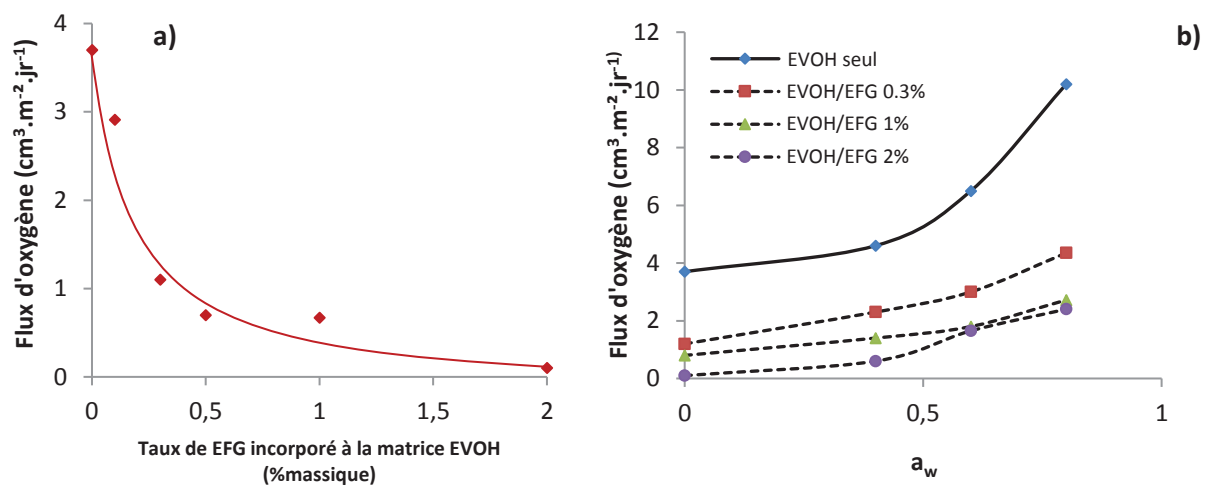


Figure I-54 : Flux d'oxygène de films EVOH32/EFG en fonction a) du taux massique de charges ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0,8$), b) de l'activité de l'eau ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$) ¹⁴⁴

Afin d'améliorer les interactions interfaciales, Yang *et al.* (2013) ¹⁴⁸ ont incorporé par voie solvant entre 0,5 et 4 % massique de graphène réduit thermiquement (TRG) dans une matrice EVOH32. Ce graphène modifié présente l'avantage de disposer de groupements polaires capables de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle de l'EVOH (Figure I-55). Les résultats montrent une bonne qualité de dispersion de charges avec la présence de feuillets exfoliés quel que soit le taux de charges incorporées, soulignant ainsi l'amélioration significative de la compatibilité de la charge avec les chaînes de polymère de l'EVOH.

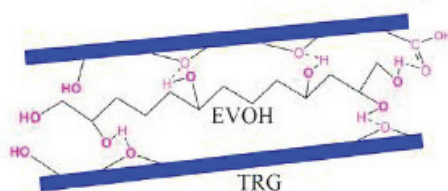


Figure I-55 : Structure des liens hydrogène entre la charge (TRG) et la matrice EVOH ¹⁴⁸

L'étude des composites obtenus révèle une diminution très importante d'un facteur 4500 des perméabilités à l'oxygène avec seulement 0,5 % massique de charges (Figure I-56), en plus d'une amélioration des propriétés mécaniques à partir d'un taux de charges de 4 % massique.

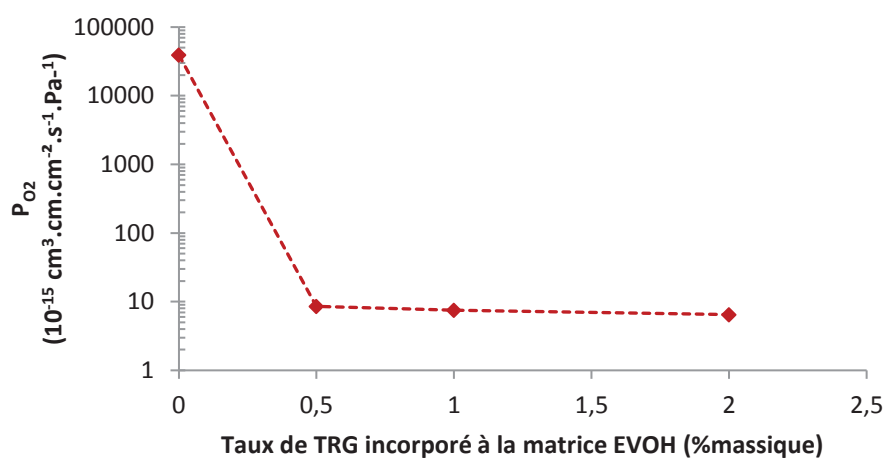


Figure I-56 : Evolution de la perméabilité à l'oxygène en fonction du taux de graphène (T_{amb} , $a_w = 0,37$)¹⁴⁸

De la même façon, Kim & Lee (2014) ont obtenu des résultats similaires avec l'élaboration par voie solvant de composites EVOH32 avec du graphène oxydé (GO)¹⁴⁷. Là encore, une qualité de dispersion très intéressante est observée par DRX avec une exfoliation complète des charges dans la matrice, traduite par l'absence du pic caractéristique de la présence de graphène pour le mélange EVOH/GO 3 % massique (Figure I-57).

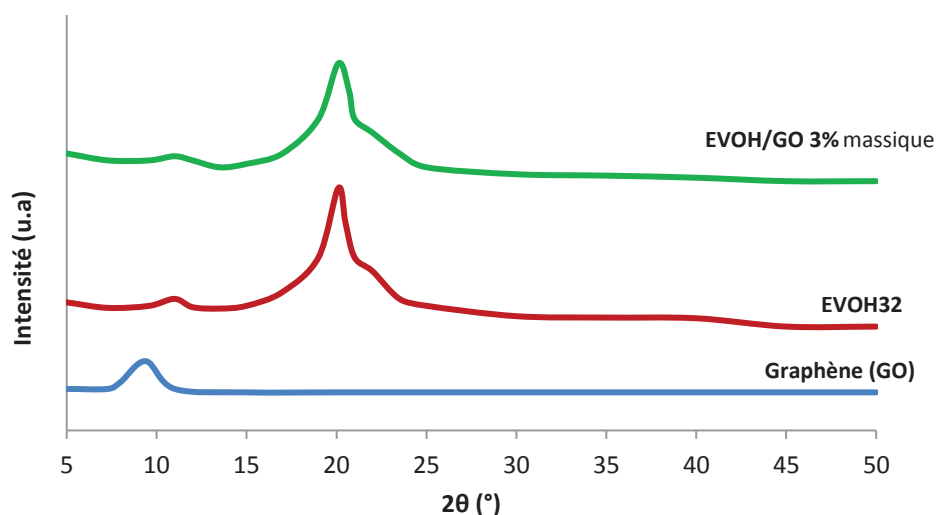


Figure I-57 : Observation de la dispersion des charges GO dans la matrice EVOH32 par DRX¹⁴⁴

Cette bonne dispersion dans le système EVOH/graphène entraîne alors un effet de tortuosité significatif pour un taux d'incorporation de seulement 0,3 % massique pour lequel une diminution d'un facteur 1,5 du coefficient de diffusion à l'oxygène est mise en évidence. L'étude montre également une faible variation du coefficient de solubilité sur la même gamme de concentration de graphène incorporé (Figure I-58).

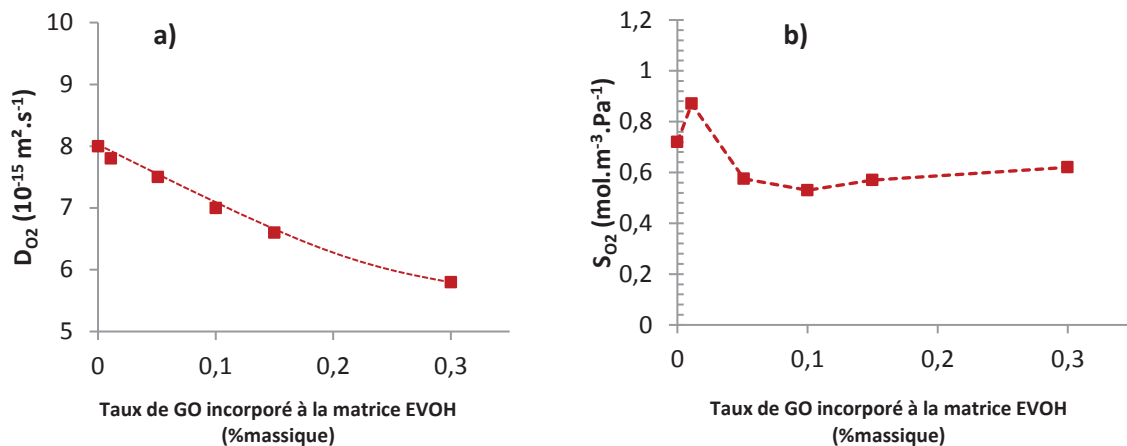


Figure I-58 : Evolution des coefficients de a) diffusion et b) solubilité à l'oxygène en fonction du taux de graphène, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha_w = 0,6$ ¹⁴⁴

Quelques études font également référence à l'élaboration de composites EVOH/graphène par voie fondu. Barreira *et al.* (2016) montrent par exemple que l'ajout de 0,1 à 0,5 % massique de graphène oxydé (GO) entraîne une augmentation de la température de fusion et de la cristallinité du système et soulignent une amélioration de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques du film obtenu¹⁴⁶. L'étude ne mentionne cependant pas la réalisation de mesures de perméabilités.

Enfin, Kwon *et al.* (2016)¹⁴⁵ ont étudié l'influence de la mise en œuvre sur les propriétés de films EVOH/graphène exfolié (EFG). Il a ainsi été montré qu'un pré-mélange charge/matrice par voie solvant avant l'élaboration de films par voie fondu permettait d'obtenir des dispersions de meilleures qualités comparativement à une mise en œuvre en une étape par voie fondu seule. Il en ressort une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène plus marquée pour le système préparé en deux étapes (Figure I-59).

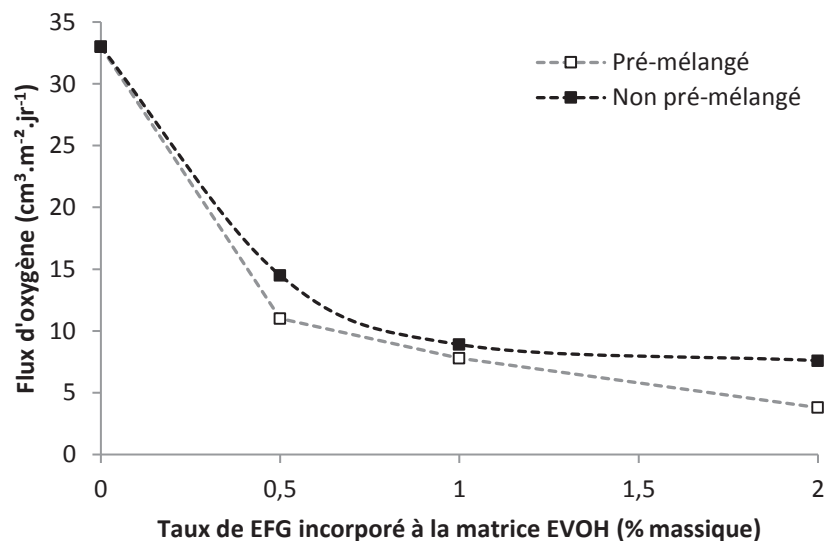


Figure I-59 : Evolution du flux d'oxygène en fonction du taux de graphène incorporé, $e_{film} = 25 \text{ } \mu\text{m}$, $\alpha_w = 0,8$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴⁵

Les études sur l'élaboration de matériaux composites développées dans cette partie montrent les différentes approches proposées dans la littérature afin d'améliorer les propriétés barrière de l'EVOH. Si des tests ont été réalisés avec des charges sphériques (nano-silices) permettant de jouer sur la cristallinité du matériau, la majorité des essais porte sur l'incorporation de charges lamellaires présentant un haut facteur de forme. Ainsi l'ajout de montmorillonites et de dérivés de graphène a été expérimenté principalement par voie solvant dans le but d'apporter un effet de tortuosité important.

Dans les deux cas, il s'est avéré que la qualité de dispersion des charges jouait un rôle prépondérant sur l'amélioration des propriétés barrière. L'utilisation de montmorillonite naturelle ne permettant pas d'obtenir des résultats significatifs, sa modification via le changement du cation interfoliaire permet d'observer de meilleures dispersions entraînant ainsi une amélioration notable des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène (diminution des perméabilités jusqu'à un facteur 20 pour l'eau et 4 pour l'oxygène) pour des taux allant de 1 à 7 % massique.

D'autre part, l'étude de l'incorporation de graphène modifié ou non a souligné des dispersions de moins bonnes qualités dues à de mauvaises interactions interfaciales entre les charges et la matrice. Malgré cela, ces nanocomposites apparaissent prometteurs avec des améliorations très importantes des propriétés barrière à l'oxygène (jusqu'à un facteur 4500) pour des faibles taux de charges (entre 0,1 et 2 % massique). L'utilisation de graphène oxydé a en outre permis d'améliorer encore ces propriétés barrière avec des dispersions de meilleure qualité et une compatibilité accrue.

IV.B. Mélange de polymères

Outre l'élaboration de matériaux composites, le développement d'un matériau polymère aux nouvelles propriétés peut être réalisé selon deux voies distinctes ¹⁵¹ :

- La synthèse d'un nouveau monomère permettant l'élaboration d'un nouveau polymère ou copolymère possédant une composition ou structure chimique originale afin d'obtenir les propriétés recherchées.
- L'association de deux polymères déjà existants par une voie mélange afin d'obtenir un matériau combinant les propriétés des deux composés.

La mise au point de nouveaux polymères constituant souvent un processus long et coûteux, le développement de matériaux composés d'un mélange de polymères est généralement privilégié.

Plusieurs études traitent du mélange de l'EVOH avec d'autres polymères. L'utilisation d'EVOH comme phase minoritaire a souvent été expérimentée dans le but d'apporter au nouveau matériau les avantages de l'EVOH. Des études ont ainsi été réalisées afin d'améliorer les propriétés barrière de différentes matrices polymères (EVOH/Thermoplastique Polyuréthane (TPU) ¹⁵², EVOH/Polytéréphtalate d'éthylène (PET) ^{153,154}, EVOH/Polytéréphtalate d'éthylène glycol (PETG) ¹⁵⁵, EVOH/Polypropylène (PP) ¹⁵⁶) ou mécaniques (EVOH/Polyamide 6 ¹⁵⁷ et EVOH/Polyamide 6/66 ¹⁵⁸).

Des mélanges de polymères à phase majoritaire EVOH ont également été effectués afin d'améliorer ou d'apporter certaines propriétés au matériau :

- Propriétés mécaniques par combinaison avec un polymère d'origine naturelle : EVOH/Poly(acide lactique-L) (PLLA) ¹⁵⁹, EVOH/Thermoplastique d'amidon acétylé (TPAS) ¹⁶⁰, EVOH/Amidon ¹⁶¹
- Propriétés thermiques : EVOH/Poly(carbonate de propylène) (PPC) ¹⁶²
- Propriétés antimicrobiennes : EVOH/Chitosane ⁴⁵

En revanche, la littérature présente très peu d'études sur l'amélioration des propriétés barrière de l'EVOH via son mélange avec un autre polymère du fait de ses propriétés barrière initiales déjà très importantes.

Si quelques travaux ont été réalisés sur la faisabilité des mélanges EVOH/Polyamide ¹⁶³⁻¹⁶⁵, seules les études menées par Lopes-Rubio *et al.* (2008) et Lagarón *et al.* (2001; 2001; 2003) concernent la caractérisation des propriétés barrière et de sorption dans le but d'améliorer les propriétés du film initial d'EVOH ^{89,166-168}.

Les mélanges ont été effectués par voie fondu à l'aide d'une extrudeuse à une température de 230 °C et avec un temps de séjour de 10 minutes. L'utilisation de polyamide amorphe (aPA) (commercialisé sous le nom Selar PA UX-2034) et d'ionomères à base de Nylon (PA6) (référéncés Surlyn AM-7938) a été privilégiée dans ces expériences. En effet ces matériaux possèdent la particularité d'avoir des propriétés barrière au gaz améliorées en présence d'humidité (contrairement à l'EVOH), en plus de permettre l'amélioration de la flexibilité et la thermoformabilité du système. Les mélanges étudiés présentent une composition de 80 %_{vol} en EVOH32 et 20 %_{vol} en Polyamide.

Bien qu'une structure biphasique ait été notée dans les deux cas, les observations microscopiques soulignent une compatibilité supérieure pour le mélange EVOH/ionomère comparativement au mélange EVOH/aPA (Figure I-60).

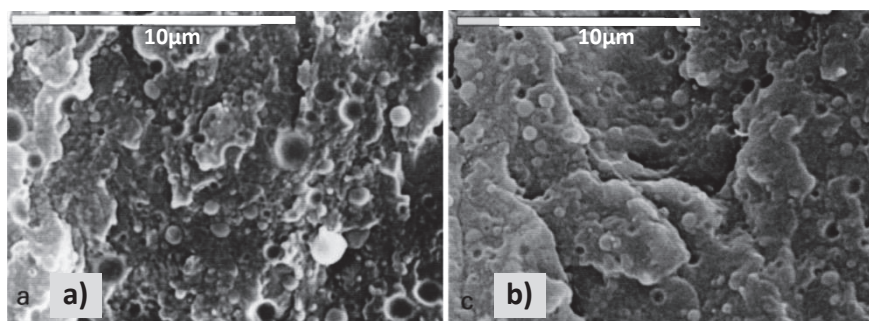


Figure I-60 : Images MEB de films a) EVOH/aPA (80/20 volumique) et b) EVOH/ionomère de Nylon (80/20 volumique) ¹⁶⁴

Des domaines de polyamide de plus grandes tailles et un déchaussement des nodules sont observés sur le faciès de rupture de l'échantillon EVOH/aPA, indiquant la présence de microvides aux interfaces.

Les perméabilités à l'oxygène des mélanges sont similaires à celles de l'EVOH seul quelle que soit l'activité de l'eau étudiée, soit environ $1.10^{-21} \text{ m}^3.\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ en condition anhydre et $1.10^{-20} \text{ m}^3.\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ à $a_w = 0,85$. Cela montre l'inefficacité de l'ajout de polyamide dans la matrice polymère, qui peut s'expliquer par de mauvaises interfaces d'autant plus marquées pour les films contenant le polyamide amorphe comme souligné grâce à la microscopie.

Concernant les propriétés de transport à l'eau, les résultats montrent une diminution de la sorption d'eau à fortes humidités ($a_w = 1$) avec l'ajout d'ionomère de Nylon dans la matrice EVOH à partir d'un taux de 20 % massique, contrairement au mélange EVOH/aPA pour lequel aucune modification n'est observée (Figure I-61) ¹⁶⁸. Ces résultats sont cohérents avec les propriétés des polymères seuls, puisque le polyamide amorphe présente une sorption d'eau similaire à l'EVOH seul, contrairement à l'ionomère de nylon qui présente une sorption d'eau 4 fois inférieure à l'EVOH seul.

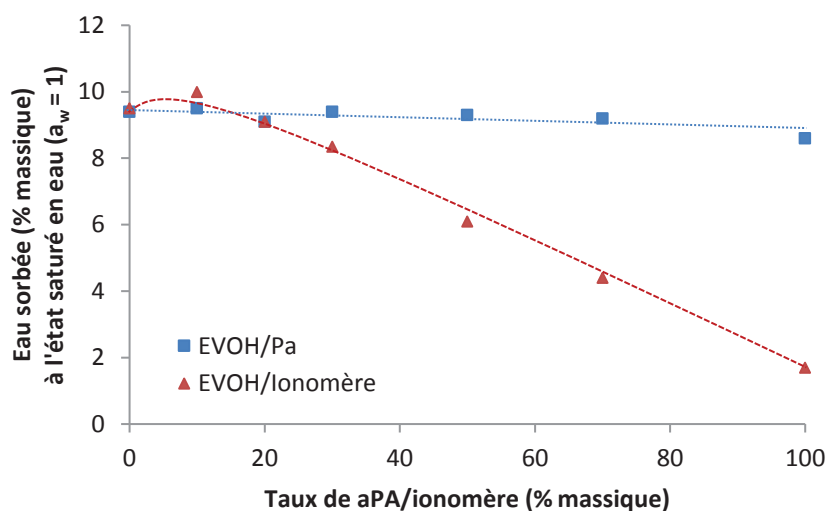


Figure I-61 : Evolution de la sorption d'eau en fonction du taux de polyamide et d'ionomère de Nylon ($a_w = 1$, $T = 23\text{ °C}$)

Les auteurs notent également que la présence d'ionomères de nylon permet de diminuer la sorption d'eau du film par rapport à l'EVOH seul tout en maintenant les propriétés mécaniques et optiques du film après un traitement de stérilisation ¹⁶⁸. L'étude souligne l'importance de la compatibilité des deux polymères mélangés sur les propriétés obtenues.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que l'obtention de matériaux aux propriétés satisfaisantes est souvent difficile puisqu'il est rare de disposer d'un mélange entre deux polymères de bonne qualité à l'échelle moléculaire. Ainsi, l'EVOH est souvent mélangé avec des polymères non miscibles dû à une différence trop importante de polarité ¹⁶⁹. Cela provoque une séparation de phase des polymères en domaines de taille macroscopique, avec des interfaces faibles comme pour le mélange EVOH/Polyamide. Le matériau obtenu dispose alors de moins bonnes propriétés que les polymères de départ pris séparément. Pour éviter ce phénomène, l'utilisation d'agents d'interfaces (compatibilisants) est généralement requise.

Ces agents ont pour rôle de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle de l'EVOH afin de favoriser l'enchevêtrement des chaînes des polymères en présence. Cela a pour effet de diminuer la tension interfaciale et ainsi améliorer la compatibilité du mélange. L'étude de différents agents compatibilisants a été menée pour l'EVOH comme le poly(méthacrylate de butyle) (PBMA) ¹⁷⁰, le poly(vinyle pyridine) (PVPy) ¹⁷⁰ ou encore le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ¹⁷¹.

Par exemple, afin de palier à la mauvaise compatibilité entre l'EVOH et le polyamide, Cerruti *et al.* (2007) ont synthétisé un EVOH29 modifié contenant 2,5 % massique de groupements acide succinique (Figure I-62) (fabriqué à partir du greffage de l'anhydride succinique en présence de pyridine) ¹⁷².

L'objectif est d'améliorer les interactions interfaciales entre EVOH et PA6 afin d'obtenir de meilleures propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène comparativement à un système PA6/EVOH classique¹⁷³. Les mélanges testés dans cette étude présentent une composition de 75 % massique de PA et 25 % massique d'EVOH.

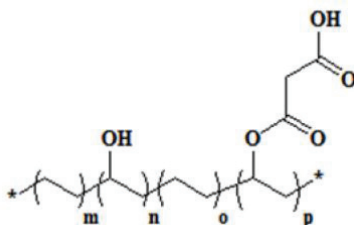


Figure I-62 : Structure chimique de l'EVOH-acide succinique (EVOH-COOH)¹⁷³

Si l'étude porte sur l'élaboration de mélanges PA/EVOH avec une phase EVOH minoritaire, les valeurs de perméabilités à l'eau et à l'oxygène obtenues mettent néanmoins en évidence une amélioration significative des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène en présence d'acide succinique, comparativement aux mélanges non compatibilisés (Figure I-63).

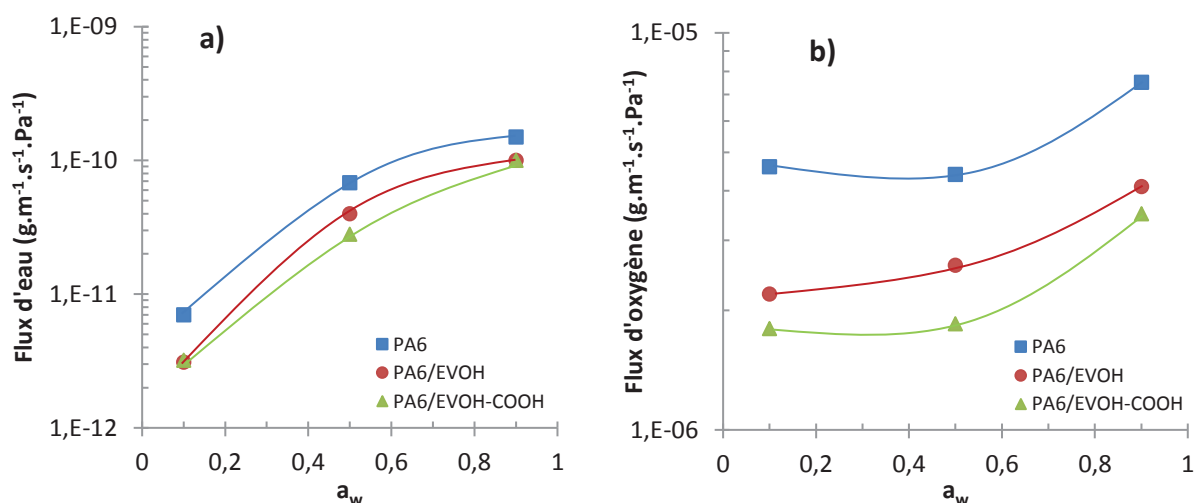


Figure I-63 : Evolution des perméabilités à a) l'eau et b) l'oxygène de mélanges PA6/ EVOH29 (75/25) et PA6/ EVOH29-COOH (75/25) en fonction de l'activité de l'eau, T = 38 °C¹⁷³

Comme pour les matériaux composites, l'élaboration de systèmes à partir d'un mélange de polymères s'avère difficile à cause notamment d'une faible compatibilité de l'EVOH avec la plupart des polymères traditionnellement utilisés dans l'industrie de l'emballage. De plus, les bonnes propriétés barrière initiales de ce matériau font que très peu d'études sont présentes dans la littérature.

Conclusion

L'EVOH est un copolymère thermoplastique semi-cristallin composé de segments de polyéthylène et d'alcool polyvinylique de proportion variable. En fonction de celle-ci, le comportement de l'EVOH va s'apparenter plus ou moins à celui de l'un des deux homopolymères (PE et PVOH). En condition anhydre, l'EVOH32 possède d'excellentes propriétés barrière à l'oxygène et aux arômes grâce notamment à une importante densité d'énergie cohésive induite par la présence de groupements hydroxyle répartis aléatoirement le long de la chaîne de polymère. Cela a pour effet de réduire la mobilité des chaînes et la taille des volumes libres, limitant ainsi la diffusion des petites molécules à travers le matériau. Disposant également de propriétés optiques et mécaniques intéressantes, l'EVOH est un matériau largement utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Néanmoins, l'EVOH présente une sensibilité très importante à l'eau, conduisant à une perte brutale et significative de ses propriétés mécaniques et barrière en conditions hydratées.

Afin de palier à ce problème, des films multicouches réalisés par coextrusion sont généralement utilisés avec l'insertion de la couche EVOH entre deux couches hydrophobes afin de minimiser son contact avec les molécules d'eau. Malgré cela, la stérilisation des emballages par un traitement thermique sous haute humidité reste problématique puisqu'il a été démontré qu'une partie de la vapeur d'eau traversait les couches externes du film jusqu'à atteindre l'EVOH. La combinaison de l'eau avec une température élevée jouant le rôle de facteur aggravant conduit ainsi à une perte des propriétés du film qui ne sont que partiellement retrouvées au bout d'un temps long. Les propriétés barrière ainsi affectées auront alors un impact négatif sur la durée de conservation des aliments.

Par conséquent, des changements dans le procédé de mise en œuvre industriel ont été expérimentés afin d'optimiser les propriétés intrinsèques de l'EVOH, comme l'augmentation de l'épaisseur des films, l'orientation des chaînes de polymère ou la modification de la composition des couches externes du multicouche.

Coûteux et/ou peu efficaces, ces procédés ne permettent pas d'obtenir des résultats suffisamment satisfaisants pour être massivement utilisés de façon industrielle. De nouvelles approches ont ainsi été étudiées via la modification de la composition de la couche EVOH.

L'incorporation de charges sphériques et lamellaires a montré une amélioration des propriétés barrière pour des faibles taux, renforcée lors de l'utilisation de charges modifiées chimiquement afin d'améliorer la compatibilité avec la matrice. Toutefois, de nombreuses études ont été menées pour une incorporation des charges par voie solvant.

Enfin, l'amélioration des propriétés barrière par la voie mélange de polymère avec l'EVOH en tant que phase majoritaire a très peu été étudiée, notamment à cause des très bonnes propriétés initiales du matériau.

L'ensemble de ces données bibliographiques nous a permis de dégager plusieurs axes de recherches à développer durant ce projet de thèse. Tout d'abord, si quelques études traitent de l'influence de l'humidité sur certaines propriétés spécifiques de l'EVOH, aucune n'a été menée sur l'analyse simultanée de l'ensemble des propriétés et du mécanisme d'hydratation. En effet, il nous est apparu intéressant de chercher des relations structure-propriétés en présence d'eau et de mettre en évidence des corrélations entre le comportement d'hydratation du polymère et son impact sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière de l'EVOH.

Une étude plus approfondie du mécanisme de sorption de l'eau dans l'EVOH à l'échelle moléculaire a également été effectuée, en s'appuyant sur l'exploitation des isothermes de sorption ainsi que les données obtenues lors du suivi de l'évolution des propriétés en fonction de l'humidité.

Après ce travail de compréhension des différents mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de l'EVOH, la recherche d'un procédé efficace et innovant permettant de réduire l'impact de l'humidité sur les propriétés du matériau a été menée. Dans la littérature, la voie mélange de polymère a été très peu expérimentée pour l'amélioration des propriétés barrière, d'une part comme évoquée précédemment à cause de très bonnes propriétés initiales, mais également à cause d'une mauvaise compatibilité avec la plupart des polymères utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire résultant des très fortes interactions intramoléculaires dont dispose l'EVOH. Dans ce contexte, il nous a semblé judicieux de privilégier un matériau disposant de bonnes affinités avec l'EVOH, et dont la structure chimique permettrait d'apporter un effet positif sur les propriétés barrière. Disposant d'une très forte densité d'énergie cohésive et d'excellentes propriétés barrière à l'oxygène, le PVOH est apparu comme un polymère prometteur. Etant l'un de ses homopolymères, il présente théoriquement une très bonne affinité avec la matrice. Différents mélanges EVOH/PVOH ont ainsi été expérimentés, en faisant varier les conditions de mise en œuvre, les taux d'incorporation ainsi que les masses molaires du PVOH dans le but d'obtenir le système optimal. Le challenge se situe ici dans la mise en œuvre par voie fondu étant donné que le PVOH est très majoritairement mis en œuvre par solution aqueuse.

Enfin, un travail sur la réalisation de matériaux nanocomposites a été mené. De nombreuses études se sont penchées sur l'incorporation de charges dans l'EVOH, qu'elles soient organiques ou inorganiques, sphériques ou lamellaires. Des améliorations intéressantes ont été reportées grâce à l'ajout de montmorillonites organo-modifiées, ainsi que l'ajout de graphène à des taux faibles. En revanche, la majorité des études a été effectuée par voie solvant. Il nous a ainsi semblé intéressant de privilégier une approche différente avec la réalisation de mélanges par voie fondu, tout en optimisant le procédé de mise en œuvre afin d'obtenir des dispersions de charges abouties et le maintien des propriétés de l'EVOH (transparence, tenue mécanique, propriétés thermiques, propriétés barrière). Des études ont ainsi été réalisées avec d'une part deux types de montmorillonites (l'une naturelle présentant un cation interfoliaire Na^+ , l'autre modifiée disposant d'un ammonium quaternaire) et d'autre part différents graphènes/ graphites. Le choix des charges a été guidé ici par la possibilité de transposer rapidement les études à l'échelle pilote et semi industrielle.

Dans le chapitre 2 de ce manuscrit, une description complète des matériaux utilisés dans le cadre de notre étude est réalisée, aussi bien pour les différentes matrices EVOH que pour les charges (Montmorillonite, Graphène, Graphite) ou les polymères (PVOH) employés durant ces travaux.

L'ensemble des méthodes ayant permis l'élaboration de films monocouches ou multicouches à base d'EVOH est ensuite détaillé. Les procédés de mise en œuvre par voie fondu (mélangeur interne, extrusion, coextrusion) sont développés.

Enfin, les différents équipements, les méthodes de caractérisation ainsi que les modèles, lois, et simulations ayant permis l'exploitation des résultats obtenus sont également décrits.

Références bibliographiques

1. Franco-Urquiza, E. A., Gamez-pérez, J., Velasquez-Infante, J.C., Santana, O., Benasat, A.M., Maspoch, M.L. Effect of the Strain Rate and Drawing Temperature on the Mechanical Behavior of EVOH and EVOH Composites. *Adv. Polym. Technol.* **32**, E287–E296 (2013).
2. Kim, S., Thiessen, P.A., Bolton, E.E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Han, L., He, J., He, S., Shoemaker, B.A., Wang, J., Yu, B., Zhang, J., Bryant, S.H. PubChem Substance and Compound databases. *Nucleic Acids Res.* **44**, D1202–D1213 (2016).
3. EVAL Europe. A propos des résines EVAL [en ligne]. Disponible sur : http://www.evalevoh.com/media/15495/technical%20brochure_french.pdf (consulté le 01/09/2018).
4. Iwanami, T. & Hirai, Y. Ethylene Vinyl Alcohol Resins For Gas-Barrier Material. *TAPPI J.* **66**, 85–90 (1983).
5. Blackwell, A. L. In High Performance Polymers: Their Origin and Development. *Elsevier Sci. Publ.* 425–435 (1986).
6. Mokwena, K. K. & Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **52**, 640–650 (2012).
7. Rwei, S.-P., Jue, Z.-F., Chiang, W.-Y., Chen, J.-H. & Chen, Y.-H. Characterization of melt spinnability of ethylene vinyl alcohol copolymers. *Text. Res. J.* **86**, 1191–1201 (2016).
8. Ketels, H. Synthesis, Characterization and Applications of Ethylene vinyl Alcohol Copolymers. (Université d’Eindhoven, 1989).
9. Moritani, T. & Iwasaki, H. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study on Sequence Distribution and Anomalous Linkage in Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **11**, 1251–1259 (1978).
10. Xu, W., Asai, S. & Sumita, M. Spectroscopic Study of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer and Poly(vinyl alcohol). *Seni Gakkaishi* **53**, 174–182 (1997).
11. Takahashi, M., Tashiro, K. & Amiya, S. Crystal Structure of Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **32**, 5860–5871 (1999).
12. Seto, T., Hara, T. & Tanaka, K. Phase Transformation and Deformation Processes in Oriented Polyethylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **7**, 31–42 (1968).
13. Bassett, D. C., Block, S. & Piermarini, G. J. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth. *J. Appl. Phys.* **45**, 4146–4150 (1974).
14. Nakamae, K., Kameyama, M. & Matsumoto, T. Elastic moduli of the crystalline regions in the direction perpendicular to the chain axis of ethylene-vinyl alcohol copolymers. *Polym. Eng. Sci.* **19**, 572–578 (1979).

15. Cerrada, M. L., Pérez, E., Pereña, J. M. & Benavente, R. Wide-Angle X-ray Diffraction Study of the Phase Behavior of Vinyl Alcohol–Ethylene Copolymers. *Macromolecules* **31**, 2559–2564 (1998).
16. López-Rubio, A., Lagaron, J.M., Giménez, E., Cava, D., Hernandez-Munoz, P., Yamamoto, T., Gavara, R. Morphological Alterations Induced by Temperature and Humidity in Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **36**, 9467–9476 (2003).
17. Rahnama, M., Oromiehie, A., Ahmadi, S. & Ghasemi, I. Effect of different blend compositions on properties of low-density polyethylene/ethylene vinyl alcohol/clay toward high oxygen barrier nanocomposite films. *Polym. Sci. Ser. A* **59**, 533–542 (2017).
18. Vannini, M., Marchese, P., Celli, A. & Lorenzetti, C. Strategy To Modify the Crystallization Behavior of EVOH32 through Interactions with Low-Molecular-Weight Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 3517–3524 (2016).
19. Brandrup, J., Immergut, E.H. *Polymer handbook*. (Wiley, 1989).
20. Hitachi High-Tech. DSC Measurement of Polyethylene [en ligne]. Disponible sur : https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_026e.pdf consulté le 01/09/2018).
21. Nir, Y., Narkis, M. & Siegmann, A. Partially miscible EVOH/copolyamide-6/6.9 blends: Thermal, dynamic-mechanical and shear rheology behavior. *Polym. Eng. Sci.* **38**, 1890–1897 (1998).
22. Thomas, D. & Cebe, P. Self-nucleation and crystallization of polyvinyl alcohol. *J. Therm. Anal. Calorim.* **127**, 885–894 (2017).
23. Peiti, C., Vergnes, B. & Haudin, J.-M. Cristallisation du polyéthylène basse densité : mesures rhéologiques et calorimétriques. (2008).
24. Aucejo, S., Marco, C. & Gavara, R. Water effect on the morphology of EVOH copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1201–1206 (1999).
25. Zhang, H., Bhunia, K., Li, L., Dolgovskij, M., Rasco, B., Tang, J., Sablani, S.S. Linking morphology changes to barrier properties of polymeric packaging for microwave-assisted thermal sterilized food. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 45481 (2017).
26. Alvarez, V. A., Ruseckaite, R. A. & Vázquez, A. Kinetic analysis of thermal degradation in poly(ethylene-vinyl alcohol) copolymers: Kinetic Analysis of Thermal Degradation in EVOH Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3157–3163 (2003).
27. Armstrong, R. . New EVAL EVOH Resins for Flexible Packaging [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf> (consulté le 01/09/2018).
28. Cabedo, L., Lagarón, J. M., Cava, D., Saura, J. J. & Giménez, E. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water—II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. *Polym. Test.* **25**, 860–867 (2006).

29. Penel-Pierron, L. Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : Cas des polymères éthylène/alcool vinylique et du polyamide 6. (Université des sciences et technologies de Lille, 1998).
30. Kanaan, C. Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants. (Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006).
31. Stinga, N. C. Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulotiques barrières à l'eau, aux graisses et gaz. (Université Joseph-Fourier, 2008).
32. Charifou, R. Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : Influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces silicées. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2013).
33. Huglin, M. & Zakaria, M. Comments on expressing the permeability of polymers to gases. *Angew. Makromol. Chem.* **117**, 1–13 (1983).
34. Crank, J. *Diffusion in polymers*. (Acad. Pr, 1977).
35. Fick, A. Ueber Diffusion. *Ann. Phys. Chem.* **170**, 59–86 (1855).
36. Atkins, P. W. & De Paula, J. *Chimie Physique*. (De Boeck, 2013).
37. Johansson, F. & Leufven, A. Food Packaging Polymer Films as Aroma Vapor Barriers at Different Relative Humidities. *J. Food Sci.* **59**, 1328–1331 (1994).
38. Krevelen, D. W. van, Klaas te Nijenhuis, TotalBoox & TBX. *Properties of Polymers*. (Elsevier Science, 2009).
39. Muramatsu, M., Okura, M., Kuboyama, K., Ougizawa, T., Yamamoto, T., Nishihara, Y., Saito, Y., Ita, K., Hirata, K., Kobayashi, Y. Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene–vinyl alcohol copolymer film: temperature and humidity dependence. *Radiat. Phys. Chem.* **68**, 561–564 (2003).
40. Ito, K., Saito, Y., Yamamoto, T., Ujihira, Y. & Nomura, K. Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement. *Macromolecules* **34**, 6153–6155 (2001).
41. López-Rubio, A., Hernandez-Munoz, P., Gimenez, E., Yamamoto, T., Gavara, R., Lagaron, J.M. Gas barrier changes and morphological alterations induced by retorting in ethylene vinyl alcohol-based food packaging structures: EVOH-Based Food Packaging Structures. *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 2192–2202 (2005).
42. EVAL Americas. Gas barrier properties of EVAL resins [en ligne]. Disponible sur : http://www.evalevoh.com/media/36916/tb_no_110.pdf (consulté le 01/09/2018)
43. Michaels, A. S., Vieth, W. R. & Barrie, J. A. Solution of Gases in Polyethylene Terephthalate. *J. Appl. Phys.* **34**, 1–12 (1963).

44. Michaels, A. S., Vieth, W. R. & Barrie, J. A. Diffusion of Gases in Polyethylene Terephthalate. *J. Appl. Phys.* **34**, 13–20 (1963).
45. Fernandez-Saiz, P., Ocio, M. J. & Lagaron, J. M. Antibacterial chitosan-based blends with ethylene–vinyl alcohol copolymer. *Carbohydr. Polym.* **80**, 874–884 (2010).
46. Barrer, R. M. Nature of the Diffusion Process in Rubber. *Nature* **140**, 106–107 (1937).
47. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 1866–1872 (2001).
48. Gouanvé, F. Comportement à l'eau d'un composite à matrice polyester insaturé renforcée par des fibres de lin. (Université de Rouen, 2005).
49. Jannot, Y. Isothermes de sorption : modèles et détermination [en ligne]. Disponible sur : <http://www.thermique55.com/principal/sorption.pdf> (consulté le 01/09/2018).
50. Nobile, M. A. D., Buonocore, G. G., Dainelli, D. & Nicolais, L. A New Approach to Predict the Water-transport Properties of Multilayer Films Intended for Food-packaging Applications. *J. Food Sci.* **69**, FEP85–FEP90 (2006).
51. Sammon, C., Overall, N. & Yarwood, J. The diffusion of water into pet followed in-situ using FT-IR ATR. *Macromol. Symp.* **119**, 189–196 (1997).
52. Cava, D., Cabedo, L., Gimenez, E., Gavara, R. & Lagaron, J. M. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene–vinyl alcohol copolymers and water: (I) Application of FT-IR spectroscopy to determine transport properties and interactions in food packaging films. *Polym. Test.* **25**, 254–261 (2006).
53. Koros, W. J. & Walker, D. R. B. Gas Separation Membrane Material Selection Criteria: Weakly and Strongly Interacting Feed Component Situations. *Polym. J.* **23**, 481–490 (1991).
54. Zimm, B. H. & Lundberg, J. L. Sorption of Vapors by High Polymers. *J. Phys. Chem.* **60**, 425–428 (1956).
55. Rogers, C. . Solubility and Diffusivity. (1965).
56. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
57. Despond, S., Espuche, E. & Domard, A. Water sorption and permeation in chitosan films: Relation between gas permeability and relative humidity. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **39**, 3114–3127 (2001).
58. Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Seytre, G., Fillot, L.A., Trouillet-Fonti, L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6: Consequences on water and ethanol sorption properties. *J. Membr. Sci.* **415–416**, 670–680 (2012).
59. Despond, S., Espuche, E., Cartier, N. & Domard, A. Hydration mechanism of polysaccharides: A comparative study. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 48–58 (2005).

60. Shafee, E. E. & Naguib, H. . Water sorption in cross-linked poly(vinyl alcohol) networks. *Polymer* **44**, 1647–1653 (2003).
61. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37**, 691–699 (1999).
62. Peychès-Bach, A. Interactions Vin/Emballage/Environnement - Application au Bag-in-Box. (Montpellier SupAgro, 2009).
63. Lagaron, J. M., Powell, A. K. & Bonner, G. Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer. *Polym. Test.* **20**, 569–577 (2001).
64. Johari, G. P., Hallbrucker, A. & Mayer, E. The glass–liquid transition of hyperquenched water. *Nature* **330**, 552–553 (1987).
65. Gordon, M. & Taylor, J. S. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.* **2**, 493–500 (2007).
66. Lazaridou, A. & Biliaderis, C. G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan–starch and chitosan–pullulan films near the glass transition. *Carbohydr. Polym.* **48**, 179–190 (2002).
67. Colak, B. Y., Gouanve, F., Degraeve, P., Espuche, E. & Prochazka, F. Study of the influences of film processing conditions and glycerol amount on the water sorption and gas barrier properties of novel sodium caseinate films. *J. Membr. Sci.* **478**, 1–11 (2015).
68. Lazaridou, A., Biliaderis, C. G. & Kontogiorgos, V. Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films. *Carbohydr. Polym.* **52**, 151–166 (2003).
69. Aucejo, S., Pozo, M. J. & Gavara, R. Effect of water presence on the sorption of organic compounds in ethylene–vinyl alcohol copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 711–716 (1998).
70. Gavara, R. & Hernandez, R. J. The effect of water on the transport of oxygen through nylon-6 films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **32**, 2375–2382 (1994).
71. Hernandez, R. J. & Gavara, R. Sorption and transport of water in nylon-6 films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **32**, 2367–2374 (1994).
72. Marais, S., Hirata, Y., Langevin, D., Chappey, C., Nguyen, T.Q., Metayer, M. Permeation and sorption of water and gases through EVA copolymers films. *Mater. Res. Innov.* **6**, 79–88 (2002).
73. Morillon, V., Debeaufort, F., Capelle, M., Blond, G. & Voilley, A. Influence of the Physical State of Water on the Barrier Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Films. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 11–16 (2000).
74. EVAL. EVOH Barrier Resins and Film [en ligne]. Disponible sur : http://www.evalevoh.com/media/156403/01b_eval_us_letter.pdf (consulté le 01/09/2018).
75. Launay, A., Thominet, F. & Verdu, J. Water sorption in amorphous poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **73**, 1131–1137 (1999).

76. Lim, L.-T., Britt, I. J. & Tung, M. A. Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 197–206 (1999).
77. Kucukpinar, E. & Doruker, P. Effect of absorbed water on oxygen transport in EVOH matrices. A molecular dynamics study. *Polymer* **45**, 3555–3564 (2004).
78. EVAL. EVOH Barrier Film [en ligne]. Disponible sur : https://www.kuraray.eu/fileadmin/presse/publikationen/downloads_k_fair_2013/eval/EVAL_film.pdf (consulté le 01/09/2018).
79. CARMA. La perméabilité des polymères [en ligne]. Disponible sur : <http://doczz.fr/doc/611996/t%C3%A9l%C3%A9charger-l-expos%C3%A9--1291-ko-> (consulté le 01/09/2018).
80. Flat, J.-J., Bellet, G., Brulé, B. & Blondel, P. Multilayer structure having one layer based on polyamide and HDPE. (2005).
81. Huang, C.-H., Wu, J.-S. & Huang, C.-C. Predicting the permeability and tensile behavior of high density polyethylene/tie/polyamide 6 three-layer films. *Polym. Int.* **53**, 2099–2106 (2004).
82. Huang, C.-H., Wu, J.-S. & Huang, C.-C. Predicting the Permeability and Tensile Properties of Multilayer Films from the Properties of the Individual Component Layers. *Polym. J.* **36**, 386–393 (2004).
83. Lasagabáster, A., Abad, M. J., Barral, L., Ares, A. & Bouza, R. Application of FTIR spectroscopy to determine transport properties and water–polymer interactions in polypropylene (PP)/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) blend films: Effect of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) content and water activity. *Polymer* **50**, 2981–2989 (2009).
84. Guiu, A. Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : adhésion et vieillissement. (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002, 2002).
85. Agassant, J.-F. & Avenas, P. *Mise en forme des polymères : Approche thermodynamique de la plasturgie*. (Lavoisier, 2014).
86. Vergnes, B. & Chapet, M. Les procédés d'extrusion bi-vis [en ligne]. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-procedes-d-extrusion-42150210/extrusion-am3653/presentation-generale-des-procedes-d-extrusion-bivis-am3653niv10001.html> (consulté le 01/09/2018).
87. Dooley, J. Determining the processability of multilayer coextruded Structures [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tappi.org/content/events/07place/papers/dooley.pdf> (consulté le 01/09/2018).
88. CTCPA. Interêt du séchage des emballages plastiques des produits appertisés [en ligne]. Disponible sur : <https://www.ctcpa.org/emballage-plastique-agroalimentaire-dluo-sechage-ctcpa> (consulté le 01/09/2018).
89. Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Improving the resistance to humid heat sterilization of EVOH copolymers through blending. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 174–181 (2008).

90. Dhawan, S., Varney, C., Barbosa-Canovas, G., Tang, J., Selim, F., Sablani, S.S. Pressure-assisted thermal sterilization effects on gas barrier, morphological, and free volume properties of multilayer EVOH films. *J. Food Eng.* **128**, 40–45 (2014).
91. Dhawan, S., Barbosa-Cànovas, G. V., Tang, J. & Sablani, S. S. Oxygen barrier and enthalpy of melting of multilayer EVOH films after pressure-assisted thermal processing and during storage. *J. Appl. Polym. Sci.* **122**, 1538–1545 (2011).
92. Gnanou, Y. & Fontanille, M. Structure moléculaire et morphologie des polymères [en ligne]. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-2/structure-moleculaire-et-morphologie-des-polymeres-a3042/> (consulté le 01/09/2018).
93. Barrer, R. M. Diffusion in polymers. 165–217 (1968).
94. Barrer, R. M. & Petropoulos, J. Diffusion in heterogeneous media : lattices of parallelepipeds in a continuous phase. *Br. J. Appl. Phys.* **12**, 691 (1961).
95. Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Solubility of gases in polyethylene. *J. Polym. Sci.* **50**, 393–412 (1961).
96. Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Flow of gases through polyethylene. *J. Polym. Sci.* **50**, 413–439 (1961).
97. Nielsen, L. E. Models for the permeability of filled polymer systems. *J. Macromol. Sci. - Part - Chemistry* **1**, 929–942 (1967).
98. Maxwell, J. C. A treatise on Electricity and Magnetism. *Clarendon Press* **1**, (1873).
99. Waché, R. Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles: Propriétés barrière des nanocomposites obtenus. (Université de Bretagne Occidentale, 2004).
100. Alexandre, B., Colasse, L., Langevin, D., Médéric, P., Aubry, T., Chappey, C., Marais, S. Transport Mechanisms of Small Molecules through Polyamide 12/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Phys. Chem. B* **114**, 8827–8837 (2010).
101. Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J.-F. & Espuche, E. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **46**, 2593–2604 (2008).
102. Dupuy, J.-S. Identification des propriétés mécaniques des matériaux composites par analyse vibratoire. (Université Montpellier II, 2008).
103. Dal Pont, K. Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP : influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2011).
104. Illaik, A. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/ hydroxydes doubles lamellaires (HDL). (Université Blaise Pascal, 2008).
105. Domenech, T. Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/ argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu. (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012).

106. Amarelis, P. Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse. (Université Pierre et Marie Curie, 2005).
107. Loiseau, A. Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite/ Polyoxyde d'éthylène. (Université du Maine, 2006).
108. Reynaud, E. Etude des relations Structure - Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. (2000).
109. Muratoglu, O. K., Argon, A. S., Cohen, R. E. & Weinberg. Microstructural processes of fracture of rubber-modified polyamides. *Polymer* **36**, 921–930 (1995).
110. Hancock, M. & Rathon, R. Principal types of particulate fillers. In Particulate-filled polymer composites. *Rothon R Essex Longman Sci. Tech.* 47–87 (1995).
111. Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E. & Weinberg, M. The morphology and orientation of polyethylene in films of sub-micron thickness crystallized in contact with calcite and rubber substrates. *Polymer* **40**, 2367–2380 (1999).
112. Alexandre, M. & Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **28**, 1–63 (2000).
113. Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Nanocomposites of ethylene vinyl alcohol copolymer with thermally resistant cellulose nanowhiskers by melt compounding (I): Morphology and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 2666–2678 (2013).
114. Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Nanocomposites of ethylene vinyl alcohol copolymer with thermally resistant cellulose nanowhiskers by melt compounding (II): Water barrier and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* n/a-n/a (2012). doi:10.1002/app.38432
115. Martínez-Sanz, M., Olsson, R. T., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Development of electrospun EVOH fibres reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers. Part I: Characterization and method optimization. *Cellulose* **18**, 335–347 (2011).
116. Martínez-Sanz, M., Olsson, R. T., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Development of bacterial cellulose nanowhiskers reinforced EVOH composites by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **124**, 1398–1408 (2012).
117. Christoforidis, K. C., Kubacka, A., Ferrer, M., Cerrada, M.L., Fernandez-Garcia, M., Fernandez-Garcia, M. Role of TiO₂ morphological characteristics in EVOH–TiO₂ nanocomposite films: self-degradation and self-cleaning properties. *RSC Adv.* **3**, 8541 (2013).
118. Rudnick, R.L., Holland, H.D. The crust. *Treatise in geochemistry.* (2005).
119. Wei, L., Locatelli, M.L., Diaham, S., Pham, C.D., Grosset, G., Dupuy, L. Propriétés diélectriques à haute température de couches de SiO₂ déposées par PECVD TEOS.(2004).
120. Nam, J.-D. & Kim, S. W. Phase compatibility and barrier properties of ethylene/vinyl alcohol copolymer based hybrid materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 1663–1670 (2010).

121. *Proceedings of the 17th IAPRI World Conference on Packaging: [Oct. 12-15, 2010, Tianjin, China.* (Scientific Research Publishing, 2010).
122. Millot, G. *Géologie des argiles : altérations, sédimentologie, géochimie.* Masson et Cie. Paris, 1964, 499 p. (Pour la Science. 61)
123. Hubert, F. *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique.* (Université de Poitiers, 2008).
124. Aktzi, N., Nir, Y., Wang, D., Narkis, M. & Siegmann, A. EVOH/clay nanocomposites produced by melt processing. *Polym. Compos.* **22**, 710–720 (2001).
125. Franco-Urquiza, E., Gamez Perez, J., Sánchez-Soto, M., Santana, O. O. & Maspoch, M. L. The effect of organo-modifier on the structure and properties of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-modified montmorillonite composites. *Polym. Int.* n/a-n/a (2010).
126. Cerisuelo, J. P., Gavara, R. & Hernández-Muñoz, P. Diffusion modeling in polymer–clay nanocomposites for food packaging applications through finite element analysis of TEM images. *J. Membr. Sci.* **482**, 92–102 (2015).
127. Cabedo, L., Giménez, E., Lagaron, J. M., Gavara, R. & Saura, J. J. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. *Polymer* **45**, 5233–5238 (2004).
128. Cabedo, L., Villanueva, M. P., Lagarón, J. M. & Giménez, E. Development and characterization of unmodified kaolinite/EVOH nanocomposites by melt compounding. *Appl. Clay Sci.* **135**, 300–306 (2017).
129. Sabard, M. *Etude de films PA6 et nanocomposites : effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol.* (Université Claude Bernard Lyon 1, 2011).
130. Vannini, M., Marchese, P., Celli, A., Marega, C., Marigo, A., Lorenzetti, C. Synergistic effect of dipentaerythritol and montmorillonite in EVOH-based nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, (2015).
131. Kim, S. W. & Cha, S.-H. Thermal, mechanical, and gas barrier properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer-based nanocomposites for food packaging films: Effects of nanoclay loading. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, (2014).
132. Wang, H., Zhang, H., Niu, B., Jiang, S., Cheng, J., Jiang, S. Structure and properties of the poly(vinyl alcohol-co-ethylene)/montmorillonite-phosphorylated soybean protein isolate barrier film. *RSC Adv.* **6**, 29294–29302 (2016).
133. Chen, P. & Zhang, L. Interaction and Properties of Highly Exfoliated Soy Protein/Montmorillonite Nanocomposites. *Biomacromolecules* **7**, 1700–1706 (2006).
134. Wang, X., Hu, L., Gan, L., He, M., He, X., Tian, W., Li, M., Xu, L., Li, Y., Chen, Y. Improvement in physical and biological properties of chitosan/soy protein films by surface grafted heparin. *Int. J. Biol. Macromol.* **83**, 19–29 (2016).

135. Wang, X. & Chi, Y. Micro-assisted Phosphorylation of Soybean Protein Isolates and their Physicochemical Properties. *Czech J. Food Sci.* **30**, 99–107 (2012).
136. Kalendova, A., Merinska, D., Gerard, J. F. & Slouf, M. Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties. *Polym. Compos.* **34**, 1418–1424 (2013).
137. Zhao, Q. & Burns, S. E. Microstructure of Single Chain Quaternary Ammonium Cations Intercalated into Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir* **28**, 16393–16400 (2012).
138. Huskić, M., Žagar, E. & Žigon, M. The influence of a quaternary ammonium salt and MMT on the in situ intercalative polymerization of PMMA. *Eur. Polym. J.* **48**, 1555–1560 (2012).
139. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
140. Kim, H., Abdala, A. A. & Macosko, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **43**, 6515–6530 (2010).
141. Cui, Y., Kundalwal, S. I. & Kumar, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon* **98**, 313–333 (2016).
142. Jimenez-Cervantes, E., López-Barroso, J., Martínez-Hernández, A. L. & Velasco-Santos, C. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. in *Recent Advances in Graphene Research* (2016).
143. Kwon, H., Kim, D., Seo, J. & Han, H. Enhanced moisture barrier films based on EVOH/exfoliated graphite (EGn) nanocomposite films by solution blending. *Macromol. Res.* **21**, 987–994 (2013).
144. Kim, D., Kwon, H. & Seo, J. EVOH nanocomposite films with enhanced barrier properties under high humidity conditions. *Polym. Compos.* **35**, 644–654 (2014).
145. Kwon, H., Kim, D. & Seo, J. Thermal and barrier properties of EVOH/EFG nanocomposite films for packaging applications: Effect of the mixing method. *Polym. Compos.* **37**, 1744–1753 (2016).
146. Barreira, D. A. S., Santana, J.G., Lazaro, L.Y., Ruiz, J.G., Valenzuela-Diaz, F., Guven, O., Moura, E.A.B. Preparation of EVOH/Graphene oxide by blown film Extrusion - Correlation between film properties and graphene oxide addition. (2016).
147. Kim, H. M. & Lee, H. S. Water and oxygen permeation through transparent ethylene vinyl alcohol/(graphene oxide) membranes. *Carbon Lett.* **15**, 50–56 (2014).
148. Yang, J., Bai, L., Feng, G., Yang, X., Lv, M., Zhang, C., Hu, H., Wang, X. Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 16745–16754 (2013).
149. Bégin, D., Lavoué, J. & Gérin, M. *La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde.* (IRSST, 2002).

150. Buchholz, H., Arpe, H.-J. & Ullmann, F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. ... Index to volumes A 1 to A 28, B 1 to B 8.* (1996).
151. Cloitre, M. Matériaux polymère structures : Mélanges, alliages, copolymères à blocs [en ligne]. Disponible sur : <https://cours.espci.fr/site.php?id=57&fileid=1468> (consulté le 01/09/2018).
152. Gao, X., Sheng, D., Liu, X., Li, T., Ji, F., Yang, Y. Tailoring morphology to improve the gas-barrier properties of thermoplastic polyurethane/ethylene-vinyl alcohol blends. *Polym. Eng. Sci.* **56**, 922–931 (2016).
153. Gopalakrishnan, R., Schultz, J. M. & Gohil, R. M. Effect of blend rheology on the transport property of oriented poly(ethylene terephthalate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1749–1759 (1995).
154. Kit, K. M., Schultz, J. M. & Gohil, R. M. Morphology and barrier properties of oriented blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol). *Polym. Eng. Sci.* **35**, 680–692 (1995).
155. Samios, C. . & Kalfoglou, N. . Acrylic-modified polyolefin ionomers as compatibilizers for poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/aromatic copolyester blends. *Polymer* **42**, 3687–3696 (2001).
156. Faisant, J. B., Aït-Kadi, A., Bousmina, M. & Desche[^]nes, L. Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends. *Polymer* **39**, 533–545 (1998).
157. Ellis, T. S. Reverse exfoliation in a polymer nanocomposite by blending with a miscible polymer. *Polymer* **44**, 6443–6448 (2003).
158. Földes, E. & Pukánszky, B. Miscibility–structure–property correlation in blends of ethylene vinyl alcohol copolymer and polyamide 6/66. *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 79–86 (2005).
159. Lee, C. M., Kim, E. S. & Yoon, J.-S. Reactive blending of poly(L-lactic acid) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 886–890 (2005).
160. Jiang, W., Qiao, X. & Sun, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohydr. Polym.* **65**, 139–143 (2006).
161. Sousa, R. A., Kalay, G., Reis, R. L., Cunha, A. M. & Bevis, M. J. Injection molding of a starch/EVOH blend aimed as an alternative biomaterial for temporary applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 1303–1315 (2000).
162. Jiao, J., Wang, S. J., Xiao, M., Xu, Y. & Meng, Y. Z. Processability, property, and morphology of biodegradable blends of poly(propylene carbonate) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol). *Polym. Eng. Sci.* **47**, 174–180 (2007).
163. Akiba, I. & Akiyama, S. Interfacial tension of poly (ethylene- co -vinyl alcohol)/polyamide blends. *Polym. Bull.* **41**, 487–492 (1998).
164. Lagarón, J. M., Giménez, E., Saura, J. J. & Gavara, R. Phase morphology, crystallinity and mechanical properties of binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and a polyamide-containing ionomer. *Polymer* **42**, 7381–7394 (2001).

165. Lee, S. Y. & Kim, S. C. Lamellar morphology development using hybrid EVOH–nylon blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 2001–2014 (1998).
166. Lagarón, J. M., Giménez, E., Altava, B., Del-Valle, V. & Gavara, R. Characterization of extruded ethylene-vinyl alcohol copolymer based barrier blends with interest in food packaging applications. *Macromol. Symp.* **198**, 473–482 (2003).
167. Lagarón, J. M., Giménez, E., Saura, J. J. & Gavara, R. Phase morphology, crystallinity and mechanical properties of binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and a polyamide-containing ionomer. *Polymer* **42**, 7381–7394 (2001).
168. Lagarón, J. ., Giménez, E., Gavara, R. & Saura, J. . Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer. *Polymer* **42**, 9531–9540 (2001).
169. Akkapeddi, M. K. Commercial Polymer Blends. in *Polymer Blends Handbook* (eds. Utracki, L. A. & Wilkie, C. A.) 1733–1883 (2014).
170. Keskin, S. & Elliott, J. R. Binary Interactions of Poly(Ethylene Covinyl Alcohol) with Poly(4-Vinyl Pyridine) and Poly(*n*-Butyl Methacrylate). *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6331–6337 (2003).
171. de Lima, J. A. & Felisberti, M. I. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate) blends: Phase behavior and morphology. *Eur. Polym. J.* **44**, 1140–1148 (2008).
172. Del Nobile, M. A., Laurienzo, P., Malinconico, M., Mensitieri, G. & Nicolais, L. New functionalized ethylene/vinyl alcohol co-polymers: synthesis and water vapour transport properties. *Packag. Technol. Sci.* **10**, 95–108 (1997).
173. Cerruti, P., Laurienzo, P., Malinconico, M. & Carfagna, C. Thermal oxidative stability and effect of water on gas transport and mechanical properties in PA6-EVOH films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45**, 840–849 (2007).
174. Bruzaud, S. & Levesque, G. Synthesis and characterization of new functional polymers by polymer-analog reactions on EVOH copolymer. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1758–1764 (2000).
175. Warangkhan, P., C., J. S. & Rathanawan, M. Preparation and characterization of reactive blends of poly(lactic acid), poly(ethylene-co-vinyl alcohol), and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). (2015).

Chapitre II

Matériaux et méthodes



Sommaire

Introduction	102
I. Présentation des matériaux utilisés	102
I.A. Les polymères.....	102
I.A.1. La matrice EVOH.....	102
I.A.2. Le Poly (alcool vinylique) (PVOH)	106
I.B. Les charges	108
I.B.1. Les Montmorillonites (MMT)	108
I.B.2. Les charges carbonées de type graphène	108
II. Elaboration des mélanges et mise en forme des films	109
II.A. Mise en œuvre par voie fondu	109
II.A.1. Mélangeur interne et mise en forme par voie presse.....	109
II.A.2. Extrusion à l'échelle pilote et mise en forme de films par voie presse.....	110
II.A.3. Mise en œuvre à l'échelle pré-industrielle et mise en forme par le procédé multicouches	111
II.B. Récapitulatif des films préparés	112
III. Conditionnement des échantillons à différentes activités	114
IV. Méthodes de caractérisation	115
IV.A. Analyse de la microstructure.....	115
IV.A.1. Diffraction des rayons X (DRX)	115
IV.A.2. Microscopie électronique.....	116
IV.B. Analyse thermique	116
IV.B.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	116
IV.B.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	118
IV.C. Propriétés fonctionnelles	120
IV.C.1. Analyse mécanique.....	120
IV.C.2. Analyse des propriétés de transport.....	121
Conclusion	132
Références bibliographiques	133

Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré d'une part à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Les différentes voies d'élaboration des films et leur conditionnement sont d'autre part décrits. Enfin, les méthodes de caractérisations des échantillons obtenus y sont également détaillées.

I. Présentation des matériaux utilisés

I.A. Les polymères

I.A.1. La matrice EVOH

Différents grades EVOH ont été utilisés dans cette étude : EVOH27¹, EVOH29² et EVOH32^{3,4}. Pour ce dernier grade, deux références distinctes ont été employées. L'ensemble des noms commerciaux et des fournisseurs est indiqué dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Récapitulatif des films de références utilisés

Grade EVOH	EVOH27	EVOH29	EVOH32	
Référence	SP521	DT2904RB	J102B	F171B
Fournisseur	EVAL™	Soarnol™	EVAL™	

La majorité des études a été réalisée à partir de l'EVOH32, les autres grades ayant servi à la comparaison et à la discussion de certains points expérimentaux particuliers. Ces matériaux se présentent sous forme de granulés incolores et translucides et disposent d'une densité comprise entre 1,17 et 1,21.

La température de fusion de l'EVOH32 $T_{f_{EVOH}}$ est d'environ 182 °C, celles de l'EVOH27 et EVOH29 de 189 °C, tandis que la température de cristallisation $T_{c_{EVOH}}$ est proche de 158 °C pour les trois grades EVOH étudiés.

L'indice de fluidité (ou MFI) à 210 °C et sous une charge de 2,16 kg est de 3,9 g.10min⁻¹ pour l'EVOH32 de référence J102B, 3,7 g.10min⁻¹ pour l'EVOH32 de référence F171B, 4,1 g.10min⁻¹ pour l'EVOH27 et enfin 3,8 g.10min⁻¹ pour l'EVOH29.

Avant utilisation, ces produits ont été conservés à l'abri de l'humidité et de la lumière dans des sacs thermoscellés.

La stabilité thermique des différents grades EVOH utilisés est présentée Figure II-1. Les thermogrammes montrent une augmentation des températures de dégradation avec la hausse du taux d'éthylène présent dans l'EVOH.

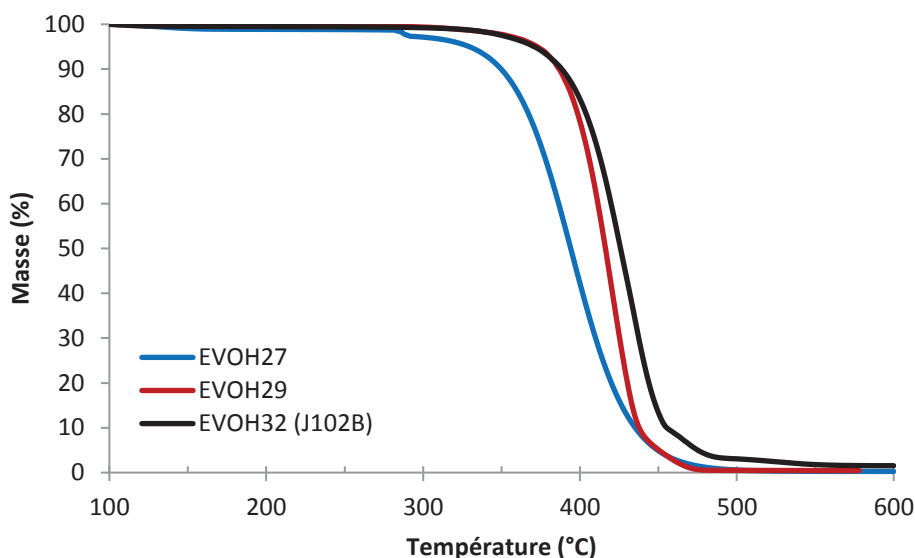


Figure II-1 : Thermogrammes ATG des granulés EVOH seuls (20 °C.min⁻¹, sous hélium)

Dans ces travaux de thèse, ces matériaux ont été exclusivement étudiés sous forme de films. Dans la plupart des cas, ces derniers ont été mis en œuvre industriellement par nos partenaires : Leygatech et Bobino. Des structures PP/EVOH/PP ont ainsi été réalisées par coextrusion sans ajout de liants afin de pouvoir séparer la couche EVOH des couches externes. Un film multicouche contenant une couche EVOH de référence J102B et d'épaisseur 55 µm a été fourni par la société Bobino, et un autre disposant d'une couche EVOH de référence F171B et d'épaisseur 7 µm a été préparé par la société Leygatech. Ces monocouches d'EVOH produits de façon industrielle ont ainsi servi de références dans le cas de notre étude.

L'EVOH32 étant la matrice considérée dans la totalité de ce travail de thèse, des caractérisations physicochimiques plus poussées ont été réalisées par le biais d'analyses RMN et de chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

1.A.1a. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Des analyses RMN ¹H ont été réalisées sur des échantillons EVOH32 de références J102B et F171B afin de déterminer leur structure chimique. Les analyses ont été effectuées avec un appareil 950US (Bruker) à partir d'échantillons dissous dans du DMSO à une concentration de 5 %.

Les spectres obtenus pour ces deux matériaux sont présentés Figure II-2.

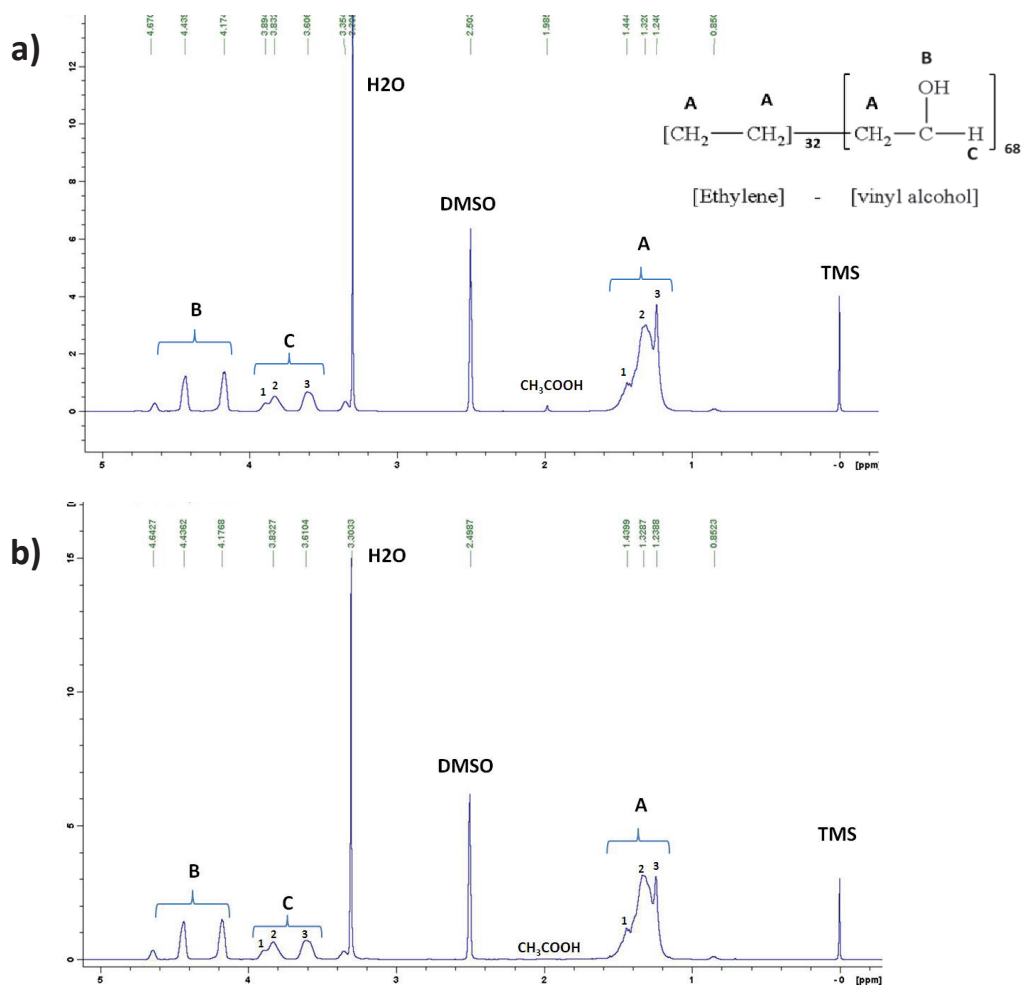


Figure II-2 : Spectres RMN ^1H obtenus pour des EVOH32 de références a) J102B et b) F171B et pics caractéristiques

Grâce à leur exploitation (Tableau II-2), il est notamment possible de déterminer le taux de groupements acétate résiduels dans l'EVOH ainsi que la répartition des groupements hydroxyle le long de la chaîne de polymère ^{5,6}.

Tableau II-2 : attribution des pics des spectres RMN ^1H obtenus pour les EVOH32 étudiés

Nom du Pic	Position (ppm)	Aire (u.a)	Attribution
DMSO	2,50	-	Solvant
TMS	0	-	Référence
CH ₃ COOH	1,98	0,27	Groupements acétate
H ₂ O	3,31	-	Eau sorbée
A1	1,44	4,39	Diade (VPE,VPE)
A2	1,32	32,60	Diade (VPE,VOH)
A3	1,24	8,14	Diade (VOH,VOH)
C1	3,89	0,69	Triade (VOH,VOH,VOH)
C2	3,83	3,67	Triade (VPE,VOH,VOH)
C3	3,61	4,68	Triade (VPE,VOH,VPE)
B	4,17-4,67	10,46	Groupements hydroxyle

Le pourcentage de groupements acétate présents au sein du polymère peut alors être défini grâce à l'équation suivante ⁷ :

$$\% \text{ acétate résiduel} = \frac{\frac{A_{CH_3COOH}}{3}}{\frac{(A_{A1}+A_{A2}+A_{A3}) \cdot \phi_{mol}(PVOH)}{2}} * 100 \quad (II-1)$$

Avec A_x l'aire du pic x et $\phi_{mol}(PVOH)$ le pourcentage molaire de PVOH dans le polymère.

Il a été déduit que l'EVOH32 référence J102B présentait un taux de groupements acétate résiduels de 0,59 %, tandis que l'absence de pic caractéristique pour l'EVOH32 de type F171B montre que cette référence est totalement hydrolysée.

Par déconvolution des signaux du pic A, il est également possible d'avoir accès aux longueurs moyennes de séquences hydroxyle n_0^{VOH} et éthylène n_0^{VPE} , correspondant au nombre de motifs de monomères identiques par bloc. Les relations suivantes sont utilisées ^{7,8} :

$$n_0^{VOH} = 2 \frac{(VOH)}{[(VPE)/(VOH)]} \quad (II-2)$$

$$n_0^{VPE} = 2 \frac{(VPE)}{[(VPE)/(VOH)]} \quad (II-3)$$

Avec (VPE), (VOH) les monades se reportant aux motifs PE et PVOH respectivement et (VOH, VOH), (VOH, VPE) et (VPE, VPE) les diades correspondantes.

Les résultats obtenus sont $n_0^{VOH} = 4,2$ et $n_0^{VPE} = 2,0$ pour la référence J102B, $n_0^{VOH} = 4,9$ et $n_0^{VPE} = 2,3$ pour la F171B.

La chaîne de polymère est donc constituée en moyenne par la répétition d'environ 4 motifs d'alcool vinylique et 2 motifs d'éthylène pour l'EVOH J102B, 5 motifs d'alcool vinylique et 2,5 motifs d'éthylène pour l'EVOH F171B. Si ces valeurs sont en accord avec les proportions des constituants de l'EVOH32 (1/3 de groupements éthylène, 2/3 de groupements alcool vinylique), les résultats soulignent la présence de blocs de plus petites tailles pour la référence J102B.

Enfin, l'indice de blockiness η permet également de fournir des informations concernant la distribution des blocs le long de la chaîne de polymère et est déterminée à l'aide de la formule ^{9,10} :

$$\eta = \frac{(VPE,VOH)}{2[(VPE).(VOH)]} \quad (II-4)$$

La valeur de η obtenue permet de caractériser la distribution des motifs le long de la chaîne de copolymère :

- $0 \leq \eta < 1$: Valeurs caractéristiques d'un copolymère à blocs
- $\eta = 1$: Valeur obtenue pour un copolymère avec des motifs répartis aléatoirement le long des chaînes de polymère
- $1 < \eta \leq 2$: Valeurs indiquant une alternance des co-monomères

Le calcul de l'indice de blockiness montre des valeurs de $\eta = 7,49 \cdot 10^{-3}$ pour la référence J102B et $\eta = 6,38 \cdot 10^{-3}$ pour la F171B, suggérant la présence de copolymères à blocs.

I.A.1b. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée afin de mesurer les masses molaires et la dispersité (\mathcal{D}) des matrices EVOH32 de références J102B ou F171B. Les échantillons ont été dissous dans du DMSO.

Les analyses ont été réalisées avec un appareil HT-GPC module 350A de Malvern disposant d'une colonne PSS-Gram et de détecteurs RI et une calibration relative en PMMA.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-3 :

Tableau II-3 : Comparaison des masses molaires d'échantillons d'EVOH32 en fonction de la référence

Référence	J102B	F171B
\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	46 000	37 000
\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	150 000	82 000
\overline{M}_z (g.mol ⁻¹)	315 000	154 000
\mathcal{D}	3,3	2,2

Il apparait que la référence J102B possède une masse molaire et une dispersité plus élevées que l'EVOH32 de type F171B.

I.A.2. Le Poly (alcool vinylique) (PVOH)

Le Poly (alcool vinylique) ou PVOH est un polymère obtenu à partir de l'hydrolyse du Poly (acétate de vinyle ou PVAc (parfois également abrégé PVA) (Figure II-3).

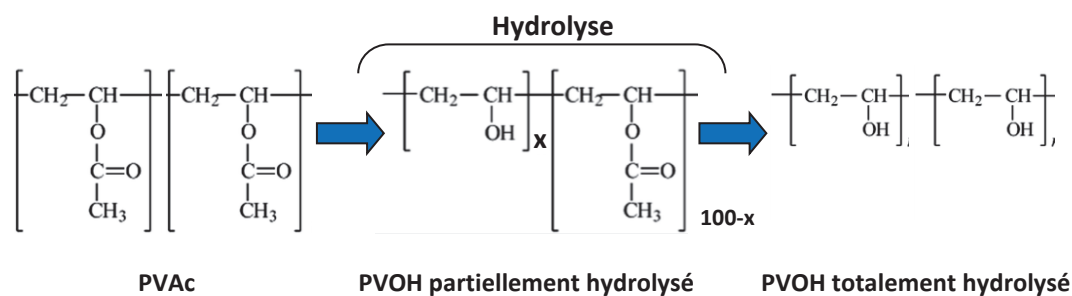


Figure II-3 : Schéma de l'obtention du PVOH à partir de l'hydrolyse du PVAc (x = taux d'hydrolyse en pourcentage molaire)

Le PVOH est donc caractérisé principalement par sa masse molaire et son taux d'hydrolyse. Dans notre étude, trois PVOH différents sous forme de poudres ont été utilisés :

- Un PVOH de faible masse molaire (que nous nommerons **PVOH LM**) caractérisé par une valeur de \overline{M}_W d'environ 27000 g.mol⁻¹ et un taux d'hydrolyse supérieur à 98 %, distribué par Kuraray sous le nom POVAL 4-98®^{11,12}
- Un PVOH de masse molaire moyenne (appelé **PVOH MM**) avec un \overline{M}_W d'environ 89-98000 g.mol⁻¹ et un taux d'hydrolyse supérieur à 99 %, fourni par Sigma-Aldrich®¹³
- Un PVOH de masse molaire élevée (**PVOH HM**) avec un \overline{M}_W d'environ 146-186000 g.mol⁻¹ et un taux d'hydrolyse supérieur à 99 %, fourni par Sigma-Aldrich®¹⁴

Ces produits se présentent sous forme de poudres blanches et disposent d'une densité d'environ 1,3. Les caractéristiques thermiques (température de fusion et de cristallisation) de ces 3 matériaux sont reportées ci-dessous (Tableau II-4) :

Tableau II-4 : Récapitulatif des caractéristiques thermiques des différents PVOH étudiés

Matériau	PVOH		
	LM	MM	HM
Type	LM	MM	HM
$T_{f_{PVOH}}$ (°C)	221	225	225
$T_{c_{PVOH}}$ (°C)	179	196	177

L'analyse des thermogrammes ATG de ces 3 poudres de polymère (Figure II-4) permet de souligner une meilleure stabilité thermique pour le PVOH LM, qui provient de la société Kuraray, avec des températures de dégradation plus élevées.

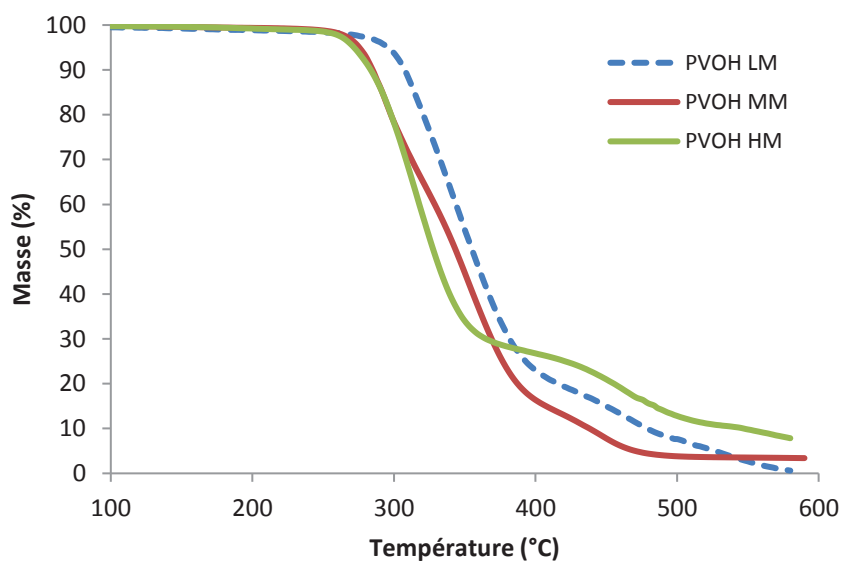


Figure II-4 : Thermogrammes ATG des poudres PVOH (20 °C.min⁻¹, sous hélium)

I.B. Les charges

Comme évoqué dans le chapitre précédent, différentes études présentes dans la littérature suggèrent la possibilité d'améliorer les propriétés barrière de l'EVOH via l'incorporation de charges lamellaires disposant d'un haut facteur de forme. Plus particulièrement, les études ont montré des résultats prometteurs avec l'ajout de montmorillonite et de dérivés de graphène. Il a également été observé que la qualité de dispersion des charges jouait un rôle primordial dans l'amélioration des propriétés du nanocomposite. D'après notre analyse bibliographique, l'utilisation d'une montmorillonite naturelle ne permettant pas d'obtenir des résultats significatifs, celle-ci a été utilisée en tant que référence en complément d'une montmorillonite organo-modifiée. Enfin, différents graphènes non modifiés chimiquement mais présentant une mise en forme spécifique censée amener des dispersions plus abouties par une mise en œuvre par voie fondu ont été testés.

I.B.1. Les Montmorillonites (MMT)

Deux types de montmorillonites ont été étudiés dans le cadre de ce travail de thèse :

- Une montmorillonite naturelle avec un cation interfoliaire Na^+ , abrégée sous le nom **MMT- Na^+** . Cette charge a été fournie par Clariant (ex Süd Chemie) sous le nom Nanofil 757¹⁵. Elle présente une densité de 2,6, une distance interfoliaire de 11,9 Å et une capacité d'échange cationique de 100 mequiv/100g.
- Une montmorillonite organophile modifiée appelée commercialement cloisite® 30B¹⁶. Elle dispose d'un ammonium quaternaire (MT2EtOH) comme cation interfoliaire et a été nommée dans cette étude **MMT-C30B**. Cette charge a été fournie par Southern Clay Products. Elle présente une densité de 1,98, une distance interfoliaire de 18,5 Å et une capacité d'échange cationique de 90 mequiv/100g.

I.B.2. Les charges carbonées de type graphène

L'élaboration de matériaux composites EVOH/charges carbonées a été expérimentée. Comme discuté précédemment, il existe de nombreux types de charges à base de graphène, en fonction de la mise en forme ou du traitement thermique. Pour notre étude, le choix s'est porté sur des graphènes standards d'une densité spécifique d'environ 2,2 n'ayant subi ni oxydation ni réduction thermique mais présentant une dispersibilité et un facteur de forme important. Des charges de type graphite ont également été étudiées. Quatre types de poudres ont été sélectionnés afin de pouvoir comparer les résultats obtenus :

- Le graphène KNG-G5 fourni par K-Nano, qui sera nommé **G5** dans notre étude¹⁷. Cette poudre est constituée de particules comportant typiquement entre un et cinq feuillets pour une taille comprise entre 5 et 20 µm.
- Le graphène KNG-G150, fourni par K-Nano et nommé sous le terme **G150** dans notre étude¹⁹. Cette poudre est composée de nano-feuillets dont l'épaisseur est inférieure à 15 nm et la taille de l'ordre de 5 µm.

- Le graphite TIMREX C-THERM002, fourni par Imerys et nommé **CT2** dans notre étude ²⁰. Ce produit se présente sous forme de poudre fine destinée à un emploi dans un mélangeur interne à faible dosage (il est indiqué une possible saturation sur ligne de production industrielle).
- Le graphite TIMREX C-THERM001, fourni par Imerys et nommé **CT1** dans notre étude ¹⁸. Ce produit se présente sous forme de poudre expansée permettant en théorie une facilité de mise en œuvre et une amélioration de la qualité de dispersion pour une utilisation en milieu industriel. Le graphite CT1 a été sélectionné pour pallier les problèmes potentiels du graphite CT2.

II. Elaboration des mélanges et mise en forme des films

Différents mélanges visant à incorporer du PVOH ou des charges lamellaires dans la matrice EVOH ont été réalisés.

La voie fondu a été principalement utilisée, avec des moyens de mise en œuvre à différentes échelles: mélangeur interne (échelle laboratoire), extrusion (échelles pré-industrielle et industrielle) Selon les quantités de mélanges réalisées, des films ont été préparés selon différentes méthodes (voie presse ou voie multicouches).

Les paragraphes suivants apportent des précisions sur les différents modes opératoires utilisés dans chaque cas.

II.A.Mise en œuvre

II.A.1. Mélangeur interne et mise en forme par voie presse

Les mélanges ont été effectués avec un mélangeur (Haake) Rheomix 600. 50 g de matière (EVOH, EVOH /PVOH ou EVOH/charges selon les cas) est incorporé dans le mélangeur interne paramétré à une vitesse de rotation des pales de 50 tours.min⁻¹ et une température de 200 °C (pour l'EVOH seul ou les systèmes EVOH/charges) ou 225 °C (pour les systèmes EVOH/PVOH).

Le logiciel d'analyse de l'appareil permet de suivre l'évolution du couple de mélange en fonction du temps. Le temps de séjour a ainsi été fixé à 15 min pour toutes les préparations, correspondant au temps d'obtention de l'équilibre du couple de mélange (10 min) puis à un temps de mélange après la stabilisation du couple (5 min). Après récupération des joncs, des films minces d'une épaisseur d'environ 100 à 150 µm ont été préparés par fusion-compression à l'aide d'une presse Polystat 200T sous une pression de 400 bars pendant 2 min à 200 °C, ou 230 °C pour les mélanges contenant du PVOH. Il a été vérifié visuellement et/ou par analyse Infrarouge que les films obtenus ne présentaient pas de coloration pouvant suggérer une possible oxydation due à la mise en œuvre.

Ce procédé de mise en œuvre a servi à l'élaboration de films EVOH seuls (de références J102B et F171B), des systèmes chargés EVOH/MMT-Na⁺ (contenant de 2 à 7 %_{vol} de charges), EVOH/MMT-C30B (de 3,5 à 10 %_{vol}), EVOH/dérivés de graphène (de 0,2 à 2 %_{massique}). Des mélanges EVOH/PVOH ont également été réalisés avec les trois types de PVOH : de 7 à 15 %_{vol} avec les PVOH LM et PVOH HM, de 2 à 30 %_{vol} avec le PVOH MM.

II.A.2. Extrusion à l'échelle pilote et mise en forme de films par voie presse

La mise en œuvre par extrusion a été réalisée pour l'élaboration de mélanges EVOH/PVOH à 7 %_{vol} et 15 %_{vol} pour les trois types de PVOH. Les essais ont été menés à l'IMP avec une extrudeuse mono-vis Leistritz ZSE-18 disposant d'une vis de diamètre 18 mm et un ratio L/D de 60. Le profil de vis est présenté Figure II-5.

Les granulés d'EVOH ont été incorporés dans la trémie principale d'alimentation et l'ajout d'un mélange EVOH/poudre de PVOH s'est fait grâce à une alimentation latérale (gaveur). Le profil de température a été choisi entre 200 °C (en début de vis) et 225 °C (en sortie de vis) afin de permettre un bon écoulement de la matière et la fusion des deux constituants sans entraîner d'oxydation. La vitesse de rotation a été définie à 250 tours.min⁻¹ et le débit en sortie d'extrudeuse à 2 Kg.h⁻¹. Enfin, un tapis avec flux laminaire d'air a été assemblé en sortie d'extrudeuse afin de refroidir l'extrudat et l'introduire dans une broyeuse automatique pour récupérer les granulés obtenus.

Ceux-ci sont enfin mis en forme sous presse avec des conditions similaires à celles utilisées pour les mélanges préparés par mélangeur interne, soit 230 °C pendant 2 min sous une pression de 400 bars. Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 80 μm.

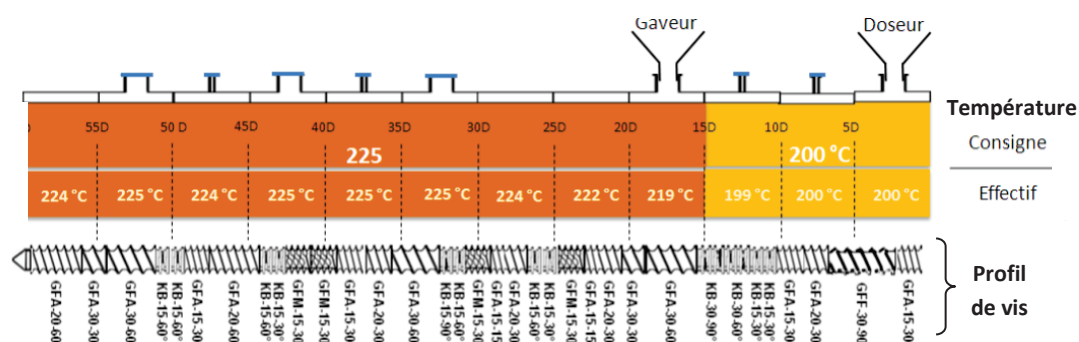


Figure II-5 : Schéma du profil de vis utilisé pour l'extrusion en voie fondu

II.A.3. Mise en œuvre à l'échelle pré-industrielle et mise en forme par le procédé multicouches

Pour valider les formulations EVOH/PVOH et EVOH/Charges identifiées comme prometteuses à l'échelle laboratoire et/ou pilote, des campagnes d'extrusion ont été réalisées à l'échelle pré-industrielle.

II.A.3a. Systèmes EVOH/PVOH

Des films monocouches à base de mélanges EVOH/PVOH ont été réalisés dans le cadre de ce travail de recherche afin d'obtenir des échantillons de faible épaisseur et d'étudier ainsi les propriétés barrière à faibles humidités. Pour cela, des granulés d'EVOH32 de référence F171B avec de la poudre de PVOH MM ont été dans un premier temps extrudés selon le procédé d'extrusion classique indiqué dans le paragraphe précédent afin d'obtenir des granulés de mélange EVOH/PVOH contenant 15 %_{vol} de PVOH. Les granulés obtenus ont ensuite été mis en forme par un procédé de coextrusion au sein de la société Leygatech. Un apport d'EVOH seul a été effectué afin d'obtenir des compositions finales à 7 %_{vol} et 15 %_{vol} de PVOH. La coextrusion a en revanche été réalisée sans ajout de liant entre les couches externes de PEBD afin de récupérer la couche EVOH/PVOH seule. Un film référence contenant uniquement de l'EVOH32 a également été réalisé. Les films monocouches élaborés ont une épaisseur de 20 µm.

Des films multicouches à base de mélanges EVOH/PVOH avec liants ont également été réalisés afin de tester la processabilité de ce système à l'échelle industrielle.

Comme pour la réalisation des monocouches, des granulés de mélange EVOH/PVOH à taux de PVOH contrôlé ont été obtenus par extrusion. Les différents mélanges élaborés à partir d'EVOH32 de référence F171B sont EVOH/PVOH LM 7%_{vol}, EVOH/PVOH LM 15%_{vol} et EVOH/PVOH HM 7%_{vol}. Les films multicouches ont ensuite été réalisés chez la société Leygatech par coextrusion avec l'ajout de deux couches externes de LDPE et d'un liant entre les couches. Un film référence à base d'EVOH32 seul a aussi été élaboré. Les multicouches obtenus ont une épaisseur totale de 50 µm dont 4 µm pour la couche d'EVOH modifiée et ces derniers ont été testés sans délamination des couches.

II.A.3b. Systèmes EVOH /graphène

Pour ces systèmes, un mélange maître ou masterbatch a préalablement été préparé afin d'optimiser la qualité de dispersion des charges et de pouvoir ensuite réaliser des films EVOH présentant différents taux de graphène. Ce mélange maître de concentration 10 %_{massique} a été réalisé au sein de la société SetUp Performance à partir de granulés d'EVOH32 de référence F171B et de graphène CT1. Les granulés obtenus ont ensuite été extrudés chez Leygatech avec un apport d'EVOH seul afin d'obtenir différentes compositions finales : 0,4 %_{massique}, 2 %_{massique} et 4 %_{massique} de charges. Un procédé de coextrusion-gonflage permet d'insérer la couche EVOH chargée entre deux couches de polyéthylène (PE) sans liant afin d'obtenir une gaine de 120 µm dont 20 µm pour la couche EVOH/graphène.

La gaine a finalement été coupée et délaminée afin de récupérer uniquement la couche EVOH/graphène.

Un schéma récapitulatif des étapes de mise en œuvre des différents films à base d'EVOH/PVOH et EVOH/graphène est représenté Figure II-6.

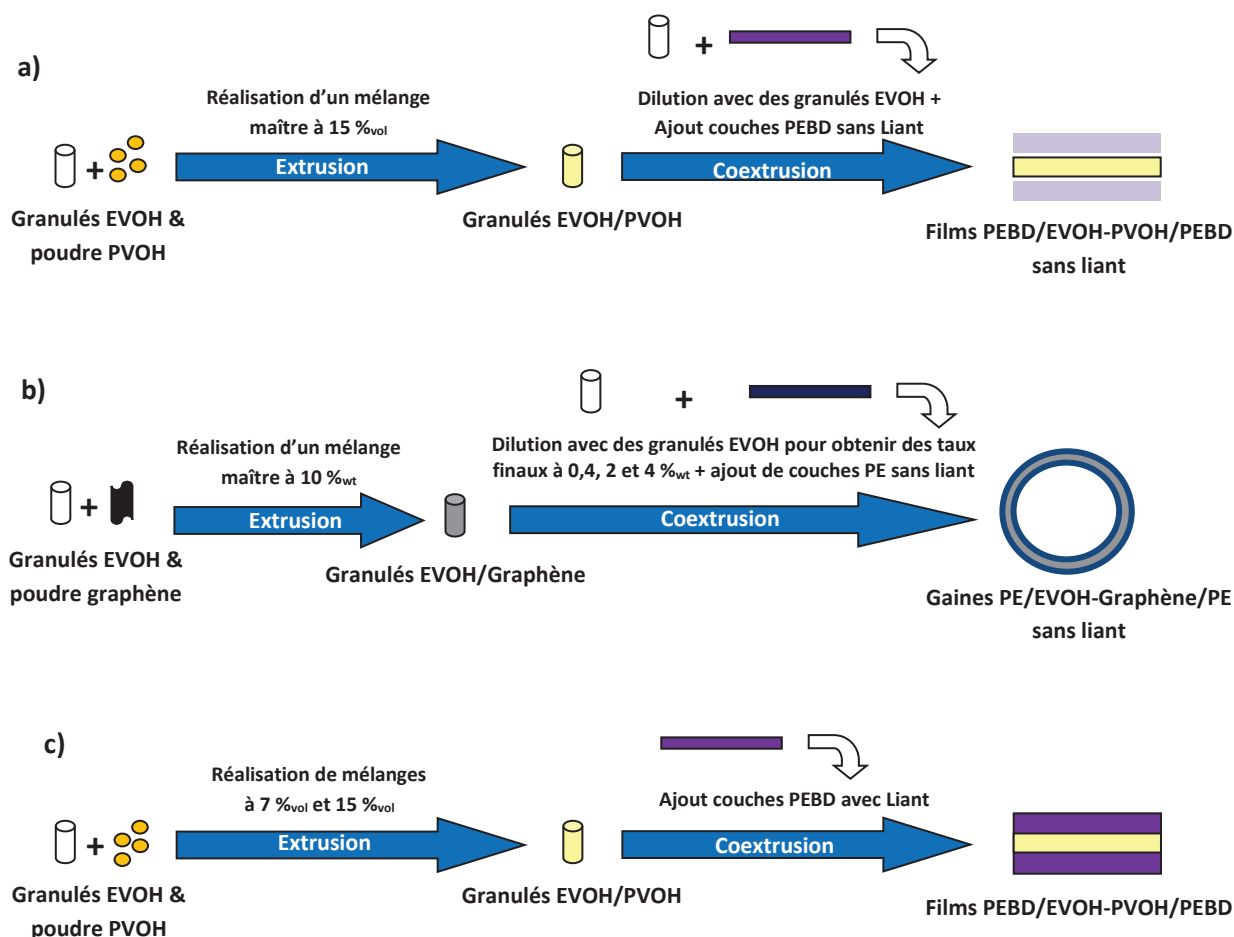


Figure II-6 : Schématisation de la méthode d'élaboration des films monocouches à base d'EVOH/PVOH et b) d'EVOH/Graphène et des films multicouches à base c) d'EVOH/PVOH

II.B. Récapitulatif des films préparés

Le tableau II-5 établit le bilan de l'ensemble des films réalisés dans ce travail de thèse. Il est également important de noter la réalisation par mélangeur interne de films de références à partir de granulés d'EVOH27 et d'EVOH29.

Tableau II-5 : Récapitulatif des films élaborés à partir de granulés d'EVOH32

Film	Élément incorporé	Taux	Mise en œuvre		
			Mélange interne	Extrusion	Multicouche PE/EVOH/PE
EVOH seul	EVOH32		●●	●●	●
EVOH/Montmorillonite	MMT-Na ⁺	2% _{vol}	●●		
		3,5% _{vol}	●		
		7% _{vol}	●		
	MMT-C30B	3,5% _{vol}	●		
		7% _{vol}	●●		
		10% _{vol}	●		
EVOH/Graphène	G5	0,2% _{massique}	●		
		1% _{massique}	●		
		2% _{massique}	●		
	G150	0,2% _{massique}	●		
		1% _{massique}	●		
		2% _{massique}	●		
	CT1	0,2% _{massique}	●		
		0,4% _{massique}			●
		1% _{massique}	●		
		2% _{massique}	●		●
		4% _{massique}			●
	CT2	0,2% _{massique}	●		
		1% _{massique}	●		
		2% _{massique}	●		
	EVOH/PVOH	PVOH LM	7% _{vol}	●	●
15% _{vol}			●	●	●
PVOH MM		2% _{vol}	●		
		3,5% _{vol}	●		
		7% _{vol}	●●	●	
		15% _{vol}	●●	●	
		20% _{vol}	●		
		30% _{vol}	●		
PVOH HM		3,5% _{vol}	●		
		7% _{vol}	●●	●	●
		15% _{vol}	●	●	

Légende : ● EVOH32 de référence J102B
 ● EVOH32 de référence F171B

III. Conditionnement des échantillons à différentes activités

Afin d'étudier des échantillons conditionnés sous différentes activités d'eau, les films ont été placés dans des dessiccateurs contenant des solutions salines saturées. Chaque solution a été préparée en mélangeant entre 50 et 100 mL d'eau distillée avec une quantité de sel équivalant à 2 fois sa limite de solubilité à 25 °C. En fonction de l'activité recherchée, à une certaine température, différents sels peuvent être utilisés (Tableau II-6).

Tableau II-6: Différentes activités générées en fonction du sel utilisé et de la température ²¹

Sels	Activité d'eau générée (a_w)			
	T = 15 °C	T = 20 °C	T = 25 °C	T = 30 °C
Bromure de lithium	0,069	0,066	0,064	0,062
Chlorure de lithium	0,113	0,113	0,113	0,113
Acétate de potassium	0,234	0,231	0,225	0,216
Chlorure de magnésium	0,333	0,331	0,328	0,324
Carbonate de potassium	0,432	0,432	0,432	0,432
Nitrate d'ammonium	0,690	0,650	0,620	0,590
Iodure de potassium	0,710	0,699	0,689	0,679
Chlorure de sodium	0,756	0,755	0,753	0,751
Sulfate d'ammonium	0,817	0,813	0,810	0,806
Chlorure de potassium	0,859	0,851	0,843	0,836
Monophosphate d'ammonium	0,939	0,933	0,927	0,920
Nitrate de potassium	0,954	0,946	0,936	0,923

Dans notre étude, l'hydratation a été réalisée à 25 °C. Le carbonate de potassium (K_2CO_3), le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), le chlorure de sodium ($NaCl$) ainsi que le chlorure de potassium (KCl) ont été employés afin d'obtenir des activités respectivement de 0,43 ; 0,62 ; 0,75 et 0,85 pour une température de 25 °C ²².

Les échantillons ont été conditionnés dans ces différentes atmosphères au moins 4 jours afin d'être sûr d'avoir atteint l'équilibre de sorption. Des films ont également été stockés en conditions ambiantes dans une pièce maintenue à une humidité et une température contrôlées ($T = 25$ °C, $a_w = 0,27$). Enfin, des échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée durant 48 h afin d'être équilibrés à une activité $a_w = 1$.

IV. Méthodes de caractérisation

IV.A. Analyse de la microstructure

IV.A.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X permet notamment d'étudier la structure cristalline des matériaux polymères ainsi que l'état de dispersion des charges lamellaires dans les nanocomposites. Dans ce travail de thèse, les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées au Service Central d'Analyse (SCA-ISA) de Lyon avec un diffractomètre D8 Advance (Bruker) équipé d'une cathode de cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) en mode réflexion. La gamme de 2θ étudiée varie de 1 à 50° avec un pas de $0,02^\circ$.

L'intensité diffractée est tracée en fonction de 2θ comme le montre à titre d'exemple la figure ci-dessous qui correspond au spectre de diffraction de rayons X d'un film référence d'EVOH32 (référence J102B) (Figure II-7).

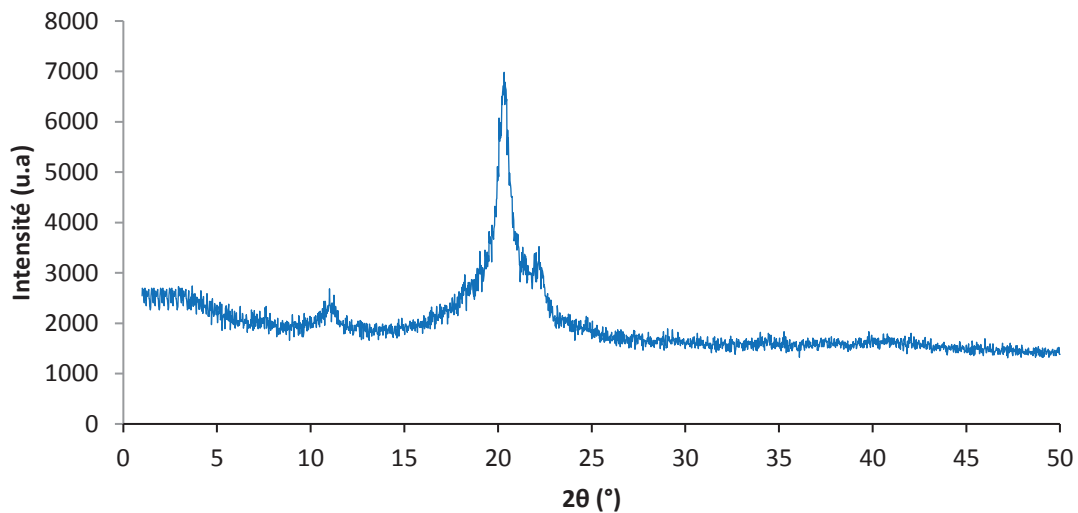


Figure II-7 : Diffraction obtenue pour l'EVOH32 (ref J102B), $T = 25^\circ\text{C}$

La courbe obtenue permet de noter un pic caractéristique majeur à $20,3^\circ$, ainsi que deux pics mineurs à 11° et $22,2^\circ$. El-Saftawy *et al.* (2008) ont reporté des pics similaires respectivement à $10,8^\circ$, $18,4^\circ$, $19,9^\circ$, ainsi qu'un pic supplémentaire à $28,8^\circ$ ²³. Ces résultats suggèrent la présence d'une structure cristalline de type orthorhombique ²⁴, en accord avec la littérature pour les EVOH ayant subi un refroidissement rapide lors de la mise en œuvre, comme c'est le cas dans notre étude ^{25,26}.

La loi de Bragg ²⁷ permet de relier la distance interréticulaire (d_i) pour chaque pic de diffraction par la loi :

$$n\lambda = 2d_i \sin\theta \quad (\text{II-5})$$

Avec n , l'ordre de diffraction (sans unité), d_i la distance interréticulaire, θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement X.

IV.A.2. Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique permettant, entre autres, d'étudier la morphologie (état de dispersion et taille des domaines dispersés) pour des systèmes hétérophasés. Elle a été appliquée à la caractérisation des systèmes EVOH/charges et EVOH/PVOH. Les analyses ont été réalisées au Centre d'étude des microstructures (CTμ), (Université Lyon 1, France).

IV.A.2a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB permettent l'observation de détails morphologiques de surface de l'ordre du micron (μm). Les échantillons ont été préparés par cryofracture dans l'azote liquide et métallisation or/palladium. L'analyse a ensuite été effectuée avec des microscopes Hitachi S800 et FEI Quanta FEG 250 sous une tension d'accélération de 15 kV.

IV.A.2b. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les analyses MET permettent l'observation de détails allant du nanomètre à la centaine de nanomètres. Afin de permettre l'analyse, les échantillons sous forme de films sont découpés en fins rubans d'épaisseur nanométriques. La découpe est réalisée à froid ($-85\text{ }^\circ\text{C}$) à l'aide d'un cryo-ultramicrotome EM UC7 de la marque Leica car le procédé standard à température ambiante ne permet pas de récupérer des coupes pour des matériaux très sensibles à l'eau comme dans le cas de l'EVOH. Les coupes obtenues (environ 90 nm d'épaisseur) sont ensuite déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une pellicule de Formvar®.

L'appareil de mesure utilisé est un microscope électronique Philips CM120 équipé d'une caméra GATAN Orius200 2kx2K permettant l'obtention des clichés. La tension d'accélération est paramétrée à 120 kV.

Afin d'éviter la dégradation du film sous l'action du faisceau d'électrons, les observations à fort grossissement ont été réalisées pour des temps d'exposition courts.

Les clichés obtenus ont été traités à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ afin de déterminer le nombre, la taille et la distribution de taille des éléments observés.

IV.B. Analyse thermique

IV.B.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ont été effectuées avec l'appareil TA Q500 de la société Thermal Analysis Instrument. Les échantillons d'une masse d'environ 25-30 mg sont déposés dans une nacelle en platine puis sont soumis à une rampe de températures allant de $25\text{ }^\circ\text{C}$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de chauffe de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte (Hélium), certains essais ayant également été réalisés sous air.

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet d'accéder aux températures de dégradation des matériaux polymères et d'évaluer leur stabilité thermique.

Ainsi la température de dégradation T_{max} est déterminée comme la valeur maximum de la courbe dérivée, tandis que la température $T_{5\%}$ correspond à la température à 5 % de dégradation (Figure II-8).

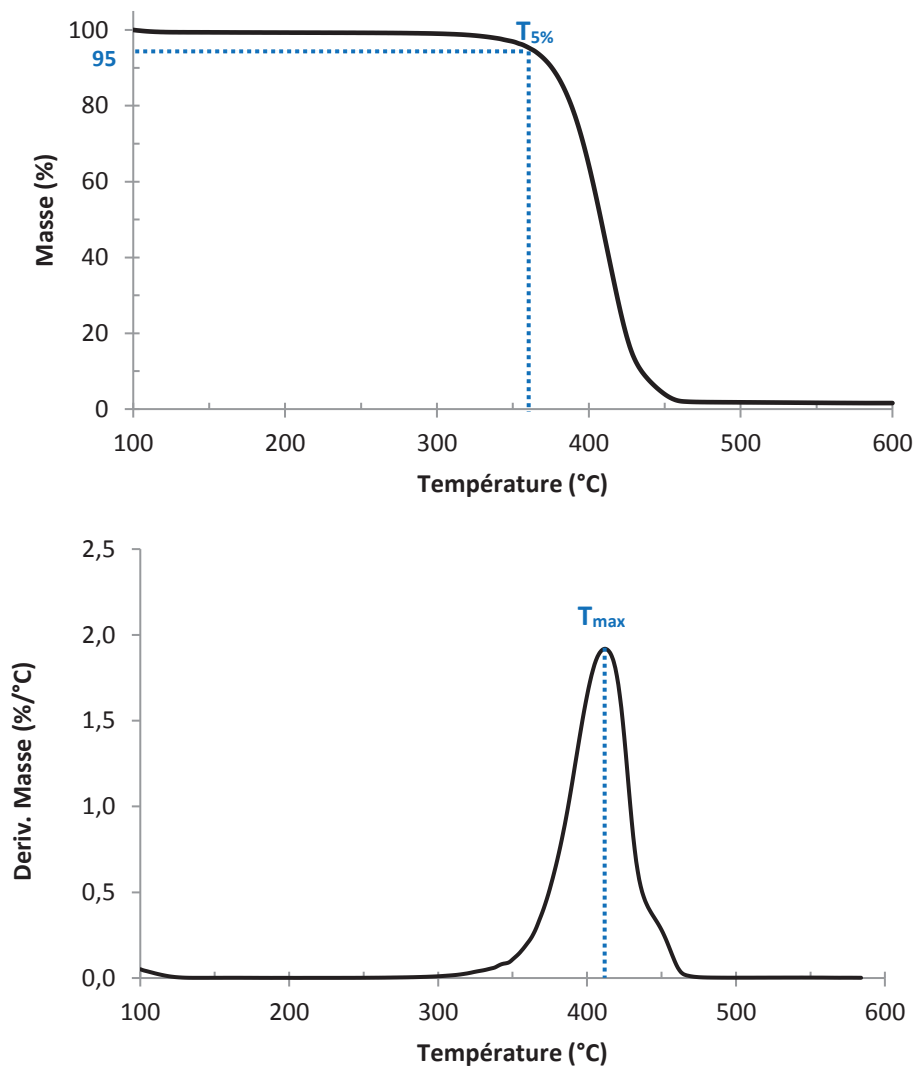


Figure II-8 : Détermination de $T_{5\%}$ et T_{max} à partir d'un thermogramme ATG de l'EVOH32 (ref J102B), sous hélium

La variation de masse pouvant être liée à une adsorption, désorption, pyrolyse, ou décomposition, il est également possible d'accéder à la quantité d'eau contenue dans l'échantillon grâce à la mesure de perte de masse après l'évaporation de l'eau si aucune autre dégradation n'intervient dans la même gamme de température.

Le taux de charges incorporées dans le cas de matériaux nanocomposites peut également être obtenu grâce à la mesure de la masse résiduelle après dégradation de la matrice.

IV.B.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

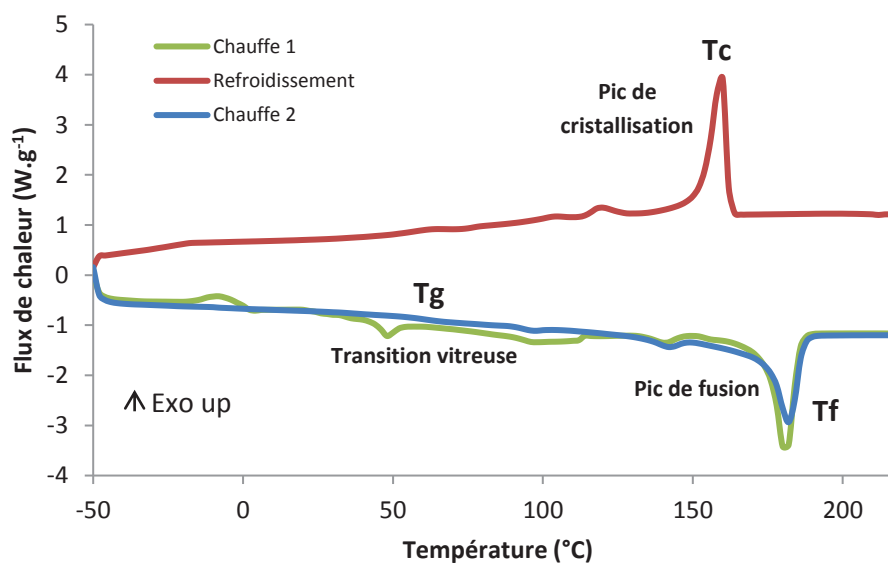
La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou une modification chimique.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre DSC QA 200 de la marque TA Instruments avec des capsules hermétiques en aluminium de type Tzero contenant entre 5 mg et 10 mg d'échantillon.

L'échantillon est dans un premier temps refroidi à une température de -50 °C , avant l'analyse réalisée selon les étapes suivantes :

1. Première montée en température de -50 °C à 250 °C à une vitesse de 10 °C.min^{-1}
2. Isotherme d'une minute à 250 °C
3. Refroidissement de 250 °C à -50 °C à 10 °C.min^{-1}
4. Isotherme d'une minute à -50 °C
5. Seconde montée en température de -50 °C à 250 °C à 10 °C.min^{-1}

Un thermogramme typique de l'EVOH 32 référence ainsi que l'attribution des différents phénomènes observés sont présentés en Figure II-9.



Pour les échantillons hydratés à différentes activités, la détermination de la température de transition vitreuse en fonction de l'activité a dû être effectuée par DSC modulée (MDSC). Ce procédé se base sur le protocole de DSC classique en ajoutant une oscillation de la température dont l'amplitude a été fixée à 1 °C.min^{-1} . Cette technique permet ainsi de découpler les signaux réversibles (T_g) et irréversibles (évaporation de l'eau) d'un signal enthalpique total ordinairement exploité en DSC classique²⁸ (Figure II-10).

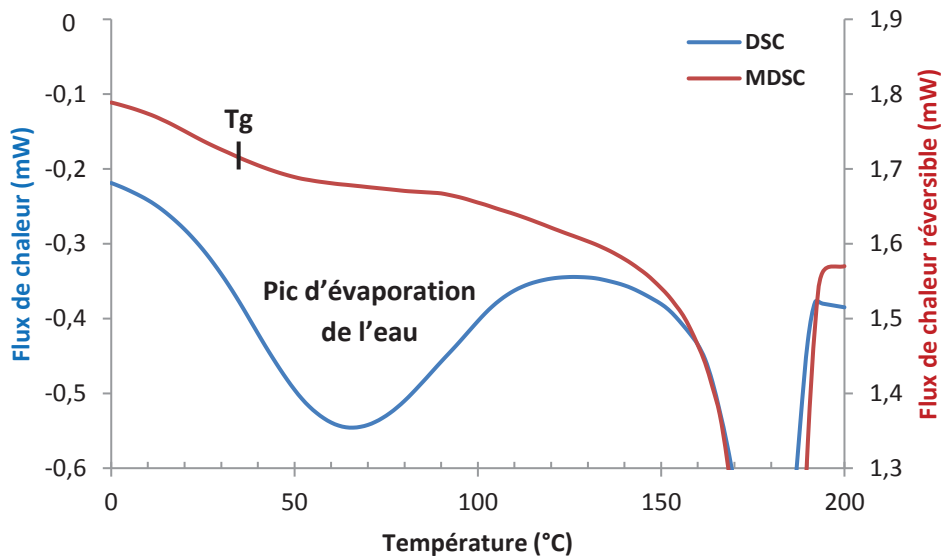


Figure II-10 : Différence de signal entre une DSC et une DSC modulée (MDSC) sur un EVOH32 ($\alpha_w = 0.43$)

La température de transition vitreuse (T_g) est considérée comme étant la température obtenue à la moitié du saut de la capacité calorifique.

Le taux de cristallinité (X_c) est déterminé par l'équation II-6 :

$$X_{c\ EVOH} (\%) = \frac{\Delta H_{f\ EVOH}}{\Delta H_{f\ EVOH}^{\infty}} \times 100 \quad (\text{II-6})$$

Avec $\Delta H_{f\ EVOH}$ l'enthalpie de fusion mesurée de l'EVOH et $\Delta H_{f\ EVOH}^{\infty}$ l'enthalpie de fusion théorique de l'EVOH 100 % cristallin^{29,30}.

L'EVOH étant un copolymère de PE et de PVOH, $\Delta H_{f\ EVOH}^{\infty}$ varie selon le grade étudié. Ainsi, l'enthalpie de fusion théorique de l'EVOH 100 % cristallin est calculée grâce à l'équation³¹ :

$$\Delta H_{f\ EVOH}^{\infty} = \phi_{m_{OH}} \Delta H_{f\ PVOH}^{\infty} + \phi_{m_{Eth}} \Delta H_{f\ PE}^{\infty} \quad (\text{II-7})$$

avec $\phi_{m_{OH}}$ et $\phi_{m_{Eth}}$ les fractions massiques des groupements hydroxyle et éthylène dans l'EVOH respectivement, $\Delta H_{f\ PE}^{\infty} = 290,0 \text{ J.g}^{-1}$ ³¹ et $\Delta H_{f\ PVOH}^{\infty} = 157,8 \text{ J.g}^{-1}$ ^{29,30}. $\Delta H_{f\ EVOH}^{\infty}$ est ainsi égale à 188,2 J.g^{-1} pour l'EVOH32.

IV.C. Propriétés fonctionnelles

IV.C.1. Analyse mécanique

La détermination des propriétés mécaniques des films a été réalisée grâce à un appareil de traction MTS CRITERION de la marque MTS équipé d'un capteur de 500 N.

Les analyses ont été menées par sollicitation linéaire avec une vitesse de déformation uniaxiale de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ sur des éprouvettes de type H3 (Figure II-11) selon la norme NFT 51-034 réalisées à partir d'un emporte-pièce³² (Tableau II-7).

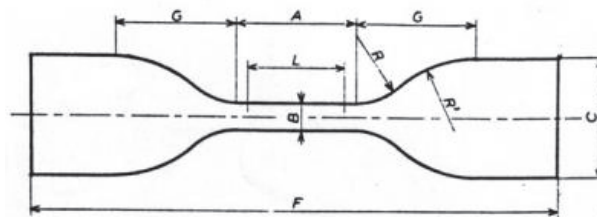


Figure II-11 : Schéma d'une éprouvette de type H

Tableau II-7 : Détail des dimensions des éprouvettes de type H3

Dimensions (mm)									
Type	L	A	B	E	F	C	G	R	K
H3	10	17	4	1,5 à 3	50	8,5	8,5	7,5	10

L'exploitation des courbes contrainte/déformation obtenues permet la détermination des caractéristiques mécaniques du matériau : module élastique ou module d'Young (E), contrainte élastique (σ_e), contrainte à la rupture (σ_r), déformation élastique (ϵ_e) et déformation à la rupture (ϵ_r).

Les résultats d'un essai de traction sur un film EVOH32 testé en conditions ambiantes ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0,27$) sont présentés Figure II-12.

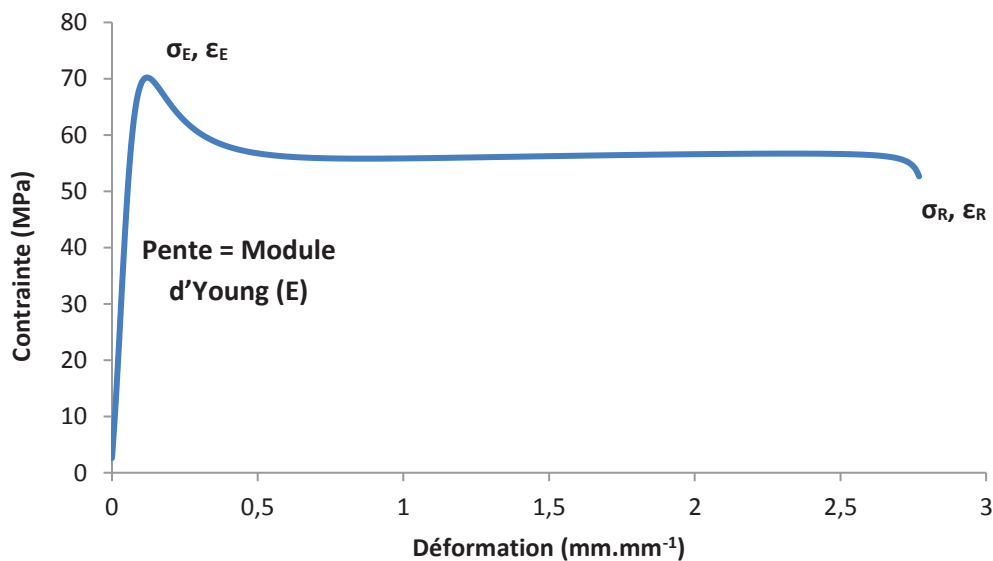


Figure II-12 : Courbe contrainte/déformation d'un film EVOH32 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0,27$, $e = 55 \text{ }\mu\text{m}$)

L'observation de la courbe obtenue permet de distinguer différents domaines. Située à faible déformation, la zone élastique permet de déterminer le module d'Young E . La fin de cette zone correspond au seuil d'élasticité, permettant d'obtenir les valeurs de σ_e et ε_e .

Le domaine plastique, comprenant un seuil d'écoulement et une zone quasi-linéaire, s'étend jusqu'à la rupture du matériau, soulignée par la fin de la courbe. Ce point de rupture permet l'obtention de σ_r et ε_r . Ainsi, l'exploitation de ces données permet de fournir des informations détaillées sur le comportement mécanique du matériau testé (fragilité, ductilité, élasticité, plasticité...).

Pour l'étude des propriétés mécaniques en conditions hydratées, les éprouvettes ont été conditionnées durant 4 jours selon le protocole présenté précédemment. Afin de garantir au mieux le taux d'hydratation durant les essais de traction, les échantillons ont été retirés de leurs atmosphères hydratées au dernier moment juste avant l'essai.

L'incertitude sur les valeurs des caractéristiques mécaniques est considérée comme étant inférieure à 10 %.

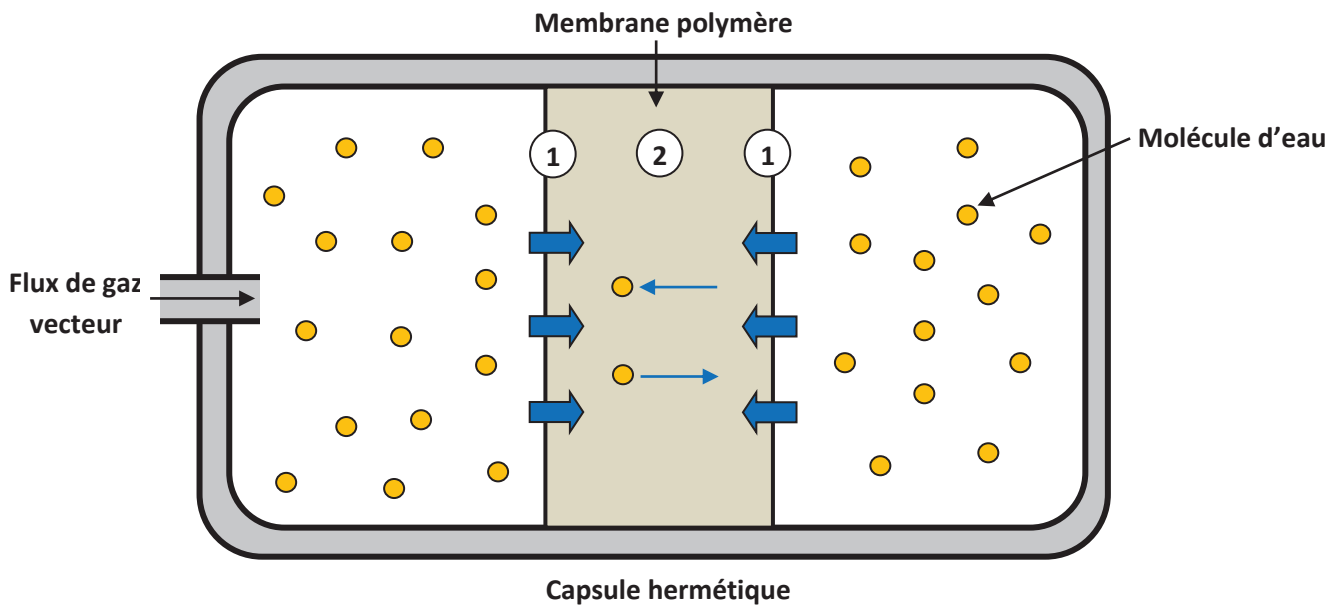
IV.C.2. Analyse des propriétés de transport

IV.C.2a. Sorption de vapeur d'eau

Les mesures de sorption de vapeur d'eau ont été effectuées à l'aide d'un DVS (Dynamic Vapor Sorption) Advantage 2 (Surface Measurement Systems).

Une microbalance de précision permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, jusqu'à l'obtention de l'équilibre de sorption, sous activité d'eau (a_w) et température contrôlées.

Le procédé de mesure utilisé a consisté à introduire un échantillon d'environ 20 mg dans une chambre hermétique, à une température constante de 25 °C et un flux d'azote permanent permettant de contrôler l'activité d'eau à l'intérieur de la cellule (Figure II-14).



- ① **Dissolution**: pénétration des molécules perméantes à la surface du film
- ② **Diffusion** des molécules dans le polymère

Figure II-14 : Schématisation du mécanisme de sorption de vapeur d'eau ³³

Au préalable à toute manipulation, l'échantillon est désorbé sous balayage d'azote afin d'éliminer l'eau résiduelle présente dans le polymère et ainsi obtenir la masse de référence du matériau sec (m_0). Une certaine activité est ensuite établie dans la chambre hermétique de l'appareil et la masse de l'échantillon (m_t) est mesurée en fonction du temps. La masse à l'équilibre de sorption (m_{eq}) est considérée comme atteinte lorsque les variations de masse en fonction du temps (dm/dt) sont inférieures à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant au moins 5 minutes consécutives (Figure II-15).

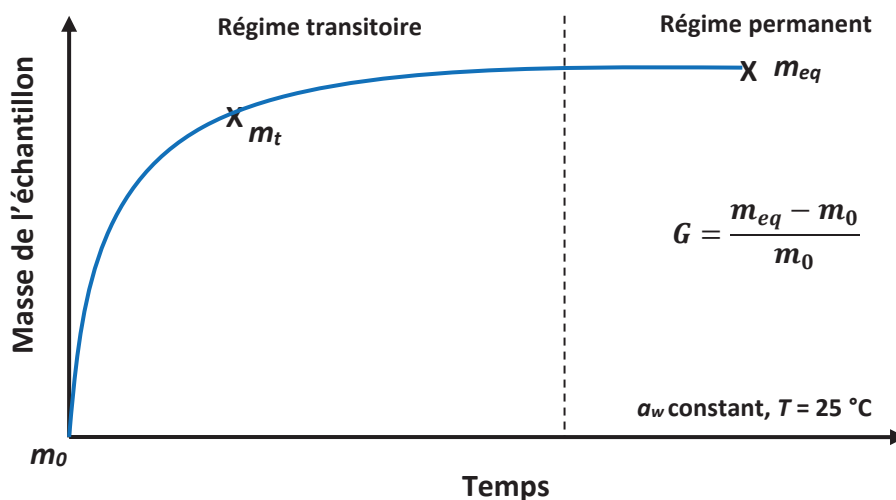


Figure II-15 : Schématisation de l'obtention du gain de masse à l'équilibre de sorption à une activité donnée

- **Exploitation de données**

Aspect thermodynamique

La valeur du gain de masse à l'équilibre (G), définie à chaque activité (a_w) comme étant égale à $\frac{m_{eq}-m_0}{m_0}$, a été calculée afin de tracer l'isotherme de sorption d'eau (Figure II-16). Les mesures de sorption d'eau ont été effectuées pour des activités comprises entre 0,1 et 0,9.

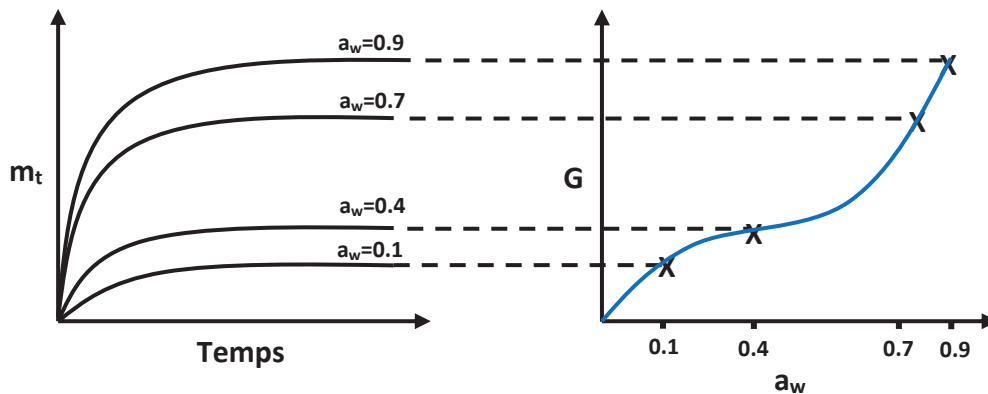


Figure II-16 : Principe de l'obtention d'une isotherme de sorption de vapeur d'eau

L'incertitude des mesures a été estimée comme étant inférieure à 5 %.

Le coefficient de solubilité (S) traduit l'affinité du pénétrant pour le film polymère. C'est un paramètre thermodynamique qui dépend de l'activité ³⁴. A une température donnée, le coefficient de solubilité à une activité donnée est obtenu à partir des valeurs des masses d'eau sorbée à l'équilibre m_{eq} en utilisant l'équation :

$$S = \frac{m_{eq}}{m_0 \cdot p_{sat}^0 \cdot a_w} \quad (II-8)$$

Avec S le coefficient de solubilité ($\text{g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}_{\text{polymère}}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1}$), m_0 la masse de l'échantillon sec, p_{sat}^0 la pression de vapeur saturante à 25 °C et a_w l'activité de l'eau.

Aspect cinétique

Le coefficient de diffusion (D) exprime l'aptitude de la molécule perméante à se mouvoir dans le matériau et représente une propriété cinétique du système polymère-perméant ³⁵. Dans un polymère homogène, ce mouvement est considéré comme un processus de diffusion activée : l'oscillation provoquée des chaînes de polymère (état activé) entraîne l'apparition de microvides permettant la translation de la molécule perméante avant le retour des chaînes à un état normal ^{36,37}.

Dans le cas d'un film plan d'épaisseur e , l'intégration de la seconde loi de Fick (équation I-4) permet d'obtenir le coefficient de diffusion en fonction des masses d'eau sorbée au temps t (m_t) et à l'équilibre de sorption (m_{eq}) :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right) \quad (\text{II-9})$$

Avec e l'épaisseur de la membrane (cm) et D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

En effectuant un changement de variable entre t et \sqrt{t} , on met en évidence le comportement aux temps courts, et l'intégration de la seconde loi de Fick devient :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 4 \sqrt{\left(\frac{D \cdot t}{e^2}\right)} \times \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf}\left(\frac{n \times e}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \quad (\text{II-10})$$

En considérant un mécanisme Fickien ³⁴, il est ainsi possible de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la mesure de la sorption d'eau du matériau à une activité donnée selon trois méthodes :

- Aux temps courts, lorsque $\frac{m_t}{m_{eq}} \leq 0,5$ et en supposant D constant, il est possible de négliger la somme dans l'équation II-10 et calculer ainsi un coefficient de diffusion noté D_1 :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \frac{4}{e} \sqrt{\left(\frac{D_1 \cdot t}{\pi}\right)} = a \cdot \sqrt{t} \quad (\text{II-11})$$

Avec $a = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D_1}{\pi}}$

Le coefficient de diffusion D_1 peut être déterminée à partir du coefficient directeur a de la courbe obtenue lors du tracé de $\frac{m_t}{m_{eq}} = f\left(\frac{\sqrt{t}}{e}\right)$ (Figure II-17) grâce à l'équation :

$$D_1 = a^2 \cdot \frac{\pi e^2}{16} \quad (\text{II-12})$$

- Au temps de demi-sorption $t_{1/2}$ correspondant au temps pour lequel la valeur de $\frac{m_t}{m_{eq}}$ est égale à 0,5, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion D_2 à partir de l'équation :

$$D_2 = \frac{0,04909 \cdot e^2}{t_{1/2}} \quad (\text{II-13})$$

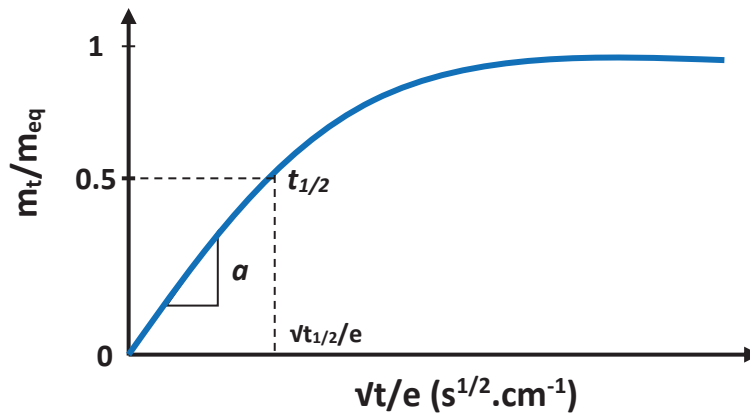


Figure II-17 : Obtention des coefficients de diffusion D_1 et D_2

- Aux temps longs ($\frac{m_t}{m_{eq}} > 0,6$), le tracé de $\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{eq}}\right) = f(t)$ permet d'obtenir le coefficient de diffusion D_3 grâce à l'équation :

$$D_3 = \frac{e^2}{\pi^2 \cdot t} \cdot \left(\ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{eq}}\right) \right) \quad (\text{II-14})$$

Dans ce travail de thèse, l'utilisation des coefficients de diffusion D_1 et D_2 a été privilégiée.

Lorsque la concentration en eau sorbée dans la matrice est suffisante pour rompre les interactions entre les chaînes macromoléculaires, il peut y avoir un phénomène de plastification pour lequel le coefficient de diffusion D augmente avec le gain de masse G . Cela entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes de polymère ce qui facilite alors la diffusion des molécules de pénétrant. L'équation II-15 décrit la loi traduisant le phénomène de plastification :

$$D = D_0 \cdot e^{\gamma \cdot G} \quad (\text{II-15})$$

Avec D le coefficient de diffusion, D_0 le coefficient de diffusion à concentration nulle, γ le coefficient de plastification et G le gain de masse.

Une valeur élevée de γ indique ainsi une plastification importante du matériau par les molécules de pénétrant.

En outre, un phénomène de ralentissement de la diffusion peut également avoir lieu à hautes activités lorsque la formation de cluster de molécules d'eau au sein du système étudié devient importante.

Modélisation de l'isotherme de sorption

La forme de l'isotherme de sorption et sa modélisation permet d'obtenir des informations très utiles sur le mode de sorption et les interactions mises en jeu lors de l'analyse d'un échantillon. De nombreux modèles sont listés dans la littérature pour la description de la sorption de vapeur d'eau de matériaux polymères.

En fonction de la classification de l'isotherme, il est possible de déduire l'évolution des coefficients de diffusion et de solubilité avec l'activité, et les différentes interactions entre la molécule diffusante et le polymère.

L'équation de Guggenheim, Anderson et de Boer (GAB) est l'une des plus utilisées pour la modélisation des isothermes de type B.E.T. II, comme c'est le cas pour l'EVOH (Figure II-18) ³⁸⁻⁴⁰.

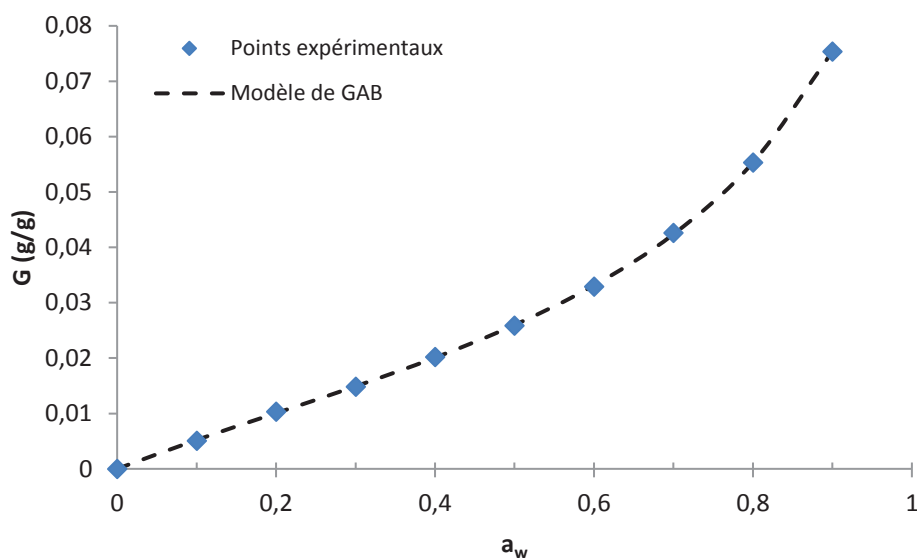


Figure II-18 : Isotherme de sorption d'un film EVOH32 ($e = 25 \mu\text{m}$, ref J102B) et modélisation à l'aide du modèle de GAB ($a_m = 0,023$, $C_g = 2,97$, $k = 0,81$), $T = 25 \text{ °C}$

Ce modèle considère l'absorption des molécules d'eau en multicouches sans interactions latérales. Les premières molécules sorbées forment ainsi une monocouche en forte interaction avec le polymère. Les couches supplémentaires de molécules sorbées posséderont ainsi des interactions moindres avec la chaîne de polymère et leur niveau d'énergie se situera entre celui de la monocouche et celui des molécules à l'état liquide.

L'équation du modèle de GAB est exprimée comme suit :

$$G_{GAB} = a_m \cdot \frac{C_g K a_w}{(1 - K a_w)(1 + (C_g - 1) K a_w)} \quad (\text{II-16})$$

Avec a_m , C_g , K les trois paramètres de GAB. a_m reflète la disponibilité des sites de sorption du polymère pour former la « monocouche » de molécules d'eau sorbée.

C_g , la constante de Guggenheim, permet de décrire l'affinité des sites de sorption du polymère avec la première couche de molécules d'eau sorbée. K est un facteur correctif (< 1) qui relie les propriétés des molécules d'eau dans les multicouches aux propriétés des molécules à l'état liquide.

Les valeurs des constantes du modèle ont été obtenues grâce au logiciel Table Curve 2D.

Afin d'évaluer la précision du modèle, le pourcentage relatif du module de déviation (MRD) a été déterminé :

$$MRD (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (II-17)$$

Avec m_i la valeur expérimentale, m_{pi} la valeur théorique définie par le modèle, et N le nombre de points étudiés. Le calcul du MRD est largement utilisé dans la littérature, et une valeur de module inférieure à 10 % indique une bonne corrélation du modèle avec les données expérimentales ⁴¹.

Taille des agrégats (MCS)

L'augmentation de la sorption d'eau à hautes activités pour les isothermes de type B.E.T. Il est généralement attribuée à un phénomène d'agrégation.

Zimm & Lundberg ont développé une méthode, permettant de décrire ces phénomènes à partir de l'allure de la courbe de l'isotherme expérimentale ⁴⁷. A une pression d'analyse et une température données, la relation proposée est la suivante :

$$\frac{G_s}{V_m} = -(1 - \varphi_v) \left[\frac{\partial \left(\frac{a_w}{\varphi_v} \right)}{\partial a_w} \right]_{p,T} - 1 \quad (II-18)$$

Avec G_s l'intégrale de l'agrégation, V_m , φ_v et a_w respectivement les volumes molaires partiels, la fraction volumique et l'activité des molécules d'eau dans le film.

Une valeur G_s/V_m égale à -1 indique que le perméant est dissout dans la matrice polymère de manière aléatoire, tandis que lorsque $G_s/V_m > -1$, la concentration de perméant dans le voisinage d'une molécule d'eau donnée est supérieure à la concentration moyenne dans le polymère. La quantité $G_s \varphi_v / V_m$ est le nombre moyen de molécules d'eau en excès par rapport à la concentration de perméant dans le voisinage d'une molécule perméante donnée. Ainsi, le nombre moyen de molécules d'eau par agrégat (ou Mean Cluster Size) est donné par la relation :

$$MCS = 1 + \left(\frac{\varphi_v G_s}{V_m} \right) \quad (II-19)$$

A partir de cette équation, il est possible de relier le *MCS* avec les différents paramètres de GAB^{43,45} grâce à la formule :

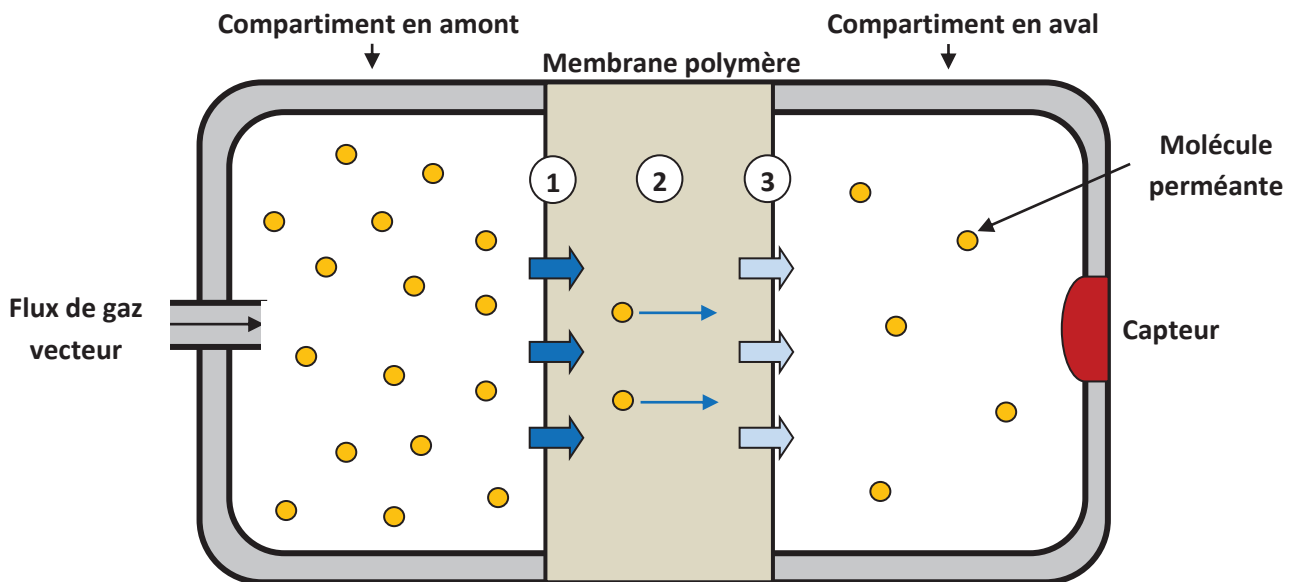
$$MCS_{GAB} = \frac{\rho^2}{G^2(1+\frac{\rho}{M^2})} [1 - \frac{G}{a_m C_g} (1 - 2K a_w (C_g - 1) - 2 + C_g)] \quad (II-20)$$

Avec $\rho = \rho_{eau}/\rho_{poly}$, ρ_{eau} et ρ_{poly} respectivement la densité de l'eau et du polymère, a_m , C_g , K les trois paramètres de GAB et G le gain de masse.

Outre le tracé des isothermes, l'exploitation des mesures de sorption d'eau permet ainsi de décrire les propriétés de diffusion et de solubilité du matériau étudié. Il est également possible de définir le comportement de l'échantillon vis-à-vis de l'eau grâce à la modélisation de l'allure de l'isotherme. Enfin, l'exploitation des données expérimentales permet aussi de caractériser les phénomènes d'agrégation mis en jeu lors de la sorption des molécules d'eau par le polymère lorsque les isothermes sont de type B.E.T. II ou B.E.T. III.

IV.C.2b. Mesures de perméabilités

La mesure de la perméabilité d'un film repose sur le mécanisme de sorption/diffusion/désorption. Le film polymère est soumis en amont à une pression de molécules perméantes. Après un phénomène de pénétration puis de diffusion, les molécules ayant traversé le film vont se retrouver en aval puis être détectées à l'aide d'un capteur adapté (Figure II-19)^{33,35,43}.



- ① **Sorption** : pénétration des molécules dans le film
- ② **Diffusion** des molécules de la face en amont vers la face en aval sous l'effet du gradient de pression entre les deux compartiments
- ③ **Désorption** des molécules du film dans le compartiment en aval

Figure II-19 : Schématisation du mécanisme de perméation

Afin de déterminer la perméabilité, on considère que le matériau dense est initialement exempt de molécules perméantes, que l'effet de gonflement est négligeable ou pris en compte dans le calcul de l'épaisseur du film et enfin que l'équilibre de sorption à sa surface et la désorption sont quasi-instantanés.

Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau a été mesurée à l'aide d'un perméamètre Mocon Permatran W 3/33 équipé d'un capteur infrarouge, préalablement calibré à l'aide de films référence de PET. Une étape de purge d'au moins 12 h a été réalisée avant toute expérience. Celle-ci consiste à balayer le compartiment en aval avec de l'azote anhydre afin d'évacuer l'eau résiduelle.

L'appareil dispose de deux cellules de test, chacune étant séparée en deux compartiments par le film à étudier. La surface d'analyse est de 5 cm² ou 50 cm² selon les échantillons et les flux attendus et la température a été fixée à 23 °C.

Pour la mesure de la perméabilité, la partie en amont est balayée par de la vapeur d'eau à activité contrôlée et la partie en aval est balayée par de l'azote comme gaz vecteur sec menant les molécules d'eau ayant diffusé à travers le film jusqu'au capteur infrarouge.

Le flux de molécules perméantes J_{H_2O} mesuré à travers le film d'épaisseur e augmente ainsi progressivement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante $J_{H_2O_{stat}}$, caractéristique de l'état stationnaire (Figure II-20).

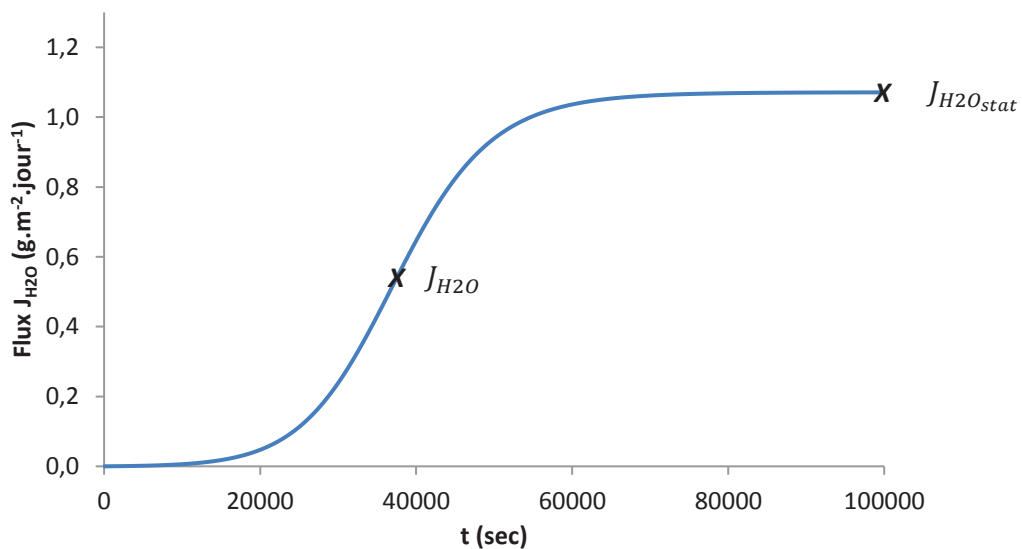


Figure II-20 : Evolution du flux de molécules d'eau J d'un film EVOH32 ($e = 55 \mu\text{m}$, ref J102B) en fonction du temps ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0,9$)

Le coefficient de perméabilité P_{H_2O} est alors obtenu par l'équation suivante :

$$P_{H_2O} = \frac{J_{H_2O_{stat}} \cdot e}{\Delta P} \quad (II-21)$$

Avec ΔP la différence de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval. La perméabilité peut être exprimée en Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}_{\text{STP}}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1} = 3,36 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Les mesures ont été réalisées pour une activité d'eau comprise entre 0,35 et 1. L'incertitude sur les valeurs du coefficient de perméabilité est considérée comme étant inférieure à 5 %.

Perméabilité à l'oxygène

Les mesures de perméabilité à l'oxygène ont été effectuées sur un perméamètre Mocon Oxtran 2/21 disposant d'un capteur coulométrique.

Pour la mesure de la perméabilité, de l'azote contenant 2 % d'hydrogène (N_2/H_2) a été utilisé comme gaz vecteur et de l'oxygène pur comme gaz étudié. Les mesures peuvent être réalisées à l'état anhydre ou sous différentes conditions d'humidité relative. L'activité de l'eau est alors contrôlée grâce à un capteur d'humidité. Avant l'essai, les échantillons ont été conditionnés durant 4 jours sous flux de gaz vecteur N_2/H_2 à sec ou hydraté dans le but d'éliminer toute trace potentielle d'oxygène atmosphérique résiduel et d'atteindre l'équilibre de sorption des films dans le cas d'essais à l'état hydraté. L'oxygène est ensuite introduit dans la cellule (côté amont) puis traverse le film avant d'être détecté et quantifié par le capteur coulométrique (côté aval).

Le flux de molécules d'oxygène J_{O_2} mesuré à travers le film d'épaisseur e augmente progressivement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante $J_{O_2_{stat}}$, caractéristique de l'état stationnaire (Figure II-21).

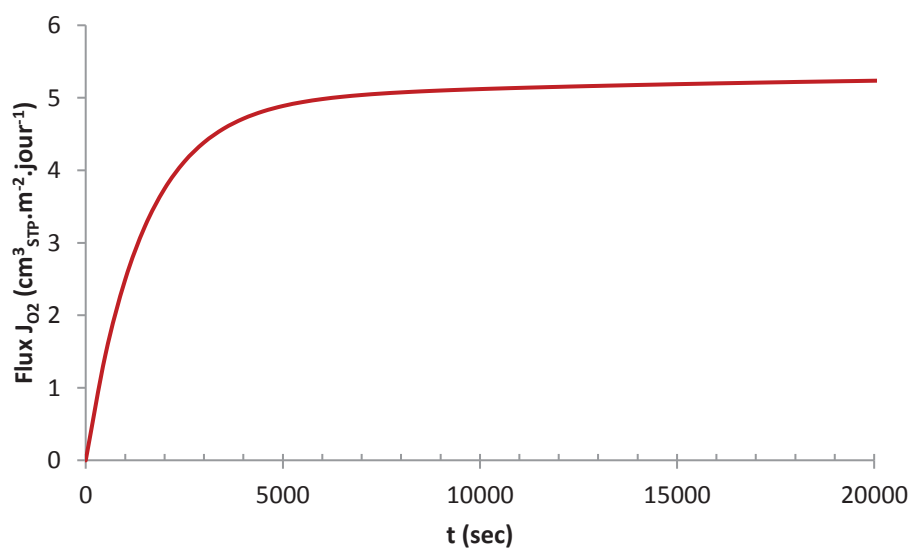


Figure II-21 : Evolution du flux de molécules d'oxygène J d'un film EVOH32 ($e = 55 \mu\text{m}$, ref J102B) en fonction du temps ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0,9$)

De manière similaire à la perméabilité à l'eau, le coefficient de perméabilité (P_{O_2}) est obtenu par l'équation suivante :

$$P_{O_2} = \frac{J_{O_2,stat} \cdot e}{\Delta P} \quad (II-22)$$

Avec ΔP la différence de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval.

Les mesures ont été réalisées à la température de 23 °C pour une activité d'eau comprise entre 0 et 0,94. L'incertitude sur les valeurs du coefficient de perméabilité est considérée comme étant inférieure à 5 %.

Le coefficient de diffusion (D_{O_2}) est ensuite calculé à partir des courbes de perméation obtenues en utilisant la formule ⁴⁴ :

$$D_{O_2} = \frac{e^2}{6 \cdot t_L} \quad (II-23)$$

Avec e l'épaisseur du film et t_L le temps de latence (ou time lag en anglais). t_L est défini comme le temps nécessaire pour atteindre $J_{O_2}/J_{O_2,stat} = 0,06167$, où J_{O_2} et $J_{O_2,stat}$ sont respectivement les flux et flux à l'état stationnaire (Figure II-22).

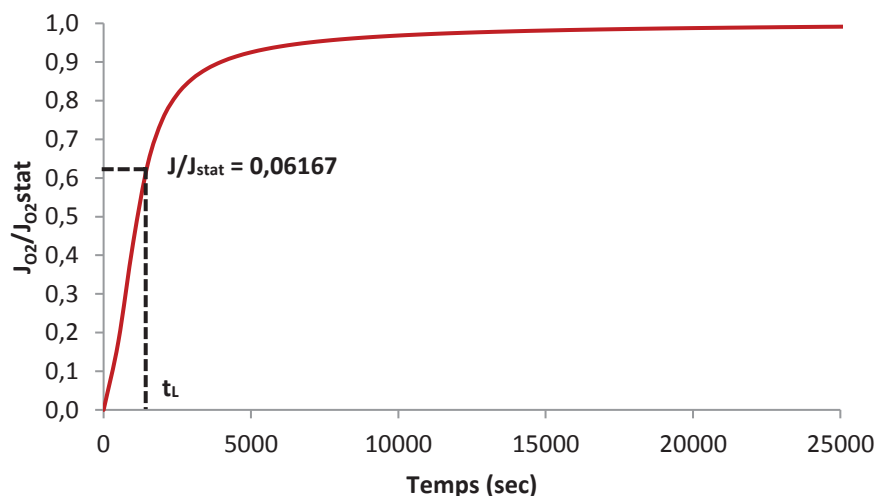


Figure II-22 : Evolution du rapport de flux de molécules d'oxygène $J_{O_2}/J_{O_2,stat}$ d'un film EVOH32 ($e = 55 \mu m$, ref J102B) en fonction du temps ($T = 23 \text{ }^\circ C$, $a_w = 0,9$)

L'incertitude sur les valeurs du coefficient de diffusion est considérée comme étant inférieure à 5 %.

En considérant un mécanisme de transport fickien, le coefficient de solubilité (S_{O_2}) est calculé d'après l'équation suivante ⁴⁴ :

$$S_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{D_{O_2}} \quad (II-24)$$

L'incertitude des valeurs du coefficient de solubilité est considérée comme étant inférieure à 10 %.

Conclusion

Ce second chapitre a permis de définir les matériaux utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, ainsi que les différents procédés de mise en œuvre employés pour l'obtention de films de type mélanges de polymères ou nanocomposites. Les protocoles d'analyses des échantillons permettant des caractérisations approfondies tant de la microstructure que des comportements thermiques et propriétés mécaniques et de fonction ont également été explicités, et les principales méthodes, lois ou modèles permettant l'exploitation des résultats obtenus ont été décrits.

Les trois chapitres suivants vont s'attacher à présenter les différents résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Il sera tout d'abord étudié simultanément le mécanisme d'hydratation de l'EVOH ainsi que l'ensemble de ses propriétés, afin de mettre en évidence des relations structure-propriétés en présence d'eau et d'analyser le comportement du polymère vis-à-vis de l'eau à l'échelle moléculaire. Les résultats concernant les mélanges de polymères EVOH/PVOH ainsi que les nanocomposites EVOH/dérivés de graphène seront ensuite présentés.

Références bibliographiques

1. Kuraray. EVAL SP521 Data Sheet [en ligne]. Disponible sur : http://www.eval.eu/media/1175/tds_eval_sp521b.pdf (consulté le 01/09/2018).
2. Soarnol. Soarnol DT2904RB - Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) [en ligne]. Disponible sur : <https://omnexus.specialchem.com/product/t-nippon-gohsei-soarnol-dt2904rb> (consulté le 01/09/2018).
3. EVAL Europe. Datasheet - Typical Properties of EVAL Resin - EVAL J102B [en ligne]. Disponible sur : <http://www.evalevoh.com/media/1176/J102B%20Revised%2017%20Jul%2008.pdf> (consulté le 01/09/2018).
4. EVAL Europe. Datasheet - Typical Properties of EVAL Resin - EVAL F171B [en ligne]. Disponible sur : <http://www.evalevoh.com/media/1166/F101A%20Revised%2017%20jul%2008.pdf> (consulté le 01/09/2018).
5. Salehi-Mobarakeh, H., Yadegari, A., Didehvar, J. & Khakzad-Esfahlan, F. Polyamide grafting onto ethylene-vinyl alcohol copolymer. *J. Polym. Eng.* **33**, (2013).
6. Ketels, H., Beulen, J. & Van der Velden, G. Tacticity, sequence distribution, anomalous linkages, and alkyl chain branching in ethylene-vinyl alcohol copolymers as studied by proton and carbon-13 NMR. *Macromolecules* **21**, 2032–2037 (1988).
7. Atanase, L.-I. Contribution à l'étude des complexes Poly (vinyle alcool - vinyle acétate) / tensioactifs anioniques : caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs. (Université de Haute Alsace, 2010).
8. Congdon, T., Shaw, P. & Gibson, M. I. Thermoresponsive, well-defined, Poly(vinyl Alcohol) copolymers. *Polymer Chemistry*, **26**, 4749-4757 (2015).
9. Budhlall, B. M., Landfester, K., Sudol, E.D., Dimonie, V.L., Klein, A., El-Aasser, M.S. Characterization of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl alcohol). Effect of Poly(vinyl alcohol) Molecular Architecture on Aqueous Phase Conformation. *Macromolecules* **36**, 9477–9484 (2003).
10. Olaru, N., Vuluga, D. M., Georgescu, F., Marinescu, D. & Dimonie, M. Microstructure of partially hydrolyzed polyvinyl alcohols used in PVC-S technology. *UPB Sci. Bull. Ser. B* **72**, (2010).
11. Kuraray. Versatility in life. Polyvinyl alcohol - Application Guide [en ligne]. Disponible sur : https://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/Poval/Kuraray_Poval_application_guide_07032016_WEB.pdf (consulté le 01/09/2018).
12. Sigma-Aldrich. Fiche de données de sécurité Alcool polyvinylique 4-98 [en ligne]. Disponible sur : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/81382?> (consulté le 01/09/2018).
13. Sigma-Aldrich. Product Specification of Poly(vinyl alcohol) [en ligne]. Disponible sur : <https://www.sigmaaldrich.com/material-science/> (consulté le 01/09/2018).
14. Sigma-Aldrich. Product Specification of Poly(vinyl alcohol) Mw 146000-186000 [en ligne]. Disponible sur : https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/36/363065/363065-BULK_ALDRICH_.pdf (consulté le 01/09/2018).

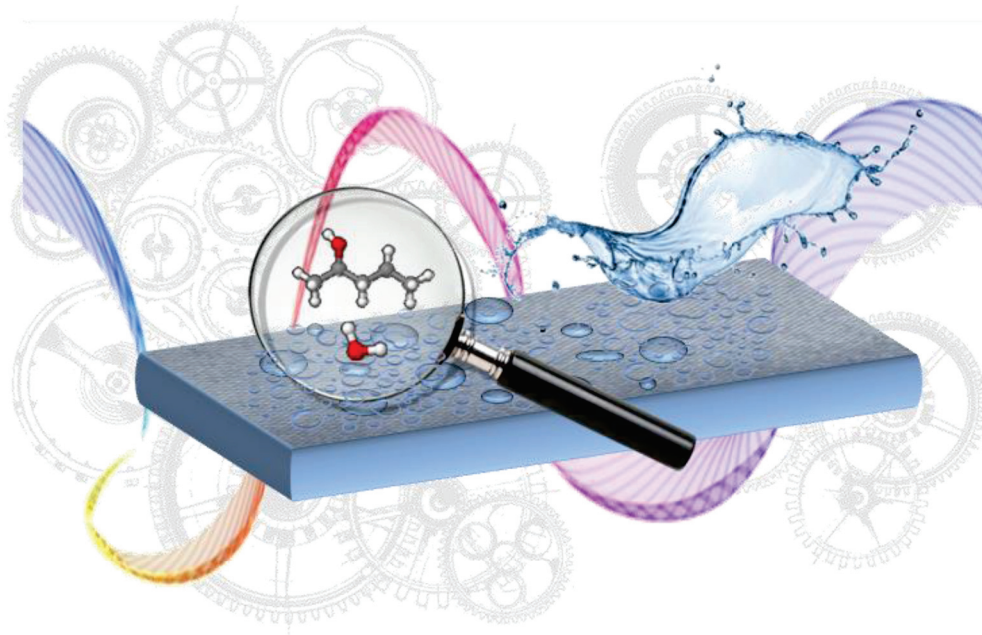
15. Cheviron, P. Nanostructuration de films nanocomposites amidon/argent et amidon/argent/montmorillonites par procédé de 'chimie verte' : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2015).
16. Rockwood Additives. Material safety data sheet of Cloisite 30B [en ligne]. Disponible sur : <http://gato-docs.its.txstate.edu/jcr:5aba1cec-2a4f-476a-9001-4a95a225fd27/Nanoclay+-+Cloisite+Na%252B.pdf> (consulté le 01/09/2018).
17. Knano. KNG - G5 Graphene [en ligne]. Disponible sur : http://www.knano.com.cn/download/KnanoDatasheet_KNG-G5_En.pdf (consulté le 01/09/2018)
18. IMERYS Graphite & Carbon. Technical data sheet (tentative) of TIMREX C-THERM001 [en ligne]. Disponible sur : http://www.imerys-graphite-and-carbon.com/wordpress/wp-app/uploads/2017/10/IMERYS_Thermal-Conductivity-Solutions.pdf (consulté le 01/09/2018).
19. Knano. KNG - 150 Graphene Nanoplatelets [en ligne]. Disponible sur : <http://www.knano.com.cn/En/product.aspx?IntroCatelD=1667> (consulté le 01/09/2018)
20. IMERYS Graphite & Carbon. Technical data sheet (tentative) of TIMREX C-THERM002 [en ligne]. Disponible sur : http://www.imerys-graphite-and-carbon.com/wordpress/wpapp/uploads/2017/10/IMERYS_Thermal-Conductivity-Solutions.pdf (consulté le 01/09/2018).
21. Asch, G. & Poussery, B. Les capteurs en instrumentation industrielle [en ligne]. Disponible sur : https://www.dunod.com/sites/default/files/atoms/files/Feuilletege_57.pdf (consulté le 01/09/2018).
22. Stamp, J. A., Linscott, S., Lomauro, C. & Labuza, T. P. Measurement of Water Activity of Salt Solutions and Foods by Several Electronic Methods as Compared to Direct Vapor Pressure Measurement. *J. Food Sci.* **49**, 1139–1142 (1984).
23. El-Saftawy, A. A., Ragheb, M. S. & Zakhary, S. G. Electron beam irradiation impact on surface structure and wettability of ethylene-vinyl alcohol copolymer. *Radiat. Phys. Chem.* **147**, 106–113 (2018).
24. Cerrada, M. ., Pereña, J. ., Benavente, R. & Pérez, E. Viscoelastic processes in vinyl alcohol–ethylene copolymers. Influence of composition and thermal treatment. *Polymer* **41**, 6655–6661 (2000).
25. Cerrada, M. L., Pérez, E., Pereña, J. M. & Benavente, R. Wide-Angle X-ray Diffraction Study of the Phase Behavior of Vinyl Alcohol–Ethylene Copolymers. *Macromolecules* **31**, 2559–2564 (1998).
26. Mokwena, K. K. & Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **52**, 640–650 (2012).
27. Bragg, W. H. & Bragg, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **88**, 428–438 (1913).
28. Thomas, L. C. Modulated DSC Paper 1 - Why Modulated DSC ? : An overview and summary of advantages and disadvantages relative to traditional DSC. (2005).

29. Franco-Urquiza, E., Santana, O. O., Gamez-Perez, J., Martinez, A. B. & MasPOCH, M. L. Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. *Express Polym. Lett.* **4**, 153–160 (2010).
30. Peter, Z., Kenyo, C., Renner, K., Krohnke, C. & Pukanszky, B. Decreased oxygen permeability of EVOH through molecular interactions. *Express Polym. Lett.* **8**, 756–766 (2014).
31. Rwei, S.-P., Jue, Z.-F., Chiang, W.-Y., Chen, J.-H. & Chen, Y.-H. Characterization of melt spinnability of ethylene vinyl alcohol copolymers. *Text. Res. J.* **86**, 1191–1201 (2016).
32. Norme NF T51-0.34. Détermination des caractéristiques en traction 'matières plastiques'. (1968).
33. Sabard, M. Etude de films PA6 et nanocomposites: effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2011).
34. Charifou, R. Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : Influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces silicées. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2013).
35. Stinga, N. C. Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulose barrières à l'eau, aux graisses et gaz. (Université Joseph-Fourier, 2008).
36. DiBenedetto, A. T. Molecular properties of amorphous high polymers. II. An interpretation of gaseous diffusion through polymers. *J. Polym. Sci. A* **1**, 3477–3487 (1963).
37. Miller, K. S. & Krochta, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends Food Sci. Technol.* **8**, 228–237 (1997).
38. Basu, S., Shivhare, U. S. & Mujumdar, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Dry. Technol.* **24**, 917–930 (2006).
39. Guggenheim, E. A. Application of Statistical Mechanics. *Clarendon* (1966).
40. Anderson, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. *J. Am. Chem. Soc.* 686–691 (1946).
41. Jayas, D. & Mazza, G. Comparison of 5, 3-Parameter Equations for the Description of Adsorption data of Oats. *Trans. ASAE* **36**, 119–125 (1993).
42. Zimm, B. H. & Lundberg, J. L. Sorption of Vapors by High Polymers. *J. Phys. Chem.* **60**, 425–428 (1956).
43. Kanaan, C. Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants. (Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006).
44. Crank J. Mathematics of Diffusion. *Oxf. Univ. Press* (1956).
45. Despond, S. Etude et réalisation d'un support fibreux contenant un polymère naturel : le chitosane. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2002).



Chapitre III

Caractérisation de l'EVOH





Sommaire

Introduction	140
I. Effet de l’humidité sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière des films EVOH – Publication	140
I.A. Abstract	140
I.B. Introduction.....	141
I.C. Experimental	142
I.C.1. Materials.....	142
I.C.2. Preparation of samples equilibrated at different water activities	142
I.C.3. Methods	142
I.D. Theory.....	144
I.E. Results & discussion	146
I.E.1. Water sorption isotherm.....	146
I.E.2. Effect of water content on polymer microstructure and chain mobility	146
I.E.3. Effect of humidity on oxygen transport properties.....	148
I.E.4. Effect of humidity on mechanical properties	149
I.F. Discussion	151
I.F.1. Effect of polymer chains mobility on film properties.....	151
I.F.2. Water sorption mechanism on molecular scale.....	152
I.G. Conclusion	157
II. Comparaison des propriétés des films multicouches et monocouche à base d’EVOH	158
II.A. Microstructure.....	158
II.B. Propriétés thermiques.....	159
II.C. Propriétés barrière à température ambiante	160
III. Etude du procédé de pasteurisation sur des films à base d’EVOH	161
Conclusions	165
Références bibliographiques	166

Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation détaillée du matériau référence EVOH32 qui est le fil conducteur de ces travaux de thèse. Cette étude concerne l'analyse du comportement du matériau à l'état anhydre et à différents états d'hydratation. Ainsi, l'influence du taux d'hydratation sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière de l'EVOH est présentée. Le mécanisme d'hydratation du matériau à l'échelle moléculaire est élucidé et les relations avec les propriétés ont également été établies. Le matériau étudié dans cette partie est un film monocouche EVOH32 de référence J102B d'une épaisseur de 55 μm . Cette première partie est rédigée en anglais sous forme de publication parue dans *Journal of membrane science* en 2017. La référence de l'article est la suivante :

Blanchard, A., Gouanvé, F., Espuche, E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films. *J. Membr. Sci.* 540, 1–9 (2017).

Dans un deuxième temps, la comparaison des propriétés entre un film EVOH32 (de référence F171B) monocouche et un film multicouche composé de couches externes hydrophobes et d'une couche interne EVOH32 a été réalisé afin d'étudier le rôle des couches externes de polyoléfines sur les propriétés barrière du film. Le multicouche utilisé ici est plus précisément un film PEBD/liant/EVOH32/liant/PEBD disposant d'une épaisseur totale de 50 μm dont 4 μm pour la couche d'EVOH de référence F171B.

Enfin, l'impact d'un traitement de pasteurisation sur les propriétés de transport du film multicouche à base d'EVOH a été étudié. Une attention particulière a été portée à l'évolution de la sorption d'eau et de la microstructure de la couche EVOH au cours de ce post-traitement et à la cinétique de désorption d'eau à température ambiante après ce post-traitement.


I. Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière des films EVOH – Publication

Cette première partie s'attache à réaliser une étude approfondie du mécanisme de sorption d'eau de l'EVOH et de son impact sur les propriétés mécaniques et fonctionnelles.

I.A. Abstract

The moisture content sensitivity of Ethylene-Vinyl Alcohol (EVOH) copolymers is a major problem for food packaging applications. Thus, the relationship between the hydration mechanism at molecular scale and the properties is a critical issue for barrier properties improvement of EVOH films. The aim of this study was to determine material structure-functional property relationships and inter-property correlations.

Firstly, mechanical, thermal, water sorption and oxygen barrier properties were determined for a wide range of water activity. The water sorption isotherm modeling with GAB equation, the evolution of the glass transition temperature applying Gordon-Taylor equation as well as the mechanical and O_2 barrier properties were studied. The results underlined the plasticization effect of water leading to a decrease of the cohesive energy density and a drastic loss of O_2 barrier properties of the EVOH copolymer from a critical point occurring when water activity was close to 0.5.



Secondly, an analysis of the experimental water sorption isotherm, expressed as the number of water molecules sorbed per repeating unit in the amorphous phase, associated with an analysis of the evolution of polymer chains mobility allowed to establish a relationship between the hydration mechanism at molecular scale and the properties. It was determined that the amount of water sorbed molecules dramatically increased at a critical point, corresponding to the moment from which one water molecule was linked in average every nine amorphous PVOH units. This point corresponded to the saturation of the monolayer and the beginning of the clustering phenomenon.

Key-words: copolymer; water sorption; oxygen barrier; mechanical properties

I.B. Introduction

Ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymers are a family of semi-crystalline copolymers of ethylene and vinyl alcohol that are widely used in food packaging, building and automotive applications. EVOH properties are mainly dependent on the copolymerization ratio of ethylene to vinyl alcohol¹.

In particular, the copolymers with low contents of ethylene (in concrete terms below 32 mol % ethylene) have outstanding barrier properties to oxygen, non polar solvents and food aromas under dry conditions, compared to other polymers^{2,3,4}. For example polyethylene terephthalate (PET) presents an oxygen permeability that is 100 times higher than that of EVOH, while nonpolar polymers such as polyethylene (PE), polypropylene (PP) or polystyrene (PS) exhibit oxygen permeabilities over 4 orders of magnitude higher⁵.

Moreover, EVOH copolymers exhibit a high transparency and interesting mechanical properties. The barrier and mechanical properties of EVOH under dry conditions are attributed to their semi-crystalline morphology and their high inter- and intramolecular cohesive energy. However, the major problem of EVOH copolymers is their moisture content sensitivity that causes a significant loss in their properties at high relative humidity environments^{6,7}.

This deterioration of properties is due to the water molecules sorbed by the copolymer which lead to a decrease of the inter- and intramolecular hydrogen bonding. As a result, the chains segmental motions enhance and the copolymer free volume increases⁸. The plasticizing effect of water has a direct impact on the copolymer glass transition temperature (T_g). Zhang *et al.* have shown a decrease of T_g value from 60 °C to -5 °C with increasing of water activity from 0 to 0.94⁹.

Although the impact of hydration has been studied on chain mobility, and the mechanical and barrier properties of hydrated EVOH have been determined, according to our knowledge, no work had dealt with the establishment of inter-property relationships. Moreover, the relationships between the hydration mechanism at molecular scale and the properties had not been clearly established. Thus, the control of all these properties appears to be preponderant for the varied barrier applications of the EVOH films, like in multilayer for food packaging for example^{10,11}.

The main objectives of this study were to perform a detailed analysis of the water sorption mechanism for an EVOH copolymer containing 32 % mol ethylene, to get a better understanding of the water sorption at the molecular scale and to determine the consequences of the different sorption steps on the mechanical, thermal and oxygen barrier properties. This first step will then enable to establish the material structure-functional property relationships and inter-property correlations.

I.C. Experimental

I.C.1. Materials

The EVOH copolymer used in this work was commercialized by EVAL Europe under the name J102B. It was composed of 32 % mol ethylene and had an average molecular weight, \overline{M}_W close to 42 500 g mol⁻¹. Polypropylene (PP)-EVOH structures (PP/EVOH/PP) were obtained by coextrusion and the multilayer sheets were constructed without adhesive layer to get an easy separation of the EVOH layer from PP. It was checked that the coextrusion conditions used for the multilayer sheets preparation led to isotropic EVOH copolymer films (results not shown). The EVOH film thickness was 55 μm and the density (ρ_p) was 1.17.

Different salts were used to equilibrate the samples used for thermal and mechanical characterization at defined water activities (a_w). Potassium carbonate (K_2CO_3) was purchased from Merck, sodium chloride (NaCl), ammonium nitrate (NH_4NO_3) and potassium chloride (KCl) from Sigma-Aldrich. All salts were A.C.S. grade. Distilled water obtained from a MilliQ™ purification system with a water resistivity greater than 18 M Ω cm was used to prepare the salt solutions.

I.C.2. Preparation of samples equilibrated at different water activities

In order to get hydrated samples at different water activities, the films were placed in desiccators containing saturated salt solutions. Each salt solution was prepared by mixing between 50 to 100 ml of distilled water with an amount of salt equal to 2 times the salt solubility limit at 25 °C.

The salts used for the study, namely K_2CO_3 , NH_4NO_3 , NaCl and KCl, allowed obtaining a water activity of 0.43, 0.62, 0.75 and 0.85, respectively at 25 °C¹². The samples were conditioned for 4 days in order to reach the water sorption equilibrium conditions.

EVOH copolymer films were also conditioned at a controlled room water activity ($a_w = 0.27$) for 4 days. Finally, films immersed in deionized liquid water ($a_w = 1$) during 48 h were also prepared.

I.C.3. Methods

I.C.3.a. Water sorption

Dynamic vapor sorption analyzer, DVS Advantage, was used to determine water sorption isotherms of the EVOH copolymer film. The vapor partial pressure was controlled by mixing dry and saturated nitrogen, using electronic mass flow controllers. The experiments were carried out at 25 °C. The initial weight of the sample was approximately 20 mg. The sample was pre-dried in the DVS Advantage by exposure to dry nitrogen until the equilibrated dry mass of the sample was obtained (m_0). A partial pressure of vapor (p) was then established within the apparatus and the mass of the sample (m_t) was followed as a function of time. The mass of the sample at equilibrium (m_{eq}) was considered to be reached when changes in mass with time (dm/dt) were lower than $2 \cdot 10^{-4}$ mg min⁻¹ for at least 5 consecutive minutes. Then, vapor pressure was increased in suitable activity up to 0.9 by step of 0.1.

The value of the mass gain at equilibrium (G) defined as $\frac{m_{eq} - m_0}{m_0}$ for each water activity (a_w) was calculated and allowed to plot the water sorption isotherm.

The precision on the values of G was estimated to be better than 5 %.

I.C.3.b. Thermal Analysis

Thermal analysis of the films was conducted through modulated differential scanning calorimetry (MDSC). The experiments were performed on a TA Instruments DSC QA 200, with hermetic pans containing between 5 mg and 10 mg of material. The scans were modulated at 1 °C/min. A first heating scan was performed from - 50 °C to 250 °C at 10 °C/min and then a cooling scan was set from 250 °C to - 50 °C at 10 °C.min⁻¹. A second heating scan was at last applied using the same conditions as those used for the first one.

Sample crystallinity was determined by subtracting the non-reversing heat flow from the reversing heat flow. The resulting melting enthalpy was divided by the theoretical 100 % crystalline melting enthalpy of EVOH ($\Delta H^\infty = 188.2 \text{ J/g}$)¹³. T_g value was determined as the temperature at the half-height value of the step-transition. Analyses were performed on dry and hydrated films.

I.C.3.c. Tensile tests

CRITERION (MTS Systems, Créteil, France) tensile testing machine equipped with a 500 N load cell was used to perform uniaxial tensile tests. The cross-head speed was adjusted to 10 mm/min and the gauge length at 10 mm. The tests were carried out on H3 type tensile specimens. Prior to mechanical tests, the samples were equilibrated at different water activities conditions ranging from 0.27 to 1. Values of tensile modulus (E), yield stress (σ_e), yield deformation (ϵ_e), breaking stress (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) were determined from the stress–deformation curve.

The values of the mechanical properties were the result of the arithmetic mean of the properties measured at least on three different specimens. The precision on the values of the mechanical parameters was estimated to be better than 10 %.

I.C.3.d. Oxygen permeability

Oxygen permeability measurements were performed on a Mocon Oxtran 2/21 (Minneapolis, USA) equipped with a Coulox sensor. The open film testing area was 50 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Nitrogen containing 2 % of hydrogen (N₂/H₂) was used as the carrier gas and pure oxygen was used as the test gas. The water activity of the two gases was controlled by a humidifier.

Prior to testing, specimens were conditioned in N₂/H₂ inside the unit for at least 4 days on the one hand to remove traces of atmospheric oxygen and on the other hand to be at the water uptake equilibrium condition of the films. Subsequently, oxygen was introduced in the upstream compartment of the test cell. Oxygen transferred through the film was conducted by the carrier N₂/H₂ gas to the coulometric sensor.

The oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) was calculated considering the following equation:

$$P_{O_2} = \frac{J_{stat} \cdot L}{\Delta p} \quad (\text{III-1})$$

where L is the thickness of the film, J_{stat} the stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{O_2} values were expressed in Barrer (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}_{\text{STP}}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1} = 3.36 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Measurements were

performed at controlled temperature ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$) and for a water activity range from 0 to 0.9. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5 %.

Oxygen diffusion coefficients (D_{O_2}) were calculated from the permeation curves by using the following equation¹⁴:

$$D_{O_2} = \frac{L^2}{6.t_L} \quad (\text{III-2})$$

where L is the thickness of the film and t_L is the time lag. t_L was defined by the time needed to reach $J/J_{stat} = 0.6167$, where J and J_{stat} are the flux and the stationary flux respectively. The precision on the values of the diffusion coefficient was estimated to be better than 5 %.

The oxygen solubility coefficient (S_{O_2}) was calculated considering a fickian transport mechanism using the following equation¹⁴:

$$P_{O_2} = D_{O_2} \cdot S_{O_2} \quad (\text{III-3})$$

The precision on the values of the solubility coefficient was estimated to be better than 10 %.

I.D. Theory

The shape of the sorption isotherms and their mathematical description can bring useful information concerning the sorption mode and the interactions involved in the sorption process. Numerous models are available in literature for the description of water vapor sorption in polymers. Guggenheim, Anderson and de Boer (GAB) equation is one of the more widely used equation for the fitting of BET type II and BET type III isotherms¹⁵. These isotherms are currently obtained for natural and synthetic polymers¹⁶. The theoretical basis for the GAB equation is the assumption of localized physical adsorption in multilayers with no lateral interactions. The first molecules evenly cover the surface and are very strongly bound in the monolayer. Subsequently, the layers of molecules sorbed have less interaction with the sorbent surface and the range in energy levels is between those of the monolayer molecules and the bulk liquid. The equation of GAB model is expressed as:

$$G_{GAB} = a_m \cdot \frac{C_g K a_w}{(1 - K a_w)(1 + (C_g - 1) K a_w)} \quad (\text{III-4})$$

where a_m , C_g , K are the three GAB parameters. a_m gives the monolayer value, a measure of the availability of active sites for permeant molecules by the polymer. C_g , the Guggenheim constant, describes the affinity of water molecules of the first water monolayer, otherwise it is a measure of the strength of binding of water to the primary binding sites. K is a corrective factor (< 1) which corrects the properties of the multilayer molecules relative to the bulk liquid.

In order to evaluate the accuracy of each model to describe the water sorption isotherms of the studied films, the mean relative percentage of deviation modulus (MRD) is usually determined:

$$MRD (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (III-5)$$

where m_i is the experimental value, m_{pi} the predicted value, and N the number of experimental data. The mean relative percentage deviation modulus is widely used through the literature, and a modulus value below 10 % indicates a good fit practical purpose ¹⁷.

As already pointed out, the high increase of uptake observed for BET type II and BET type III isotherms at high activities is generally explained by a clustering phenomenon. Zimm & Lundberg have developed a method, centred on the bases of statistical mechanisms which analyses this phenomenon from the single shape of the experimental isotherm ¹⁸. Their method gives an interpretation of the solution thermodynamic behaviour in geometric isotherms.

Neglecting the isothermal compressibility of polymer-permeant solution makes the free energy function of the system essentially dependent upon the first derivative of the activity with respect to the permeant volume fraction. The elaborated relation appears as follow:

$$\frac{G_s}{V_m} = -(1 - \varphi_v) \left[\frac{\partial \left(\frac{a_w}{\varphi_v} \right)}{\partial a_w} \right]_{p,T} - 1 \quad (III-6)$$

where G_s is the cluster integral, V_m , φ_v and a_w are respectively the partial molecular volume, the volume fraction and the activity of the water molecules in the film.

A G_s/V_m value equal to -1 indicates that permeant dissolves into polymer matrix randomly, instead higher values, $G_s/V_m > -1$ mean that the concentration of permeant in the neighborhood of a given permeant molecule is greater than the average concentration of permeant molecules in the polymer. The quantity $G_s\varphi_v/V_m$ is the mean number of molecules in excess of the mean concentration of permeant in the neighborhood of a given permeant molecules. Thus, the mean cluster size (MCS) can be given by:

$$MCS = 1 + \left(\frac{\varphi_v G_s}{V_m} \right) \quad (III-7)$$

In the case of water transport studies, Zimm and Lundberg theory has often been coupled with the approaches that allow giving a mathematical description of the water sorption isotherms.

As a result, MCS values can be expressed from GAB parameters considering the following equation¹⁵ :

$$MCS_{GAB} = \frac{\rho^2}{G^2(1+\frac{\rho}{G^2})} \left[1 - \frac{G}{a_m C_g} (1 - 2Ka_w(C_g - 1) - 2 + C_g) \right] \quad (III-8)$$

where $\rho = \rho_w/\rho_p$, ρ_w and ρ_p are the density of water and polymer, respectively, a_m , C_g , K are the three GAB parameters as explained above and G the mass gain.

I.E. Results & discussion

I.E.1. Water sorption isotherm

Figure III-1 presents the water sorption isotherm at 25 °C of EVOH copolymer film. The curve displayed a sigmoid shape, which corresponds to a type II classification of Brunauer, Emmett, and Teller (B.E.T.)¹⁹.

At low water activities, the slight concavity shape of the isotherm was attributed to sorption of water molecules on specific sites of the polymer chains (namely hydroxyl groups of EVOH). The quasi linear evolution of the mass gain observed in the range of middle activity was assigned to a random distribution of the water molecules in the copolymer. The convex part present at high activity was attributed to the formation of water clusters. The transition between quasi linear water uptake and clustering phenomenon occurred in the water activity range between 0.5 and 0.6.

Moreover, water uptake attained values close to 6 % for a water activity of 0.9, and value of 8% by immersing the sample in liquid water, underlining the high-water sorption capacity of the EVOH film. In saturated hydration conditions, Cava *et al.* (2006) observed a water uptake equilibrium close to 9 % for EVOH films with 32 mol % ethylene at 21 °C²⁰, while 13 % was reported in the same conditions by Aucejo *et al.* at 23 °C²¹. Zhang *et al.* also reported a value of 8.4 % for EVOH32 films at 25 °C and $a_w = 0.94$ ⁹.

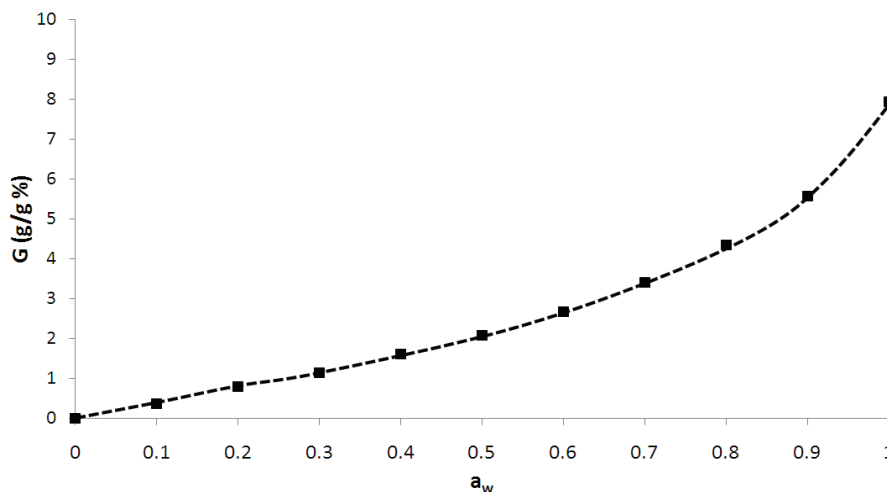


Figure III-1: Water sorption isotherm of EVOH32 film at 25 °C
(the data at $a_w = 1$ was obtained by immersing the sample in liquid water)

I.E.2. Effect of water content on polymer microstructure and chain mobility

Samples were analyzed in both dry and hydrated conditions in order to evaluate the influence of hydration on the copolymer glass transition temperature and crystallinity. Polymer microstructure and chain mobility have a significant impact on the mechanical and barrier properties. Due to their high density in comparison with amorphous phase, crystalline domains can improve the material stiffness and act as an impermeable phase. On the contrary, increasing the material chain mobility generally leads to increase the gas diffusion rate and deformation ability.

Thus any modification of the crystallinity and/or glass transition temperature can affect significantly both barrier and mechanical properties.

The polymer transitions were studied by modulated DSC to be able to distinguish the glass transition temperature of hydrated sample from water evaporation. Figure III-2 presents the evolution of the copolymer glass transition temperature (T_g) as a function of the water weight fraction for the whole water activity range considered in this work. At dry state, the T_g value of the film and the degree of crystallinity (X_c) were 62 °C and 40 %, respectively, in agreement with the literature data for EVOH containing 32 % mol ethylene ^{22,23}.

As the water activity increased, water sorbed molecules made T_g of the copolymer dropped. According to the water sorption isotherm shape, water sorbed at low water activity interacted with specific sites of the polymer chains (namely OH groups) and evenly disrupted existing polymer/polymer hydrogen bond interactions ²⁴. The subsequent decrease of polymer interchain attractions, led to increase the polymer chain mobility. This plasticizing effect emphasized as the amount of water molecules inserted between the polymer chains increased. A marked drop in T_g values ($\Delta T_g = 80$ °C) was then observed from dry to fully hydrated state, while the water mass gain was equal to 8 %. Similarly, Lagaron *et al.* (2001) reported depression of T_g from dry to fully hydrated state by about 78 °C (from 67 °C to -11 °C) for EVOH films 32 mol % ethylene content ⁶ while Zhang *et al.* (1999) observed a decrease of T_g from about 60 °C to -5 °C for the range of a_w from 0 to 0.94 ⁹.

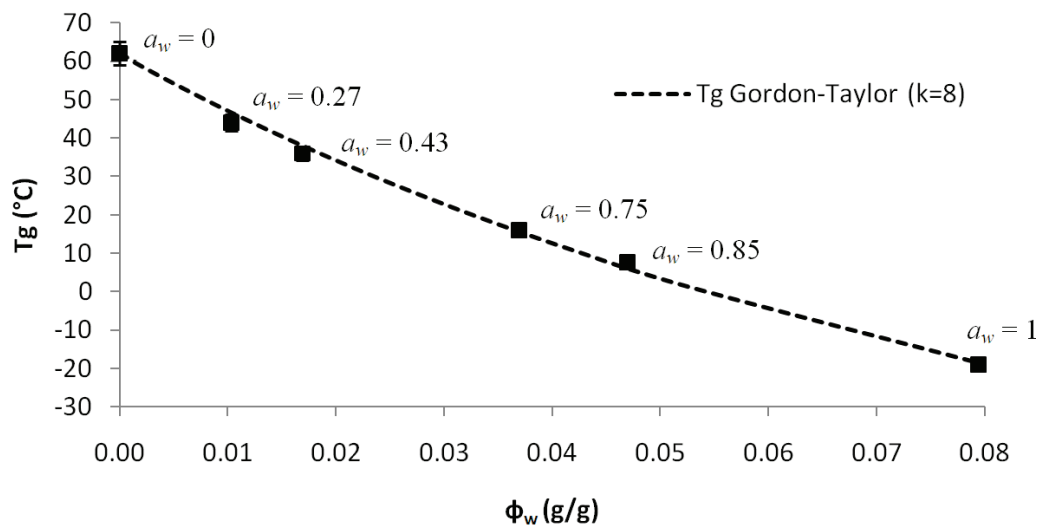


Figure III-2: Evolution of the glass transition temperature (T_g) of EVOH32 film as a function of water weight fraction (ϕ_w)

T_g is a parameter related to the mobility of the polymer chains and defines a physical change in the material from glassy to rubbery state. The decrease of T_g originates in the amorphous regions of the polymer, leading to an increase of the material flexibility and a modification of its properties ⁵.

Many expressions relating T_g to the amount of water in a polymer material have been reported in the literature ²⁵. The Gordon-Taylor model was used in our work to describe the dependence of T_g as a function of the water weight fraction (ϕ_w) using the following equation:

$$T_g = \frac{(1-\phi_w) \cdot T_g(\text{EVOH}) + k_{GT} \cdot \phi_w \cdot T_g(w)}{(1-\phi_w) + k_{GT} \cdot \phi_w} \quad (\text{III-9})$$

where $T_{g(EVOH)}$ and $T_{g(w)}$ are the glass transition temperature of the dry polymer ($T_{g(EVOH)} = 62$ °C) and the glass transition temperature of pure water ($T_{g(w)} = -135$ °C) respectively and k_{GT} is an empirical parameter.

As seen in Figure 2, a value of k_{GT} equal to 8 allowed to accurately describe the experimental data ($R^2 = 0.994$). Aucejo *et al.* reported a value of $k_{GT} = 5$ to fit the evolution of T_g as a function of water uptake for an EVOH32 film. However, the range of water activity considered by the authors was more narrow (from $a_w = 0$ to 0.75)²¹. It can be observed that the value of k obtained for EVOH/water system was rather high in comparison with other polymers ($k_{GT} = 1.7$ for chitosan²⁶, $k_{GT} = 0.44-0.79$ for sodium caseinate films²⁷ and $k_{GT} = 3-5$ for pullulan films²⁸). This underlined the high plasticization effect induced by water in EVOH copolymer.

The impact of water sorption on the sample crystallinity was also investigated. Whatever the hydration state of the EVOH samples, no exotherm related to a crystallization phenomenon was observed on the DSC heating scans (see the DSC curves in annex I). Moreover, the melting peak was observed at the same temperature value for all the studied samples ($T_m = 181$ °C). All these observations meant that the sample microstructure was not modified during the heating scan.

The degree of crystallinity (X_c) was calculated from the melting peak enthalpy and X_c was found to be independent on the EVOH water uptake, keeping its value close to 37 %.

I.E.3.Effect of humidity on oxygen transport properties

Oxygen permeability (P_{O_2}), diffusion (D_{O_2}) and solubility (S_{O_2}) coefficients were measured at different activities ranging from dry conditions to $a_w = 0.9$ at 25 °C and their evolution are reported in figure III-3. Two domains were clearly distinguished.

At low activity (below $a_w = 0.5$), a decrease of S_{O_2} was observed corresponding to the fact that sorbed water molecules could occupy free volumes without swelling phenomena. A part of initial free volumes was not available anymore for the oxygen molecules, which were thus sorbed in lower amount in comparison with anhydrous conditions. In the same time, a small increase of D_{O_2} was observed. This underlined that sorbed water molecules could also decrease inter- and intra interactions chains and then led to increase the chains mobility. S_{O_2} and D_{O_2} having opposite evolutions as a function of water activity, P_{O_2} values did not vary in a high extent.

When water activity became higher than 0.5, it could be observed an increase of the values of the gas transport parameters. The increase of S_{O_2} was much smaller than the increase of D_{O_2} . The high enhancement of P_{O_2} observed above $a_w = 0.5$ underlined that the permeability was governed by the kinetic factor of the transport. This behavior was in agreement with literature data reported for a hydrated EVOH, and with the regular behavior observed for polar polymers^{29,5,30,31}.

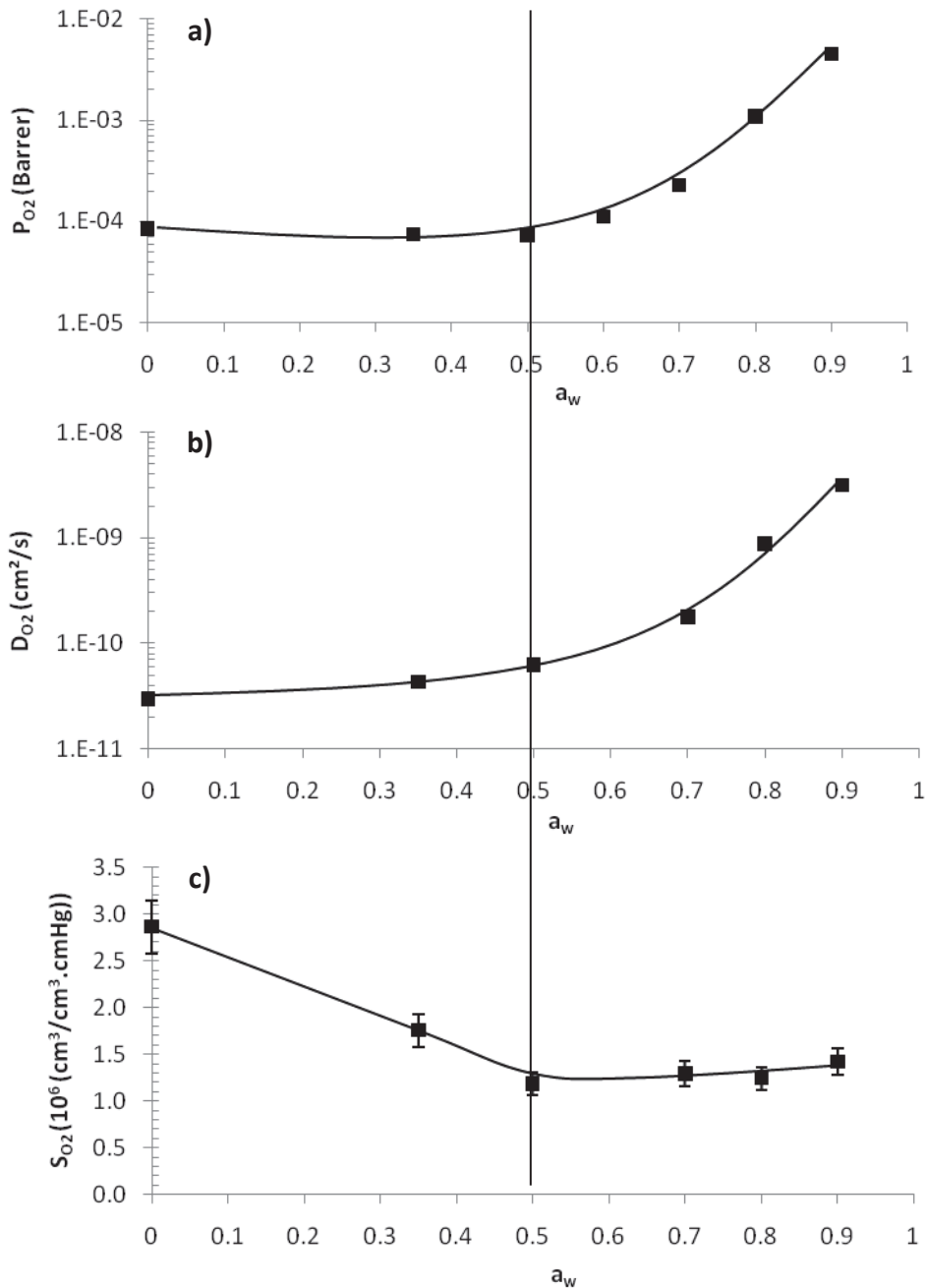


Figure III-3: Evolution of oxygen (a) permeability coefficient (P_{O_2}), (b) diffusion coefficient (D_{O_2}) and (c) solubility coefficient (S_{O_2}) of the EVOH32 film at 25 °C as a function of water activity (a_w)

I.E.4. Effect of humidity on mechanical properties

Tensile tests in the extrusion direction and transverse direction were firstly performed in order to check the polymer chains orientation. The tensile curves were superimposed (results not shown) showing that the process used to prepare the films did not lead to an orientation phenomenon and so that the EVOH films could be considered as isotropic materials.

Figure III-4 shows the representative engineering stress–deformation curves obtained for uniaxial strain of EVOH samples equilibrated at different water activities.

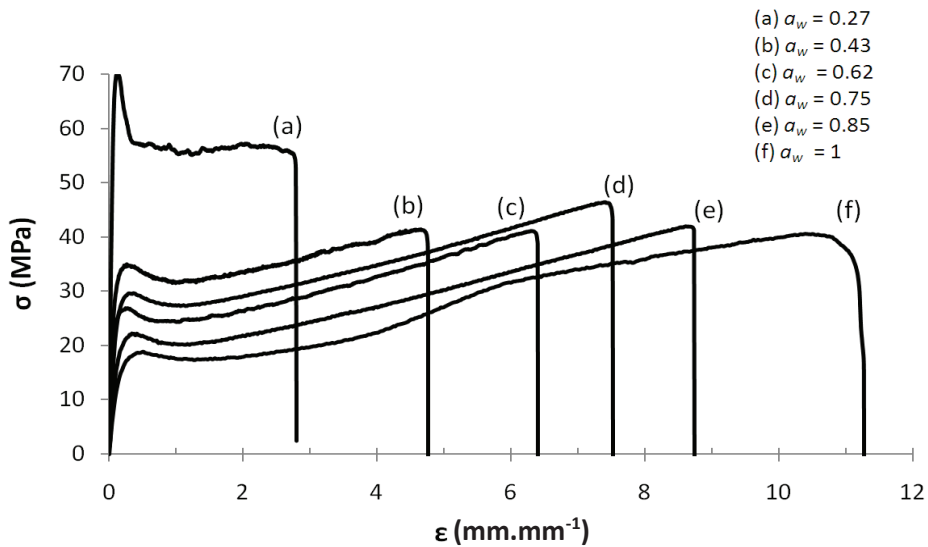
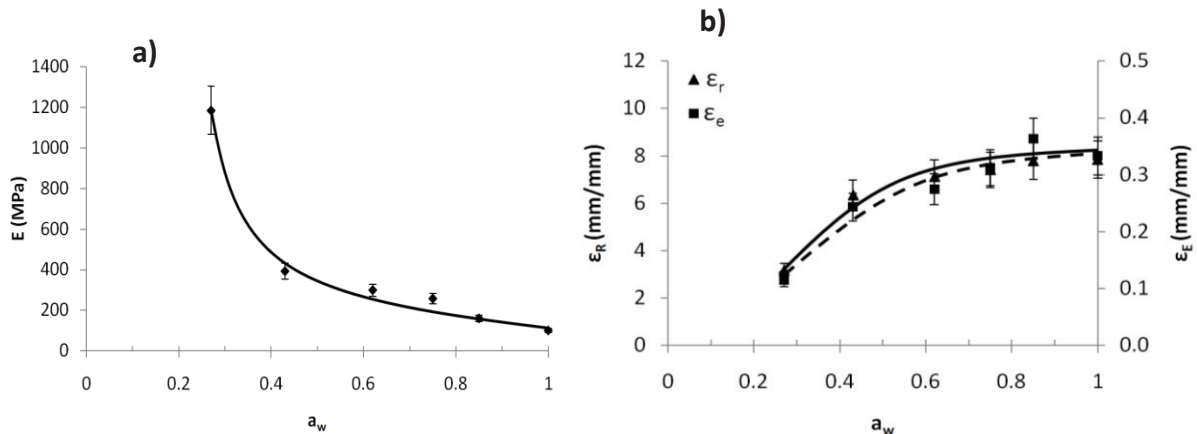


Figure III-4: representative engineering stress–deformation curves obtained for uniaxial tension of EVOH32 films at different water activities (cross head speed: 10 mm.min⁻¹)

As the water activity increased, a marked modification of the EVOH mechanical behaviour was observed. As expected, the samples became as more ductile as they were stored in high humidity atmosphere prior to tensile tests. In order to get a more detailed comprehension of the copolymer behaviour, the values of the tensile modulus (E), yield stress (σ_e), yield deformation (ϵ_e), stress at break (σ_r), and deformation at break (ϵ_r) were determined. Figure III-5 displays the evolution of the mechanical parameters as a function of water activity.

Whatever the mechanical property studied, it could be observed a marked modification of the values when water activity increased up to $a_w = 0.5$, then parameters presented constant values. Thus, initial Young modulus ($E = 1200$ MPa at $a_w = 0.3$) decreased by a factor 10 going from $a_w = 0.3$ to $a_w = 1$. Considering the same range of water activity, yield stress and breaking stress values decreased by a factor close to 3 and 2, respectively, while the deformation at yield and deformation at break increased by a factor 2.

This general behaviour could be assigned to the plasticization phenomenon induced by the increase of the amount of sorbed water molecules as the water activity increased²⁴.



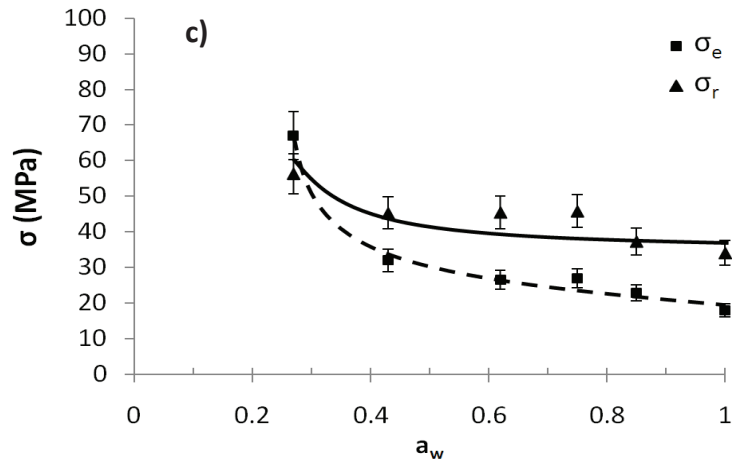


Figure III-5: Evolution of (a) tensile modulus (E), (b) yield stress (σ_e) and breaking stress (σ_r), (c) deformation at yield (ϵ_e) and deformation at break (ϵ_r) as a function of water activity (a_w)

I.F. Discussion

Preceding part had underlined the high impact of water activity on the gas barrier and mechanical properties of EVOH as well as on its chain mobility. In a first discussion part, we will show how the chain mobility can impact the properties by establishing inter relationships between T_g data and gas barrier and mechanical properties. Then modelling of water vapor sorption isotherms with GAB, combined with the use of clustering theory from Zimm & Lundberg, will be used to bring the interpretation of the sorption mechanism on molecular scale and to explain more precisely the origins of the modification of gas barrier and mechanical properties.

I.F.1. Effect of polymer chains mobility on film properties

Figures III-6.a) and III-6.b) represent the evolution of the Young modulus, deformation at break, oxygen permeability and diffusion coefficients of EVOH32 film as a function of the difference between the temperature at which the experiments were performed (T) and the T_g value of the samples. For $T-T_g$ values below 0, the experiments were carried out in the glassy state whereas for $T-T_g$ values higher than 0, the experiments were performed in the rubbery state.

By comparing the experimental curves of Figure III-6.a) and Figure III-6.b), it could be evidenced that the mechanical and transport properties did not change in the same way as a function of $T-T_g$.

Indeed, decreasing $T-T_g$ value in the glassy state led to a low variation of the gas transport parameters and on the contrary to a high variation of the mechanical properties.

Opposite trends were observed in the rubbery state: a high increase of the permeability and diffusion coefficients was evidenced as $T-T_g$ increased whereas a low variation of the mechanical properties was observed in the same conditions. The frontier between the two regimes of variation of the properties (taken as the intersection point between the tangents of the curves at low and high $T-T_g$ values, respectively) was the same. It did not take place exactly at $T-T_g = 0$ °C but around $T-T_g = -5$ °C. It is noteworthy to remind here that the values of the glass transition temperature were taken at the midpoint of the ΔC_p variation, meaning that cooperative motions of the polymer chains began few degrees below the given T_g values.

To go deeper in the comprehensive analysis of these results, interpretation of the water sorption mechanism at the molecular scale based on a modelling approach of the water sorption isotherm was performed.

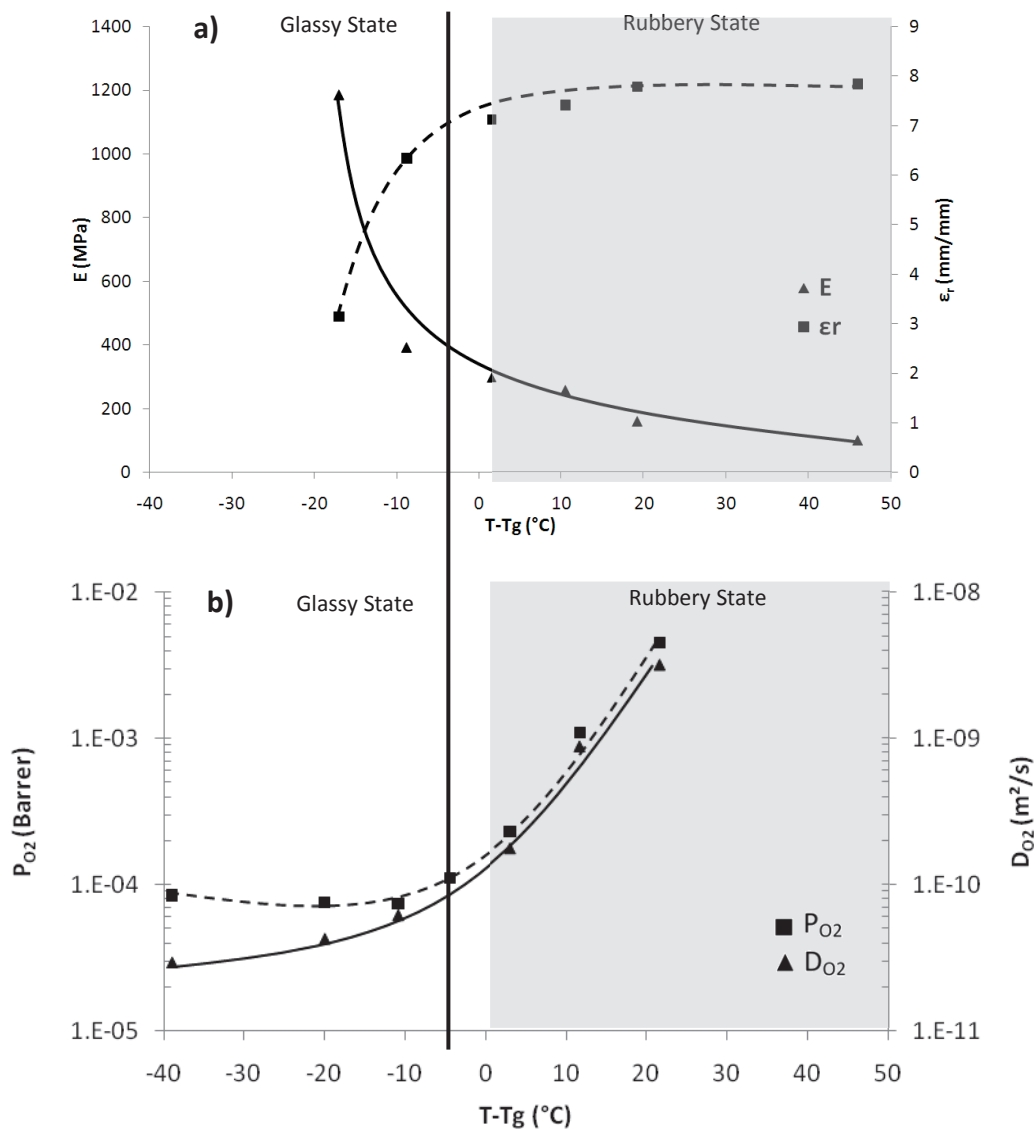


Figure III-6: Evolution of (a) Young modulus (E) and elongation at break (ϵ_r), (b) oxygen permeabilities (P_{O_2}) and diffusion coefficients (D_{O_2}) of EVOH32 film as a function of $T - T_g$, where T is the temperature at which mechanical and permeability experiments are performed

I.F.2. Water sorption mechanism on molecular scale

It is commonly admitted that in semi-crystalline polymers, sorption and diffusion of small molecules like water occur only in the amorphous part of the matrix³². Indeed, the polymer crystalline phase is considered as impermeable. Observing that the crystallinity was constant for the range of activity studied, it was thus possible to calculate from G values the water uptake values in the amorphous phase (G_a).

Then, the average number of water molecules sorbed in a single amorphous unit of polymer (N_{wa}), was calculated from the following equation:

$$N_{wa} = G_a \times \frac{M_{EVOH}}{M_w} \quad (\text{III-10})$$

where G_a is the equilibrium moisture content of the amorphous part of the film, M_{EVOH} and M_w are respectively the average molar mass of the studied polymer unit ($M_{EVOH} = 38.8 \text{ g.mol}^{-1}$) and the molar mass of water ($M_w = 18 \text{ g.mol}^{-1}$).

Figures III-7.a) and III-7.b) show the evolution of mass gain in the amorphous phase (G_a) of the copolymer and the average number of water molecules sorbed per amorphous unit (N_{wa}) respectively as a function of the water activity.

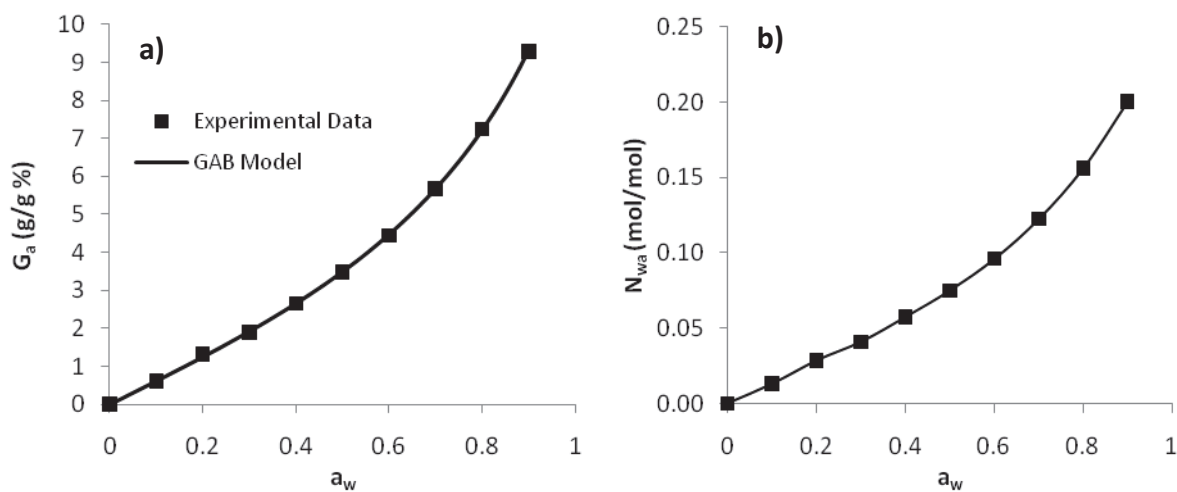


Figure III-7: (a) Water sorption isotherm and (b) average number of water molecules sorbed by amorphous unit of EVOH32 copolymer as a function of water activity (T=23°C)

Logically, the observed isotherm displayed the same global shape than the isotherm presented in Figure III-1 and evidenced the significant water sorption capacity of the copolymer amorphous phase (namely, around 9 % weight gain at a water activity of 0.9). The isotherm of Figure III-7a was modeled thanks to GAB equation. The software Tablecurve 2D (Jandel Scientific, San Rafael, CA) was used to obtain the values of the parameters allowing to obtain an accurate description of the isotherm and the lowest value of MRD .

The values of GAB parameters are given in Table III-1. Firstly, examination of the mean relative percentage deviation modulus indicated that the model was convenient⁹ and allowed an accurate description of the experimental sorption isotherm as shown by the theoretical curve plotted in Figure III-7.a). From a_m value, it could then be deduced that in an amorphous copolymer unit, 0.076 H_2O molecule was in strong interactions with the polymer chain, corresponding to an average of 1 water molecule every 13 amorphous units of EVOH.

Reporting to Figure III-7.b), it's worth noticing the saturation of the polymer monolayer occurred when $a_w = 0.5$. Moreover, considering the difference of polarity between PE and PVOH units, it could be admitted that these water molecules were mainly located on PVOH sites³³. In that case, it could

be calculated that in average 1 water molecule was linked every 9 amorphous PVOH units. By using the theory of Zimm and Lundberg, it was possible to determine the *MCS* values from the parameters deduced from GAB (equation III-8).

The plots of *MCS* versus the water activity and N_{wa} are represented in Figure III-8. *MCS* values were close to unity at low water activity (below $a_w = 0.5$) and then they increased at higher activities. Beyond $a_w = 0.5$, interactions for a water molecule to another sorbed molecule appeared, leading progressively to the formation of water clusters. At high water activity, typically for $a_w = 0.9$, the number of water molecules per cluster was equal to 2. This cluster size was in accordance with other literature data reported for EVOH copolymers⁹. It can be observed that it was smaller compared to the values obtained for other polymers : PA ($MCS = 3.2$)³⁴ and Chitosan ($MCS = 3.7$)³⁵ for the $a_w = 0.9$. From Figure III-8.b), it can be worth noticing that *MCS* values are close to 1 until the critical value of N_{wa} (0.076 mol/mol), from which *MCS* started to increase dramatically.

Table III-1: Values of the parameters deduced from GAB model considering the sorption isotherm of the amorphous part of the EVOH copolymer

Model	Parameters			
GAB	a_m	Cg	K	MRD (%)
	0.035	2.870	0.747	0.102

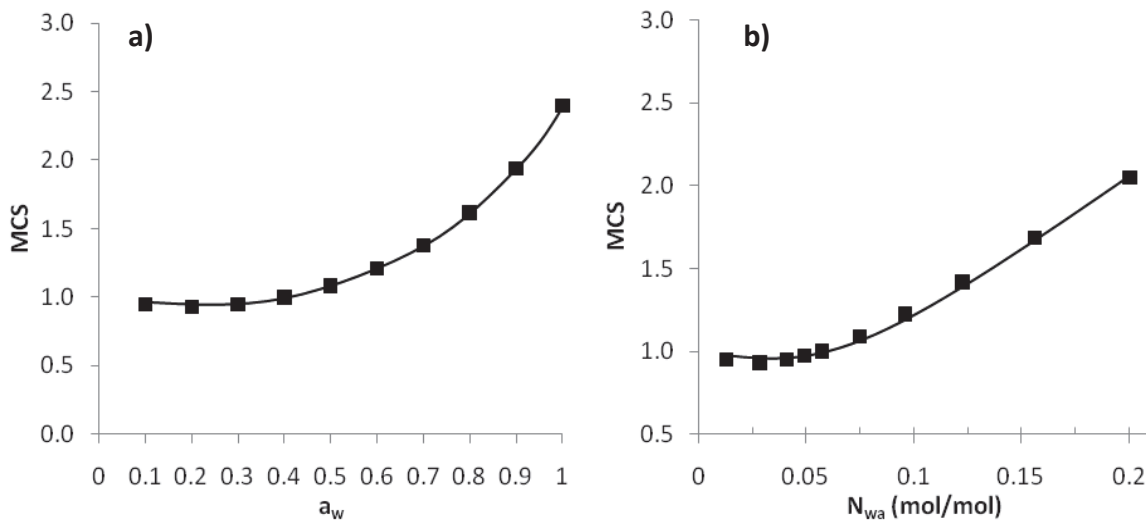


Figure III-8: Evolution of the average cluster number (MCS) considering the amorphous part of EVOH32 film as a function of (a) water activity and (b) N_{wa} for the GAB model

Figure III-9.a-c) shows the evolution of the oxygen permeability, glass transition temperature and Young modulus as a function of *MCS* values considering the amorphous part of the film.

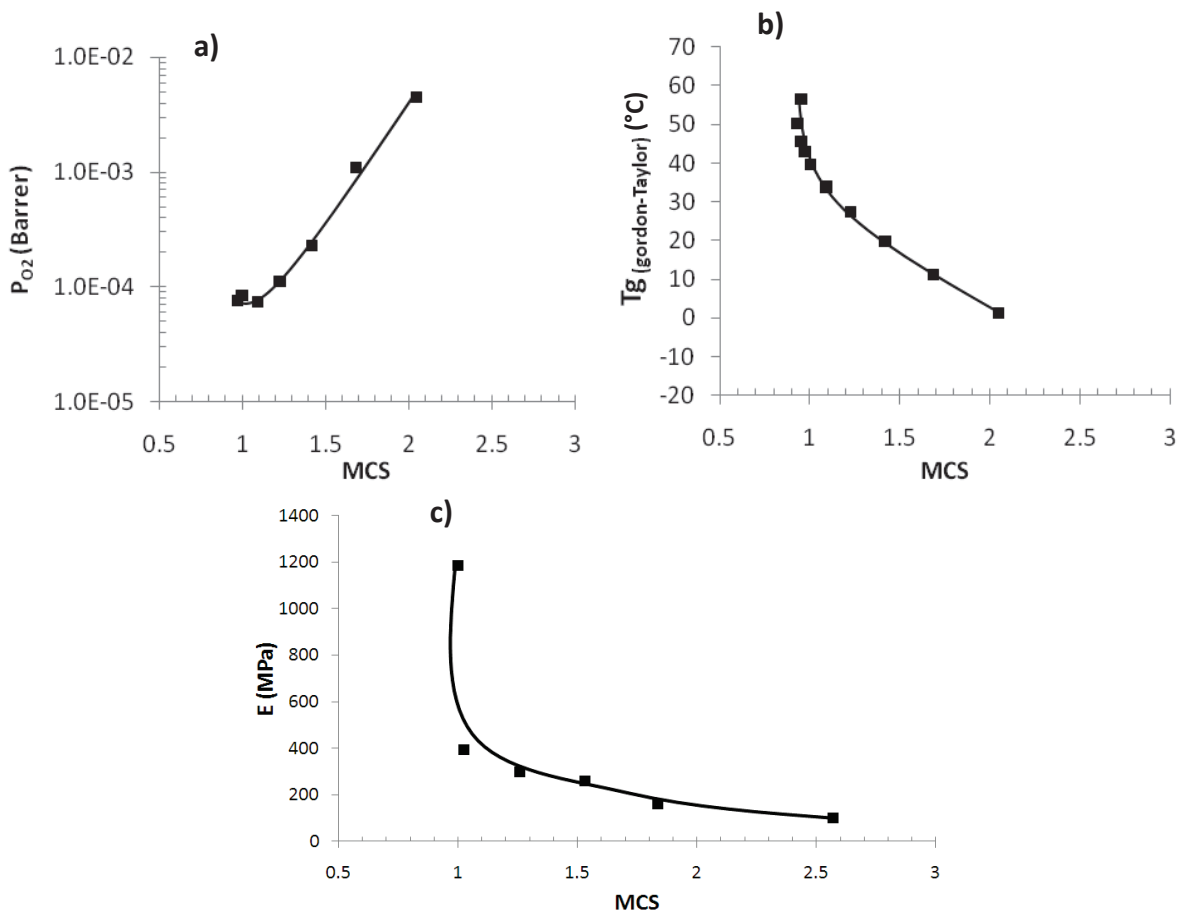


Figure III-9: Evolution of (a) P_{O_2} , (b) the glass transition temperature and (c) the Young modulus as a function of MCS values

The shape of the curve (Figure III-9.a)) underlined that the water molecules sorbed as single molecules had a low effect on oxygen permeability. Results indicated a value of P_{O_2} of $7.79 \pm 0.58 \cdot 10^{-5}$ Barrer when MCS were equal to 1 ± 0.05 . Beyond, a large increase of the oxygen permeability occurred when MCS values increased.

On the contrary, the curves in Figure III-9.b) and Figure III-9.c) indicated that the water molecules sorbed as individual molecules had a high impact on chain mobility and mechanical properties. They led to a high increase of the chain mobility and to a significant decrease of the Young modulus. The glass transition and modulus variations were lower for MCS values above 1. From our results, it appeared that water sorption had a more complex effect on gas permeability than on mechanical properties which were mainly governed by the polymer chain mobility. However, for each property (permeability, mechanical properties, chain mobility) the change of behavior took place when MCS value became higher than 1.

To go further in the gas transport analysis, P_{O_2} , D_{O_2} and S_{O_2} were represented as a function of N_{wa} in Figure III-10.a-c).

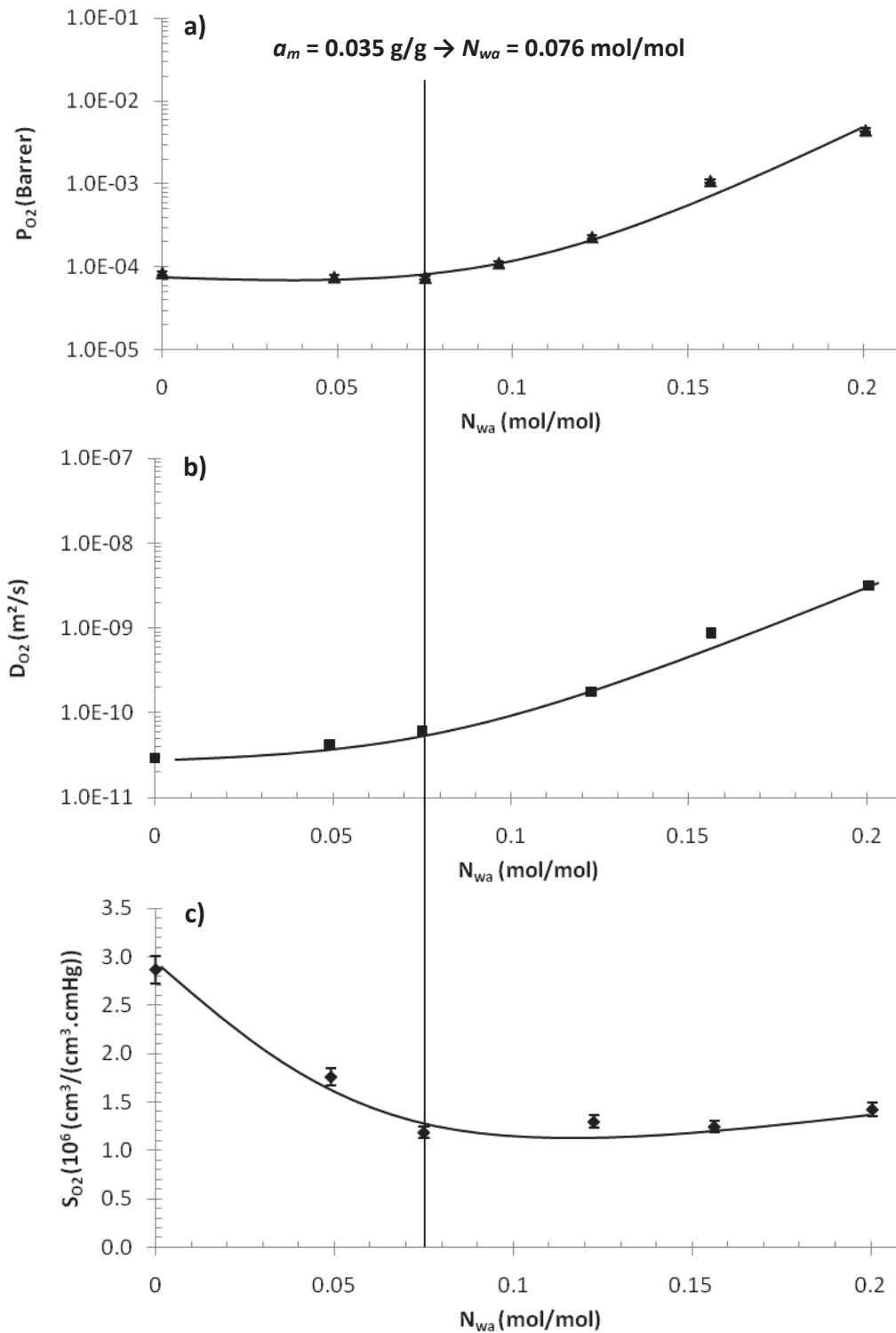



Figure III-10: Evolution of the (a) P_{O_2} , (b) D_{O_2} and (c) S_{O_2} as a function of N_{wa} values considering the amorphous part of the EVOH copolymer.

The critical N_{wa} value corresponding on the one hand to the monolayer formation and on the other hand to the beginning of the cluster phenomenon ($N_{wa} = 0.076 \text{ mol/mol}$) was pointed out on each graph. From Figure III-10, it could be observed that until the monolayer was complete P_{O_2} and D_{O_2} only slightly varied while S_{O_2} decreased. This showed that below the critical value of N_{wa} (0.076 mol/mol), the available free volume played a major role on the gas transport.



Above the critical value of N_{wa} (0.076 mol/mol), clustering began, P_{O_2} and D_{O_2} increased considerably as N_{wa} values increased. Thus, it could be underlined that loss of properties occurred at the critical point corresponding to the end of the saturation of the monolayer and the beginning of the clustering phenomenon.

From our analysis, it could finally be concluded that although low, the water amount in strong interaction with the polymer chains had a significant impact on the cohesive energy density of EVOH and therefore on the chain mobility and mechanical properties. This result is in agreement with the high plasticization effect of water evidenced through the determination of k parameter from the evolution of Tg values. Moreover, the water in strong interaction with the polymer chains had also a strong impact on the free volume available for gas sorption and diffusion.

I.G. Conclusion

In this study, the water sorption mechanism of EVOH copolymer containing 32 % mol ethylene was studied in order to establish the relationship between the hydration mechanism at molecular scale and the mechanical and barrier properties. Mechanical, thermal, water sorption and oxygen barrier properties were determined for a wide range of water activity. Firstly, results showed the high-water sorption capacity of the material with a water uptake close to 9 % considering the only amorphous part of the copolymer for a water activity of 0.9. This high-water sorption capacity led to an increase of the chain mobility, an increase of the material flexibility and a decrease of the oxygen barrier properties as the water activity increased. The different behaviours were assigned to the plasticization phenomenon induced by the increase of the amount of sorbed water molecules as the water activity increased.

The relationships between the hydration mechanism at molecular scale and the properties were established. The water sorption isotherm was modelled using GAB equation combined with the clustering theory developed by Zimm & Lundberg. The obtained results highlighted a critical water amount which clearly defined two regimes for chain mobility, oxygen barrier and mechanical properties. This critical point corresponded conjointly to the saturation of the monolayer and to the beginning of the clustering phenomenon. It was determined as the moment when one water molecule was linked in average every nine PVOH amorphous units. It was evidenced that the water molecules in strong interaction with the polymer chains had a significant impact on the cohesive energy density of EVOH and therefore on chain mobility and mechanical properties. These linked water molecules had also a strong effect on the free volume available for the gas sorption and diffusion.

Comme nous l'avons vu précédemment, la grande affinité de l'eau pour l'EVOH ne permet pas d'obtenir des propriétés barrière adéquates en milieux hydratés. Dans ces conditions, l'industrie de l'emballage alimentaire procède très majoritairement à l'élaboration de films multicouches, afin d'insérer la couche d'EVOH entre deux couches de plus faible polarité, généralement composées de polyoléfines ou de polyamides ³⁶.

Afin de se placer dans des conditions représentatives de celles utilisées dans des applications industrielles, il a donc semblé intéressant d'étudier les propriétés d'un film multicouche modèle à base d'EVOH et de les comparer à celles d'un film monocouche simple. Ceci permettra de mettre en évidence le rôle potentiel des couches externes sur les propriétés du matériau en considérant différents environnements.

II. Comparaison des propriétés des films multicouches et monocouche à base d'EVOH

Dans cette étude, le film monocouche analysé dispose d'une épaisseur de 7 μm et a été obtenu par coextrusion sans ajout de liants avec les couches externes de polyoléfines dans le but de récupérer la couche d'EVOH seul. Le second matériau utilisé est un film multicouche PEBD/EVOH/PEBD avec la présence d'un liant entre les couches, qui possède une épaisseur globale de 50 μm dont 4 μm pour la couche d'EVOH seul. Dans les deux cas, l'EVOH étudié est un EVOH32 de référence F171B.

II.A. Microstructure

Il a été tout d'abord vérifié que la microstructure de l'EVOH étudié était similaire pour les deux types de films étudiés. La comparaison des caractéristiques thermiques T_f , T_c des films et de leur cristallinité est ainsi présentée dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Récapitulatif des propriétés thermiques et du taux de cristallinité en fonction du film étudié
($\alpha_w = 0$, $\Delta H_{f,EVOH}^\infty = 188.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $\Delta H_{f,PE}^\infty = 290 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)

Film	Multicouche		Monocouche
Couche	EVOH	PEBD	EVOH
T_f (°C)	181	109	181
T_c (°C)	156	96	157
X_c (%)	31	43	39

Les températures de fusion et de cristallisation de l'EVOH apparaissent similaires pour les deux systèmes, avec respectivement des valeurs de 181 °C et 156 °C. Il peut être noté une cristallinité légèrement différente de l'EVOH, avec une valeur pour le monocouche supérieure à celle obtenue pour le multicouche (39 % et 31 % respectivement). Cette différence pourrait être attribuée à un refroidissement pouvant éventuellement légèrement varier entre les deux systèmes ce qui pourrait conduire à une cristallisation différente de la couche centrale d'EVOH.

Enfin, il peut être souligné pour les couches de PEBD des températures de fusion $T_f = 109$ °C et de cristallisation $T_c = 96$ °C, ainsi qu'une cristallinité de 43 %.

II.B. Propriétés thermiques

Afin d'étudier la stabilité thermique des films monocouches et multicouches, des analyses ATG sous hélium ont été réalisées. Les thermogrammes obtenus sont ainsi présentés Figure III-11.a) & b).

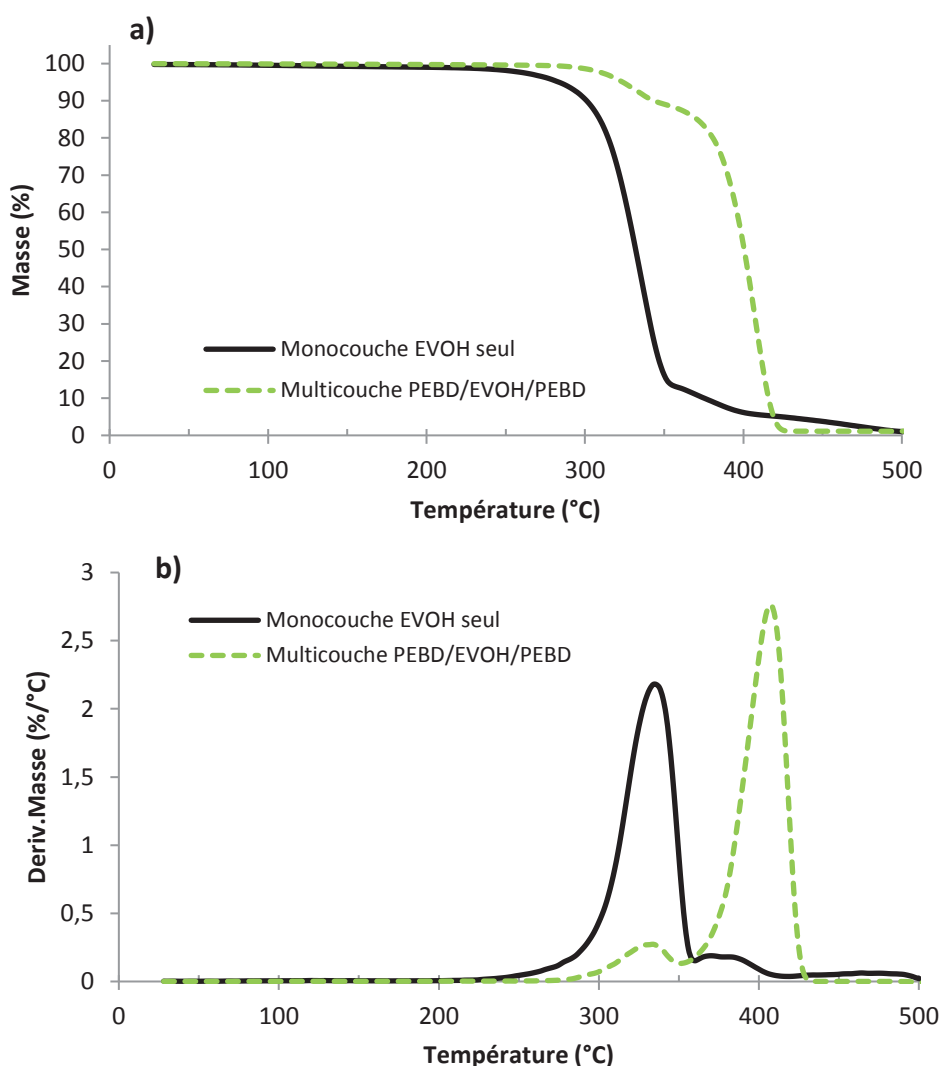


Figure III-11 : Thermogramme ATG des films monocouches et multicouches à base d'EVOH (20 °C.min⁻¹, sous hélium)

Comme le montrent les pertes de masse et leurs dérivées, il apparaît que la dégradation du film monocouche et multicouche intervient pour une gamme de température similaire, comprise entre 250 °C et 450 °C.

D'après la figure III-11.b), qui présente la dérivée de la masse de l'échantillon par rapport à la température, il peut être noté pour les deux films étudiés la présence de deux pics principaux situés entre 250 °C et 360 °C pour le premier et entre 360 °C et 450 °C pour le second.

Différentes études issues de la littérature ont souligné que le premier pic correspondait à la dégradation des groupements hydroxyle de l'EVOH tandis que le second pic traduisait la dégradation des groupements éthylène^{13,37-39}. Pour le monocouche, le premier pic est très majoritaire dû à la présence de 68 % de groupements hydroxyle dans le polymère (utilisation d'un EVOH32).

Pour le multicouche, il peut cette fois être constaté un pic de dégradation des groupements éthylène majoritaire, expliqué par la présence simultanée de ces groupements dans la couche EVOH et dans les couches externes de PEBD.

Ces résultats montrent ainsi une stabilité thermique de la couche EVOH similaire pour les films étudiés. Dans ces conditions et puisque des microstructures similaires ont également été mises en évidence, l'étude des perméabilités à l'eau et à l'oxygène a pu être réalisée afin de montrer l'impact des couches externes sur le comportement barrière du matériau.

II.C. Propriétés barrière à température ambiante

Afin d'obtenir des différences de valeurs plus prononcées et ainsi souligner le rôle des couches de polyoléfines sur les propriétés barrière à l'eau, des mesures de perméabilités à l'eau ont été effectuées dans des conditions totalement hydratées ($a_w = 1$). Une perméabilité d'environ $P_{H_2O} = 1130$ Barrer a été obtenue pour le film monocouche, contre $P_{H_2O} = 51$ Barrer en moyenne pour le film multicouche. Ces résultats montrent l'impact des couches externes hydrophobes de polyoléfines sur les propriétés barrière à l'eau, avec une diminution de la valeur d'un facteur 22 en présence de couches PEBD.

Les valeurs de perméabilités à l'oxygène des films monocouche et multicouche à l'état anhydre ont également été étudiées. Comme le montre la figure III-12, il apparaît que le multicouche possède des coefficients de perméabilité apparente plus élevés. Cela est dû à la prise en compte de l'épaisseur des couches de polyoléfines dans le calcul du coefficient de perméabilité apparente :

$$P_{O_2} = \frac{J_{stat} \cdot e}{\Delta P} \quad (III-11)$$

Avec ΔP la différence de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval, J_{stat} le flux d'oxygène mesuré à l'état stationnaire et e l'épaisseur de l'échantillon.

En considérant la couche EVOH comme barrière à l'oxygène comparativement à celles de PEBD, il est possible de ramener la perméabilité à cette seule couche. Les résultats présentés en Figure III-12 montrent des valeurs de perméabilité identiques pour l'EVOH sous forme de monocouche et utilisé en couche interne dans le multicouche, ce qui est en accord avec les analyses de microstructure réalisées précédemment.

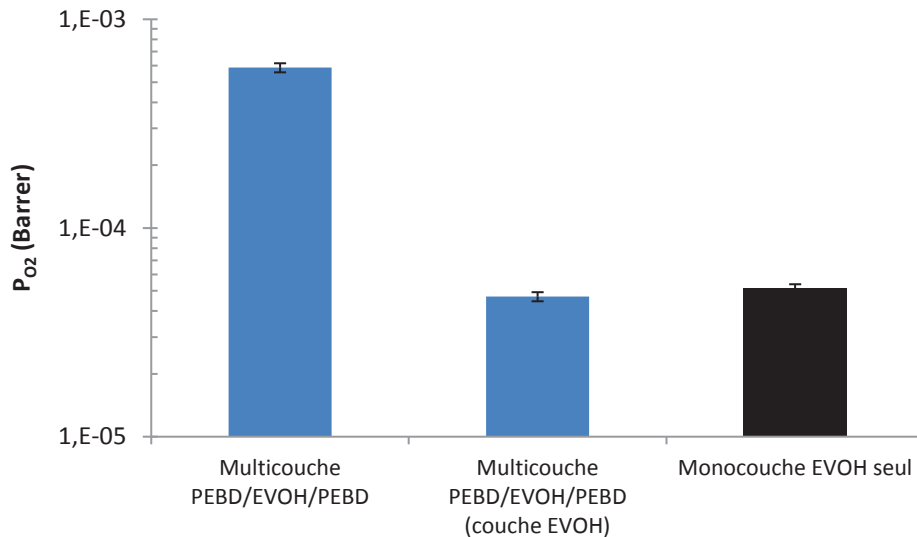


Figure III-12 : Perméabilité à l'oxygène des différents films étudiés à l'état anhydre ($a_w = 0$, $T = 23$ °C)

Ces résultats montrent donc que la présence des couches externes PEBD hydrophobes n'a pas d'influence sur la perméabilité à l'oxygène à l'état anhydre qui est uniquement régie par la couche interne d'EVOH. Les données de la littérature montrent en effet que les propriétés barrière à l'oxygène des couches de PEBD peuvent être considérées comme négligeables comparativement à celles de l'EVOH ^{40,41}.

III. Etude du procédé de pasteurisation sur des films à base d'EVOH

Lors du procédé de stérilisation des aliments, la grande majorité des produits subissent un traitement directement dans leur emballage. Il est donc indispensable que cette étape ne détériore pas de façon irréversible les propriétés de la couche d'EVOH, comme sa stabilité thermique, sa tenue mécanique ou ses propriétés barrière.

Sous le terme de stérilisation, il existe en fait différentes techniques utilisées en industrie permettant d'éliminer tous les germes microbiens, bactéries et/ou champignons dans le produit traité ⁴². Dans le domaine de l'alimentaire, les emballages plastiques contenant le produit emballé subissent généralement un procédé de stérilisation dans un environnement qui combine un traitement thermique et une haute humidité ⁴³. Plusieurs procédés peuvent alors être utilisés selon le temps de traitement et la température atteinte, typiquement :

- 140 °C pour l'appertisation
- 120 °C pour la stérilisation
- 70 °C pour la pasteurisation

Les durées de traitement sont très variables d'un procédé à un autre, pouvant par exemple être de 15 secondes pour une pasteurisation à 72 °C dite « pasteurisation flash » et atteindre près de 90 minutes pour des stérilisations à 100 °C sous flux de vapeur d'eau.

Dans le but d'étudier les propriétés d'hydratation de l'emballage pendant et après le procédé de stérilisation, la technique de pasteurisation a été privilégiée car elle présente des conditions expérimentales plus douces, permettant de maintenir une tenue mécanique correcte du film étudié et de faciliter ainsi sa caractérisation. L'application d'un traitement de stérilisation ou d'appertisation, avec une température plus importante, risquerait en effet de dissoudre partiellement le film d'EVOH lors de l'étude.

Pour notre analyse, l'évolution de la sorption d'eau au sein du film multicouche à base d'EVOH a été étudiée lors du procédé de pasteurisation et lors de l'étape de séchage. Pour cela, les échantillons sous forme de films non scellés ont dans un premier temps été plongés dans de l'eau déionisée à 70 °C pendant 30 minutes. Afin de limiter les effets de bords lors de la sorption d'eau, les films étudiés présentent une forme carrée et une surface importante (25 cm²).

Pendant le traitement de pasteurisation, la masse de l'échantillon préalablement séché a été mesurée par pesée à intervalle régulier, en prenant soin de retirer l'eau présente à la surface du film à chaque mesure.

Dans un second temps, l'échantillon pasteurisé a été découpé en rubans de petites tailles afin d'être immédiatement introduit dans l'appareillage DVS. Nous avons ensuite suivi la désorption du film au cours du temps dans des conditions de température et d'humidité contrôlées ($T = 23\text{ °C}$, $a_w = 0$) sous balayage d'azote avec un débit de 200 cm³.min⁻¹.

En considérant la sorption d'eau des couches externes de PEBD comme négligeable par rapport à celle de l'EVOH⁴⁴⁻⁴⁶, l'évolution de la sorption d'eau en fonction uniquement de la couche EVOH a également été exprimée. Les résultats obtenus sont décrits Figure III-13.

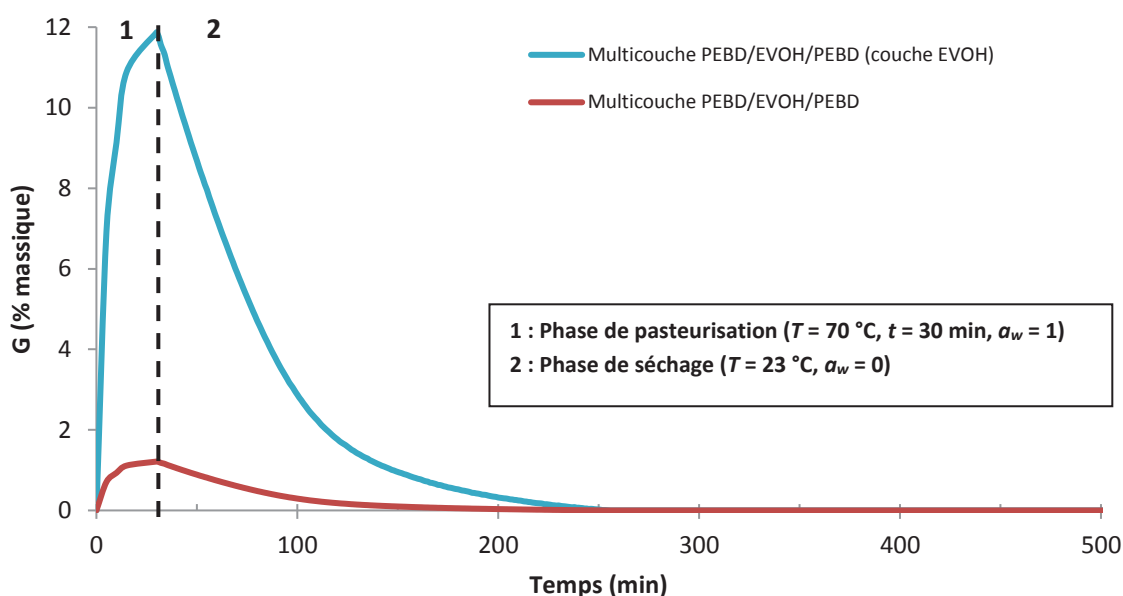


Figure III-13 : Evolution de la quantité d'eau (G) du multicouche PEBD/EVOH/PEBD en considérant la totalité du film ou uniquement la couche EVOH, pendant un procédé de pasteurisation ($T = 70\text{ °C}$, $t = 30\text{ min}$, $a_w = 1$) et un traitement de séchage ($T = 23\text{ °C}$, $a_w = 0$)

Les résultats reportés permettent de constater une sorption d'eau d'environ 1,2 % en prenant en compte la totalité du film, soit un gain de masse estimé à 11,8 % de la couche EVOH au terme des 30 minutes à 70 °C. Cette valeur élevée montre l'impact de la température dans le mécanisme de sorption d'eau, puisqu'il avait été montré une valeur à l'équilibre de sorption de 8 % pour la même activité ($a_w = 1$) à une température de 25 °C. De plus il semblerait d'après l'allure des courbes que l'équilibre de sorption ne soit ici pas encore parfaitement atteint à la fin du procédé de pasteurisation.

Afin d'étudier le rôle des couches externes de polyoléfines sur la sorption d'eau, un traitement de pasteurisation a été effectué sur le film monocouche EVOH précédemment utilisé (EVOH32 ref F171B d'une épaisseur de 7 μm). Dans ce cas, la mesure du gain de masse en fonction du temps montre une valeur d'environ 11,3 % à l'issue de la pasteurisation, ce qui correspond à une valeur similaire à celle observée pour la couche EVOH du multicouche. De plus pendant le traitement de pasteurisation, l'évolution de la sorption d'eau au cours du temps entre les deux systèmes présentée Figure III-14 semble montrer une cinétique rapide similaire entre le monocouche et le multicouche.

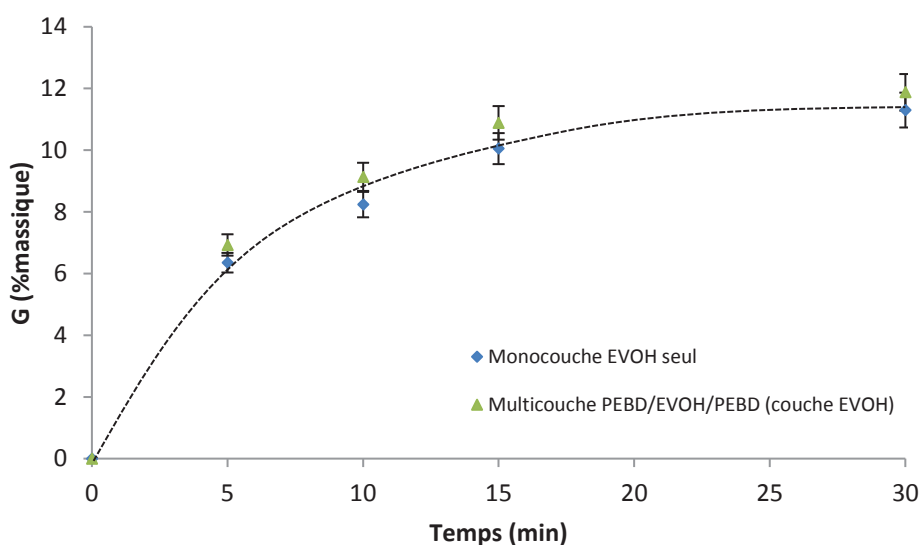


Figure III-14 : Comparaison de l'évolution de la sorption d'eau de la couche EVOH dans un monocouche ($e_{EVOH} = 7 \mu\text{m}$) et un multicouche ($e_{EVOH} = 4 \mu\text{m}$) pendant le traitement de pasteurisation ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)

L'ensemble des résultats suggère que dans les conditions testées, les couches de polyoléfines ne permettent pas de ralentir le processus de diffusion pour diminuer la sorption d'eau de la couche EVOH au terme du traitement de pasteurisation ou que les effets de bords sont trop importants pour observer l'impact des couches de PEBD dans notre cas.

Lors de l'étape de séchage à 23 °C, il peut être observé une désorption totale des molécules d'eau présentes dans le film multicouche après un temps de 250 min soit environ 4 h dans les conditions testées ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0$, épaisseur du multicouche = 50 μm). Lopez-Rubio *et al.* (2005) ont souligné un temps de séchage nécessaire de 30 h à $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ et $a_w = 0$ pour l'élimination complète des molécules d'eau d'un film PP/EVOH32/PP d'une épaisseur de 290 μm ⁴⁷. On voit donc ici tout le rôle de la température et de l'épaisseur de l'échantillon.

Des études menées par Lopez-Rubio *et al.* (2003; 2005; 2008) et Dhawan *et al.* (2011; 2014) ont également suggéré la perte irréversible d'une partie de la phase cristalline de l'EVOH durant un traitement de stérilisation de 20 minutes à 120 °C, induite par la sorption de molécules d'eau au sein de la couche interne d'EVOH ^{32,47-50}.

Ainsi, l'évolution de la cristallinité de la couche EVOH du multicouche PEBD/EVOH/PEBD durant le procédé de pasteurisation a été étudiée. Pour cela, des échantillons ont été récupérés après 15 minutes et 30 minutes de pasteurisation puis immédiatement analysés par DSC modulée. Les valeurs d'enthalpie de fusion de l'EVOH observées lors de la première montée en température ont ainsi été mesurées afin de déterminer la cristallinité de la couche. Les données obtenues sont présentées dans la figure III-15.

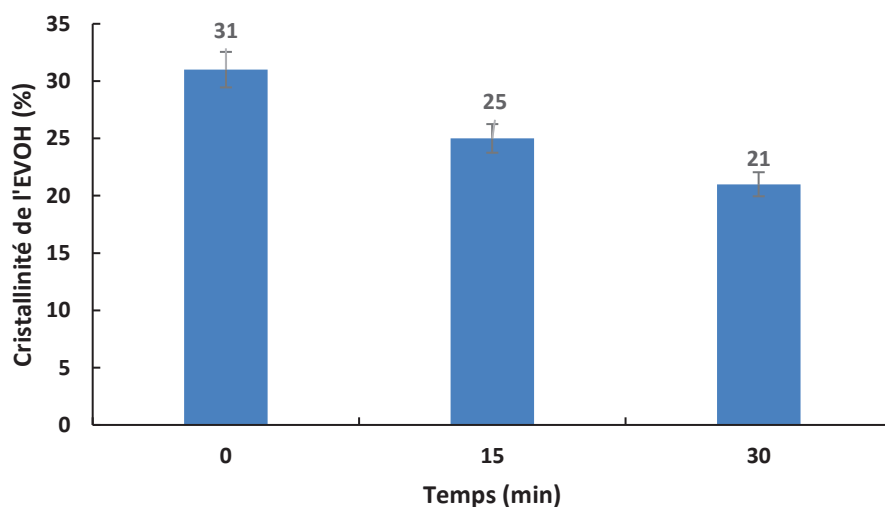


Figure III-15 : Evolution de la cristallinité de la couche EVOH32 du film multicouche PEBD/EVOH/PEBD au cours du traitement de pasteurisation ($T = 70\text{ °C}$, $a_w = 1$)

Les résultats permettent de noter une diminution significative de la cristallinité de l'EVOH au cours de la pasteurisation, passant d'une valeur initiale de 31 % à une valeur de 21 % à la fin du traitement soit une perte d'environ un tiers de la phase cristalline du matériau. Ces observations sont cohérentes avec les données de la littérature, l'étude de Lopez-Rubio *et al.* (2003) indiquant une baisse de la cristallinité de 52 % à 46 % pour un EVOH26 et de 42 % à 38 % pour un EVOH48 après un procédé de stérilisation ($t = 20\text{ min}$, $T = 120\text{ °C}$) ¹⁶. Ces résultats soulignent ainsi tout l'intérêt de modifier la couche EVOH pour en améliorer les propriétés barrière.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, le mécanisme de sorption d'eau de l'EVOH32 a été étudié afin d'établir des relations entre le phénomène d'hydratation du matériau à l'échelle moléculaire et l'évolution de ses propriétés. Les caractéristiques mécaniques, thermiques, de transport de vapeur d'eau et d'oxygène ont ainsi été déterminées pour une large gamme d'activités.

Les résultats ont montré une sorption d'eau importante de l'EVOH à hautes activités conduisant à la plastification du matériau. Par conséquent, la mobilité des chaînes augmente, entraînant une diminution importante des propriétés barrière à l'oxygène.

Grâce à l'exploitation de l'isotherme de sorption par le modèle de GAB et l'utilisation de la théorie d'agrégation de Zimm et Lundberg, il a pu être mis en évidence l'existence d'une activité critique d'environ $a_w = 0,5$ pour laquelle un changement brutal des propriétés étudiées a été observé. Il a été démontré que ce point correspondait conjointement à la saturation des sites de sorption de l'EVOH et au début du phénomène d'agrégation, qui intervient à partir de la liaison d'une molécule d'eau tous les 9 motifs de PVOH amorphe en moyenne.

Les résultats ont souligné que ces molécules d'eau en interaction forte avec le polymère avaient un impact significatif sur la densité d'énergie cohésive de l'EVOH et ainsi sur la mobilité des chaînes et les propriétés mécaniques.


La comparaison de films monocouches et multicouches a permis de montrer des propriétés de transport de gaz similaires de la couche EVOH entre ces différents types de matériaux à l'état anhydre, et de souligner l'impact des couches externes de polyoléfines sur les propriétés barrière à l'eau à 23 °C.

Enfin, des essais de pasteurisation conduits à 70 °C pendant 30 minutes sur les multicouches ont été réalisés. Les résultats obtenus soulignent une prise en eau importante de la couche EVOH qui nécessite une étape de séchage de plusieurs heures à 23 °C afin de désorber toute l'eau présente dans le multicouche. Une diminution importante de la cristallinité pendant le traitement a également été notée.


Dans ces conditions, l'amélioration des propriétés barrière initiales et la diminution de la sensibilité à l'humidité ont été recherchées par deux voies complémentaires. La première est centrée sur l'élaboration de mélanges de polymères et fera l'objet du chapitre suivant. Il est à noter que peu voire aucune étude n'a été réalisée sur ce sujet dû notamment à de très bonnes propriétés barrière initiales de l'EVOH.

Références bibliographiques

1. Puente, J. S., Fatyeyeva, K., Marais, S. & Dargent, E. Multifunctional hydrolyzed EVA membranes with tunable microstructure and water barrier properties. *J. Membr. Sci.* **480**, 93–103 (2015).
2. Ge, C. & Popham, J. A Review and Evaluation of Prediction Models of Gas Permeation for a Blended Flexible Packaging Film: C.GE. Prediction Models of Gas Permeation. *Packag. Technol. Sci.* **29**, 247–262 (2016).
3. Johansson, F. & Leufven, A. Food Packaging Polymer Films as Aroma Vapor Barriers at Different Relative Humidities. *J. Food Sci.* **59**, 1328–1331 (1994).
4. Cerruti, P., Laurienzo, P., Malinconico, M. & Carfagna, C. Thermal oxidative stability and effect of water on gas transport and mechanical properties in PA6-EVOH films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45**, 840–849 (2007).
5. Mokwena, K. K. & Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **52**, 640–650 (2012).
6. Lagarón, J. ., Giménez, E., Gavara, R. & Saura, J. . Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer. *Polymer* **42**, 9531–9540 (2001).
7. Aucejo, S., Catala, R. & Gavara, R. Interactions between water and EVOH food packaging films / Interacciones entre el agua y películas de EVOH para el envasado de alimentos. *Food Sci. Technol. Int.* **6**, 159–164 (2000).
8. López-de-Dicastillo, C., Gallur, M., Catalá, R., Gavara, R. & Hernandez-Muñoz, P. Immobilization of β -cyclodextrin in ethylene-vinyl alcohol copolymer for active food packaging applications. *J. Membr. Sci.* **353**, 184–191 (2010).
9. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37**, 691–699 (1999).
10. Cerisuelo, J. P., Gavara, R. & Hernández-Muñoz, P. Diffusion modeling in polymer–clay nanocomposites for food packaging applications through finite element analysis of TEM images. *J. Membr. Sci.* **482**, 92–102 (2015).
11. Cerisuelo, J. P., Alonso, J., Aucejo, S., Gavara, R. & Hernández-Muñoz, P. Modifications induced by the addition of a nanoclay in the functional and active properties of an EVOH film containing carvacrol for food packaging. *J. Membr. Sci.* **423–424**, 247–256 (2012).
12. Stamp, J. A., Linscott, S., Lomauro, C. & Labuza, T. P. Measurement of Water Activity of Salt Solutions and Foods by Several Electronic Methods as Compared to Direct Vapor Pressure Measurement. *J. Food Sci.* **49**, 1139–1142 (1984).
13. Rwei, S.-P., Jue, Z.-F., Chiang, W.-Y., Chen, J.-H. & Chen, Y.-H. Characterization of melt spinnability of ethylene vinyl alcohol copolymers. *Text. Res. J.* **86**, 1191–1201 (2016).
14. Crank J. Mathematics of Diffusion. *Oxf. Univ. Press* (1956).

- 
15. Basu, S., Shivhare, U. S. & Mujumdar, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Dry. Technol.* **24**, 917–930 (2006).
 16. Frisch, H. L. “Diffusion in polymers” edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, London and New York, 1968; 452 pg. *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 1657–1657 (1970).
 17. Jayas, D. & Mazza, G. Comparison of 5, 3-Parameter Equations for the Description of Adsorption data of Oats. *Trans. ASAE* **36**, 119–125 (1993).
 18. Zimm, B. H. & Lundberg, J. L. Sorption of Vapors by High Polymers. *J. Phys. Chem.* **60**, 425–428 (1956).
 19. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 20. Cava, D., Cabedo, L., Gimenez, E., Gavara, R. & Lagaron, J. M. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene–vinyl alcohol copolymers and water: (I) Application of FT-IR spectroscopy to determine transport properties and interactions in food packaging films. *Polym. Test.* **25**, 254–261 (2006).
 21. Aucejo, S., Marco, C. & Gavara, R. Water effect on the morphology of EVOH copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1201–1206 (1999).
 22. Lagarón, J. M., Giménez, E., Saura, J. J. & Gavara, R. Phase morphology, crystallinity and mechanical properties of binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and a polyamide-containing ionomer. *Polymer* **42**, 7381–7394 (2001).
 23. Lagaron, J. M., Powell, A. K. & Bonner, G. Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer. *Polym. Test.* **20**, 569–577 (2001).
 24. Cabedo, L., Lagarón, J. M., Cava, D., Saura, J. J. & Giménez, E. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene–vinyl alcohol copolymers and water—II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. *Polym. Test.* **25**, 860–867 (2006).
 25. Hancock, B. & Zografi, G. The relationship between the glass-transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids. *Pharm. Res.* **11**, 471–477 (1994).
 26. Lazaridou, A. & Biliaderis, C. G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan–starch and chitosan–pullulan films near the glass transition. *Carbohydr. Polym.* **48**, 179–190 (2002).
 27. Colak, B. Y., Gouanve, F., Degraeve, P., Espuche, E. & Prochazka, F. Study of the influences of film processing conditions and glycerol amount on the water sorption and gas barrier properties of novel sodium caseinate films. *J. Membr. Sci.* **478**, 1–11 (2015).
 28. Lazaridou, A., Biliaderis, C. G. & Kontogiorgos, V. Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films. *Carbohydr. Polym.* **52**, 151–166 (2003).

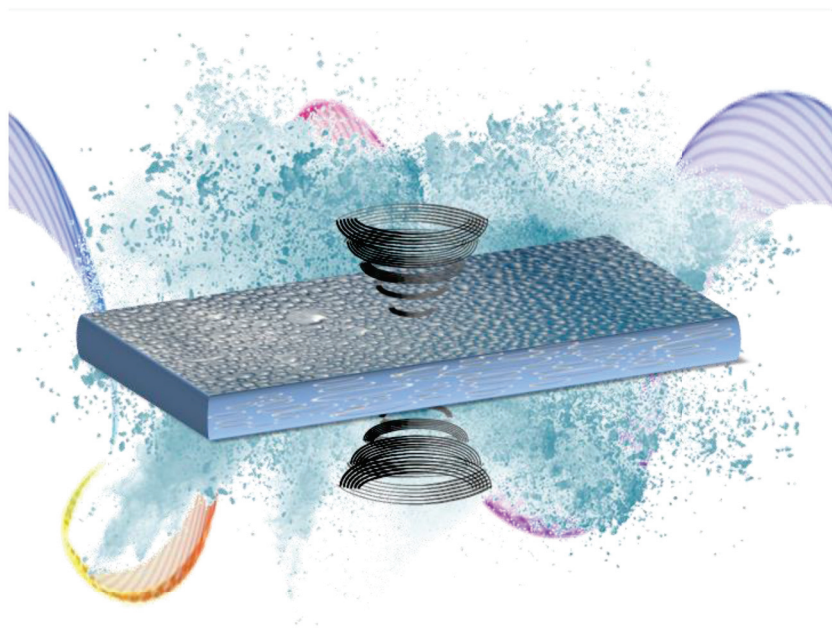
29. Muramatsu, M., Okura, M., Kuboyama, K., Ougizawa, T., Yamamoto, T., Nishihara, Y., Saito, Y., Ita, K., Hirata, K., Kobayashi, Y. Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene–vinyl alcohol copolymer film: temperature and humidity dependence. *Radiat. Phys. Chem.* **68**, 561–564 (2003).
30. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 1866–1872 (2001).
31. Dole, P., Joly, C., Espuche, E., Alric, I. & Gontard, N. Gas transport properties of starch based films. *Carbohydr. Polym.* **58**, 335–343 (2004).
32. López-Rubio, A., Lagaron, J.M., Gimenez, E., Cava, D., Hernandez-Munoz, P., Yamamoto, T., Gavara, R. Morphological Alterations Induced by Temperature and Humidity in Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **36**, 9467–9476 (2003).
33. Lagaron, J. M., Gimenez, E., Catala, R. & Gavara, R. Mechanisms of Moisture Sorption in Barrier Polymers Used in Food Packaging: Amorphous Polyamide vs. High-Barrier Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Studied by Vibrational Spectroscopy. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 704–713 (2003).
34. Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Seytre, G., Fillot, L.A., Trouillet-Fonti, L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6: Consequences on water and ethanol sorption properties. *J. Membr. Sci.* **415–416**, 670–680 (2012).
35. Despond, S., Espuche, E. & Domard, A. Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **39**, 3114–3127 (2001).
36. Kanaan, C. Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants. (Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006).
37. Lewandowska, K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochim. Acta* **493**, 42–48 (2009).
38. Alvarez, V. A., Ruseckaite, R. A. & Vázquez, A. Kinetic analysis of thermal degradation in poly(ethylene-vinyl alcohol) copolymers: Kinetic Analysis of Thermal Degradation in EVOH Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3157–3163 (2003).
39. Armstrong, R. . New EVAL EVOH Resins for Flexible Packaging [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf> (consulté le 01/09/2018).
40. Krevelen, D. W. van, Klaas te Nijenhuis, TotalBoox & TBX. *Properties of Polymers*. (Elsevier Science, 2009).
41. Brandrup, J., Immergut, E.H. *Polymer handbook*. (Wiley, 1989).
42. DG CCRF. Conservation des aliments [en ligne]. Disponible sur : https://www.economie.gouv.fr/files/files/directions_services/dgccrf/documentation/fiches_pratiques/fiches/conservation-aliments.pdf (consulté le 01/09/2018).

- 
- 43.Sridhar Rao PN, S. Sterilisation and Disinfection [en ligne]. Disponible sur : <https://www.microrao.com/micronotes/sterilization.pdf> (consulté le 01/09/2018).
- 44.Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation. Rate of water, moisture absorption [en ligne]. Disponible sur : https://www.m-ep.co.jp/en/pdf/product/iupi_nova/physicality_06.pdf (consulté le 01/09/2018)
- 45.Raj, B., Raj, A. E., Kumar, K. R. & Siddarramaiah. Moisture-sorption characteristics of starch/low-density polyethylene films. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 1193–1202 (2002).
- 46.SpecialChem SA. Water absorption 24 hours [en ligne]. Disponible sur : <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/water-absorption-24-hours> (consulté le 01/09/2018).
- 47.López-Rubio, A., Hernandez-Munoz, P., Gimenez, E., Yamamoto, T., Gavara, R., Lagaron, J.M. Gas barrier changes and morphological alterations induced by retorting in ethylene vinyl alcohol-based food packaging structures: EVOH-Based Food Packaging Structures. *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 2192–2202 (2005).
- 48.Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Improving the resistance to humid heat sterilization of EVOH copolymers through blending. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 174–181 (2008).
- 49.Dhawan, S., Varney, C., Barbosa-Canovas, G., Tang, J., Selim, F., Sablani, S.S. Pressure-assisted thermal sterilization effects on gas barrier, morphological, and free volume properties of multilayer EVOH films. *J. Food Eng.* **128**, 40–45 (2014).
- 50.Dhawan, S., Barbosa-Cànovas, G. V., Tang, J. & Sablani, S. S. Oxygen barrier and enthalpy of melting of multilayer EVOH films after pressure-assisted thermal processing and during storage. *J. Appl. Polym. Sci.* **122**, 1538–1545 (2011).



Chapitre IV

Etude de mélanges EVOH/PVOH





Sommaire

Introduction	174
I. Etude de la morphologie, des propriétés thermiques, mécaniques et de transport des films EVOH/PVOH	174
I.A. Influence du taux de PVOH sur les propriétés - Publication	174
I.A.1. Abstract	174
I.A.2. Introduction.....	175
I.A.3. Experimental	176
I.A.4. Results & Discussion	180
I.A.5. Conclusion	196
I.B. Influence de la masse molaire du PVOH sur les propriétés – Publication	196
I.B.1. Abstract	196
I.B.2. Introduction.....	197
I.B.3. Experimental	198
I.B.4. Results & Discussion	202
I.B.5. Conclusion	214
II. Comparaison des propriétés des films EVOH/PVOH avec un grade EVOH équivalent	215
II.A. Microstructure.....	215
II.B. Propriétés thermiques.....	217
II.C. Propriétés mécaniques.....	218
II.D. Propriétés barrière à l'eau.....	219
II.E. Propriétés barrière à l'oxygène	220
Conclusion	222
Références bibliographiques	223

Introduction

L'amélioration des propriétés de films EVOH a été expérimentée via l'élaboration de mélanges de polymères. Les quelques études de la littérature portant sur cette voie d'amélioration ont reporté des difficultés de mise en œuvre et l'obtention de structures bi-phasiques disposant d'interfaces de mauvaise qualité. Notre choix s'est porté sur l'incorporation de PVOH dans la matrice EVOH, ce qui n'avait à notre connaissance pas été réalisé auparavant. Disposant de très bonnes propriétés barrière à l'oxygène à l'état anhydre grâce à une très forte densité d'énergie cohésive, ce polymère présente en plus l'avantage d'être un des homopolymères de l'EVOH, laissant entrevoir la possibilité de développer une bonne compatibilité avec l'EVOH lors de son incorporation. Un autre challenge de cette étude a été de privilégier une méthode d'élaboration par voie fondu, réputée très compliquée pour le PVOH qui est par conséquent souvent mis en œuvre par voie solvant.

Ce chapitre est ainsi consacré à la réalisation et à la caractérisation de mélanges EVOH/PVOH. L'influence du taux de PVOH et de sa masse molaire sur les propriétés des films obtenus a été étudiée afin de déterminer un mélange optimal en termes de propriétés mécaniques et barrière. La comparaison avec des films copolymères EVOH de grade équivalent, c'est-à-dire contenant la même proportion de groupements éthylène et hydroxyle, a également été réalisée dans le but de mettre en évidence l'impact de la structure sur les propriétés des films. Enfin, afin de tester les résultats obtenus dans un processus de scale-up, l'élaboration de films multicouches à base de mélanges EVOH/PVOH à l'échelle pré-industrielle a été expérimentée et les propriétés barrière des films obtenus ont été étudiées.

Ce quatrième chapitre est ainsi divisé en trois parties. Dans un premier temps, l'étude de l'influence du taux de PVOH sur les propriétés pour un PVOH d'une masse molaire de $89\text{-}98\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est présentée sous forme de publication. L'étude de l'influence de la masse molaire du PVOH utilisé sur les propriétés est ensuite décrite, également sous la forme d'une publication. Enfin, à partir des résultats obtenus, une comparaison entre les films EVOH/PVOH élaborés disposant des meilleures propriétés et des films EVOH de grade équivalent est présentée.

I. Etude de la morphologie, des propriétés thermiques, mécaniques et de transport des films EVOH/PVOH

I.A. Influence du taux de PVOH sur les propriétés – Publication en attente de soumission

I.A.1. Abstract

In this work, Ethylene-Vinyl Alcohol (EVOH)/Poly (vinyl alcohol) (PVOH) films were for the first time successfully prepared by a melt blending process for PVOH volume content ranging from 0 to 30 %.

The materials exhibited a two phase's structure with good interfacial adhesion and spherical low size PVOH domains were homogeneously dispersed in the EVOH matrix. An increase of the mean domain size (from 0.3 to 1.2 μm) and of the size distribution was evidenced as the PVOH content increased.



The thermal transitions and crystallinity degrees of the continuous and dispersed phase corresponded to those of the neat components showing that pure phases were obtained. Thermal stability up to 270 °C was maintained in the investigated range of composition.

The detailed analysis of the water sorption and diffusion properties showed that the additivity law governed the water uptake in the blends. Although the EVOH continuous phase determined the shape of the diffusion curve as a function of the water activity, the slowdown of the diffusion rate clearly demonstrated the contribution of the PVOH phase to the water sorption kinetics.

The impact of water hydration was investigated on the mechanical and barrier properties. At low water activity, PVOH displayed a twice higher Young modulus than EVOH. As the water activity increased, the plasticization phenomenon made this difference decrease. For activity values above 0.60, neat PVOH exhibited a lower modulus than neat EVOH while still keeping a lower elongation at break. For the EVOH/PVOH blends, it was pointed out that although the reinforcing effect of PVOH phase decreased as the water activity increased, a significant elongation at break was obtained, underlining the major role played by the continuous phase at high water activity.

Finally, it was shown that adding PVOH to EVOH up to 15 vol % allowed strengthening the material at low water activity and keeping interesting elongation at break and barrier properties at high water activity.


Key words: Ethylene-Vinyl Alcohol copolymer, Poly (Vinyl Alcohol), polymer blend, melting process

I.A.2. Introduction

Ethylene-Vinyl Alcohol (EVOH) copolymers are a family of semi-crystalline copolymers of ethylene and vinyl alcohol. Thanks to high barrier properties to oxygen, non polar solvents and food aromas under anhydrous state and interesting mechanical properties, this material is widely used in food packaging, building and automotive applications. However, EVOH cannot meet alone the ever increasing level of barrier properties required for applications. Moreover one main drawback of this copolymer is its high moisture content sensitivity, leading to the significant loss of thermal, mechanical, and barrier properties.

Polymer blends have been largely used to tune material barrier properties¹⁻⁵. The choice of the components and composition represents major parameters for the final properties. The obtained morphology, which could be a mono or multi-phase structure depending on the miscibility of the components, will have a dominating impact on the obtained properties. Moreover the development of strong interfacial adhesion in the case of non miscible polymer blends or even partial miscibility is a crucial point to avoid the formation of defects at the interface and thus to deteriorate the properties of the material. As a consequence, a compatibilizer is often used in the elaboration of polymer blends.

Because of its high initial barrier properties, EVOH was rarely involved in polymer blends to decrease its permeability and reduce the impact of hydration. More precisely, Lopes-Rubio *et al.* (2008)⁶ and Lagarón *et al.* (2001; 2001; 2003)⁷⁻⁹ characterized the water sorption and barrier properties of EVOH/Polyamide (PA) blends. The obtained results underlined a two phase's structure with poor interfaces adhesion between EVOH and PA.



Indeed, because of strong intra and intermolecular interactions and a high cohesive energy density, it appeared that the EVOH compatibility was low with most of the regular polymers used in industry.

As a matter of fact, this study focused on the incorporation of Poly (Vinyl Alcohol) (PVOH) in the EVOH matrix through a melt blending process. PVOH presents a high cohesive energy density, higher than EVOH, leading to excellent gas barrier properties. For these reasons, PVOH is widely applied in further industrial applications, such as films, fibers or adhesives¹⁰. Then, it presents the advantage to be one of the homopolymers of EVOH, suggesting a possible good compatibility between the two materials and thus optimal properties of the blends. Finally, it is worth noticing that the melt blending process, rarely favored in the literature studies for these applications, was selected in this study to avoid the use of any organic solvents, presenting generally a high environmental impact.

Thereby, in this study, EVOH/PVOH films were for the first time successfully prepared by a melt blending process for PVOH volume content ranging from 0 to 30 %. Neat EVOH and neat PVOH samples were also prepared in the same conditions. The morphology of the obtained systems was investigated. The thermal and mechanical properties were analyzed at low water activities. Detailed analyses of water sorption, including kinetic and thermodynamic studies were performed. Finally, the influence of hydration on the chains mobility, mechanical properties, water vapor and oxygen barrier properties was studied.

I.A.3. Experimental

I.A.3a. Materials

EVOH copolymer with 32 mol % ethylene and an average molecular weight, \overline{M}_W of 42 500 g.mol⁻¹ was used in this study. The EVOH Pellets were supplied by EVAL Europe under the commercial name J102B. The copolymer density was equal to 1.17 and its melting temperature was 183 °C. PVOH (powder form) with a hydrolysis degree higher than 99 % and \overline{M}_W in the range 89-98 000 g.mol⁻¹ was supplied by Sigma-Aldrich. The polymer density was 1.3 and its melting temperature was around 225 °C.

In order to perform materials characterizations at different hydration states, different salts were used¹¹. Potassium carbonate (K₂CO₃) was purchased from Merck, sodium chloride (NaCl) and ammonium nitrate (NH₄NO₃) from Sigma-Aldrich. All salts are A.C.S. grade. Distilled water obtained from a MilliQ™ purification system with a water resistivity greater than 18 MΩ.cm was used to prepare the salt solutions.

I.A.3b. Blends and Films preparation

Melt blending was carried out in a Haake internal batch mixer Rheomix 600. The PVOH content varied from 3.5 vol % to 30 vol %. Prior to the processing step, the EVOH pellets and PVOH powder were dried at 90 °C during 48 h to eliminate the residual water. Due to their different melting points and processing conditions (in the range from 200 °C to 250 °C for EVOH¹⁻⁶ and from 220 °C to 230 °C for PVOH⁷), preliminary tests (not shown here) were investigated to determine the optimal melt blending temperature and duration allowing to melt both components whilst avoiding their degradation.



The processing conditions were as follow: EVOH pellets and PVOH powder were incorporated in one step into the 50 cm³ mixing chamber and melt blended for 10 min at 225 °C. The rotor speed was fixed at 50 rpm.

After the melt mixing process, the obtained blends were compression molded at 230 °C under 400 bar during 2 min to obtain films with a thickness around 100 μm. The same process was used for the preparation of neat EVOH and PVOH films used as references.

Samples were denoted EVOH/PVOHX where X represents the PVOH volume content percent in the blend (X = 3.5, 7, 15, 20 or 30, respectively).

1.A.3c. Preparation of samples equilibrated at different humidities

In order to get hydrated samples at different water activities ($a_w = 0.43, 0.62$ and 0.75), the films were placed in desiccators containing saturated salt solutions prepared by mixing 50–100 mL of distilled water with an amount of salt equal to 1.5–2 times the salt solubility limit at 25 °C. Samples were placed in the desiccators during at least 1 week to reach the water uptake equilibrium. Films were also conditioned at a controlled room activity of 0.27. Finally, films immersed in deionized liquid water during 1 week were also studied.

1.A.3d. Characterization

Morphology

Transmission electron microscopy (TEM) analysis was carried out with a Philips CM120 electron microscope with an accelerating voltage of 120 kV. Samples were cut with a cryo-ultramicrotome at -85 °C with a Leica EM UC7 instrument equipped with a diamond knife to obtain ultrathin sections of about 90 nm thicknesses. The samples were placed on Formvar coated grids. For each analysis, low electron beam intensity and short time of exposure were used to avoid any evolution of the sample. Finally, a quantitative analysis of the results was made with ImageJ software in order to determine the PVOH domain size distribution.

Thermal Analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed with a TA Instruments DSC QA 200, on 5-10 mg samples placed in hermetic pans. Two consecutive heating scans were carried out from -50 °C to 250 °C at 10 °C.min⁻¹ with an intermediate cooling step at 10 °C.min⁻¹. Thermal analysis of selected films conditioned at different water activities (neat EVOH, neat PVOH, EVOH/PVOH15 and EVOH/PVOH30) was also performed using a modulated DSC (MDSC) with the same equipment and heating rate. In that case, the scans were modulated at 1 °C.min⁻¹.

The values of glass transition temperature (T_g) were taken at the midpoint of the specific heat capacity (C_p) curve. The crystalline index of EVOH and PVOH was calculated from DSC curves according to the following equations:

$$X_{cEVOH} (\%) = \frac{\Delta H_{EVOH}}{\Delta H_{EVOH}^{\infty}} \times 100 \quad (IV-1)$$

$$X_{cPVOH} (\%) = \frac{\Delta H_{PVOH}}{\Delta H_{PVOH}^{\infty}} \times 100 \quad (IV-2)$$

ΔH_{EVOH} and ΔH_{PVOH} are the measured melting enthalpy of EVOH and PVOH, respectively. $\Delta H_{PVOH}^{\infty} = 157.8 \text{ J.g}^{-1}$ is the theoretical 100 % crystalline melting enthalpy of PVOH ^{12,13}.

The theoretical 100 % crystalline enthalpy of EVOH (ΔH_{EVOH}^{∞}) was calculated from the additive law proposed by Rwei *et al.* (2016) ¹⁴:

$$\Delta H_{EVOH}^{\infty} = \phi_{w_{OH}} \Delta H_{PVOH}^{\infty} + \phi_{w_{Eth}} \Delta H_{PE}^{\infty} \quad (\text{IV-3})$$

where $\phi_{w_{OH}}$ and $\phi_{w_{Eth}}$ are the weight fraction components of vinyl alcohol and ethylene respectively in EVOH and $\Delta H_{PE}^{\infty} = 290.0 \text{ J.g}^{-1}$ is the theoretical 100 % crystalline melting enthalpy of PE ¹⁴. ΔH_{EVOH}^{∞} is equal to 188.2 J.g^{-1} for EVOH32.

The total crystalline fraction of EVOH/PVOH films (X_c) was calculated according to the following equation:

$$X_c (\%) = \phi_{w_{EVOH}} \times X_{c_{EVOH}} + \phi_{w_{PVOH}} \times X_{c_{PVOH}} \quad (\text{IV-4})$$

where $\phi_{w_{EVOH}}$ and $\phi_{w_{PVOH}}$ are the weight fractions of EVOH and PVOH in the considered blend, respectively.

Thermogravimetric analyses were carried out with a TA Instruments TGA Q500. Data were collected on samples of 25–35 mg during a ramp of temperature from 25 to 600 °C performed at 20 °C.min^{-1} under dry helium atmosphere. The mass loss curves were analyzed and the temperature ($T_{5\%}$) corresponding to a mass loss of 5 wt % was determined for each material.

Tensile tests

CRITERION (MTS Systems, Créteil, France) tensile testing machine equipped with a 500 N load cell was used to perform uniaxial tensile tests. Tests were carried out at 23 °C on H3 type tensile specimens equilibrated at different water activities. The cross-head speed was adjusted to 10 mm.min^{-1} and the gauge length at 10 mm.

Values of tensile modulus (E), yield stress (σ_e), yield deformation (ϵ_e), breaking stress (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) were determined from the stress–elongation curve. The reported values of the mechanical characteristics were the arithmetic mean of at least three different specimens. The precision on the values of the mechanical parameters was estimated to be better than 10 %.

Water sorption

Dynamic vapor sorption analyzer, DVS Advantage, was used to determine water sorption isotherms of the neat EVOH and EVOH/PVOH films. The vapor partial pressure was controlled by mixing dry and saturated nitrogen, using electronic mass flow controllers.



The experiments were carried out at 25 °C. The initial weight of the sample was approximately 20 mg. The sample was pre-dried in the DVS Advantage by exposure to dry nitrogen until the equilibrated dry mass of the sample was obtained (m_0). A partial pressure of vapor (p) was then established within the apparatus and the mass of the sample (m_t) was followed as a function of time. The mass of the sample at equilibrium (m_{eq}) was considered to be reached when changes in mass with time (dm/dt) were lower than $2 \cdot 10^{-4}$ mg.min⁻¹ for at least one day. Then, vapor pressure was increased in suitable activity up to 0.9 by different steps ($a_w = 0, 0.2, 0.5, 0.7$ and 0.9).

The value of the mass gain at equilibrium (G) defined as $\frac{m_{eq}-m_0}{m_0}$ for each water activity (a_w) allowed to plot the water sorption isotherm. The precision on the values of G was estimated to be better than 5 %.

Water permeability

Water permeability measurements were performed on a Mocon Permatran W 3/33 (Minneapolis, USA) equipped with an infrared sensor. Nitrogen was used as the carrier gas. The open film testing area was 50 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Prior to testing, specimens were conditioned in nitrogen inside the unit for at least 12 h. Then, water vapor was introduced in the upstream compartment of the test cell. The water molecules transferred through the film were conducted by the carrier gas to the infrared sensor. The water permeability coefficient (P_{H_2O}) was calculated considering the following equation:

$$P_{H_2O} = \frac{J_{stH_2O} \cdot L}{\Delta p} \quad (IV-5)$$

where L is the thickness of the film, J_{stH_2O} the water stationary flux and Δp ($= 2.108$ cm_{Hg}) the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{H_2O} values were expressed in barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{Hg}^{-1} = 3.36 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Measurements were performed at controlled temperature ($T = 23$ °C) for a water activity of 0.9. The precision on the obtained values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5 %.

Oxygen permeability

Oxygen permeability measurements were performed on multilayer films with a Mocon Oxtran 2/21 (Minneapolis, USA) equipped with a Coulox sensor. The open film testing area was 50 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Nitrogen containing 2 % of hydrogen (N_2/H_2) was used as the carrier gas and pure oxygen was used as the test gas. Experiments were performed at 23 °C at the water activity of 0.9 meaning that the water activity of the two gases was controlled by a humidifier. Prior to testing, specimens were conditioned in N_2/H_2 inside the unit for at least 4 days on the one hand to remove traces of atmospheric oxygen and on the other hand to be at the water sorption equilibrium condition of the films. Subsequently, oxygen was introduced in the upstream compartment of the test cell. Oxygen transferred through the film was conducted by the carrier N_2/H_2 gas to the coulometric sensor.

The oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) was calculated considering the following equation:

$$P_{O_2} = \frac{J_{stat} \cdot L}{\Delta p} \quad (IV-6)$$

where L is the thickness of the film, J_{stat} the stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{O_2} values were also expressed in Barrer. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5 %.

I.A.4. Results & Discussion

In the following part, a study of the morphological, thermal and mechanical properties of EVOH/PVOH blends is firstly detailed. Then, the water sorption mechanism and its impact on mechanical and barrier properties are discussed.

I.A.4a. Morphology

TEM images of the cross-sections of the EVOH/PVOH films are presented in Fig IV-1. Spherical PVOH domains homogeneously dispersed in the EVOH matrix were observed for all studied samples. Results also showed that whatever the studied composition, the dispersed domains were well coated by the continuous matrix suggesting a good compatibility between the dispersed and continuous phases. This could be assigned to the presence of PVOH segments in the neat copolymer matrix.

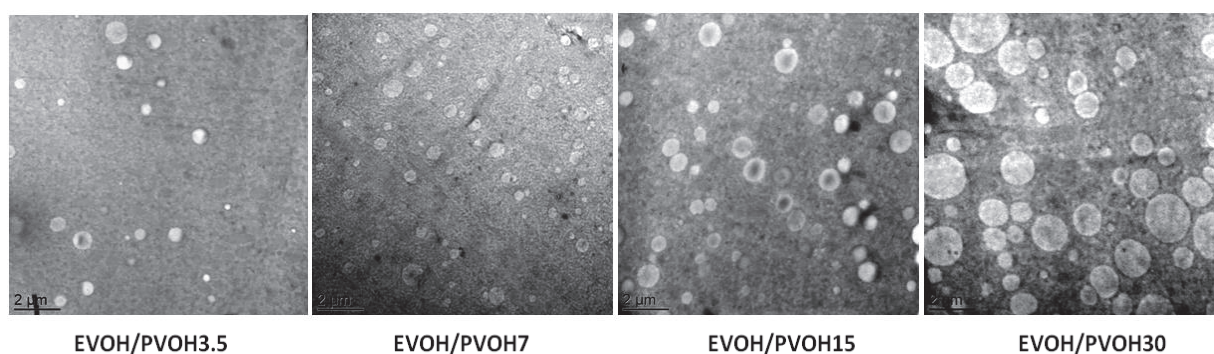


Figure IV-1: TEM micrographs of EVOH/PVOH films at different PVOH rates (bar scale: 2 μm)

An increase of both the number and the size of the domains were evidenced as the amount of PVOH increased from 3.5 vol % to 30 vol % in the blend. The evolution of the PVOH size population as a function of the domain sizes for the different EVOH/PVOH compositions was studied thanks to a quantitative analysis of at least 150 dispersed domains per sample. The obtained results are presented in Fig IV-2.

The mean size of the dispersed domains increased from 0.3 μm to 1.2 μm going from EVOH/PVOH3.5 to EVOH/PVOH30. Moreover the size distribution also appeared to depend on the PVOH amount contained in the blend: indeed a narrow size distribution was observed for low PVOH concentration and it significantly increased with the increase of PVOH content. It is noteworthy that EVOH/PVOH7 and EVOH/PVOH15 showed quite the same size distribution profile despite a slightly higher average mean domain size value for EVOH/PVOH15. The large domain size distribution observed for EVOH/PVOH30 was consistent with the trend commonly reported in the literature for blend composition approaching the phase inversion¹⁵⁻²¹.

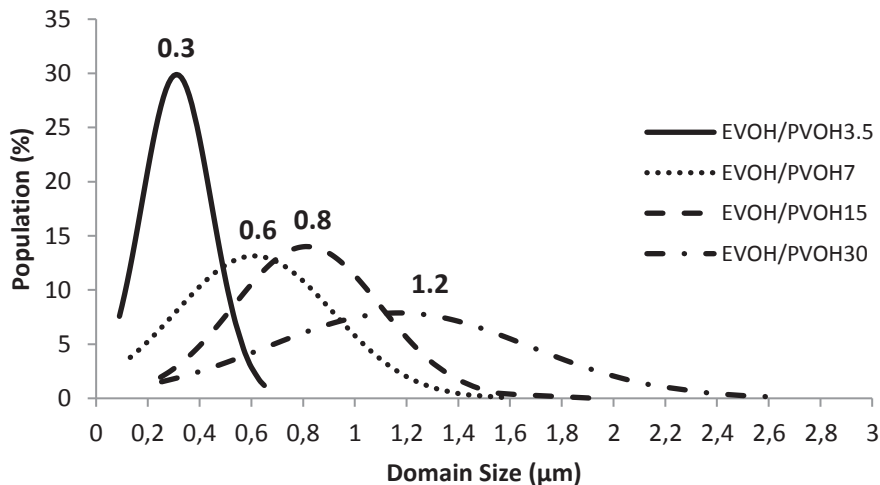


Figure IV-2: Evolution of the PVOH domains population as a function of the domains size for the EVOH/PVOH blends

I.A.4b. Microstructure

Figure IV-3 shows the DSC thermograms of the neat EVOH and neat PVOH films obtained during cooling from 250 $^{\circ}\text{C}$ at 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and subsequent heating scan at 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

In agreement with literature data^{22,23,24,25}, EVOH and PVOH glass transition temperatures obtained for the neat materials were $T_{g_{EVOH}} = 62$ $^{\circ}\text{C}$ and $T_{g_{PVOH}} = 76$ $^{\circ}\text{C}$ respectively, and their respective melting temperature (corresponding to the maximum of the endothermic peak) appeared at $T_{m_{EVOH}} = 182$ $^{\circ}\text{C}$ and $T_{m_{PVOH}} = 224$ $^{\circ}\text{C}$. Moreover, EVOH and PVOH exhibited a crystallization phenomenon during cooling from melt state whose characteristic temperature was $T_{c_{EVOH}} = 157$ $^{\circ}\text{C}$ and $T_{c_{PVOH}} = 196$ $^{\circ}\text{C}$, respectively.

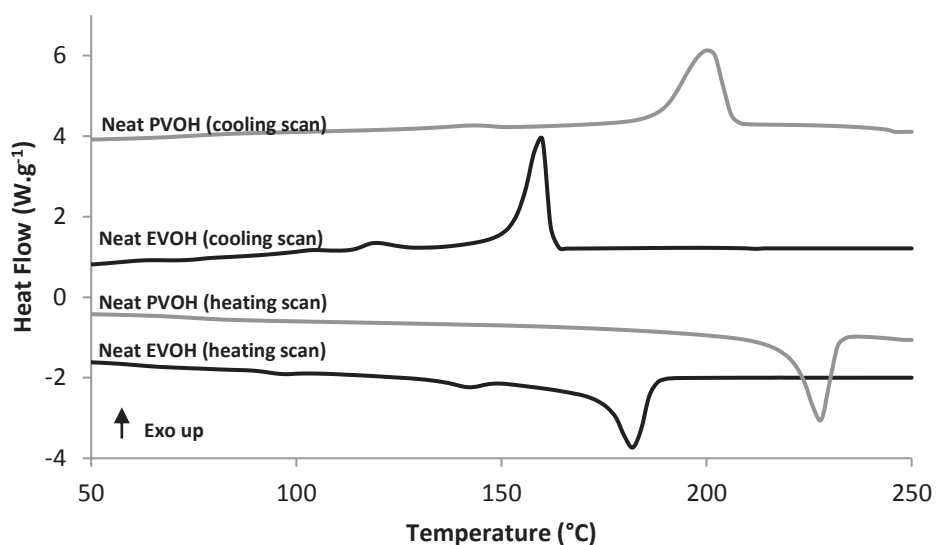


Figure IV-3: DSC Thermograms of Neat EVOH and Neat PVOH (20 °C.min⁻¹, $\alpha_w = 0$, second heat)

The DSC heating scans of EVOH/PVOH blends are presented in Figure IV-4 and the values of the obtained transition temperatures are detailed in Table IV-1. Considering the two-phase morphology observed by TEM for EVOH/PVOH blends, one could expect to observe two glass transition temperatures. However only one T_g was detected. Its value was similar to the T_g value of neat EVOH for the whole range of blend composition investigated. It could thus be assigned to the EVOH continuous phase evidenced for all blends showing that despite a close chemical structure between EVOH and PVOH, no miscibility was observed. Otherwise, T_g of the blend materials should increase and should range between the values of both components. The glass transition temperature of the PVOH phase was not detected probably due to the small amount of PVOH contained in the blends and the low C_p variation associated with the glass transition of this homopolymer.

For each studied EVOH/PVOH blend, two endothermic peaks were observed. These peaks could be assigned to the melting of the EVOH and PVOH phase crystals respectively, as their melting temperatures corresponded to those obtained for neat EVOH and neat PVOH (Figure IV-3, Table IV-1).

Nishi & Wang (1975) demonstrated that the modification of the melting temperature can be used to underline a partial or total miscibility of polymer blends²⁶. In our case, no variation of the obtained values of $T_{m_{EVOH}}$ and $T_{m_{PVOH}}$ was observed for the different blends, thereby confirming the no miscibility of the EVOH and PVOH phases.

Finally, it could be noticed that the addition of PVOH that crystallized at higher temperature in comparison with EVOH, had no influence on the crystallization temperature of the EVOH phase with values close to 155 °C. Similar results were obtained by Rahnama *et al.* (2017)²⁷ and Nir *et al.* (1998)²⁸ on Polyethylene (PE)/EVOH and PA/EVOH blends respectively. Such results suggested that the presence of PVOH did not lead to a nucleating effect with respect to EVOH crystallization.

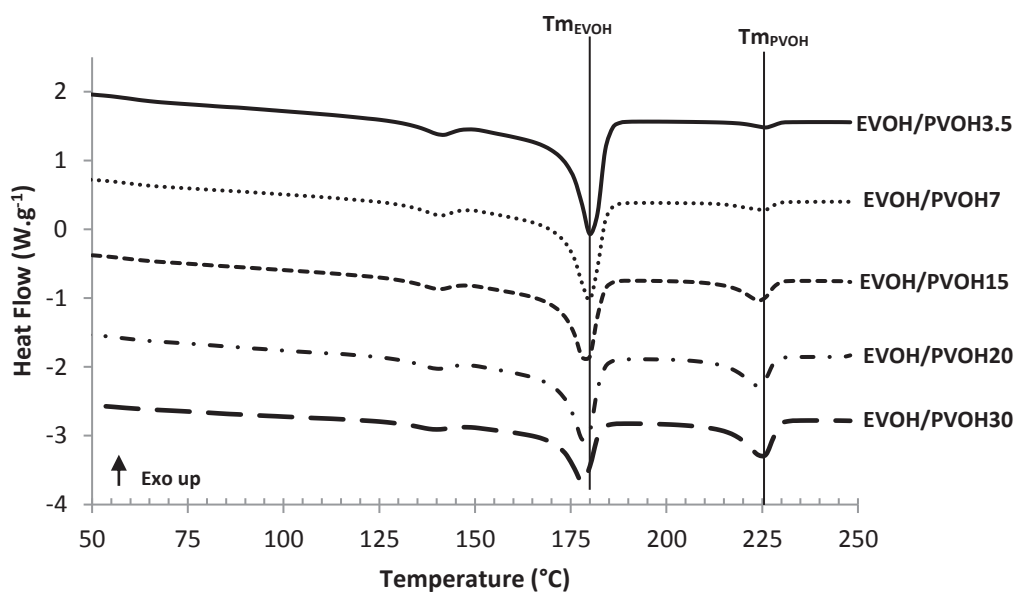


Figure IV-4: DSC melting thermograms of EVOH/PVOH blends (20 °C.min⁻¹, $a_w = 0$)

Table IV-1: Evolution of the T_g , T_m and T_c of the EVOH and PVOH phase as a function of EVOH/PVOH blends ($a_w = 0$)

Blend	Neat EVOH	EVOH/PVOH3.5	EVOH/PVOH7	EVOH/PVOH15	EVOH/PVOH20	EVOH/PVOH30	Neat PVOH
T_g EVOH (°C)	62	61	60	59	58	57	-
T_g PVOH (°C)	-	-	-	-	-	-	76
T_m EVOH (°C)	182	180	180	179	179	178	-
T_m PVOH (°C)	-	226	226	224	224	225	224
T_c EVOH (°C)	157	157	157	156	156	155	-
T_c PVOH (°C)	-	202	198	190	190	200	196

The crystallinity degree values of the neat polymers and their blends are presented in Table IV-2. Neat PVOH and neat EVOH exhibited quite similar crystallinity degrees ($X_{cEVOH} = 30\%$ and $X_{cPVOH} = 34\%$) in accordance with literature²⁹.

Concerning the EVOH/PVOH blends, it could be observed that the crystallinity rate of each phase remained constant whatever the blend composition and close to the one of the corresponding neat polymer. As a consequence, the global crystallinity made of the contribution of the two phase's crystallinity remained similar in the studied range of PVOH concentration.

These observations demonstrated the difference of behavior between EVOH/PVOH blends and EVOH copolymers, as López-Rubio *et al.* (2003) noticed a correlation between the increase of crystallinity and the increase of hydroxyl groups content in EVOH copolymer³⁰.

Table IV-2: Evolution of crystallinity as a function of EVOH/PVOH blends composition (obtained from DSC curves recorded at 10 °C.min⁻¹, $a_w = 0$)

Xc (%)	Neat EVOH	EVOH/PVOH 3.5	EVOH/PVOH15	EVOH/PVOH 20	EVOH/PVOH30	Neat PVOH
X_{cEVOH}	30	33	29	29	26	-
X_{cPVOH}	-	37	33	37	38	34
Total	30	33	29	30	30	34

I.A.4c. Thermal properties

Figure IV-5 plots the weight loss curve as a function of the temperature for neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends and the first derivate weight lost curves of neat EVOH and neat PVOH samples.

EVOH copolymer exhibited a higher thermal stability than PVOH polymer. From the obtained curves it was possible to observe two steps of degradation for the neat EVOH ³¹.

The first one, situated between 310 and 420 °C corresponded to the degradation of hydroxyl groups. The second one, centered at around 450 °C could be assigned to the decomposition of ethylene segments to carbon chains.

For the neat PVOH film, the degradation occurred between 230 and 480 °C. The first weight loss between 230 °C and 400 °C corresponded to the decomposition of hydroxyl groups and a split of a part of the polymer chains, while the pyrolysis of the residual chains occurred between 400 and 480 °C ³².

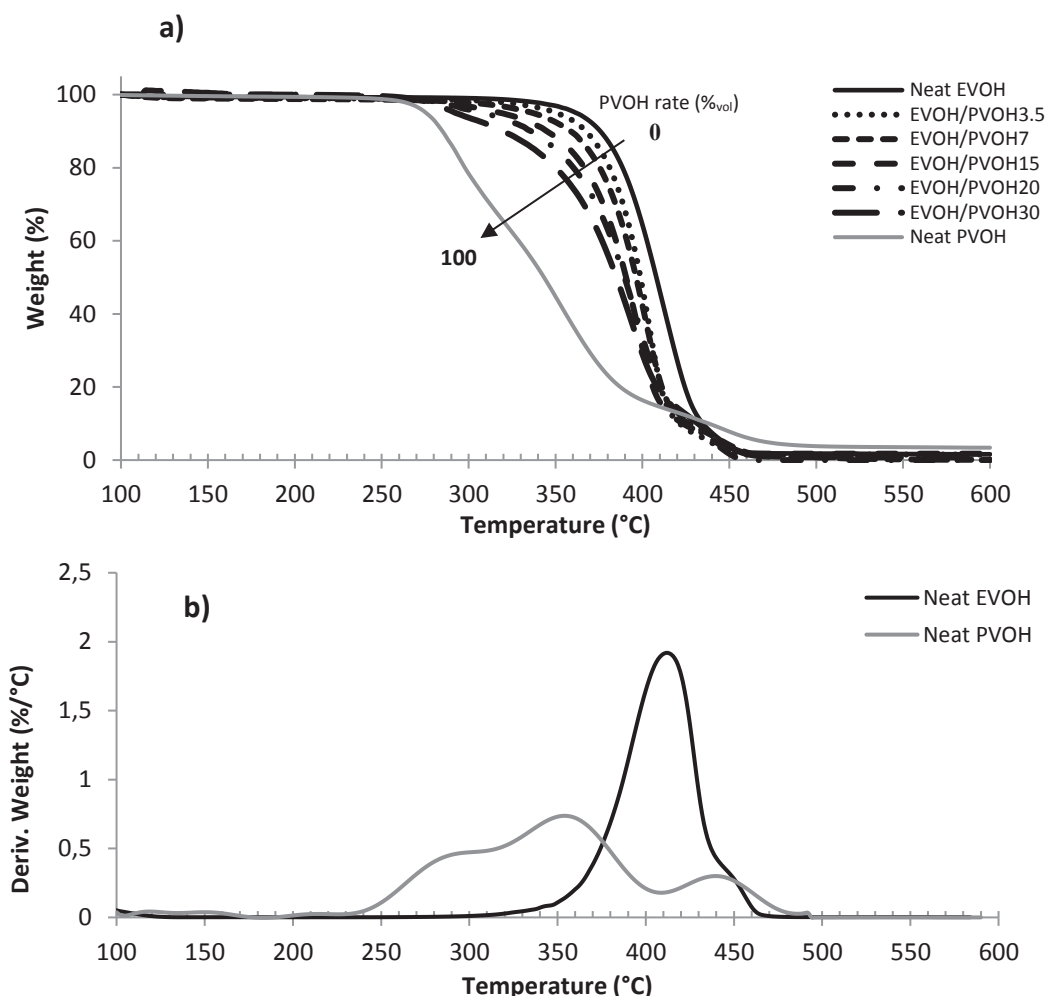


Figure IV-5: Representation of the a) weight loss curves of the neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH films and b) first derivate weight loss curves of neat EVOH and neat PVOH films (20 °C.min⁻¹)

As observed from the mass loss curves obtained for EVOH/PVOH blends, the incorporation of PVOH domains in EVOH led to a decrease of the degradation temperatures.



The values of the degradation temperatures $T_{5\%}$ are reported in Table IV-3 for the different studied materials. For the neat EVOH, the temperature corresponding to 5 wt % of mass loss was equal to 362 °C, while for neat PVOH, $T_{5\%}$ was found equal to 274 °C. These values were in the range of values reported in the literature ^{33,34}.

For the EVOH/PVOH blends, $T_{5\%}$ values were ranged between those of the reference polymers and they decreased as the amount of incorporated PVOH increased. Finally, it was worth noticing that all blends appeared stable up to 270 °C.

Table IV-3: Evolution of the degradation temperatures ($T_{5\%}$) as a function of the EVOH/PVOH blend

PVOH volume content (%)	0	3.5	7	15	20	30	100
$T_{5\%}$ (°C)	362	350	336	318	308	292	274

1.A.4d. Mechanical properties

Representative stress-strain curves of neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends conditioned at $\alpha_w = 0.27$ are presented in Fig IV-6. The results underlined a strong difference in the mechanical behavior between the neat materials. With a yield stress and a breaking stress about 1.5 times higher and a deformation at break 7 times lower, PVOH presented a higher rigidity and appeared more brittle than EVOH.

For the EVOH/PVOH blends, the curves indicated that as the PVOH rate increased, the deformation at break decreased, while yield and breaking stress behavior remained quite similar to neat EVOH.

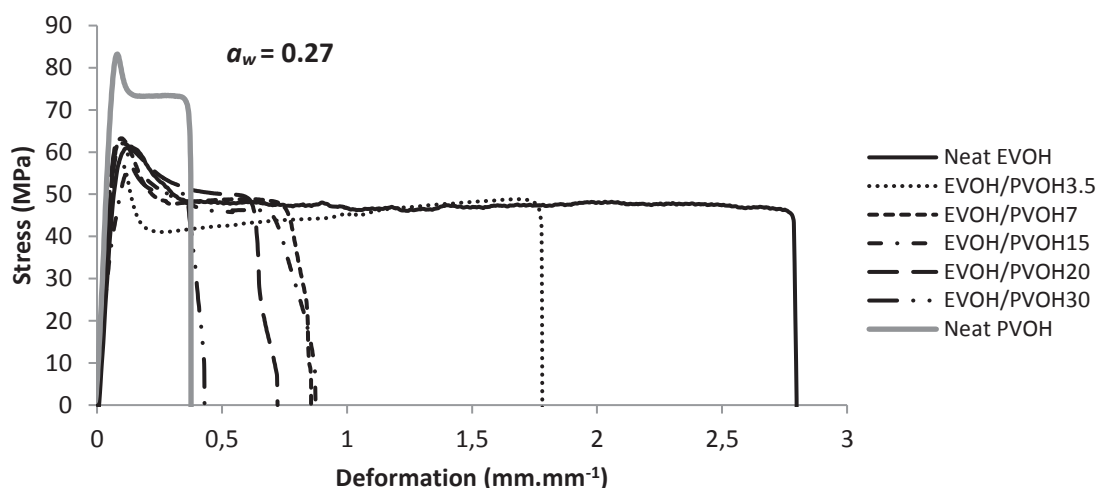


Figure IV-6: Representative stress-deformation curves for the neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends ($\alpha_w = 0.27$, speed = 10 mm.min⁻¹)

In order to get a more detailed understanding of the influence of PVOH addition on the mechanical properties, the values of the tensile modulus (E), yield stress (σ_e), yield deformation (ϵ_e), stress at break (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) were determined and reported in Table IV-4.

Table IV-4 : Evolution of Young modulus (E), yield stress (σ_e) yield deformation (ϵ_e), breaking stress (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) as a function of EVOH/PVOH blend ($\alpha_w = 0.27$, precision of the values = 10 %)

PVOH rate (vol%)	0 (Neat EVOH)	3.5	7	15	20	30	100 (Neat PVOH)
E (MPa)	860 ± 90	870 ± 90	850 ± 85	1000 ± 100	980 ± 100	1000 ± 100	1840 ± 180
σ_e (MPa)	56 ± 6	55 ± 6	63 ± 6	59 ± 6	60 ± 6	64 ± 6	96 ± 10
ϵ_e (mm.mm ⁻¹)	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.07 ± 0.01
σ_r (MPa)	50 ± 5	48 ± 5	47 ± 5	49 ± 5	47 ± 5	50 ± 5	83 ± 8
ϵ_r (mm.mm ⁻¹)	3.14 ± 0.3	1.77 ± 0.2	0.86 ± 0.1	0.64 ± 0.06	0.72 ± 0.07	0.43 ± 0.04	0.35 ± 0.04

The tensile modulus (E) increased upon PVOH addition to go from 860 MPa for neat EVOH to values in the range 850-1 000 MPa for the blends. Yield stress (σ_e) was also impacted, with an increase from 56 MPa for neat EVOH to 64 MPa for the EVOH/PVOH30 blend. Then, it is worth noticing yield deformation (ϵ_e) only slightly decreased and breaking stress (σ_r) kept similar whatever the blends, with values close to 0.1 mm.mm⁻¹ and 50 MPa respectively. Finally, a decrease of the deformation at break (ϵ_r) was underlined after the incorporation of the PVOH, to reach values similar to the neat PVOH sample (around 0.35 mm.mm⁻¹).

In order to describe the blend composition dependence on tensile yield stress and to reach more information about the interactions between EVOH and PVOH phases, Turcsányi *et al.* (1988) equation was used ³⁵.

This equation was initially developed to describe the behavior of filled polymers:

$$\sigma_{blend} = \frac{1-\phi_v}{1+2.5\phi_v} \sigma_m \exp(B\phi_v) \quad (IV-7)$$

where σ_{blend} and σ_m are the yield stress of the studied blend and the continuous phase respectively, ϕ_v the volume fraction of the dispersed phase and B a constant connected with the interfacial properties of the given system.

According to the authors, a value of $B = 0$ refers to a blend with no adhesion between the two components phases, whereas a high value of B translates the presence of strong interfaces and a good adhesion between the phases. For example, Ramsteiner & Theysohn (1984) reported poor adhesion for a Polypropylene (PP)/glass beads blend, with $B = 1.71$, while Sumita *et al.* (1983) studied a PP/SiO₂ blend and found a value of $B = 5.7$, underlining strong interfaces between the components ^{36,37}. More recently, the equation was used to study the behavior of some blends containing spherical particulates or whiskers based composites ^{38,39}, and it was also applied to investigate thermoplastic starch/Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) blends ⁴⁰.

Figure IV-7 displays the experimental EVOH/PVOH yield stress values as a function of PVOH volume fraction. The yield stress values calculated from equation IV-7 assuming B equal to 0 were represented by the curve in dotted line. A significant difference was observed between experimental and calculated values suggesting that our blends could not be considered as blends with no adhesion between the two components phases. The value of B allowing describing the experimental data was then determined.

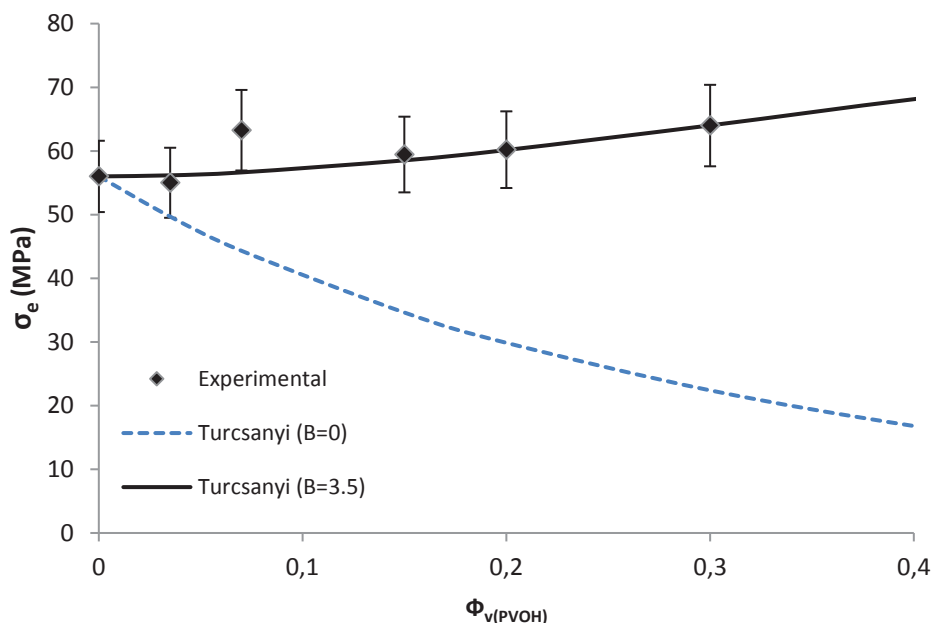


Figure IV-7: Evolution of the yield stress of the EVOH/PVOH blends and studied models as a function of PVOH volume rate ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, speed = $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

A good fit of the experimental values was obtained for a value of $B = 3.5$, suggesting the presence of a good adhesion between the PVOH domains and the EVOH matrix.

1.A.4e. Influence of the humidity on EVOH/PVOH blend properties

The major problem of EVOH copolymers is their moisture content sensitivity. PVOH, composed of a large amount of hydrophilic groups of vinyl alcohol, should also be affected by the presence of water. In these conditions, it appeared important to analyze the influence of humidity on the EVOH/PVOH blends properties.

Water sorption isotherm

Figure IV-8 presents the evolution of the water uptake (G) at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ for the neat PVOH, neat EVOH and their blends. In agreement with literature data, the shape of the isotherms of neat EVOH and neat PVOH corresponded to a type II and type III classification of Brunauer, Emmett, and Teller (B.E.T.) respectively ⁴¹⁻⁴⁴.

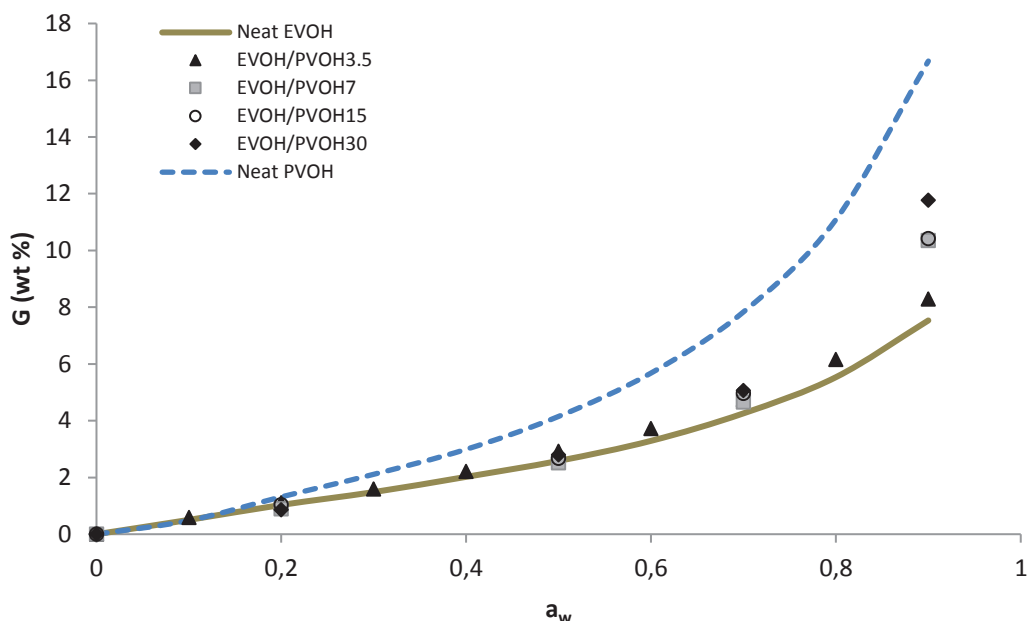


Figure IV-8: Water sorption isotherms of neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends, $T = 23\text{ °C}$

This isotherm shape is representative of water sorption on specific polymer sites (the hydroxyl groups of EVOH and PVOH) at low water activity followed by water clustering at high water activity⁴⁵. A higher water uptake was observed for the PVOH film comparatively to the EVOH one. As an example, the uptake value at a water activity of 0.9 was about 16.7 wt % for PVOH and 7.5 wt % for EVOH. As PVOH and EVOH exhibited similar crystallinity degree, this difference could be explained by a higher amount of hydrophilic hydroxyl groups in the neat PVOH and also a higher swelling capacity with respect to EVOH, for which PE hydrophobic units prevented a part of water molecules from being sorbed.

As expected, EVOH/PVOH blends exhibited B.E.T. type II isotherms with water uptakes ranged between those of the neat EVOH and neat PVOH films. One could observe that the water uptake increased when the amount of PVOH increased, which was in good agreement with the additivity law, meaning that each phase contributed to the water uptake at the sorption equilibrium.

Sorption kinetics

The evolution of the water diffusion coefficient values of neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends as a function of the water activity is presented in Fig. IV-9.

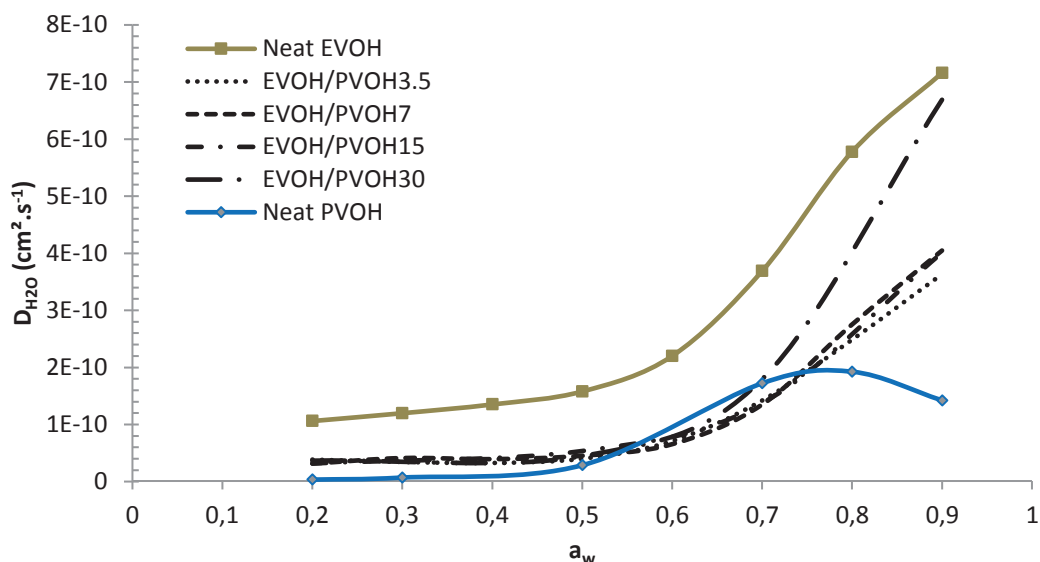


Figure IV-9: Evolution of the water diffusion of EVOH/PVOH blends as a function of water activity ($T = 23\text{ °C}$)

It can be noticed that, whatever the system, the diffusion rate was not constant in the whole range of studied activities, meaning that D was dependent on the amount of water molecules sorbed by the films.

For neat EVOH, the water diffusion increased by a factor 7 from $a_w = 0.2$ to 0.9 . More precisely, values only slightly varied between $a_w = 0.2$ and $a_w = 0.6$, then significantly increased between $a_w = 0.6$ and $a_w = 0.9$ as a sign of a plasticization mechanism. Our previous analysis of the clustering mechanism in EVOH underlined the formation of rather small water clusters at high activity (2 water molecules/cluster at $a_w = 0.9$)⁴⁵.

For neat PVOH, water diffusion coefficients firstly increased by a factor 50 from $a_w = 0.2$ to 0.7 to reach an optimum and then decreased. The decrease of diffusion rate at high water activity is frequently observed for highly hydrophilic materials, like cellulose, starch or chitosan for example⁴⁶⁻⁴⁹. It generally results from the competition between plasticization due to the increase of water sorbed and clustering effect, which displays the preponderant phenomenon. The clustering effect leads to the formation of water aggregates that become as less mobile as their size increases⁴⁹. It is noteworthy that D_{H_2O} values obtained for PVOH were always much lower than those measured in the same conditions for EVOH. This could be assigned to the high polarity of PVOH that could develop more interactions with the water sorbed, in comparison with EVOH for which the ethylene-based segments had no affinity towards water.

For all blends the evolution of D_{H_2O} as a function of water activity had the same shape which corresponded to that observed for EVOH. This confirmed the prevailing role of the continuous EVOH phase in the hydration mechanism. The diffusion coefficient values of the blends were similar at low water activity (around $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in the range of activity between 0.2 and 0.5) and comprised between the diffusion coefficient values of neat EVOH and neat PVOH. In the water activity range between 0.55 and 0.65 , the significant increase of diffusion observed for neat PVOH did not affect the behavior of the blends, showing that the continuous EVOH phase still played the major role for the blends. Above the water activity of 0.7 , the water diffusion rate highly increased as a function of the water activity showing a significant plasticization effect due to the high amount of sorbed water.

According to Crank and Frisch ^{44,50,51}, this phenomenon could be described by the following relationship:

$$D_{H_2O} = D_0 \cdot e^{\gamma G} \quad (IV-8)$$

where D_0 is the limit diffusion coefficient defined at nil concentration which represents the diffusion of the first water molecules in the materials in absence of concentration dependency and can give information on the microstructure of the materials, γ is the plasticization coefficient, and G is the mass gain of water molecules sorbed in the material. The parameters D_0 and γ could thus be deduced from the linear regression of the water diffusion coefficient values for activities ranged from $a_w = 0.2$ to $a_w = 0.7$ plotted as a function of G in a semi-logarithmic scale ⁵².

The plots of neat EVOH and neat PVOH are shown in Figure IV-10 and the values of D_0 and γ obtained for all the different studied systems are reported in Table IV-5.

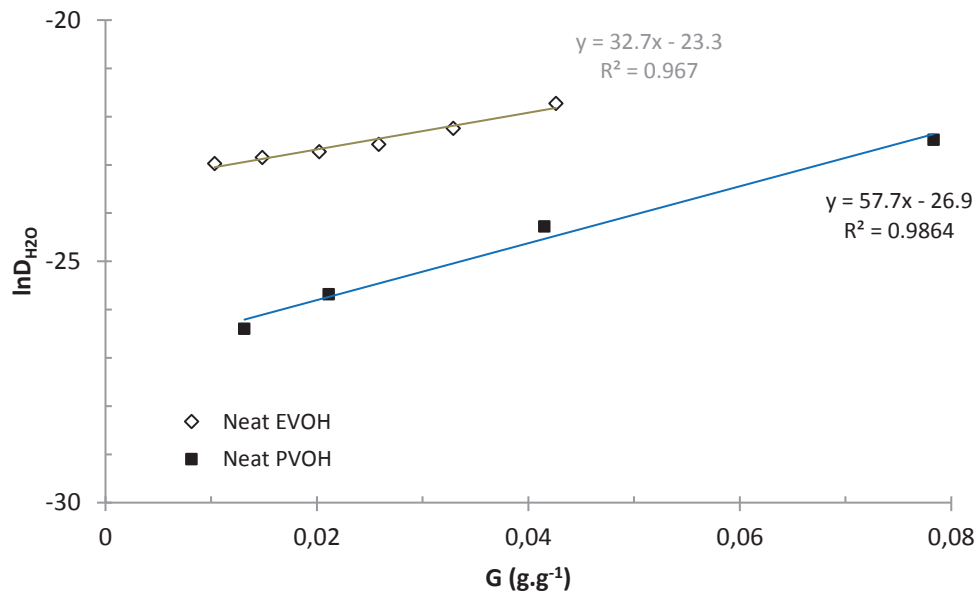


Figure IV-10: Determination of the D_0 and γ parameters by the linear regression of the water diffusion coefficient values for activities ranged from $a_w = 0.2$ to $a_w = 0.7$ plotted as a function of G in a semi-logarithmic scale

Table IV-5: Values of the limit diffusion coefficient D_0 and the plasticization coefficient γ for neat polymers and associated EVOH/PVOH blends.

Samples	Neat EVOH	EVOH/PVOH3.5	EVOH/PVOH7	EVOH/PVOH15	EVOH/PVOH30	Neat PVOH
D_0 ($10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7.6	2.07	2.29	2.07	2.07	0.21
γ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	32.7	36.7	37.7	37.7	38.0	57.7



The limit diffusion coefficients (D_0) were 35 times lower for the neat PVOH ($D_0 = 0.21 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) than for the neat EVOH ($D_0 = 7.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). This difference can be attributed to the higher cohesive energy density of the PVOH ($221 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-3}$) compared to the EVOH32 ($206 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{23,53} and the strong interactions that can develop PVOH towards the first water molecules sorbed. The values of γ were $57.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ for neat PVOH and $32.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ for neat EVOH, demonstrating a higher plasticization phenomenon of PVOH due to the presence of hydroxyl groups in a higher content. As a comparison, Hedenqvist & Gedde (1996) and Picard *et al.* (2008) have shown values of γ close to 25 and $27 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively for Polyamide 6^{54,55} while Masclaux *et al.* (2010) found a value $\gamma = 40$ for starch⁴⁸.

A value of D_0 close to $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ was obtained for all EVOH/PVOH blends, independently of the PVOH amount. It is worth noticing that this D_0 value was lower than the one expected from Maxwell law, considering the PVOH phase as less permeable compared to EVOH (the calculated D_0 value was equal to $3.93 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for a PVOH volume fraction equal to 0.3). This result could be probably explained by strong interactions developed at the interface between the continuous EVOH and dispersed PVOH phases as previously discussed thanks to TEM observations and mechanical properties analysis.

Concerning the plasticization coefficient, similar values of γ for all EVOH/PVOH blends (γ between 36.7 and $38 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) were obtained. These γ values were ranged between those of the neat materials, but closer to the value obtained for the neat EVOH which constitutes the continuous phase of the blends.

Influence of humidity on the glass transition temperature

The impact of hydration on the chain mobility of neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends was studied thanks to modulated DSC (curves shown in Annex II-A). Gordon-Taylor equation⁴⁵ which has already been shown to accurately describe the decrease of glass transition temperature as a function of hydration for different polymers was used⁵⁶⁻⁵⁹.

$$T_g = \frac{(1-\phi_w) \cdot T_{g(p)} + k_{GT} \cdot \phi_w \cdot T_{g(w)}}{(1-\phi_w) + k_{GT} \cdot \phi_w} \quad (\text{IV-9})$$

where $T_{g(p)}$ and $T_{g(w)}$ are the glass transition temperature of the dry polymer and the glass transition temperature of pure water ($T_{g(w)} = -135 \text{ }^\circ\text{C}$) respectively, ϕ_w is the water weight fraction and k_{GT} is an empirical parameter.

Figure IV-11.a) shows the obtained results for neat PVOH. A good agreement between experimental and theoretical values was observed for a k_{GT} value equal to 6.5, underlining the high plasticization effect of the material by the water sorbed molecules. In comparison, studied underlined a k_{GT} value of 1.7 for chitosan⁶⁰, between 3 and 5 for pullulan films⁶¹ and between 0.44 and 0.79 for sodium caseinate films⁶².

Figure IV-11.b) shows the T_g values of neat EVOH for different amounts of sorbed water molecules and the straight line curve represents the Gordon-Taylor equation considering a value of k_{GT} equal to 7, which allowed to accurately describe the experimental data. Aucejo *et al.* (1999) reported a value of $k_{GT} = 5$ to fit the evolution of T_g as a function of water uptake for an EVOH32 film²⁴.

The k_{GT} values calculated for EVOH and PVOH could appear to be unexpectedly close considering the water sorption values. However, as observed by Krevelen (2009)⁵³ and Bandrup & Immergut (1989)²³, the high amount of water sorbed by PVOH comparatively to EVOH was counterbalanced by a higher cohesive energy density due to the presence of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of the polymer.

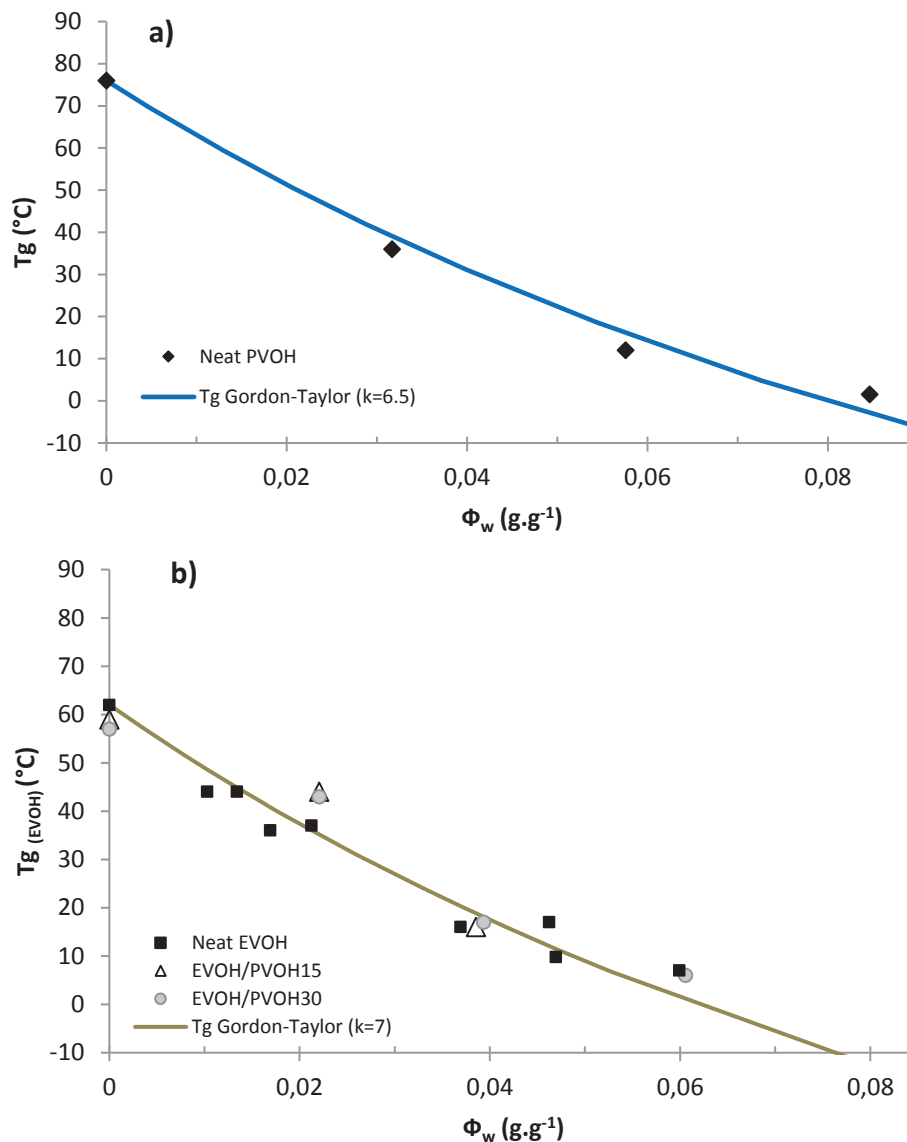


Figure IV-11: Evolution of the glass transition temperature (T_g) of a) neat PVOH and b) neat EVOH and EVOH/PVOH blends as a function of water weight fraction (ϕ_w).

Figure IV-11.b) also displays the T_g values of the continuous EVOH phase for the EVOH/PVOH blends. As our detailed analysis of the water sorption showed that the water uptakes of the blends obeyed to the additive law, it was possible to calculate the water amount sorbed in the EVOH phase and to represent the T_g values of the EVOH phase as a function of its water content. All data defined a unique curve that was identical to the one drawn for neat EVOH. These results confirmed that the continuous EVOH phase behaved as neat EVOH in the EVOH/PVOH blends. Thus, the presence of incorporated PVOH (in the studied range of concentrations), did not modify the capacity of sorption and the amorphous chains mobility of EVOH phase in the presence of water.

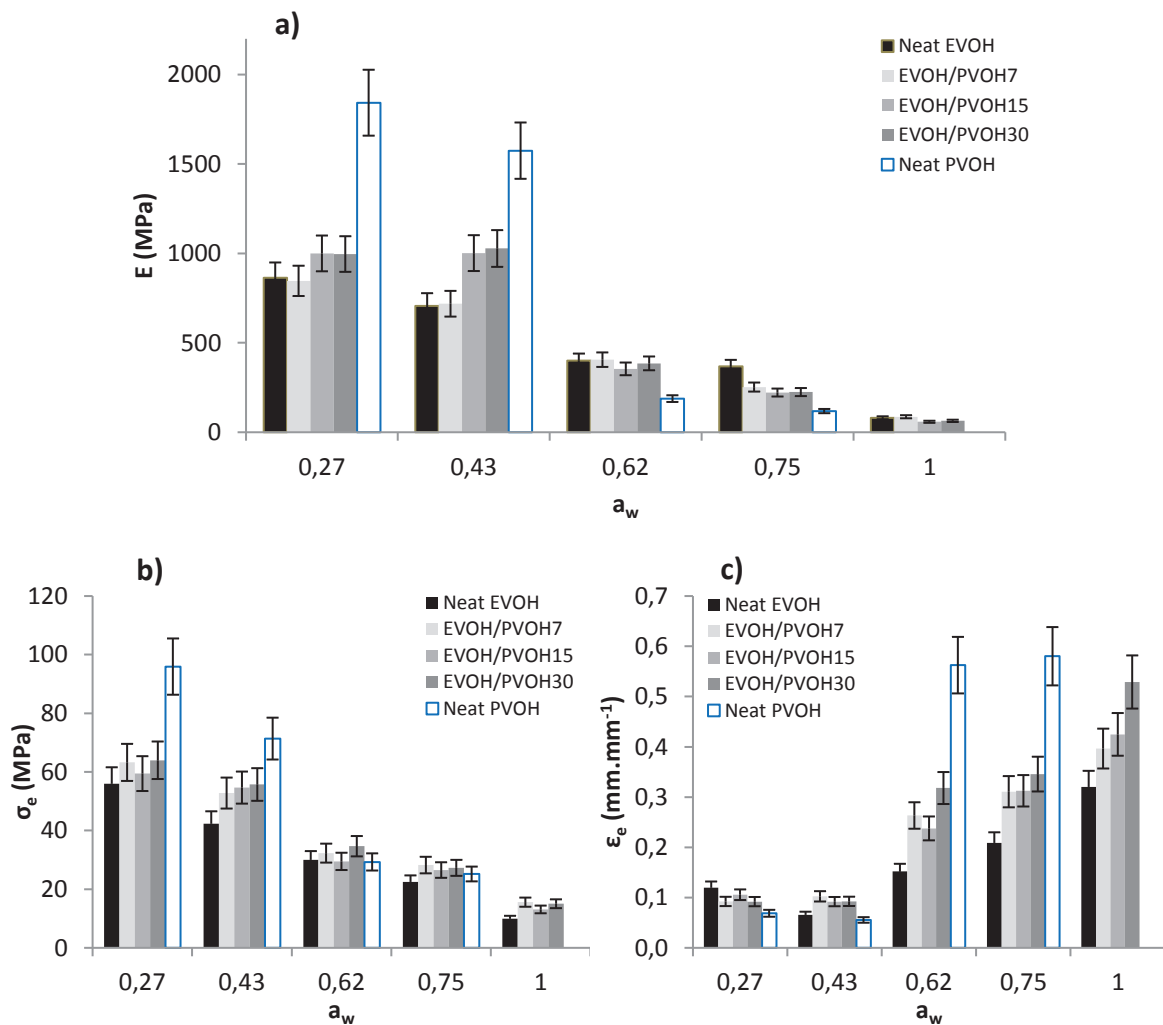


Influence of humidity on mechanical properties

The stress-strain curves were determined at different water activities for neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends containing 7 vol %, 15 vol % and 30 vol % of PVOH (curves shown in Annex II-B).

The evolution of mechanical behavior of the neat EVOH and PVOH materials clearly evidenced a plasticization phenomenon when a_w increased, more pronounced for the PVOH film. Indeed the marked difference at low activities observed for E , σ_e and σ_r values, with higher values obtained for the neat PVOH, vanished so that these mechanical parameters reached similar values at a_w close to 0.6 (see Figure IV-12). At higher water activity, EVOH exhibited higher properties than PVOH.

Thus, Young modulus of neat EVOH decreased by a factor 10 from $a_w = 0.27$ to $a_w = 1$. In the same range of activity, yield stress and breaking stress values decreased by a factor 4 and 1.5 respectively, while the deformation at yield and deformation at break increased by a factor close to 2.6.



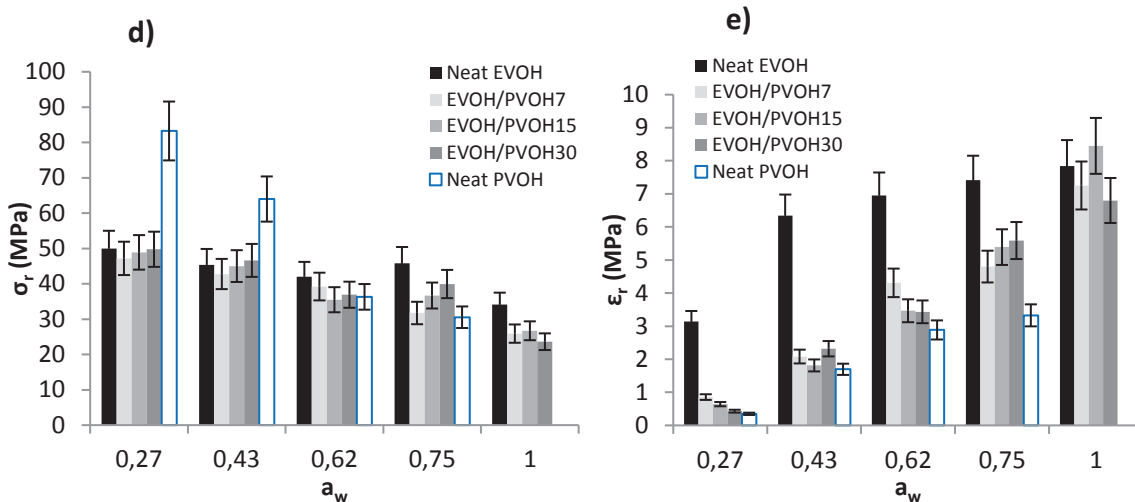


Figure IV-12: Evolution of the a) Young modulus, b) yield stress, c) yield deformation, d) breaking stress and e) deformation at break of the EVOH/PVOH blends as a function of water activity ($T = 25^\circ\text{C}$)

For neat PVOH, Young modulus decreased by a factor 15 from $a_w = 0.27$ to $a_w = 0.75$. Yield stress and breaking stress values decreased by a factor 4 and 2.7 respectively for the same range of water activity. Finally, the deformation at yield and deformation at break increased by a factor close to 7. However, it's worth mentioning that the deformation at break of neat EVOH in hydrated conditions was still higher than neat PVOH because of its more ductile initial behavior ($\epsilon_r = 7.4 \text{ mm}\cdot\text{mm}^{-1}$ for neat EVOH and $\epsilon_r = 3.3 \text{ mm}\cdot\text{mm}^{-1}$ for neat PVOH at $a_w = 0.75$).

Some specific trends could be observed for the blends as a function of the hydration state, as seen in Figure IV-12.

For the blends equilibrated at activities up to 0.43, the presence of the PVOH domains dispersed in the EVOH continuous phase led to increase the modulus and yield stress but decrease the deformation at break with respect to EVOH. Among all the mechanical parameters, it is worth noticing that the Young modulus seemed to be the most dependent on the PVOH content.

No significant evolution of yield deformation and breaking stress were observed compared to neat EVOH. Above the water activity of 0.5, the Young modulus of the blends became similar to the one of neat EVOH, the difference observed for the yield stress decreased while that measured for yield deformation became higher. Concerning the deformation at break, the difference observed at low activity between the blends and neat EVOH tended to decrease so that similar values were obtained at $a_w = 1$ independently of the composition.

Thus it appeared that at high water activity, the continuous EVOH phase seemed to play the major role in the mechanical properties.



Influence of humidity on barrier properties

As hydration is of great concern for barrier properties when using polar materials such as EVOH and PVOH, water vapor and oxygen barrier properties were measured at a water activity of 0.9 for the different studied blends. The aim was to see if the presence of a dispersed highly hydrophilic phase could be detrimental to barrier properties.

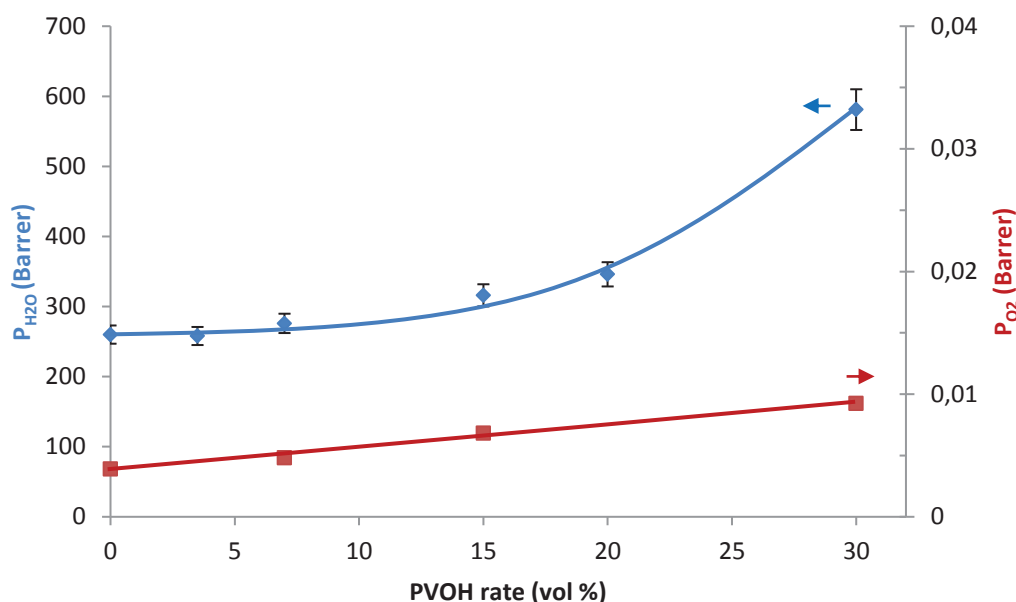


Figure IV-13: Evolution of the water vapor and oxygen permeabilities as a function of the PVOH rate ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = 0.9$)

Figure IV-13 presents the evolution of oxygen and water permeability as a function of blend composition. The water permeability only slightly increased for PVOH content up to 15 vol %. Above this PVOH content, a stronger increase of water permeability was observed. The oxygen permeability coefficient went from $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ barrer for neat EVOH to $P_{O_2} = 6.8 \cdot 10^{-3}$ barrer for the blend containing 15 vol % of PVOH. The permeability reached $9.3 \cdot 10^{-3}$ barrer for 30 vol % of PVOH.

Thus, although hydrophilic PVOH domains were dispersed in the EVOH matrix, it was possible to maintain good barrier properties up to 15 vol % PVOH compared to most of the polymers used for packaging applications ($P_{O_2}(\text{PET}) = 7 \cdot 10^{-2}$ barrer⁶³, $P_{O_2}(\text{PA}) = 15 \cdot 10^{-2}$ barrer⁶⁴ at $a_w = 0.9$ and $P_{O_2}(\text{starch}) = 6 \cdot 10^{-2}$ barrer⁴⁸ at $a_w = 0.85$). The dispersed phase had a higher impact as its content increased and became near to the phase inversion domain. It has to be observed that the permeability results confirmed the presence of strong PVOH/EVOH interfaces. Indeed the presence of interfacial defects should favor high diffusive pathways and highly increase the permeability.

I.A.5. Conclusion

EVOH/PVOH blends were for the first time successfully prepared by a melt blending process. Although incorporation of PVOH in EVOH led to a two phase's structure, the low mean diameter of the dispersed PVOH domains suggested a good compatibility between the two components. Moreover, TEM observation, as well as mechanical and gas and water transport properties indicated the presence of good adhesion between the continuous and dispersed phase. Tensile test in anhydrous conditions showed that the addition of PVOH in the EVOH matrix increased the rigidity of the films while decreasing their elongation at break.

Water sorption isotherms of EVOH/PVOH films indicated that the amounts of water molecules sorbed were similar to those expected from the additive rule. As a consequence, the decrease of the glass transition temperature of the EVOH continuous phase was similar to that of neat EVOH. Interestingly, the presence of dispersed PVOH domains within EVOH continuous phase led to a significant decrease of water diffusion. It is noteworthy that similar water diffusion coefficients values were obtained for PVOH content between 3.5 and 15 vol % in the whole range of studied activities.

The detailed study of the impact of hydration on mechanical properties showed that water plasticizing effect tended to decrease the high differences observed at low relative humidity between the neat EVOH and PVOH. As a consequence, the initial reinforcing effect brought by EVOH phase in EVOH/PVOH blends decreased as the water activity increased and no major differences were observed as a function of the EVOH content in the studied range.

Investigation of barrier properties at the activity of 0.9 showed that introducing PVOH in EVOH up to 15 vol % did not significantly modify the water and oxygen permeability with respect to neat EVOH. This result was in agreement with the good interfacial properties expected from the similarity of the chemical structure of the two components. The increase of permeability observed for 30 vol % of EVOH was assigned to blend composition going nearer to the phase inversion.

From a practical point of view, adding PVOH to EVOH up to 15 vol % allowed strengthening the material at low water activity and keeping interesting barrier properties at high water activity. Further work will be dedicated to the detailed study of barrier properties in the whole range of water activity and to the impact of the PVOH molar mass on the blend morphology and properties.

I.B. Influence de la masse molaire du PVOH sur les propriétés – Publication

I.B.1. Abstract

The influences of the molar mass (low, medium and high) and content of Poly (vinyl alcohol) (PVOH) dispersed by melt-blending into an ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymer on the morphology, microstructure, thermal, mechanical, and oxygen barrier properties were investigated. Monolayer and multilayer films made from PE-EVOH/PVOH-PE were elaborated from the different blends and characterized. EVOH/PVOH blends exhibited a good compatibility because of the initial presence of PVOH segments in EVOH.



The detailed quantitative analysis of the morphology performed for all blends evidenced the finest dispersion for the low molar mass PVOH. The different properties of the films as a function of the PVOH content and its molar mass were determined herein. Significant improvement of barrier properties was obtained by using the lowest molar mass of PVOH. The oxygen barrier permeabilities decreased at moderated water activities (up to $a_w = 0.6$) by a factor 2 compared to the neat material while the thermal and mechanical properties remained similar.

Key words: Ethylene-Vinyl Alcohol copolymer, Poly (Vinyl Alcohol) polymer, polymer blend, melting process

I.B.2. Introduction

Ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymers, composed of ethylene and vinyl alcohol, are a family of semi-crystalline copolymers. With excellent barrier properties to oxygen, non polar solvents and food aromas under anhydrous state, this material has attracted a great attention for food packaging, building and automotive applications. However, its hydrophilicity, leading to a significant loss of thermal, mechanical, and barrier properties upon hydration often restricts the use of this material as inner layer of multilayers for which external layers are hydrophobic⁶⁵⁻⁶⁹. Despite the excellent properties displayed by EVOH in multilayers, a great interest is still paid on improvement of its gas barrier properties while keeping easy processing and good mechanical properties to meet new requirements for applications. To adjust barrier and mechanical properties of polymers, two main routes are generally considered: the composite approach or the polymer blend approach.

Incorporation of fillers within polymers is widely used to reinforce their barrier properties but the filler content is generally limited to avoid the increase of viscosity^{70,71} and filler aggregation^{72,73}. Moreover, high quality filler dispersion state is generally difficult to obtain by melt-blending process⁷⁴⁻⁷⁷. The polymer blend approach seems then to be a good alternative as it usually allows tuning the barrier and mechanical properties^{1,2,78-81}. However, only few studies were performed in order to decrease the permeabilities of the material by blending EVOH polymer with another polymer. Thus, Lopes-Rubio *et al.* (2008)⁶ and Lagarón *et al.* (2001; 2001; 2003)⁷⁻⁹ observed from the study of EVOH/PA blends a two phase's structure with poor interfaces adhesion between EVOH matrix and the dispersed polymer. With strong intra and intermolecular interactions and a high cohesive energy density, it appeared that the EVOH compatibility was low with most of the regular polymers used in the industry.

Very recently, the feasibility of the elaboration of EVOH/PVOH blends from a PVOH with \overline{M}_w in the range 89-98 000 g.mol⁻¹ by an internal mixing melting process was demonstrated by our research group. Thermal, mechanical and water sorption properties exhibited values between those of the raw materials. Although a high plasticization effect of water on PVOH was noted, this phenomenon appeared unexpectedly low in the blends compared to the studied models, EVOH/PVOH blends behaviour approximating the neat EVOH one whatever the amount of incorporated PVOH (between 3.5 vol % and 30 vol %). Morphological observations and microstructure analysis also suggested a possible good compatibility between the two materials.

Thereby, the main objectives of the present study is to elaborate EVOH/PVOH blends by an extrusion process for two defined compositions (7 vol % and 15 vol %, respectively) to determine the influence of the PVOH molar mass on the morphology, thermal, mechanical, and gas barrier properties for a large range of hydration rate. To demonstrate the high potential of the new formulated blends for applications, monolayers as well as multilayers were prepared and studied.

I.B.3. Experimental

I.B.3.a. Materials

EVOH copolymer with 32 mol % ethylene and an average molecular weight, \overline{M}_W close to 30 200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ was supplied by EVAL Europe under the name F171B. Density of the copolymer was equal to 1.19 and its melting temperature ($T_{m_{EVOH}}$) to 182 °C. Three different types of PVOH powders were used: a high molar mass PVOH (PVOH HM) with \overline{M}_W close to 146 - 186 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and a hydrolysis degree higher than 99 % supplied by Sigma-Aldrich ; a medium molar mass PVOH (denoted PVOH MM) with \overline{M}_W in the range 89 - 98 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and a hydrolysis degree higher than 99 % supplied by Sigma-Aldrich and finally a low molar mass PVOH (PVOH LM) with \overline{M}_W equal to 27 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and a hydrolysis degree higher than 98 % supplied by Kuraray under the reference Mowiol 4-98[®]. The three polymers presented a density of 1.3 and a melting temperature ($T_{m_{PVOH}}$) between 221 °C and 225 °C.

Two salt solutions were used to generate defined water activities. Potassium carbonate (K_2CO_3) was purchased from Merck, sodium chloride (NaCl) from Sigma-Aldrich. All salts are A.C.S. grade. Distilled water was obtained from a MilliQ[™] purification system with a water resistivity greater than 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

I.B.3.b. Blend and film preparation

Preparation of the blends

Extrusion process was carried out in a single-crew Leistritz ZSE-18 extruder with a screw diameter of 18 mm and a L/D ratio of 60. EVOH pellets were incorporated to the main feed port of the extruder while PVOH powder previously mixed with EVOH pellets (PVOH/EVOH weight ratio: 1/3) were introduced to a lateral feed port of the extruder as shown in Figure IV-14. The temperature profile used was 220/225 °C, 220 °C from the main feed throat to the lateral feed and 225 °C from the lateral feed to the die.

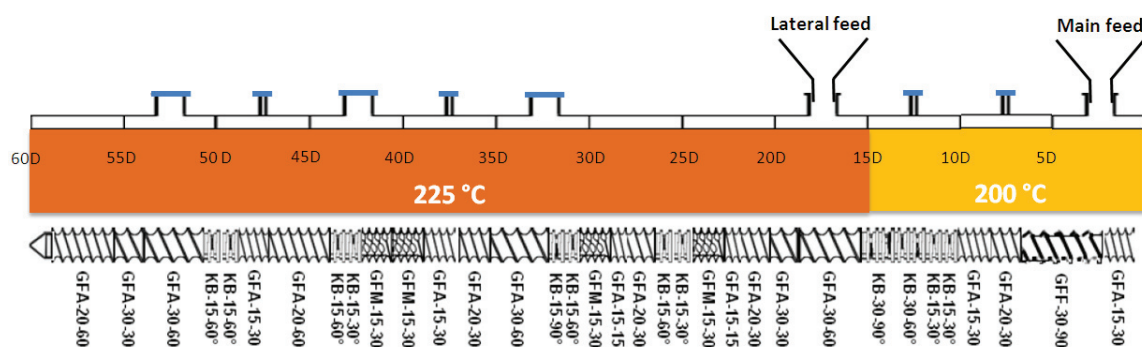


Figure IV-14: Temperature and single-crew (Leistritz ZSE-18) profile used for the extrusion process



The screw speed employed was 250 rpm and the lateral feed speed 200 rpm. A conveyor belt was assembled to the extruder for collecting the extruded samples. The PVOH volume content was fixed to 7 % and 15 %, respectively. The extrudates were pelletized with an automatic cutter.

Film preparation

Monolayer and multilayer films were prepared from the EVOH/PVOH blends.

Monolayer films were obtained by compression-moulding of the EVOH/PVOH pellets at 230 °C under 400 bar during 2 min. The monolayers were about 80 µm thick. The same process was used for the preparation of neat EVOH and PVOH films, which were used as references. In the following part of this article, monolayer films were denoted PVOH XY where X represents the molar mass of the studied PVOH (LM, MM or HM) and Y the PVOH volume content in the blend (7 or 15 vol %).

Co-extrusion followed by blown process was used to prepare the multilayer films. The multilayers were composed of 2 external layers of Low Density Poly(Ethylene) (LDPE) and a middle layer of EVOH/PVOH blend. A Linear Low Density Poly(Ethylene) (LLDPE) was used as binder. The extrusion temperature profile was 220/225 °C and the screw speed was selected as 54 rpm.

The multilayer (LDPE-LLDPE-EVOH/PVOH-LLDPE-LDPE) obtained after the blown process had a total thickness of 50 µm, the thickness of each layer being as 20 µm/3 µm/4 µm/3 µm/20 µm.

Multilayer films were denoted m-PVOH XY where X and Y have the same meaning than explained above. Three multilayer films were elaborated from the EVOH/PVOH blends: m-PVOH HM7, m-PVOH LM7, m-PVOH LM15. A multilayer prepared from neat EVOH was used as a reference (denoted as m-neat EVOH). The multilayer films were used for the study of oxygen barrier properties.

Preparation of samples equilibrated at different water activities

In order to get hydrated samples at two defined water activities, the films were placed in desiccators containing saturated salt solutions. Each salt solution was prepared by mixing between 50 to 100 ml of distilled water with an amount of salt equal to 2 times the salt solubility limit at 25 °C. The salts used for the study, namely K_2CO_3 and NaCl, allowed obtaining a water activity of 0.43 and 0.75, respectively at 25 °C²⁴. The samples were conditioned for 1 week in order to reach the water sorption equilibrium conditions.

EVOH copolymer films were also conditioned at a controlled room water activity ($a_w = 0.27$) for 1 week. Finally, films immersed in deionized liquid water ($a_w = 1$) during 48 h were also prepared.

1.B.3.c. Methods

Transmission electron microscopy (TEM)

Analysis of the EVOH/PVOH monolayer morphology was carried out with a Philips CM120 electron microscope with an accelerating voltage of 120 kV. Samples were cut with a cryo-ultramicrotome at -85 °C with a Leica EM UC7 instrument equipped with a diamond knife to obtain ultrathin sections of about 90 nm thicknesses. The samples were placed on Formvar coated grids.

For each analysis, low electron beam intensity and short time of exposure were used to avoid any evolution of the sample during their exposure to the electron beam. Finally, a quantitative exploitation of the results was made with ImageJ software in order to determine the PVOH domain sizes and the size distributions.

Optical microscopy

The observation of the EVOH/PVOH multilayer slice was carried out under polarized light with a Polysee HD BX51 optical microscope from Olympus. Samples previously immersed in liquid nitrogen were cut with a razor blade in order to obtain a regular slice.

Thermal Analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed on a TA Instruments DSC QA 200, with hermetic pans containing between 5 mg and 10 mg of material. A first heating scan was performed from -50 °C to 250 °C at 10 °C.min⁻¹ and then a cooling scan was set from 250 °C to -50 °C at 10 °C.min⁻¹. A second heating scan was then applied using the same conditions as those used for the first one. The values of T_g were taken at the midpoint of the specific heat capacity (C_p) curve. The crystalline index (X_c) of EVOH and PVOH phases was calculated from DSC curves according to the following equations:

$$X_{cEVOH} (\%) = \frac{\Delta H_{EVOH}}{\Delta H_{EVOH}^{\infty}} \times 100 \quad (IV-10)$$

$$X_{cPVOH} (\%) = \frac{\Delta H_{PVOH}}{\Delta H_{PVOH}^{\infty}} \times 100 \quad (IV-11)$$

The global crystallinity degree of EVOH/PVOH films was obtained by:

$$X_c (\%) = \phi_{wEVOH} \times X_{cEVOH} + \phi_{wPVOH} \times X_{cPVOH} \quad (IV-12)$$

where ϕ_{wEVOH} and ϕ_{wPVOH} are the weight fractions of EVOH and PVOH respectively. ΔH_{EVOH} and ΔH_{PVOH} are the measured melting enthalpy of EVOH and PVOH, respectively. $\Delta H_{EVOH}^{\infty} = 188.2 \text{ J.g}^{-1}$ and $\Delta H_{PVOH}^{\infty} = 157.8 \text{ J.g}^{-1}$ are the theoretical 100 % crystalline melting enthalpy of EVOH and PVOH respectively²⁵⁻²⁷.

Thermogravimetric analyses were performed with a TA Instruments TGA Q500. Data were collected on samples of 25 – 35 mg during a ramp of temperature from 25 to 600 °C at 20 °C.min⁻¹ under dry helium atmosphere. The mass loss curves allowed determining the degradation profiles of the different films and the temperature corresponding to the degradation of 5 wt % of the material observed from the curves was defined as the temperature $T_{5\%}$.



Tensile tests

CRITERION (MTS Systems, Créteil, France) tensile testing machine equipped with a 500 N load cell was used to perform uniaxial tensile tests. The cross-head speed was adjusted to 10 mm.min⁻¹ and the gauge length at 10 mm. Tests were carried out on H3 type tensile specimens.

Samples were conditioned prior to testing at given water activity for at least 1 week at constant temperature (23 °C). Values of tensile modulus (E), yield stress (σ_e) and yield deformation (ϵ_e), breaking stress (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) were determined from the curve stress–elongation. For each activity, the values of the mechanical characteristics were the arithmetic mean of at least three different specimens. The precision on the values of the mechanical parameters was estimated to be better than 10 %.

Oxygen permeability

Oxygen permeability measurements were performed on multilayer films with a Mocon Oxtran 2/21 (Minneapolis, USA) equipped with a Coulox sensor. The open film testing area was 50 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Nitrogen containing 2 % of hydrogen (N₂/H₂) was used as the carrier gas and pure oxygen was used as the test gas. Experiments were performed at anhydrous state and for different water activities. In the last case, the water activity of the two gases was controlled by a humidifier.

Prior to testing, specimens were conditioned in N₂/H₂ inside the unit for at least 4 days on the one hand to remove traces of atmospheric oxygen and on the other hand to be at the water sorption equilibrium condition of the films. Subsequently, oxygen was introduced in the upstream compartment of the test cell. Oxygen transferred through the film was conducted by the carrier N₂/H₂ gas to the coulometric sensor.

The oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) was calculated considering the following equation:

$$P_{O_2} = \frac{J_{stat} \cdot L}{\Delta p} \quad (IV-13)$$

where L is the thickness of the film, J_{stat} the stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{O_2} values were also expressed in Barrer. Measurements were performed at controlled temperature ($T = 23$ °C) and for water activities of 0, 0.35, 0.6 and 0.9. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5 %.

I.B.4. Results & Discussion

I.B.4.a. Morphology

TEM analyses were performed on the different EVOH/PVOH films to investigate the state of dispersion, the shape, the size and the size distribution of PVOH domains in the EVOH matrix as a function of the incorporated PVOH molar mass. Characteristic examples of the obtained images are shown in Fig. IV-15.

All blends exhibited PVOH domains homogeneously dispersed in the matrix. However, several differences about shape, size and size distribution were underlined as a function of the molar mass and the amount PVOH. For both EVOH/PVOH blends prepared from the high molar mass PVOH, whatever the amount of PVOH, micrographs revealed the coexistence of unit domains and irregular domains which resulted from the coalescence of spherical unit domains. The same tendency was observed for the blend prepared with 15 vol % of PVOH MM, whereas the blend containing 7 vol % displayed only spherical domains as the blends prepared with PVOH LM.

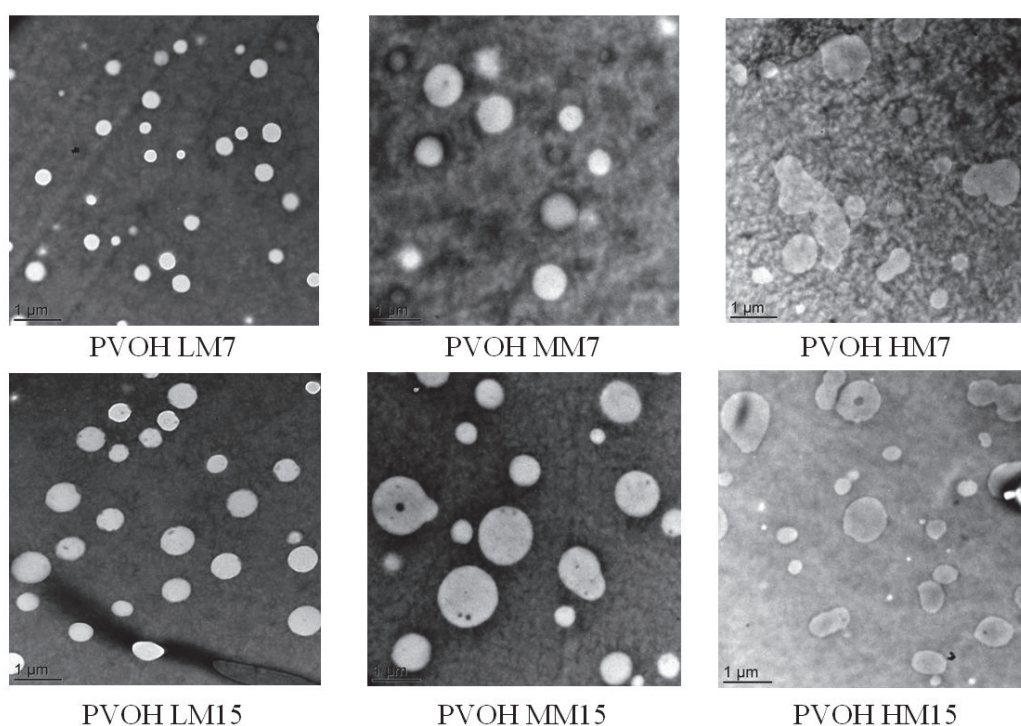


Figure IV-15: TEM micrographs of EVOH/PVOH films containing 7 and 15 vol % of PVOH with different molar mass

It appeared that the PVOH domains were smaller with the PVOH LM, suggesting a better compatibility of this PVOH with the EVOH matrix compared to the blends with PVOH MM and PVOH HM. It was also observed that the increase of the amount of incorporated PVOH led to the increase of the size of the PVOH domains. Finally, no microvoids were evidenced at the interfaces between PVOH domains and EVOH matrix suggesting a good adhesion between the dispersed and the continuous phases for all blends.

The quantitative analysis performed for each blend allowed to plot the evolution of the PVOH domains population as a function of the domains sizes (Fig. IV-16). The obtained curves displayed a Gaussian shape with a larger distribution obtained for the blends with the PVOH MM and PVOH HM.



It was confirmed that whatever the PVOH amount, the average diameter of the spheres for the PVOH LM was lower compared to those obtained for the PVOH MM and PVOH LM. Indeed, the values increased from 350 to 610 nm for the blends containing 7 vol % of PVOH and from 500 to 750 nm for the blends with 15 vol % of PVOH.

Results also underlined that the average domain size and the size distribution of the spherical domains increased with the amount of incorporated PVOH.

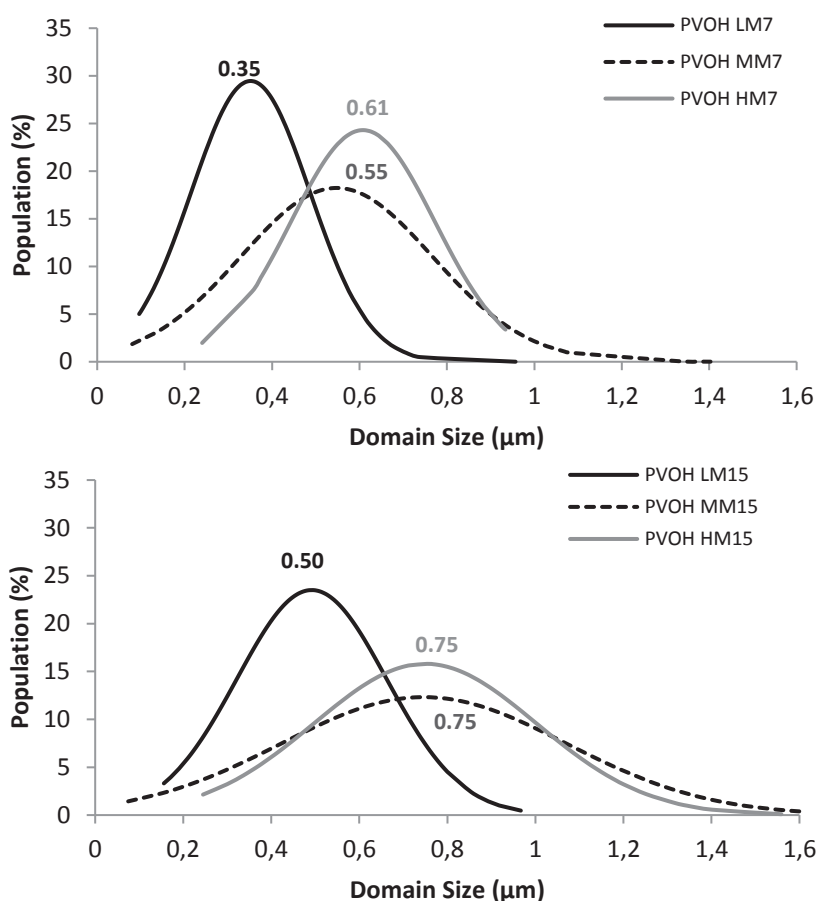


Figure IV-16: Evolution of the PVOH spherical domains sizes as a function of the EVOH/PVOH blends.

In order to get a better understanding of the impact of PVOH amount on the morphology, the study of the evolution of the PVOH domains mean size as a function of the PVOH molar mass is presented in Fig. IV-17 for the two studied PVOH rates.

A similar evolution was observed: a significant increase of the values could be noticed going from PVOH LM to PVOH MM blends, while much smaller evolution was observed between PVOH MM and PVOH HM blends. Finally, it appeared that the average PVOH domain sizes in the blends containing 15 vol % of PVOH were about 1.3 higher than those from the blends with 7 vol % of PVOH, whatever the PVOH molar mass. These results suggested that the PVOH molar mass played a governing role on the size of the PVOH dispersed domains. They also suggested a better compatibility with the incorporation of the PVOH LM, leading to the formation of smaller domains, well-dispersed and with a narrow size distribution.

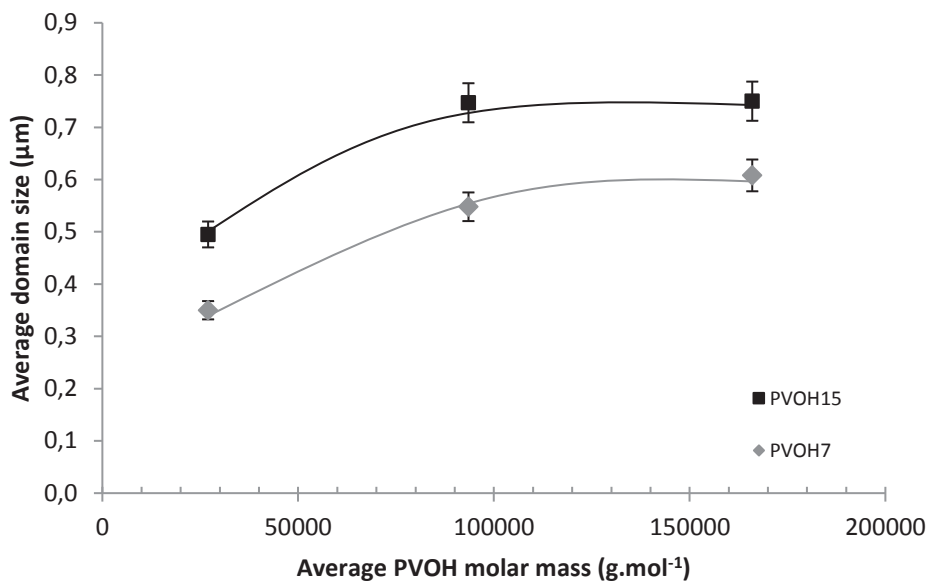
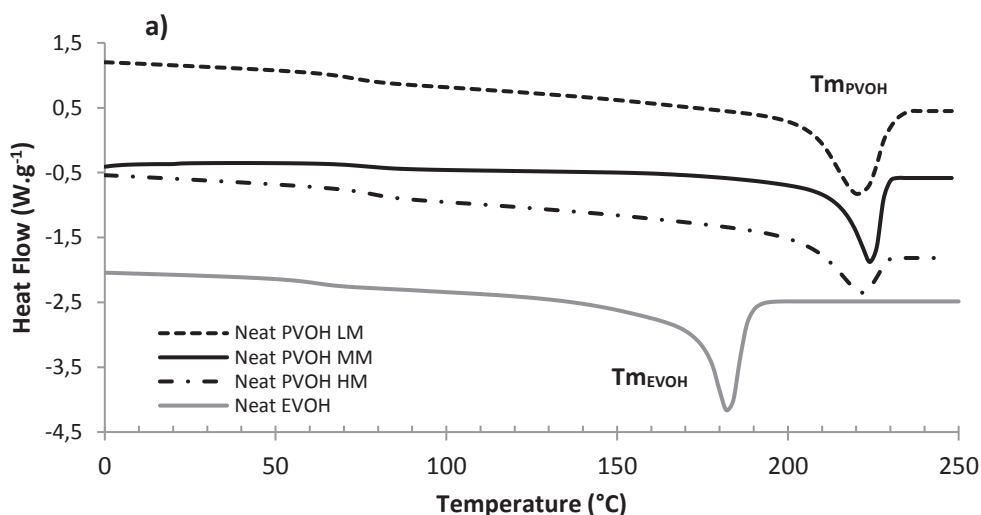


Figure IV-17: Evolution of the average PVOH spherical domains sizes as a function of the PVOH molar mass.

I.B.4.b. Microstructure

Fig. IV-18 shows the second heating scan from DSC experiments of the neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends. In agreement with literature data, the thermograms of neat EVOH and neat PVOH blends exhibited a melting peak, centered at $T_{m_{EVOH}}$ (about 180°C) and $T_{m_{PVOH}}$ (about 225°C) respectively (Fig. IV-18.a))²⁸. The EVOH/PVOH blends thermograms exhibited the characteristic peaks of each polymer (Fig. IV-18.b) & IV-18.c)).



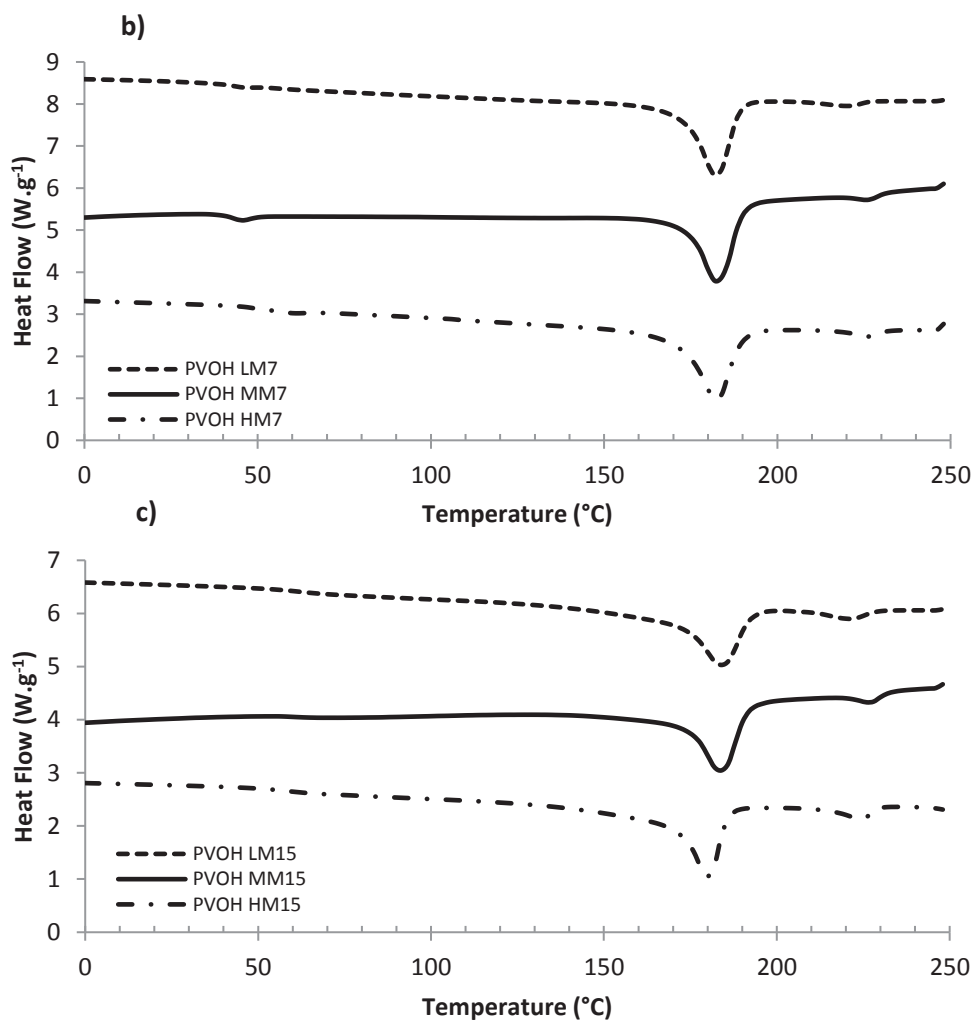


Figure IV-18: DSC melting thermograms of a) neat PVOH & neat EVOH, b) EVOH/PVOH7 blends and c) EVOH/PVOH15 blends (scanning rate = 20 °C.min⁻¹, $a_w = 0$)

In order to get a more detailed analysis of the microstructure of the studied films, the values of T_g , T_m and T_c of the different blends were determined and reported in Table IV-6.

Table IV-6: Evolution of the T_g , T_m , T_c and X_c of the EVOH and PVOH phase as a function of PVOH molar mass ($a_w = 0$)

Blend	Neat EVOH	Neat PVOH			EVOH/PVOH7			EVOH/PVOH15		
		LM	MM	HM	LM	MM	HM	LM	MM	HM
T_{gEVOH} (°C)	60	-	-	-	62	60	61	62	59	60
T_{mEVOH} (°C)	182	-	-	-	183	183	182	184	183	182
T_{cEVOH} (°C)	158	-	-	-	155	157	156	155	156	154
T_{gPVOH} (°C)	-	73	75	79	-	-	-	-	-	-
T_{mPVOH} (°C)	-	221	225	225	222	226	226	221	226	226
T_{cPVOH} (°C)	-	199	196	197	196	192	197	196	198	196
X_{cEVOH} (%)	39	-	-	-	40	39	40	40	41	38
X_{cPVOH} (%)	-	43	35	26	31	29	31	36	42	36
X_{cTotal} (%)	39	43	35	26	40	38	39	39	41	37

It can be underlined a $T_{g_{EVOH}} = 60$ °C for neat EVOH, while the glass transition temperature of the neat PVOH films increased from 73 °C to 79 °C with the increase of the molar mass, in accordance with the Flory-Fox equation^{82,83}. Because of the small amount of added PVOH compared to the EVOH phase combined with the low C_p variation of PVOH polymer, only the T_g of the continuous phase ($T_{g_{EVOH}}$) could be detected in the EVOH/PVOH blends. Whatever the amount of PVOH, the values of $T_{g_{EVOH}}$ appeared similar at anhydrous state (about 60 °C).

For the melting (T_m) and crystallisation temperatures (T_c), the neat EVOH presented a $T_{m_{EVOH}}$ equal to 182 °C and $T_{c_{EVOH}}$ equal to 158 °C. For the neat PVOH samples, $T_{m_{PVOH}}$ was slightly lower for PVOH LM (221 °C) than for the PVOH MM and PVOH HM (225 °C). The $T_{c_{PVOH}}$ values were between 196 °C and 199 °C. The values of T_m and T_c for the blends were located at the same temperature than those obtained for the associated neat polymers, with values of $T_{m_{EVOH}}$ (182 ± 1 °C), $T_{c_{EVOH}}$ (155 ± 2 °C), $T_{m_{PVOH}}$ (224 ± 2 °C) and $T_{c_{PVOH}}$ (195 ± 3 °C).

The crystallinity of the neat EVOH, neat PVOH and EVOH/PVOH blends considering in the last case the EVOH phase, PVOH phase and the entire film is also presented in Table IV-6.

The results indicated a crystallinity of $X_c = 39$ % for the neat EVOH, while the values for the neat PVOH samples decreased with the increase of the molar mass (from 43 % for neat PVOH LM to 26 % for neat PVOH HM). This tendency can be explained by the fact that the crystallisation process in neat materials is mainly dependent on the polymer chains mobility^{84,85}, as underlined by the Tung & Buckser equation⁸⁶. As a matter of fact, the presence of smaller sized chains in the PVOH LM (compared to PVOH HM), displaying a higher mobility allowed to improve the formation of the crystalline lattice and thus to facilitate the crystallisation. As a consequence, the values of X_c obtained were higher.

Concerning the EVOH/PVOH blends, it could be observed that the crystallinity degree of the EVOH phase appeared similar whatever the blend, with values ranged between 38 % and 41 %, thus in the same range than that determined for neat EVOH. On the other hand, significant differences of the crystallinity of the PVOH phase ($X_{c_{PVOH}}$) were noticed with respect to the respective neat PVOHs. $X_{c_{PVOH}}$ values were around 30 % for the blends with 7 vol % of PVOH and around 38 % for the blends with 15 vol % of PVOH. Thus the crystallinity degree increased as the PVOH content increased in the blend. Moreover, by looking more specifically at the values reported in Table 1, it could be observed that the crystallinity degree of the PVOH phase was always significantly lower than the neat PVOH for PVOH LM.

Taking into account the uncertainty on X_c values (around 5 %), it could also be concluded that $X_{c_{PVOH}}$ determined for PVOH MM and PVOH HM in EVOH/PVOH 7 was in the same range than for the neat polymer and it was higher in EVOH/PVOH 15. Thus the presence of EVOH had an impact on the crystallization degree of the PVOH dispersed phase. The low value of $X_{c_{PVOH}}$ for PVOH LM could probably be assigned to a higher EVOH/PVOH compatibility developed due to the low molar mass of the PVOH. Furthermore, it could be noticed firstly that the molar mass of EVOH was similar to that of PVOH LM and lower than those of PVOH MM and PVOH HM and secondly that the crystallization of the PVOH phase occurred at a higher temperature in comparison with EVOH. Thus, the viscosity of the medium could also play a role on the crystallization of the PVOH phase, favouring the chain mobility in the case of the blends prepared with PVOH MM and PVOH HM.



Finally, it could be observed that the total crystallinity degree of the blends ranged between 37 and 41 % thus close to that measured on neat EVOH (39 %).

I.B.4.c. Thermal properties

Fig. IV-19 presents the weight loss curves relative to the neat EVOH and the different neat PVOH films. A degradation weight loss between 350 °C and 500 °C was observed for the neat EVOH, while the degradation occurred between 250 °C and 550 °C for the three studied neat PVOH.

In agreement with literature data, it could more precisely be underlined a degradation process in two steps for EVOH. The first one corresponded to the degradation of hydroxyl groups, ranged between 310 °C and 420 °C and the second step, less pronounced and centered at around 450 °C, was assigned to the decomposition of ethylene segments to carbon chains. For PVOH, a multistep degradation process was also evidenced. The first weight loss between 230 °C and 400 °C corresponded to the decomposition of hydroxyl groups and a split of a part of the polymer chains, while the pyrolysis of the residual chains occurred between 400 and 480 °C ³².

Similar degradation steps as those observed for neat materials were evidenced on the mass loss curves of EVOH/PVOH blends (not shown here).

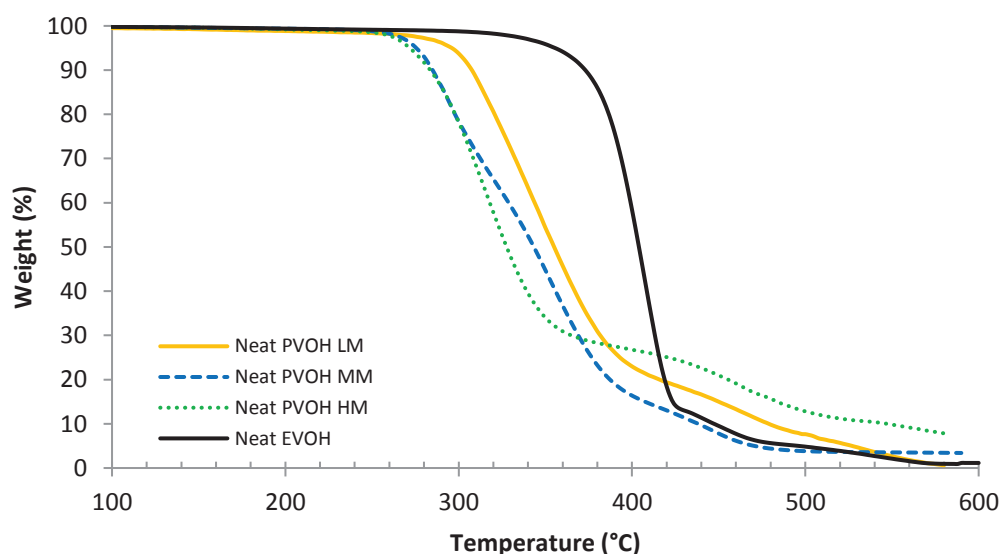


Figure IV-19: Representation of weight loss of neat EVOH and neat PVOH films

The values of the degradation temperatures ($T_{5\%}$) of the neat materials and EVOH/PVOH blends were determined and reported in Table IV-7.

As expected, PVOH films exhibited a lower thermal stability than EVOH. Moreover, $T_{5\%}$ decreased from 296 °C for neat PVOH LM to 272 °C for neat PVOH HM. For the blends, $T_{5\%}$ was comprised between those of the two reference EVOH and PVOH materials. A decrease of thermal stability was observed as the molar mass or content of the PVOH phase increased.

This was assigned to the contribution of the degradation of the hydroxyl groups of PVOH which emphasized as the PVOH content and/or molar mass increased. However, it was worth noticing that all blends appeared stable up to 270 °C.

Table IV-7: Evolution of the degradation temperature ($T_{5\%}$) as a function of EVOH/PVOH blend

PVOH volume content (%)	$T_{5\%}$ (°C)		
	PVOH LM	PVOH MM	PVOH HM
0 (Neat EVOH)	350	350	350
7	346	328	286
15	328	296	282
100 (Neat PVOH)	296	276	272

I.B.4.d. Mechanical properties

In order to get a more detailed understanding of the mechanical properties of the studied films, the samples were studied firstly at a low water activity (0.27) to examine the influence of the PVOH content. Secondly, the EVOH/PVOH blends were compared at different water activities from $a_w = 0.27$ to $a_w = 1$ as a function of the PVOH content and its molar mass. The obtained results are presented below.

Influence of the PVOH content

Table IV-8 summarizes the mechanical properties of the films as a function of PVOH content and its molar mass.

The results first showed a strong difference in the studied mechanical properties between the raw materials. Indeed, the neat PVOH samples, whatever the molar mass, presented a high Young modulus and yield stress, revealing a higher rigidity comparatively to the neat EVOH film. Moreover, observations of breaking stress and deformation at break underlined a more brittle behaviour of the neat PVOH films compared to the EVOH copolymer. Concerning the influence of the molar mass on the properties of the PVOH films, it could be seen that the Young modulus did not significantly depend on the PVOH molar mass (at the studied activity). However, the yield stress and breaking stress appeared to increase when increasing the molar mass from PVOH LM to PVOH HM (from 87 MPa to 115 MPa and from 61 MPa to 100 MPa respectively, namely an increase by a factor 1.3 and 1.6 respectively). This tendency was in accordance with the literature data ⁸⁷.



Table IV-8: Evolution of the mechanical properties of the studied EVOH/PVOH blends as a function of PVOH content and its molar mass ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha_w = 0.27$)

		PVOH rate (vol %)				
		0 (Neat EVOH)	PVOH molar mass	7	15	100 (Neat PVOH)
E (MPa)	1150 ± 115	LM	1240 ± 124	1370 ± 137	1860 ± 186	
		MM	1240 ± 124	1290 ± 129	1840 ± 184	
		HM	1160 ± 116	1290 ± 129	1640 ± 164	
σ_e (MPa)	77 ± 8	LM	72 ± 7	82 ± 8	87 ± 9	
		MM	77 ± 8	82 ± 8	96 ± 10	
		HM	77 ± 8	76 ± 8	115 ± 12	
ϵ_e (mm.mm⁻¹)	0.13 ± 0.01	LM	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.03 ± 0.003	
		MM	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.07 ± 0.007	
		HM	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.07 ± 0.007	
σ_r (MPa)	57 ± 6	LM	57 ± 6	62 ± 6	61 ± 6	
		MM	62 ± 6	76 ± 8	83 ± 8	
		HM	56 ± 6	66 ± 7	100 ± 10	
ϵ_r (mm.mm⁻¹)	0.68 ± 0.07	LM	0.60 ± 0.06	0.55 ± 0.06	0.55 ± 0.06	
		MM	0.63 ± 0.06	0.55 ± 0.06	0.57 ± 0.06	
		HM	0.55 ± 0.06	0.50 ± 0.06	0.57 ± 0.06	

The mechanical properties of the EVOH/PVOH blends were only slightly dependent on the PVOH molar mass and were ranged between those of the raw materials, notably closer to the behaviour of the neat EVOH copolymer due to the relative low amount of PVOH in the blends. A slight increase of about 10 % of the Young modulus, 7 % of the yield stress and 16 % of the breaking stress was observed when the PVOH amount increased from 7 vol % to 15 vol %. The values of yield deformation and deformation at break appeared independent on the PVOH molar mass and its amount in the blends.

Influence of the water activity

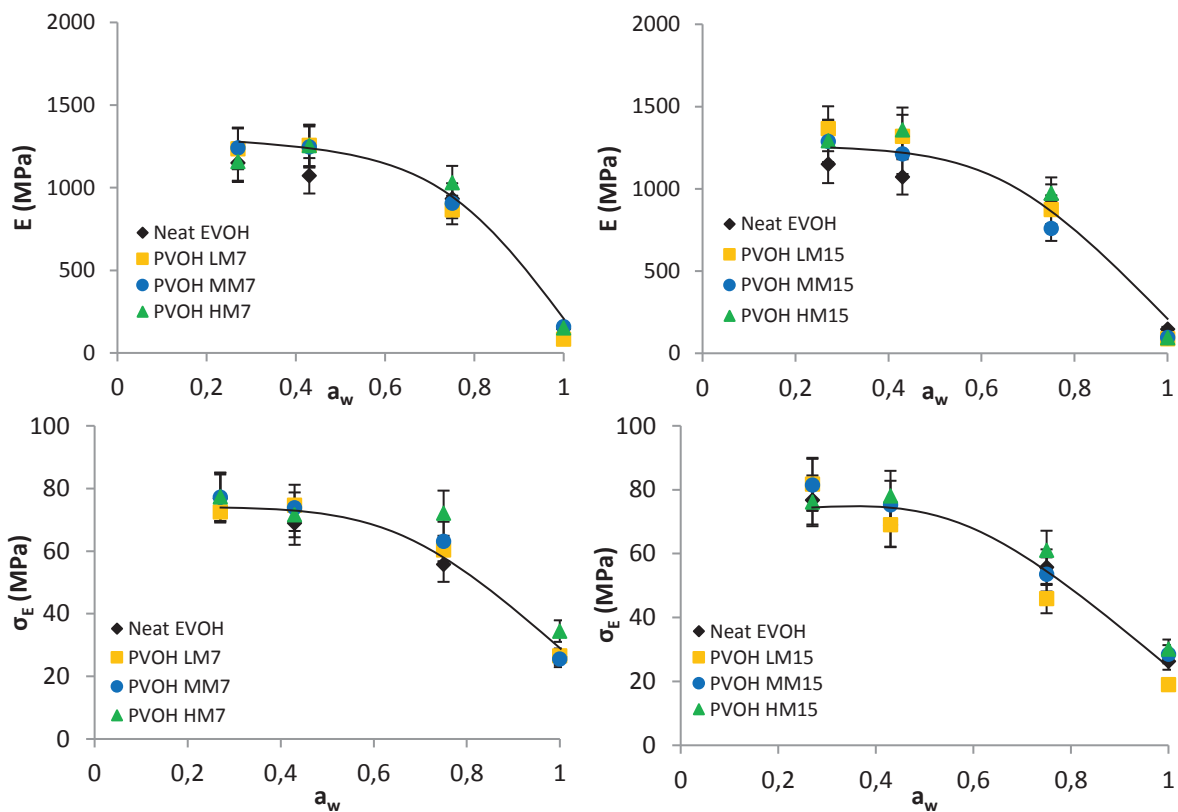
The impact of water activity on the mechanical properties (E , σ_e , σ_r , ϵ_e and ϵ_r) of the neat EVOH and neat PVOH MM is shown in Table IV-9 and the influence of the presence of PVOH into EVOH on the mechanical properties at different water activities is presented in Figure IV-20.

Table IV-9: Evolution of the mechanical properties of the studied neat EVOH and neat PVOH MM as a function of the water activity ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$)

	Neat EVOH				Neat PVOH MM		
	a_w						
	0.27	0.43	0.75	1	0.27	0.43	0.75
E (MPa)	1150 ± 115	1070 ± 107	930 ± 95	146 ± 15	1840 ± 184	1575 ± 160	120 ± 12
σ_e (MPa)	77 ± 8	70 ± 7	60 ± 6	26 ± 3	96 ± 10	190 ± 20	25 ± 0.25
ϵ_e (mm.mm ⁻¹)	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.41 ± 0.04	0.03 ± 0.003	0.06 ± 0.006	0.58 ± 0.06
σ_r (MPa)	57 ± 6	55 ± 6	50 ± 5	28 ± 3	83 ± 8	65 ± 7	30 ± 3
ϵ_r (mm.mm ⁻¹)	0.68 ± 0.07	0.32 ± 0.03	0.65 ± 0.07	4.58 ± 0.5	0.57 ± 0.06	1.70 ± 1.7	3.33 ± 0.3

From results of Table IV-9, a marked modification of the mechanical behaviour of the neat materials was observed as a_w increased. Thus, Young modulus of neat EVOH decreased by a factor 8 between $a_w = 0.27$ to $a_w = 1$. In comparison, the values of E decreased by a factor 16 for neat PVOH MM from $a_w = 0.27$ to $a_w = 0.75$. Concerning the other parameters, values of yield stress and breaking stress decreased by a factor 3 and 2.4 respectively (from $a_w = 0.27$ to $a_w = 1$) for neat EVOH, while the yield deformation and deformation at break significantly increased by a factor 3 and 18 respectively in the same range of water activity.

These results underlined a plasticization effect of the samples by the presence of water molecules, even more pronounced for the PVOH for which the yield deformation and deformation at break increased by a factor 8 and 6 going from $a_w = 0.27$ to $a_w = 0.75$, while the values remained similar for neat EVOH in the same range of water activity.



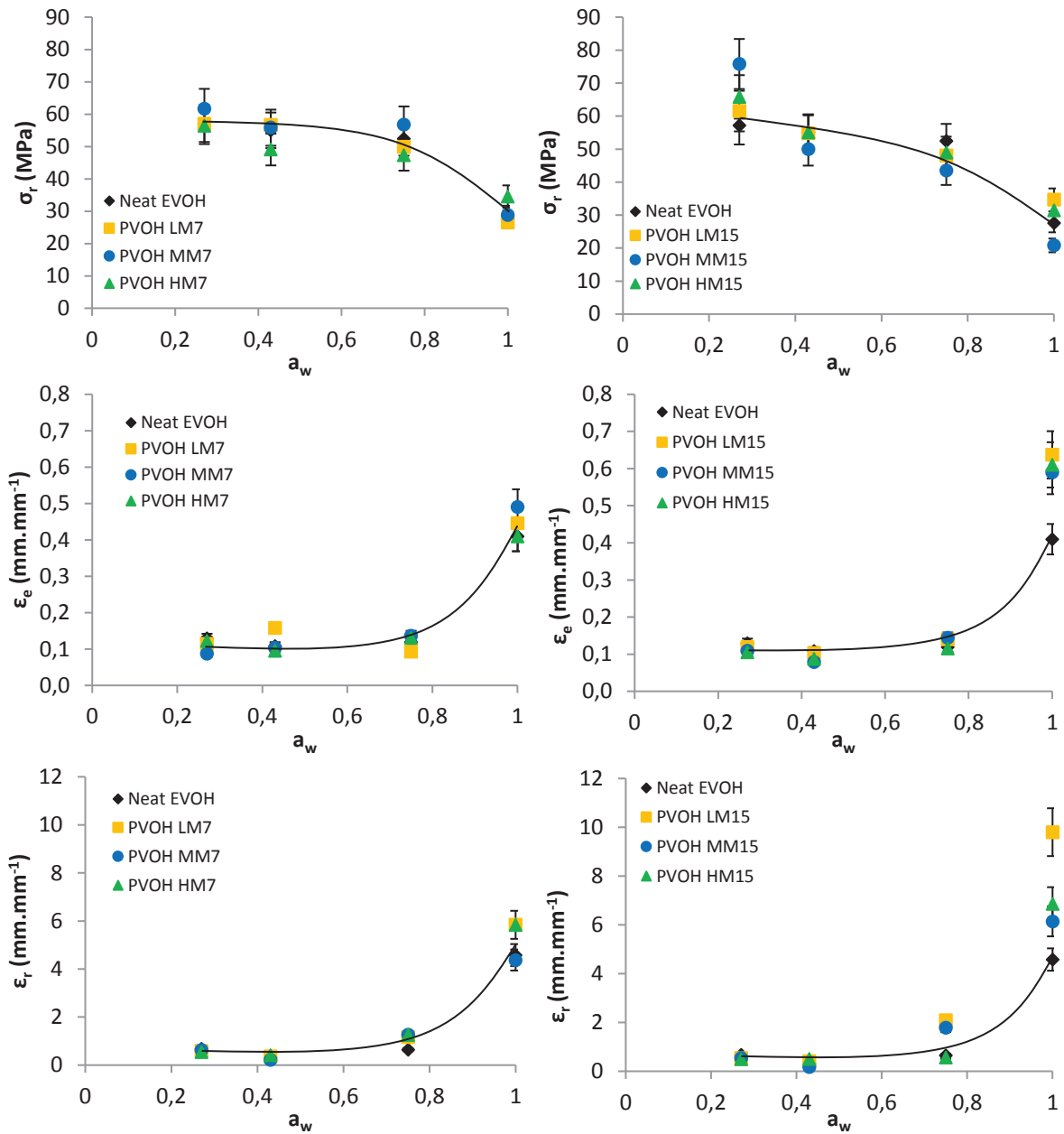


Figure IV-20: Evolution of the mechanical properties of neat EVOH and EVOH/PVOH films as a function of water activity ($T = 23\text{ }^\circ\text{C}$)

For the blends, the presence of water molecules also led to a significant modification of the mechanical behaviour (Figure IV-7). As for EVOH, the evolution of the mechanical properties was more important above a water activity of 0.75. The Young modulus, the yield stress and the breaking stress significantly decreased from $a_w = 0.27$ to $a_w = 1$ for all the studied blends and remained close to those measured in the same conditions for neat EVOH. Concerning the evolution of the deformations, the results indicated that the values were similar to the neat EVOH for the EVOH/PVOH7 blends. For the films containing 15 vol % of PVOH, it appeared an increase of the yield deformation and deformation at break compared to the neat EVOH at a high water activity ($a_w = 1$).

These results suggested that the mechanical properties of the films were not significantly modified by the presence of the incorporated PVOH, with similar values compared to the neat EVOH sample, excepted a slight increase of the deformation values at totally hydrated state for the blends containing 15 vol % of PVOH MM and 15 vol % PVOH HM. The increase of deformation at break was interestingly more important when using PVOH LM.

1.B.4.e. Study of functional properties through the multilayer films approach

In order to evaluate the barrier properties in industrial conditions, the elaboration of multilayer films based on EVOH/PVOH blends were experimented.

To study the influence of PVOH amount and its molar mass, the analyses were investigated on four multilayer films containing respectively a neat EVOH, EVOH/PVOH LM7, EVOH/PVOH LM15 and EVOH/PVOH HM7 as internal layer.

Before oxygen permeation analyses, the slice of the films obtained by the extrusion process was observed in order to evaluate the layout of the different layers in the film. The images obtained from optical microscope are presented in Figure IV-21. The average thickness of the EVOH-based layer was also indicated.

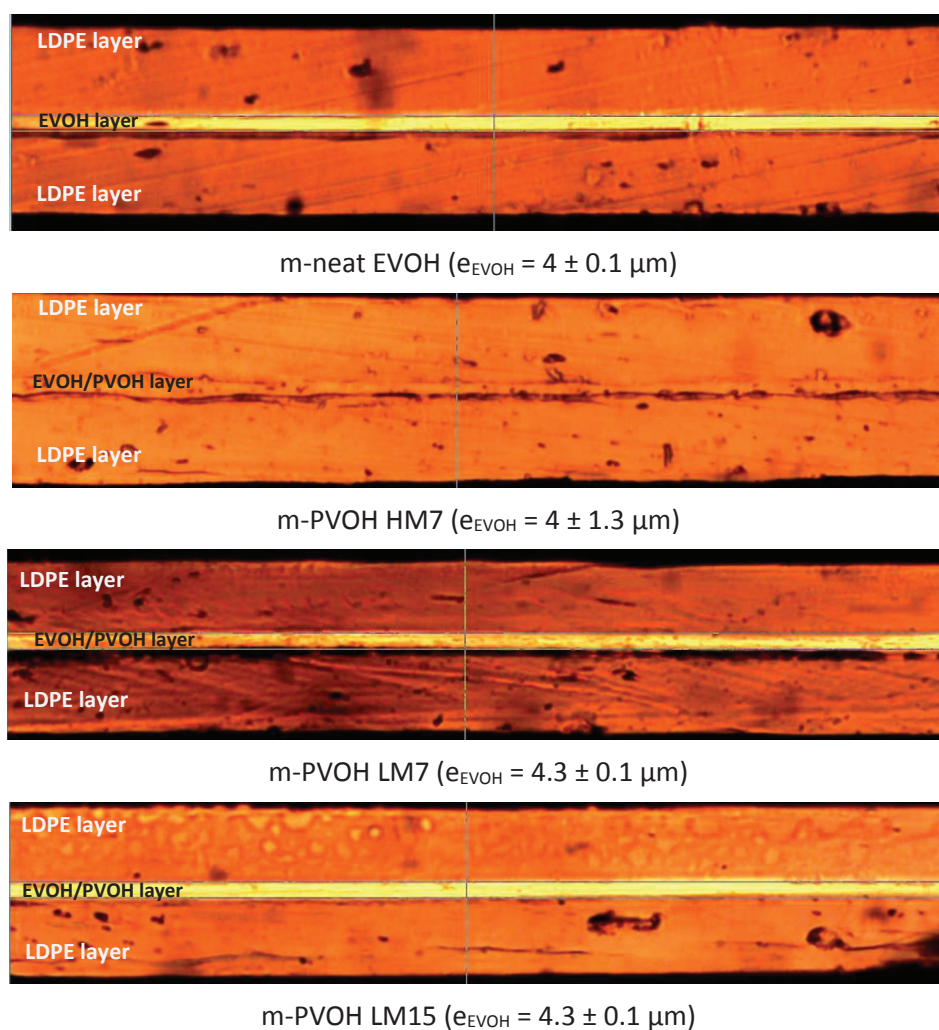


Figure IV-21: Optical microscope observations of the different studied multilayer films with the determination of the thickness of the EVOH based layer ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)



It can be observed the presence of continuous and well defined internal layer for all studied systems excepted for the m-PVOH HM7 film. The thicknesses of the EVOH-based layer remained similar and values between 4 and 4.3 μm were noted. For the m-PVOH HM7 film, the thickness of the film appeared inhomogeneous with a variation of the value between 2.7 and 4.3 μm , which could influence the barrier properties of the sample. These results could suggest a lower quality of shaping with the presence of the higher molar mass PVOH, probably due to a poor flow of the component during the extrusion process.

Figure IV-22 presents the evolution of the oxygen permeabilities of the multilayer films as a function of water activity. It appears for the m-neat EVOH sample similar values of the permeability at $a_w = 0$ and $a_w = 0.6$, with a minimum value at $a_w = 0.35$ and a significant increase of permeability (factor 50) from $a_w = 0.6$ to $a_w = 0.9$. These results are in accordance with literature, Zhang *et al.* (2001) underlining a critical value of water activity ($0.5 < a_w < 0.6$) from which the oxygen permeability highly increased⁸⁸. A previous study also evidenced that this critical water activity corresponded to the saturation of the monolayer of the EVOH copolymer by water molecules and the beginning of the clustering phenomenon³⁷.

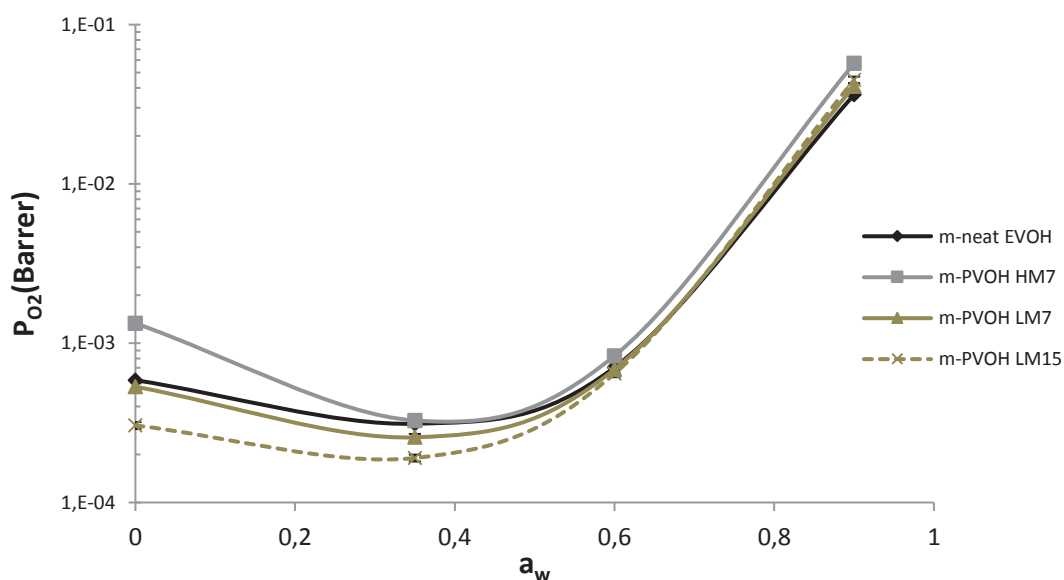



Figure IV-22: Evolution of oxygen permeability of multilayer films with EVOH/PVOH blends as a function of water activities, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Concerning the multilayer films containing the EVOH/PVOH blends as internal layer, the results indicated similar curve shapes as m-neat EVOH. However, some interesting differences in the permeability values at low water activities were observed. At low activities (up to $a_w = 0.6$), m-PVOH LM15 sample presented lower values of oxygen permeability coefficients compared to m-neat EVOH sample, with a decrease by a factor close to 2. In the same range of activities, values for m-PVOH LM7 appeared slightly lower than for the reference while the m-PVOH HM7 displayed higher permeability values at the anhydrous state (increase by a factor 2.3 at $a_w = 0$) and similar values at $a_w = 0.35$ and $a_w = 0.6$.

At high activities (typically $a_w = 0.9$), the obtained results showed similar values whatever the tested film (about 4.5×10^{-2} barrer). This tendency could be explained by the important plasticization of the films in the presence of a high amount of water molecules, annihilating the influence of the incorporated PVOH on the oxygen barrier properties.



These observations demonstrated a significant improvement of the oxygen barrier properties at moderated activities ($a_w < 0.6$) with the EVOH/PVOH LM blend, more pronounced with the one containing 15 vol % of PVOH. At the opposite, the permeabilities appeared higher for m-PVOH HM7 film compared to the m-neat EVOH sample.

These experimental values underlined the influence of the PVOH molar mass on the obtained properties. Indeed, the incorporation of a same amount of 7 vol % of PVOH led to an opposite evolution of the oxygen barrier properties, with a decrease of the permeabilities with the PVOH LM and an increase with the PVOH HM. These results could be explained by the presence of inhomogeneous layers for the PVOH HM based blend as noticed from optical microscope observations, which deteriorate the barrier properties of the EVOH-based internal layer.

The differences between the blends containing 7 vol % and 15 vol % of PVOH also evidenced the significant impact of the PVOH amount in the EVOH matrix. Indeed, because of a higher content of incorporated PVOH leading to the presence of a higher volume fraction of more impermeable domains, the EVOH/PVOH LM15 blend exhibited a more pronounced improvement of the oxygen barrier properties.

I.B.5. Conclusion

This study demonstrated the feasibility of EVOH/PVOH blends by an extrusion process for a large range of PVOH molar mass (from 27 000 g.mol⁻¹ to 186 000 g.mol⁻¹) and PVOH content (in the range from 0 to 15 vol %). The experimental results revealed a two phase's structure for all blends with a finer dispersion for the PVOH with the lowest molar mass. From the morphology analysis, it was possible to observe spherical domains of PVOH whose size varied from 350 to 610 nm for the blends containing 7 vol % of PVOH and from 500 to 750 nm for the blends with 15 vol % of PVOH. The microstructure study underlined the non variation of the global crystallinity of the films, despite a modification of the PVOH phase crystallinity in the blends explained by a change of medium mobility at high temperature.

The thermal stability appeared lower for the EVOH/PVOH blends compared to the neat EVOH, even if all blends remained stable up to 270 °C which is a higher temperature value compared to the one used for the blending process. The mechanical properties of the blends (studied from anhydrous state to hydrated conditions) remained close to the neat EVOH ones, excepted for the deformation properties which revealed an interesting increase of the yield deformation and the deformation at break at high water activities. Finally, the multilayer films composed of the EVOH/PVOH blends elaborated with the PVOH of lower molar mass allowed to improve the oxygen barrier properties at moderated activities (up to a factor 2).

This tendency could be explained by the presence of regular and well dispersed spherical domains of PVOH in the EVOH matrix which increased the global cohesive energy density of the system. More specifically, the better results obtained with the PVOH LM blend containing 15 vol % of PVOH could be attributed to the presence of a higher amount of PVOH, considered as an impermeable phase with a high cohesive energy density.



II. Comparaison des propriétés des films EVOH/PVOH avec un grade EVOH équivalent

Les différentes analyses menées sur les films EVOH/PVOH ont mis en évidence les compositions permettant d'obtenir les meilleurs résultats en termes de propriétés. Ainsi, l'étude de l'influence du taux de PVOH incorporé dans la matrice a souligné des résultats intéressants pour des mélanges contenant 7 et 15 % de PVOH, tandis que l'étude de l'influence de la masse molaire a montré des dispersions plus abouties et des propriétés améliorées avec un PVOH de faible masse molaire.

L'élaboration de films EVOH/PVOH LM7 et EVOH/PVOH LM15 a ainsi été effectuée à base d'un EVOH32 de référence F171B. L'incorporation de PVOH conduisant à une modification de la proportion globale de groupements éthylène et hydroxyle au sein du matériau, il a semblé judicieux de comparer les propriétés des films élaborés avec celles des copolymères EVOH de grade équivalent. Autrement dit, la comparaison du film contenant 7 % de PVOH LM a été réalisée avec un copolymère EVOH29, tandis que celle du film avec 15 % de PVOH LM s'est faite avec un copolymère EVOH27.

Les résultats présentés dans les paragraphes suivants ont été obtenus pour des films élaborés par voie fondu à l'échelle pilote (obtention de granulés par extrusion puis mise en forme en films par presse) excepté l'étude des propriétés barrière à faibles activités qui a été réalisée avec des films fins préparés à l'échelle pré-industrielle à partir de la coextrusion de films multicouches sans ajout de liants.

II.A. Microstructure

L'analyse de la microstructure des mélanges et des EVOH27 et EVOH29 a été réalisée par DSC. Les thermogrammes obtenus (Figure IV-23) permettent de distinguer la présence d'un pic endothermique pour les copolymères et de deux pics endothermiques pour les mélanges EVOH/PVOH.

Dans ce dernier cas, le premier pic correspond au pic de fusion de l'EVOH et le second pic observé à plus haute température correspond au pic de fusion du PVOH. En condition de refroidissement depuis l'état fondu, l'observation de deux pics exothermiques correspondant aux pics de cristallisation des deux constituants du système a également pu être notée pour les mélanges. En revanche, à cause d'une quantité de PVOH trop faible et de la variation peu importante de la capacité thermique C_p associée à la T_g du PVOH, seule la température de transition vitreuse de la phase EVOH peut être observée.

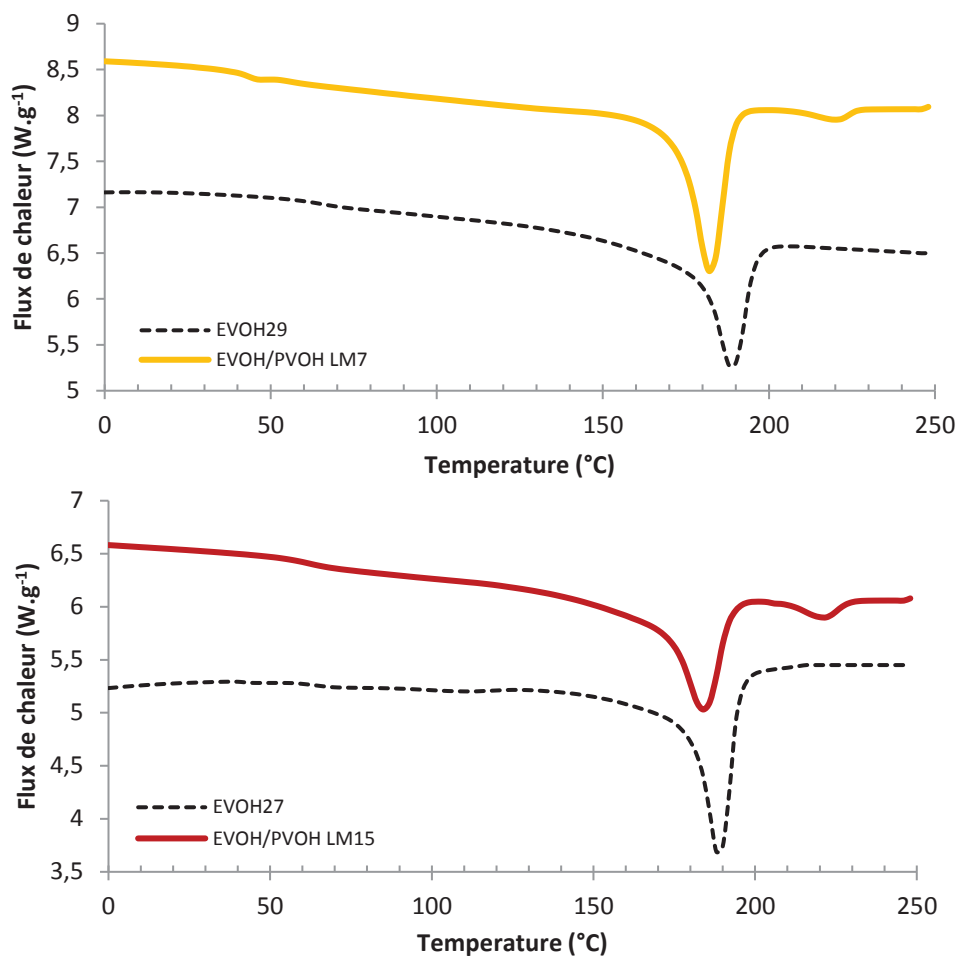


Figure IV-23 : Thermogrammes DSC des films EVOH27, EVOH29 et mélanges EVOH/PVOH (20 °C.min⁻¹, $\alpha_w = 0$)

Les valeurs de cristallinité et les caractéristiques thermiques T_g , T_f , T_c déterminées pour les différents matériaux (copolymères et mélanges) sont reportées dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Evolution des valeurs de T_g , T_f , T_c et X_c en fonction des films étudiés ($\alpha_w = 0$)

Echantillon	EVOH seul		PVOH LM seul	Mélanges	
	EVOH27	EVOH29		EVOH/PVOH LM7	EVOH/PVOH LM15
T_{gEVOH} (°C)	63	65	73	62	62
T_{fEVOH} (°C)	188	189	-	183	184
T_{cEVOH} (°C)	163	160	-	155	155
T_{fPVOH} (°C)	-	-	221	222	221
T_{cPVOH} (°C)	-	-	199	196	196
X_c tot (%)	43	35	43	40	39

Il peut être remarqué des résultats proches pour les copolymères EVOH27 et EVOH29, avec des T_g de 63 et 65 °C respectivement, des T_f de 188 et 189 °C et des T_c de 163 et 160 °C. Seules les cristallinités semblent légèrement différentes, avec une valeur de 43 % pour l'EVOH27 contre 35 % pour l'EVOH29. Compte tenu des incertitudes, il est important de souligner que ces données sont similaires aux valeurs obtenues pour l'EVOH32, qui constitue la matrice des mélanges EVOH/PVOH.



Pour le PVOH seul, on observe une T_g plus élevée que les EVOH seul avec une valeur de 73 °C, et une cristallinité similaire qui atteint 43 %. Enfin, les températures de fusion et de cristallisation sont respectivement de 221 °C et 199 °C.

Concernant l'évolution des caractéristiques thermiques pour les mélanges EVOH/PVOH, la T_g observée, qui correspond à la transition vitreuse de la phase EVOH, est proche de celle des copolymères avec une valeur de 62 °C. Des valeurs similaires à l'EVOH27 et EVOH29 ont également été reportées pour les températures $T_{f\ EVOH}$, $T_{c\ EVOH}$, ainsi que la cristallinité globale du film et des valeurs proches du PVOH seul ont été observées pour les températures $T_{c\ PVOH}$ et $T_{f\ PVOH}$.

En conclusion, il apparait que les caractéristiques thermiques déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont proches entre les copolymères et les mélanges. Plus particulièrement, les cristallinités globales observées sont proches entre films présentant la même composition. Cela signifie que la quantité de phase imperméable (phase cristalline) est en théorie similaire au sein du film, ce qui permettra d'étudier l'influence de la structure du système (copolymère ou mélange) sur les propriétés barrière.

II.B. Propriétés thermiques

La stabilité thermique des mélanges EVOH/PVOH a été étudiée en déterminant les températures de dégradation $T_{5\%}$ et T_{max} . Le détail des valeurs obtenues pour les films EVOH/PVOH LM7, EVOH/PVOH LM15 ainsi que pour les références EVOH29 et EVOH27 est reporté dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Evolution des températures de dégradation $T_{5\%}$ et T_{max} en fonction du film étudié (20 °C.min⁻¹, sous hélium)

Film	EVOH29	EVOH/PVOH LM7	EVOH27	EVOH/PVOH LM15
$T_{5\%}$ (°C)	373	348	330	328
T_{max} (°C)	420	414	420	408

Il apparait une diminution des températures T_{max} pour les mélanges comparativement à leur grade EVOH équivalent. Les valeurs passent ainsi de 420 °C à 414 °C entre EVOH29 et EVOH/PVOH LM7, et de 420 °C à 408 °C entre EVOH27 et EVOH/PVOH LM15.

Il peut également être noté une diminution de 25 °C de la température de dégradation $T_{5\%}$ du film EVOH/PVOH LM7 par rapport à l'EVOH29, tandis que les valeurs obtenues pour l'EVOH27 et l'EVOH/PVOH LM15 sont similaires.

Ces résultats montrent une faible influence de la structure (copolymère ou mélange) sur la stabilité thermique du film, exceptée pour la température de dégradation à 5 % du mélange EVOH/PVOH LM7. De plus, il apparait que la dégradation des échantillons testés intervient pour des températures très supérieures à celles utilisées lors du procédé d'élaboration des films, ce qui suggère néanmoins une bonne stabilité des systèmes.

II.C. Propriétés mécaniques

Afin d'étudier l'influence de la structure sur la tenue mécanique des films, des essais de traction à différentes activités ont été réalisés. L'évolution du module d'Young et des contraintes au seuil d'élasticité est ainsi présentée Figure IV-24.

Que ce soit pour les mélanges ou les copolymères, les résultats montrent une diminution significative des modules d'Young et des contraintes au seuil d'élasticité avec l'augmentation de l'activité. Toutefois, il apparaît que les valeurs obtenues pour les mélanges EVOH/PVOH sont supérieures à celles des copolymères. Le module d'Young et la contrainte σ_e du film EVOH/PVOH LM7 sont ainsi supérieurs d'un facteur moyen de 1,5 et 1,3 respectivement par rapport à l'EVOH29, tandis qu'une différence d'un facteur 1,7 et 1,4 est obtenue avec le film EVOH/PVOH LM15 comparativement au copolymère EVOH27. Ces observations soulignent ainsi une rigidité plus importante des mélanges EVOH/PVOH.

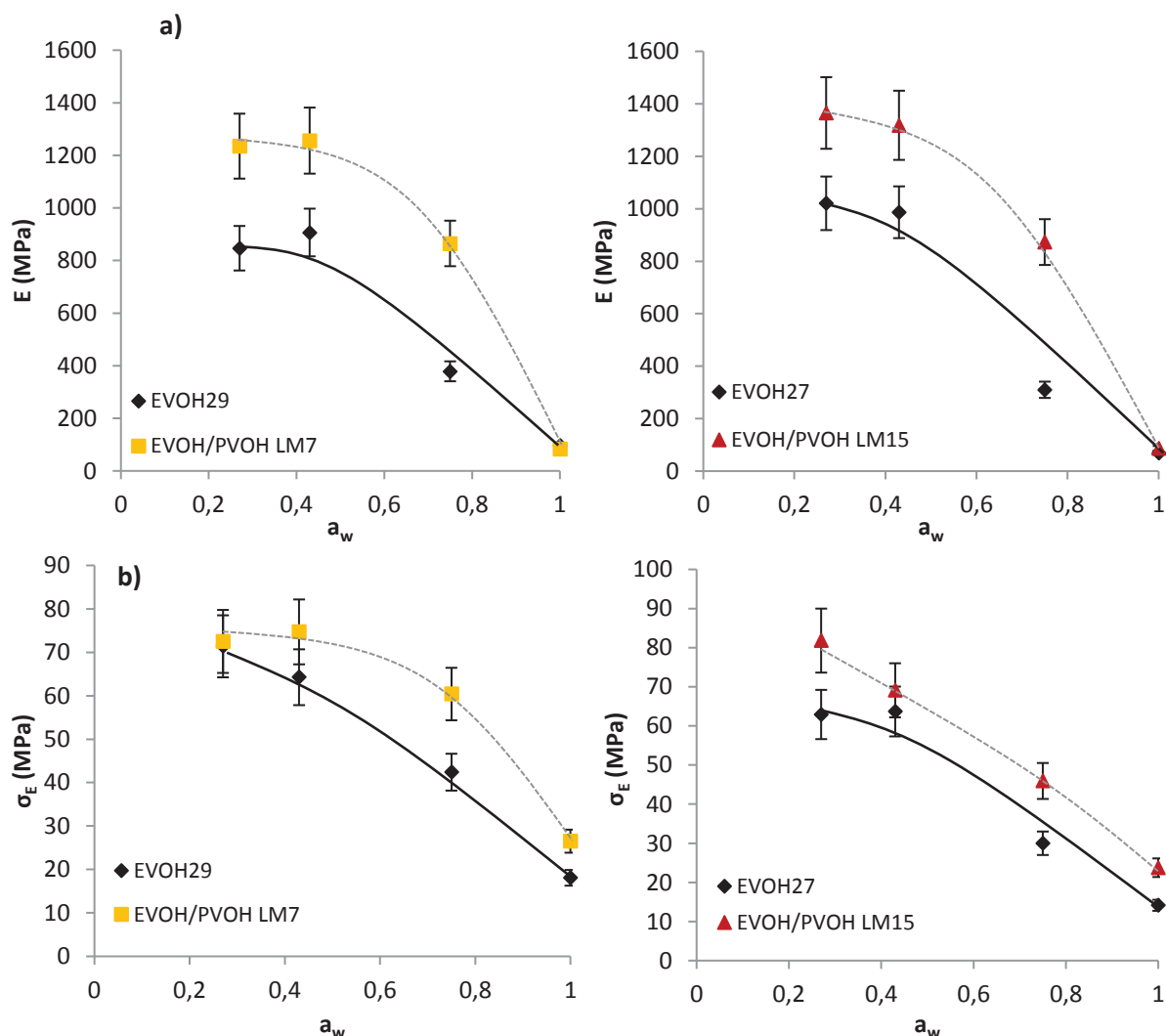


Figure IV-24 : Evolution a) du module d'Young et b) des contraintes au seuil d'élasticité des films élaborés en fonction de l'activité ($T = 25\text{ °C}$)

II.D. Propriétés barrière à l'eau

Les propriétés barrière à l'eau ont été étudiées à différentes activités sur des films élaborés en voie fondu par coextrusion. Pour rappel, l'élaboration des films multicouches a été réalisée sans ajout de liants entre les couches externes de polyoléfines et la couche interne afin de récupérer uniquement la couche EVOH/PVOH pour notre étude.

Les perméabilités mesurées pour les 4 films testés pour des activités comprises entre $a_w = 0,5$ et 1 sont présentées Figure IV-26.

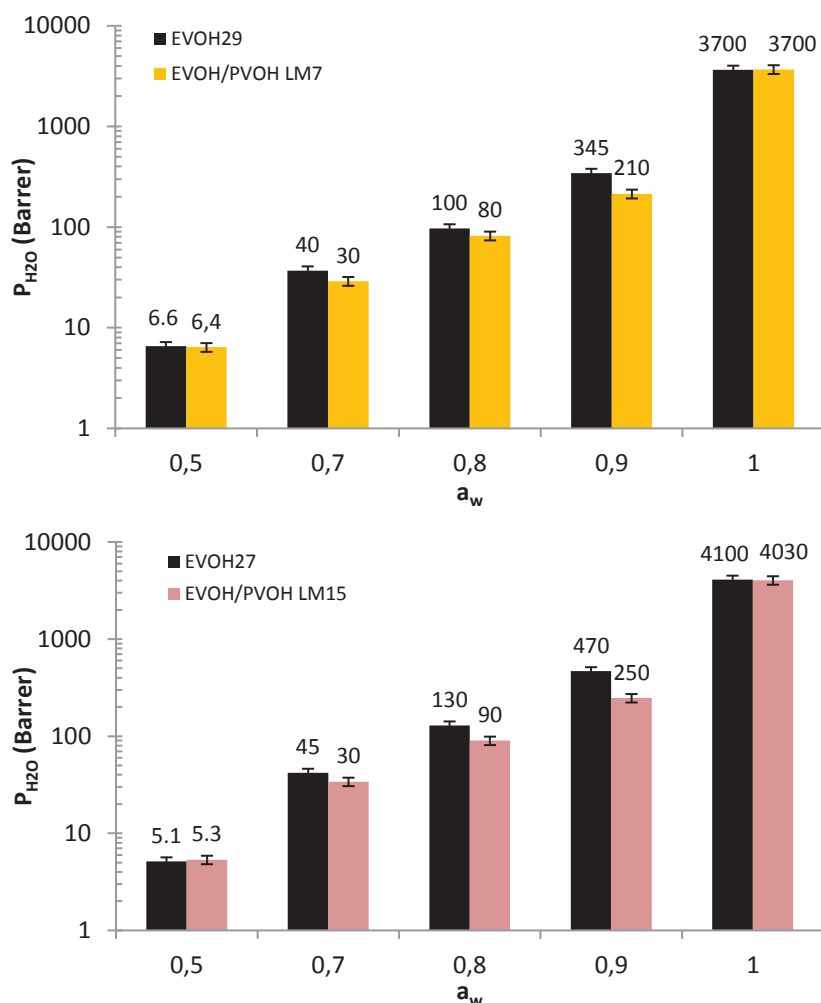


Figure IV-26 : Evolution de la perméabilité à l'eau des films EVOH29, EVOH27 et EVOH/PVOH élaborés par voie fondu ($T = 23$ °C)

Il peut être constaté l'augmentation des valeurs de perméabilités avec la hausse de l'activité pour tous les matériaux étudiés, plus prononcée pour les films EVOH27 et EVOH/PVOH LM15 due à la présence plus importante de groupements hydroxyle dans le système.

Pour la comparaison entre copolymère et mélange, il peut être souligné des valeurs plus faibles avec les mélanges pour des activités comprises entre $a_w = 0,7$ et $a_w = 0,9$. Pour cette gamme d'activités, les mesures réalisées démontrent ainsi une amélioration des propriétés barrière à l'eau significative d'un facteur compris entre 1,2 et 1,6 avec le système EVOH/PVOH LM7 et entre 1,2 et 1,9 avec le mélange EVOH/PVOH LM15, par rapport aux copolymères équivalents (EVOH29 & EVOH27 respectivement).

Enfin, l'obtention de valeurs similaires à haute activité ($a_w = 1$) est notée pour les systèmes étudiés avec une perméabilité d'environ 3 700 Barrer pour les films EVOH29 et EVOH/PVOH LM7 et 4 000 Barrer pour les films EVOH27 et EVOH/PVOH LM15.

II.E. Propriétés barrière à l'oxygène

Afin d'observer si la réalisation de mélanges EVOH/PVOH permet d'améliorer les propriétés barrière à l'oxygène, des mesures de perméabilités à l'oxygène ont été réalisées entre $a_w = 0,35$ et $a_w = 0,9$ sur des films EVOH/PVOH LM15 et EVOH27 obtenus en voie fondu par coextrusion. Ce procédé permet de disposer de films de faible épaisseur pouvant être testés dans les conditions d'humidités souhaitées. Les données de perméabilités à l'oxygène recueillies sont reportées dans la Figure IV-27.

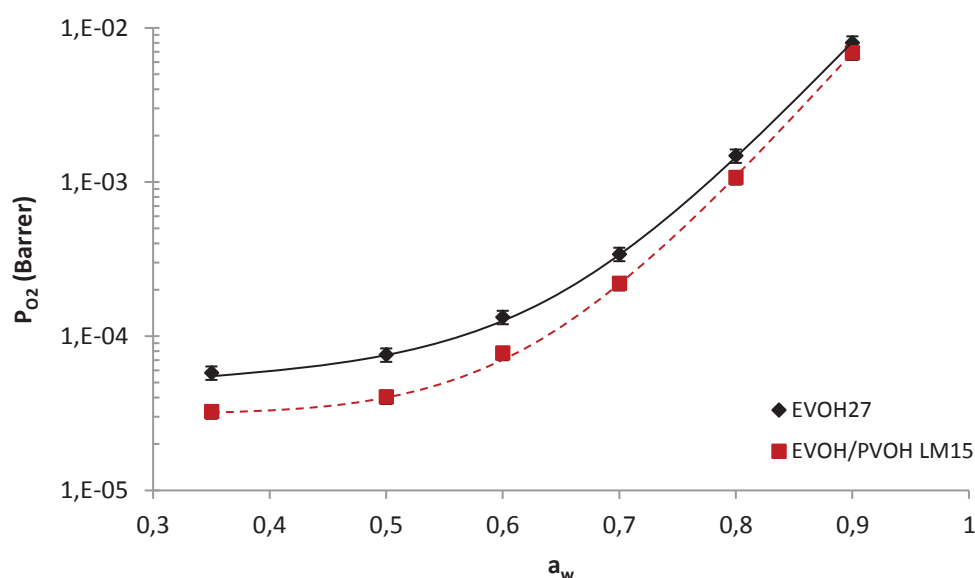


Figure IV-27 : Comparaison de la perméabilité à l'oxygène entre les films EVOH27 et EVOH/PVOH LM15 obtenus par voie fondu à différentes activités de l'eau ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$)

Il apparaît une diminution notable des perméabilités à l'oxygène avec l'élaboration des mélanges EVOH/PVOH par rapport au copolymère correspondant. Il est intéressant de noter que cette amélioration des propriétés barrière à l'oxygène est plus importante à faible activité et les valeurs obtenues tendent à converger pour des activités très élevées ($a_w = 0,9$).

A $a_w = 0,35$, les valeurs passent ainsi de $5,79 \cdot 10^{-5}$ Barrer pour l'EVOH27 à $3,24 \cdot 10^{-5}$ Barrer pour le film EVOH/PVOH LM15, de $1,33 \cdot 10^{-4}$ Barrer à $7,77 \cdot 10^{-5}$ Barrer à $a_w = 0,6$ et enfin de $8,02 \cdot 10^{-3}$ Barrer à $6,89 \cdot 10^{-3}$ Barrer à $a_w = 0,9$.

Afin de mettre en évidence l'impact de l'ajout de PVOH sur les perméabilités, le facteur d'amélioration des propriétés barrière à l'oxygène a été déterminé par le ratio de la perméabilité de l'EVOH seul et celle du mélange EVOH/PVOH correspondant à l'activité étudiée. Les résultats sont reportés dans la figure IV-28.

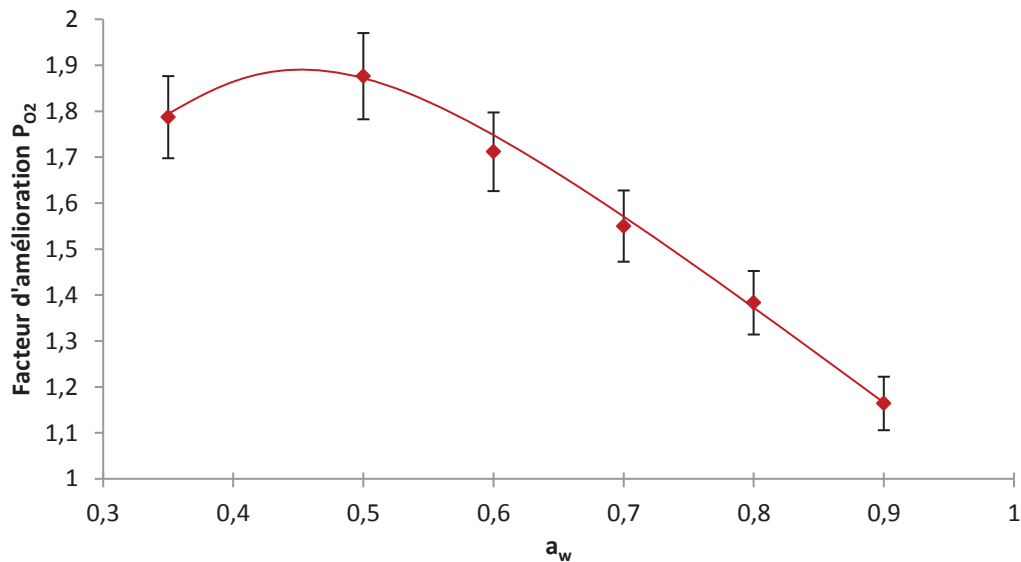


Figure IV-28 : Facteur d'amélioration des perméabilités à l'oxygène avec l'élaboration du mélange EVOH/PVOH LM15 par rapport à l'EVOH27 en fonction de l'activité de l'eau ($T = 25\text{ °C}$)

Les résultats montrent une amélioration importante des propriétés barrière à l'oxygène avec le mélange EVOH/PVOH, plus prononcée à activités modérées, entre $a_w = 0,35$ à $0,7$. De plus, il apparaît que le facteur d'amélioration maximale est obtenu pour une activité d'environ $a_w = 0,5$, ce qui correspond au seuil critique d'hydratation de l'EVOH mis en évidence dans le chapitre 3.

Le facteur d'amélioration est ainsi de 1,8 à une faible activité de $a_w = 0,35$, présente une valeur maximale de 1,9 à $a_w = 0,5$ et diminue avec l'augmentation de l'activité pour atteindre 1,2 à une activité élevée de $a_w = 0,9$.

Ces résultats soulignent un impact important de la structure sur les propriétés barrière du film. Pour les systèmes testés, les mélanges EVOH/PVOH permettent d'obtenir des perméabilités à l'eau et à l'oxygène à activités modérées plus faibles, comparativement à un copolymère EVOH contenant la même proportion de groupements éthylène et hydroxyle.

Ces résultats pourraient s'expliquer par une densité d'énergie cohésive plus importante dans les mélanges que dans les copolymères, due à la dispersion de domaines sphériques de PVOH dans la matrice EVOH. Les études précédentes ont mis en évidence une bonne compatibilité entre les deux constituants, le PVOH étant l'un des homopolymères de l'EVOH.

Ainsi, il apparaît que les mélanges EVOH/PVOH sont moins sensibles à la présence des molécules d'eau sorbées, conduisant à une perte plus modérée des propriétés barrière à l'eau et une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène à activités modérées.



Conclusion

Ce chapitre a permis de valider la mise en œuvre par voie fondu des mélanges EVOH/PVOH, la réalisation de multicouches à base de ce mélange ayant également démontré la faisabilité du procédé à l'échelle industrielle.

Une étude détaillée de la caractérisation de films à base d'un mélange EVOH/PVOH a été effectuée. Plus particulièrement, l'étude de l'influence du taux d'incorporation ainsi que de la masse molaire du PVOH a mis en évidence une modification importante des propriétés en fonction des films élaborés.

Il a ainsi été observé la présence d'une structure biphasique composée de la matrice EVOH et de domaines sphériques de PVOH. Les analyses ont souligné une bonne compatibilité entre l'EVOH et la phase dispersée et des propriétés intéressantes pour des taux d'incorporation inférieurs à 15 %_{vol}.

L'élaboration de films contenant des PVOH de différentes masses molaires a mis en évidence l'obtention de mélanges de meilleure qualité avec l'utilisation d'une faible masse molaire (typiquement l'utilisation de PVOH LM), avec la présence de domaines sphériques de petites tailles et répartis plus uniformément au sein de la matrice.

Grâce à ces études, les tests menés ont aussi montré une bonne tenue mécanique, le maintien d'une stabilité thermique correcte et une amélioration des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène avec l'élaboration d'un mélange EVOH/PVOH LM15 comparativement à un copolymère EVOH27 (matrice présentant la même proportion de groupements PVOH), soulignant l'impact de la structure sur les propriétés.

Ces résultats suggèrent que l'ajout de PVOH de faible masse molaire à l'EVOH dans des conditions d'incorporation contrôlées peut être un moyen prometteur d'améliorer significativement les propriétés barrière et mécaniques des films à faibles activités, tout en conservant une stabilité thermique correcte.




Références bibliographiques

1. Espuche, E., Escoubes, M., Pascault, J. P. & Taha, M. Transport properties of thermoplastic/thermoset blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37**, 473–483 (1999).
2. Lafitte, G., Espuche, E. & Gérard, J.-F. Polyamide 11/poly(hydroxy amino ether) blends: Influence of the blend composition and morphology on the barrier and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* (2011).
3. Kim, D. & Kim, S. W. Barrier property and morphology of polypropylene/polyamide blend film. *Korean J. Chem. Eng.* **20**, 776–782 (2003).
4. Jost, V. Blending of Polyhydroxybutyrate-co-valerate with Polylactic Acid for Packaging Applications – Reflections on Miscibility and Effects on the Mechanical and Barrier Properties. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **29**, 221–246 (2015).
5. Robeson, L. M. Polymer Blends in Membrane Transport Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 11859–11865 (2010).
6. Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Improving the resistance to humid heat sterilization of EVOH copolymers through blending. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 174–181 (2008).
7. Lagaron, J. M., Powell, A. K. & Bonner, G. Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer. *Polym. Test.* **20**, 569–577 (2001).
8. Lagarón, J. ., Giménez, E., Gavara, R. & Saura, J. . Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer. *Polymer* **42**, 9531–9540 (2001).
9. Lagarón, J. M., Giménez, E., Altava, B., Del-Valle, V. & Gavara, R. Characterization of extruded ethylene-vinyl alcohol copolymer based barrier blends with interest in food packaging applications. *Macromol. Symp.* **198**, 473–482 (2003).
10. Dorigato, A. & Pegoretti, A. Biodegradable single-polymer composites from polyvinyl alcohol. *Colloid Polym. Sci.* **290**, 359–370 (2012).
11. Stamp, J. A., Linscott, S., Lomauro, C. & Labuza, T. P. Measurement of Water Activity of Salt Solutions and Foods by Several Electronic Methods as Compared to Direct Vapor Pressure Measurement. *J. Food Sci.* **49**, 1139–1142 (1984).
12. Peter, Z., Kenyo, C., Renner, K., Krohnke, C. & Pukanszky, B. Decreased oxygen permeability of EVOH through molecular interactions. *Express Polym. Lett.* **8**, 756–766 (2014).
13. Franco-Urquiza, E., Santana, O. O., Gamez-Perez, J., Martinez, A. B. & Maspoch, M. L. Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. *Express Polym. Lett.* **4**, 153–160 (2010).
14. Rwei, S.-P., Jue, Z.-F., Chiang, W.-Y., Chen, J.-H. & Chen, Y.-H. Characterization of melt spinnability of ethylene vinyl alcohol copolymers. *Text. Res. J.* **86**, 1191–1201 (2016).

15. Luciani, A., Jarrin, J. & Dewimille, B. Morphology development during polymer blending. *J. Phys. IV* **03**, C7-1577-C7-1580 (1993).
16. Willemse, R. C., Posthuma de Boer, A., van Dam, J. & Gotsis, A. D. Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. *Polymer* **39**, 5879–5887 (1998).
17. Gao, X., Sheng, D., Liu, X., Li, T., Ji, F., Yang, Y. Tailoring morphology to improve the gas-barrier properties of thermoplastic polyurethane/ethylene-vinyl alcohol blends. *Polym. Eng. Sci.* **56**, 922–931 (2016).
18. Dufaure, N., Carreau, P. ., Heuzey, M. . & Michel, A. Phase inversion in immiscible blends of PE and reactive EVA. *J. Polym. Eng.* **25**, 187–216 (2005).
19. Kaewsakul, W., Kaesaman, A. & Nakason, C. Dual phase continuity and phase inversion phenomena in natural rubber/ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer blends. (2012).
20. Bouilloux, A., Ernst, B., Lobbrecht, A. & Muller, R. Rheological and morphological study of the phase inversion in reactive polymer blends. *Polymer* **38**, 4775–4783 (1997).
21. David, M. O. & Nguyen, T. Q. Membranes par melange de polymeres—I. Morphologie. *Eur. Polym. J.* **30**, 1013–1023 (1994).
22. Vannini, M., Marchese, P., Celli, A. & Lorenzetti, C. Strategy To Modify the Crystallization Behavior of EVOH32 through Interactions with Low-Molecular-Weight Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 3517–3524 (2016).
23. Brandrup, J., Immergut, E.H. *Polymer handbook*. (Wiley, 1989).
24. Aucejo, S., Marco, C. & Gavara, R. Water effect on the morphology of EVOH copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1201–1206 (1999).
25. Zhang, H., Bhunia, K., Munoz, N., Li, L., Dolgovskij, M., Rasco, B., Tang, J., Sablani, S.S. Linking morphology changes to barrier properties of polymeric packaging for microwave-assisted thermal sterilized food. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 45481 (2017).
26. Nishi, T. & Wang, T. T. Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures. *Macromolecules* **8**, 909–915 (1975).
27. Rahnema, M., Oromiehie, A., Ahmadi, S. & Ghasemi, I. Effect of different blend compositions on properties of low-density polyethylene/ethylene vinyl alcohol/clay toward high oxygen barrier nanocomposite films. *Polym. Sci. Ser. A* **59**, 533–542 (2017).
28. Nir, Y., Narkis, M. & Siegmund, A. Partially miscible EVOH/copolyamide-6/6.9 blends: Thermal, dynamic-mechanical and shear rheology behavior. *Polym. Eng. Sci.* **38**, 1890–1897 (1998).
29. Assender, H. E. & Windle, A. H. Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer* **39**, 4295–4302 (1998).
30. López-Rubio, A., Lagaron, J.M., Cava, D., Hernandez-Munoz, P., Yamamoto, T., Gavara, R. Morphological Alterations Induced by Temperature and Humidity in Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **36**, 9467–9476 (2003).




31. Lewandowska, K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochim. Acta* **493**, 42–48 (2009).
32. Thomas, P. S., Guerbois, J. P., Russell, G. F. & Briscoe, B. J. FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *J. Therm. Anal. Calorim.* **64**, 501–508 (2001).
33. Armstrong, R. . New EVAL EVOH Resins for Flexible Packaging [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tappi.org/content/eneletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf> (consulté le 01/09/2018).
34. Alvarez, V. A., Ruseckaite, R. A. & Vázquez, A. Kinetic analysis of thermal degradation in poly(ethylene-vinyl alcohol) copolymers: Kinetic Analysis of Thermal Degradation in EVOH Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3157–3163 (2003).
35. Turcasanyi, B., Pukanszky, B. & Tudos, F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of materials science letters* 160–162 (1988).
36. Ramsteiner, F. & Theysohn, R. On the tensile behaviour of filled composites. *Composites* **15**, 121–128 (1984).
37. Sumita, M., Tsukumo, Y., Miyasaka, M. & Ishikawa, K. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. *J. Mater. Sci.* **18**, 1758–1764 (1983).
38. Sudduth, R. D. Analysis of the Maximum Tensile Strength of a Composite with Spherical Particulates. *J. Compos. Mater.* **40**, 301–331 (2006).
39. Dang, L., Nai, X., Zhu, D., Xu, N., Dong, Y., Li, W. Effects of different compatibilizers on mechanical, crystallization and thermal properties of polypropylene/magnesium oxysulfate whisker composites. *J. Adhes. Sci. Technol.* **31**, 1839–1857 (2017).
40. Vanmarcke, A. Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano)composites à base d’amidon. (Université des sciences et technologies de Lille, 2017).
41. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
42. Gouanvé, F. Comportement à l’eau d’un composite à matrice polyester insaturé renforcée par des fibres de lin. (Université de Rouen, 2005).
43. Basu, S., Shivhare, U. S. & Mujumdar, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Dry. Technol.* **24**, 917–930 (2006).
44. Frisch, H. L. “Diffusion in polymers” edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, London and New York, 1968; 452 pg. *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 1657–1657 (1970).
45. Blanchard, A., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films. *J. Membr. Sci.* **540**, 1–9 (2017).
46. Gillespie, T. & Williams, B. M. Diffusion of water vapor through a hydrophilic polymer film. *J. Polym. Sci. [A1]* **4**, 933–939 (1966).

- 
47. Cheviron, P., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of silver nanoparticles' generation routes on the morphology, oxygen, and water transport properties of starch nanocomposite films. *J. Nanoparticle Res.* **17**, (2015).
48. Masclaux, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Experimental and modelling studies of transport in starch nanocomposite films as affected by relative humidity. *J. Membr. Sci.* **363**, 221–231 (2010).
49. Despond, S., Espuche, E., Cartier, N. & Domard, A. Hydration mechanism of polysaccharides: A comparative study. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 48–58 (2005).
50. Frisch, H. L. The Time Lag in Diffusion. *J. Phys. Chem.* **61**, 93–95 (1957).
51. Crank, J. *Diffusion in polymers*. (Acad. Pr, 1977).
52. Marais, S., Metayer, M., Labbe, M., Legras, M. T. & Saiter, J. M. Water diffusion in unsaturated polyester films. Effect of plasticization on the glass transition. *Polym. Eng. Sci.* **39**, 1508–1516 (1999).
53. Krevelen, D. W. van, Klaas te Nijenhuis, TotalBoox & TBX. *Properties of Polymers*. (Elsevier Science, 2009).
54. Hedenqvist, M. Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.* **21**, 299–333 (1996).
55. Picard, E., Gérard, J.-F. & Espuche, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. *J. Membr. Sci.* **313**, 284–295 (2008).
56. Kobayashi T., Mizugami T. & Hirota K. Studies on Polyester Elastomer VI. Structure and Properties of Polyester Elastomers. *KOBUNSHI RONBUNSHU* **50**, 189–198 (1993).
57. Brostow, W., Chiu, R., Kalogeras, I. M. & Vassilikou-Dova, A. Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Mater. Lett.* **62**, 3152–3155 (2008).
58. Pimbert, S., Avignon-Poquillon, L. & Levesque, G. Relations between Glass Transition Temperatures in Miscible Polymer Blends and Composition: From Volume to Mass Fractions. *Macromol. Symp.* **222**, 259–264 (2005).
59. Scheinder, H. THE GORDON-TAYLOR EQUATION - ADDITIVITY AND INTERACTION IN COMPATIBLE POLYMER BLENDS. *Makromol. Chem.-Macromol. Chem. Phys.* **189**, 1941–1955 (1988).
60. Lazaridou, A. & Biliaderis, C. G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan–starch and chitosan–pullulan films near the glass transition. *Carbohydr. Polym.* **48**, 179–190 (2002).
61. Colak, B. Y., Gouanve, F., Degraeve, P., Espuche, E. & Prochazka, F. Study of the influences of film processing conditions and glycerol amount on the water sorption and gas barrier properties of novel sodium caseinate films. *J. Membr. Sci.* **478**, 1–11 (2015).
62. Lazaridou, A., Biliaderis, C. G. & Kontogiorgos, V. Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films. *Carbohydr. Polym.* **52**, 151–166 (2003).

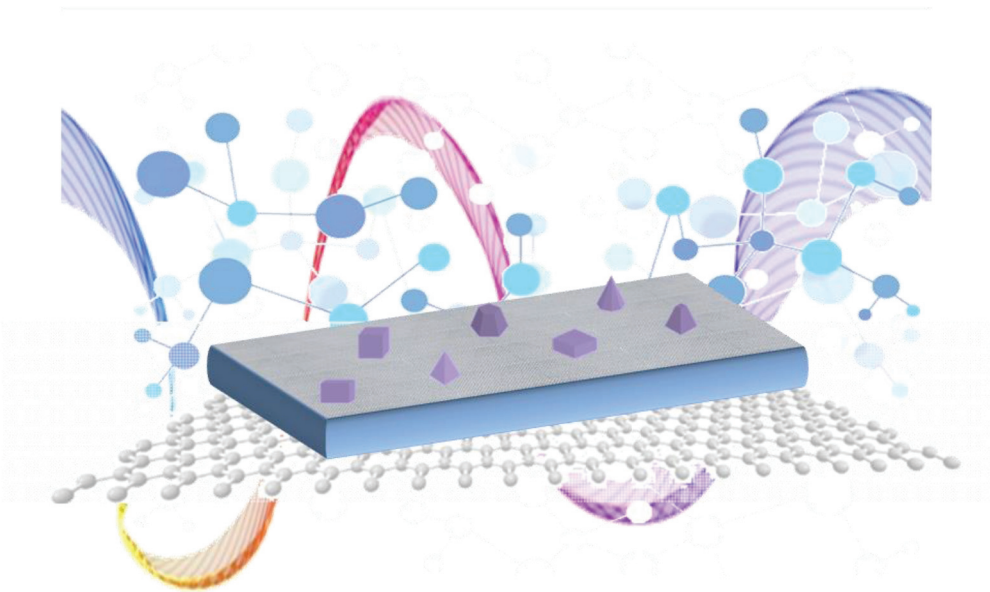


- 63.Charifou, R. Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : Influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2013).
- 64.Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Seytre, G., Fillot, L.A., Trouillet-Fonti, L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6: Consequences on water and ethanol sorption properties. *J. Membr. Sci.* **415–416**, 670–680 (2012).
- 65.Guiu, A. Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : adhésion et vieillissement. (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002, 2002).
- 66.Maes, C., Luyten, W., Herremans, G., Peeters, R., Carleer, R., Buntinx, M. Recent Updates on the Barrier Properties of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH): A Review. *Polym. Rev.* **58**, 209–246 (2018).
- 67.Briassoulis, D., Tserotas, P. & Hiskakis, M. Mechanical and degradation behaviour of multilayer barrier films. *Polym. Degrad. Stab.* **143**, 214–230 (2017).
- 68.Mokwena, K. K. & Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **52**, 640–650 (2012).
- 69.Mokwena, K. K., Tang, J. & Laborie, M.-P. Water absorption and oxygen barrier characteristics of ethylene vinyl alcohol films. *J. Food Eng.* **105**, 436–443 (2011).
- 70.Picard, E., Espuche, E. & Fulchiron, R. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. *Appl. Clay Sci.* **53**, 58–65 (2011).
- 71.Artzi, N., Narkis, M. & Siegmann, A. EVOH/clay nanocomposites produced by dynamic melt mixing. *Polym. Eng. Sci.* **44**, 1019–1026 (2004).
- 72.Picard, E., Vermogen, A., Gerard, J. & Espuche, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion stateConsequences on modelling. *J. Membr. Sci.* **292**, 133–144 (2007).
- 73.Lee, K. M. & Han, C. D. Rheology of Organoclay Nanocomposites: Effects of Polymer Matrix/Organoclay Compatibility and the Gallery Distance of Organoclay. *Macromolecules* **36**, 7165–7178 (2003).
- 74.Gain, O., Espuche, E., Pollet, E., Alexandre, M. & Dubois, P. Gas barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 205–214 (2005).
- 75.Vannini, M., Marchese, P., Celli, A., Marega, C., Marigo, A., Lorenzetti, C. Synergistic effect of dipentaerythritol and montmorillonite in EVOH-based nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, n/a-n/a (2015).
- 76.Franco-Urquiza, E., Gamez Perez, J., Sánchez-Soto, M., Santana, O. O. & Maspoch, M. L. The effect of organo-modifier on the structure and properties of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-modified montmorillonite composites. *Polym. Int.* (2010).

- 
77. Kwon, H., Kim, D. & Seo, J. Thermal and barrier properties of EVOH/EFG nanocomposite films for packaging applications: Effect of the mixing method. *Polym. Compos.* **37**, 1744–1753 (2016).
78. Lee, C. M., Kim, E. S. & Yoon, J.-S. Reactive blending of poly(L-lactic acid) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 886–890 (2005).
79. Jiang, W., Qiao, X. & Sun, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohydr. Polym.* **65**, 139–143 (2006).
80. Sousa, R. A., Kalay, G., Reis, R. L., Cunha, A. M. & Bevis, M. J. Injection molding of a starch/EVOH blend aimed as an alternative biomaterial for temporary applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 1303–1315 (2000).
81. Yeh, J.-T., Fan-Chiang, C.-C. & Yang, S.-S. Effects of composition of modified polyamide on barrier properties of polyethylene/modified polyamide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 1531–1540 (1997).
82. Fox, T. G. & Flory, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J. Appl. Phys.* **21**, 581–591 (1950).
83. Fox, T. G. & Loshaek, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polym. Sci.* **15**, 371–390 (1955).
84. Jenkins, M. J. & Harrison, K. L. The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone. *Polym. Adv. Technol.* **17**, 474–478 (2006).
85. Engler, P. & Carr, S. H. Influence of molecular weight on crystallization rate of oriented, glassy nylon 6. *Polym. Eng. Sci.* **19**, 779–786 (1979).
86. Tung, L. & Buckser, S. The effect of molecular weight on the crystallinity of polyethylene. *J. Phys. Chem.* **62**, 1530–1534 (1959).
87. Ngadiman, N. H. A., Noordin, M. Y., Idris, A., Shakir, A. S. A. & Kurniawan, D. Influence of Polyvinyl Alcohol Molecular Weight on the Electrospun Nanofiber Mechanical Properties. *Procedia Manuf.* **2**, 568–572 (2015).
88. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 1866–1872 (2001).

Chapitre V

Etude de nanocomposites à base d'EVOH





Sommaire

Introduction	234
I. Nanocomposites EVOH/ Montmorillonite	234
I.A. Stabilité thermique des charges vis-à-vis du procédé de mise en œuvre.....	235
I.B. Comportement thermique des nanocomposites.....	236
I.C. Morphologie.....	239
I.D. Microstructure de la matrice EVOH	242
I.E. Propriétés d’hydratation	243
I.E.1. Isothermes de sorption	243
I.E.2. Coefficients de diffusion.....	245
I.E.3. Influence de l’hydratation sur la mobilité des chaînes des nanocomposites	246
I.F. Propriétés barrière à l’eau.....	247
II. Nanocomposites EVOH/Charges carbonées	248
II.A. Influence de la nature de la charge sur les propriétés - Publication.....	248
II.A.1. Abstract	248
II.A.2. Introduction.....	249
II.A.3. Experimental	250
II.A.4. Results & Discussion	252
II.A.5. Conclusion	263
II.B. Influence du taux de charges sur les propriétés	264
II.B.1. Morphologie	264
II.B.2. Microstructure.....	266
II.B.3. Propriétés thermiques.....	267
II.B.4. Propriétés barrière	268
Conclusion	270
Références bibliographiques	272

Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de films nanocomposites à base d'EVOH. Il a été observé dans la littérature la possibilité d'améliorer les propriétés barrière de l'EVOH via l'incorporation de charges lamellaires disposant d'un haut facteur de forme. Plus particulièrement, différents auteurs ont montré des améliorations significatives des propriétés barrière avec l'ajout de montmorillonite et de dérivés de graphène. La plupart de ces études propose une incorporation des charges par voie solvant, procédé souvent plus long et difficile à mettre en place en milieu industriel et à fort impact environnemental du fait de l'utilisation de solvants organiques.

L'originalité de notre étude a donc consisté à explorer l'ajout dans notre matrice EVOH de deux types de montmorillonite et quatre charges carbonées par voie fondu, afin de permettre une transposition facilitée à l'échelle industrielle. L'influence de la nature de la charge et de son taux d'incorporation sur les propriétés des films obtenus a ainsi été étudiée. Un scale-up a également été mené sur les formulations présentant les plus forts potentiels afin de conclure quant à la faisabilité du procédé à l'échelle industrielle et la confirmation des propriétés des films.

La première partie de ce chapitre est ainsi consacrée à l'étude de nanocomposites à base de montmorillonite. La stabilité des charges durant le procédé de mise en œuvre, l'influence de leur taux et de leur nature sur la qualité de dispersion et les propriétés des films obtenus sont développées. Les mécanismes d'hydratation ainsi que l'influence de l'humidité sur les propriétés des nanocomposites sont également abordés.

La seconde partie de ce chapitre est quant à elle consacrée à l'étude de nanocomposites à base de charges carbonées. L'influence de la nature de la charge sur les propriétés des films, traitée sous forme de publication, et l'impact du taux d'incorporation sont étudiés dans cette partie.

I. Nanocomposites EVOH/ Montmorillonite

L'étude de nanocomposites EVOH/Montmorillonite a été réalisée sur un EVOH32 de référence J102B et deux types de charges : une montmorillonite naturelle disposant d'un cation interfoliaire Na^+ abrégée sous le nom MMT- Na^+ , et une montmorillonite organophile modifiée contenant un ammonium quaternaire et nommée dans notre étude MMT-C30B. Les caractéristiques des charges, détaillées dans le chapitre 2, sont résumées ci-dessous (Tableau V-1) :

Tableau V-1 : Récapitulatif des caractéristiques des charges étudiées

	MMT- Na^+	MMT-C30B
Type de cation interfoliaire	Na^+	ammonium quaternaire (MT2EtOH)
Densité	2,6	1,98
Capacité d'échange ionique ($m_{\text{equ}}/100 \text{ g}$)	100	90
Fraction inorganique (% massique)	-	19,8
Espace interfoliaire (Å)	11,9	18,5

Les travaux ont été menés pour des taux similaires de 3,5 et 7 %_{vol} de charges afin de comparer les systèmes élaborés, ainsi que sur un taux de 2 %_{vol} de charges pour le mélange EVOH/MMT- Na^+ .

Dans la littérature, il a en effet été montré pour cette charge une amélioration des propriétés pour des taux d'incorporation faibles ¹. Contrairement à la majorité des études portant sur l'élaboration de nanocomposites à base d'EVOH par voie solvant, les systèmes développés ici ont été réalisés par voie fondu.

I.A. Stabilité thermique des charges vis-à-vis du procédé de mise en œuvre

L'élaboration de films à base de montmorillonite a été réalisée par mélange interne. Lors du procédé de mise en œuvre, la matrice EVOH ainsi que les poudres sont soumises à une température de 190 °C pour un temps de mélange de 10 minutes. Afin d'étudier l'impact de la mise en œuvre sur les propriétés des charges, une première analyse ATG a été réalisée sur les poudres MMT-Na⁺ et MMT-C30B avec une montée en température de 20 °C.min⁻¹ sous balayage d'hélium. Les thermogrammes obtenus sont présentés Figure V-1.

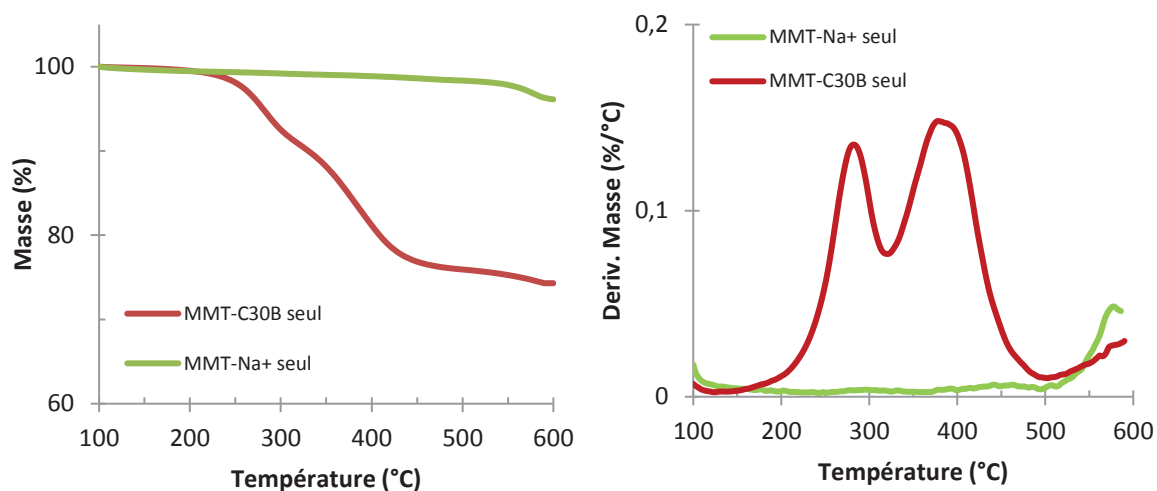


Figure V-1 : Courbes ATG des montmorillonites MMT-Na⁺ et MMT-C30B (20°C.min⁻¹, sous hélium)

Il peut être observé une dégradation à partir de 500 °C pour la MMT-Na⁺ et deux étapes de dégradation pour la MMT-C30B, intervenant respectivement entre 150 °C et 320 °C et entre 320 °C et 500 °C. La première dégradation observée provient de la décomposition du surfactant adsorbée sur les feuillets de la charge, tandis que le second pic correspond à la dégradation des cations interfoliaires ayant subi l'échange ionique ²⁻⁶.

Les résultats montrent qu'en mode anisotherme la dégradation des charges constituant les nanocomposites intervient pour des températures supérieures à celles utilisées lors du procédé d'élaboration des films en voie fondu par mélange interne (environ 200 °C), excepté pour la MMT-C30B dont la dégradation débute à partir de 150 °C.

Dans le but de se rapprocher des conditions de mise en œuvre en mélangeur interne, une analyse thermogravimétrique de la poudre MMT-C30B seule a été réalisée en condition isotherme à la température de 190 °C pendant 10 min. En considérant la possible présence d'oxygène à l'intérieur du réacteur durant le procédé, l'essai a été mené sous flux d'air. Enfin, la masse initiale de l'échantillon considérée (masse sèche) a été définie après évaporation de l'eau sorbée par la charge.

Le thermogramme obtenu est présenté Figure V-2. Il peut être constaté une dégradation de la charge avec une perte de masse totale d'environ 2 %. Or pour rappel, la MMT-C30B possède un taux de surfactant de l'ordre de 20 %. Celui-ci est composé de 10 % massique de groupements hydroxyle, soit environ 2 % de la masse totale des cations interfoliaires.

Dans les conditions de mise en œuvre testées, cette dégradation pourrait ainsi être expliquée par la décomposition des groupements hydroxyle de l'ammonium quaternaire lors du procédé de mélange interne. Ce mécanisme de dégradation a été mis en évidence dans l'étude de Filippi *et al.* (2011), où il a été montré par analyses infrarouge la dégradation des groupements hydroxyle du surfactant au sein de la MMT-C30B après un traitement thermique prolongé (4 h à 250 °C) ⁷.

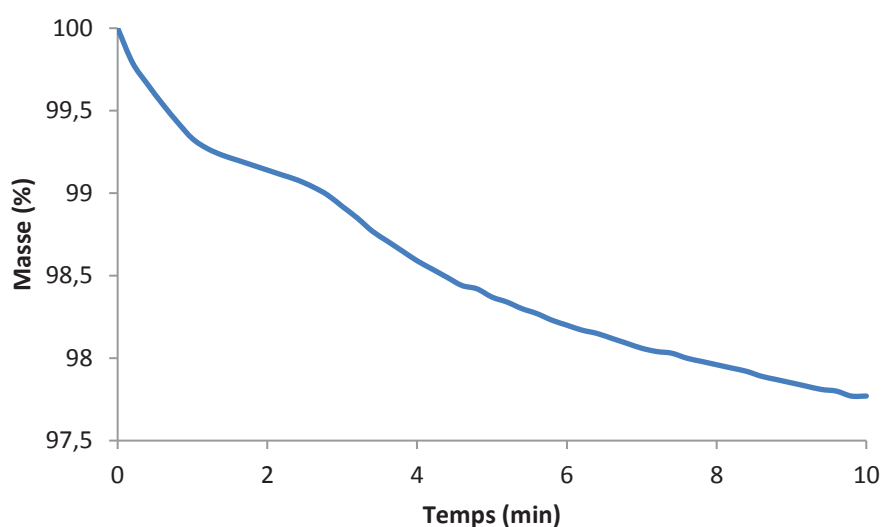


Figure V-2 : Dégradation de la montmorillonite MMT-C30B seule à température constante ($T = 190\text{ °C}$, sous air)

En conclusion, le procédé de mise en œuvre par mélange interne dans les conditions testées n'entraîne pas de dégradation des constituants incorporés, excepté pour la charge MMT-C30B. Celle-ci pourrait subir une dégradation partielle du cation interfoliaire qui pourrait provoquer, dans le cas de l'obtention d'une structure non exfoliée, une diminution de la distance inter-réticulaire entre les feuillets de la charge.

I.B. Comportement thermique des nanocomposites

La stabilité thermique des films chargés a été étudiée par des analyses ATG réalisées sous hélium. Les thermogrammes obtenus pour l'EVOH seul et les nanocomposites sont ainsi présentés en Figure V-3.

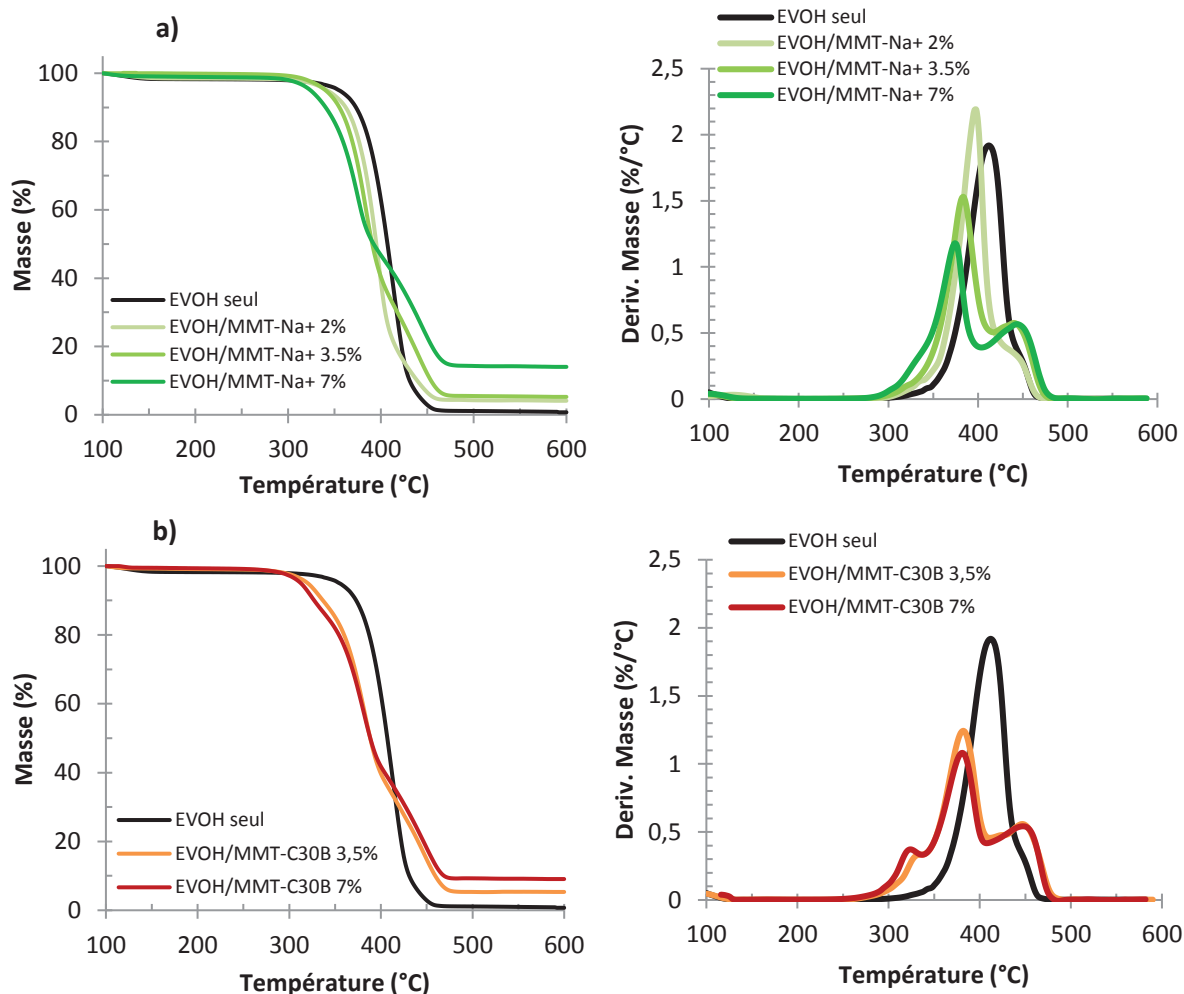


Figure V-3 : Courbes ATG des a) nanocomposites EVOH/MMT-Na⁺ et b) nanocomposites EVOH/MMT-C30B (20°C.min⁻¹, sous hélium)

Les courbes obtenues pour les nanocomposites présentent les pics de dégradation caractéristiques des matériaux qui les constituent. L'exploitation des thermogrammes après dégradation permet d'obtenir les masses résiduelles correspondant aux taux massiques de charges incorporées. Les mélanges contenant en théorie 2 ; 3,5 et 7 %_{vol} de MMT-Na⁺ montrent des valeurs respectivement de 2 ; 5,5 et 14 % massique de charges, correspondant à des taux volumiques d'environ 1 ; 2,5 et 7 %_{vol}. Ces données sont cohérentes, en considérant que l'obtention de valeurs expérimentales légèrement inférieures provient de la perte d'une partie de la charge durant son incorporation lors du procédé de mélange interne.

Les valeurs des résidus obtenues pour les mélanges EVOH/MMT-C30B sont 5,3 % massique et 9,1 % massique pour des taux d'incorporation théoriques de 3,5 et 7 %_{vol}. Ces résultats correspondent à des taux de charges de 3,2 %_{vol} et 5,6 %_{vol}, qui sont également cohérents avec les valeurs théoriques en considérant la dégradation de la MMT-C30B pendant la montée en température (perte de masse d'environ 20 % de la charge à une température de 600 °C) et la perte d'une partie de la poudre lors de son incorporation dans le mélangeur interne.

La comparaison des taux de charges théoriques et expérimentaux dans les mélanges élaborés est ainsi résumée dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Comparaison des taux de charges théoriques et expérimentaux pour les mélanges EVOH/montmorillonite élaborés par mélange interne

Taux de charges incorporées (volumique)	EVOH/MMT-Na ⁺			EVOH/MMT-C30B	
Théorique	2 %	3,5 %	7 %	3,5 %	7 %
Expérimental	1 %	2,5 %	7 %	3,2 %	5,6 %

Afin de conserver une cohérence de notation tout au long de ce chapitre, les matériaux étudiés seront nommés dans les paragraphes suivants par leurs taux de charges théoriques. Toutefois, pour les calculs incluant le pourcentage de charges incorporées, les valeurs expérimentales seront utilisées.

Le détail des températures de dégradation $T_{5\%}$ est reporté dans le tableau V-3. Le film d'EVOH seul présente une valeur $T_{5\%} = 362$ °C, en accord avec la littérature ^{8,9}. Pour les nanocomposites, il apparaît que l'incorporation de charges entraîne une diminution des températures de dégradation. Cette diminution de $T_{5\%}$ est plus prononcée pour les mélanges avec la MMT-C30B, passant de 362 à 320 °C (avec 3,5 % de charges) puis 313 °C (avec 7 % de charges), contre 340 °C et 324 °C pour les films avec la MMT-Na⁺ pour des taux de charges respectifs.

Tableau V-3 : Récapitulatif des températures de dégradation des films étudiés obtenues par ATG (20 °C.min⁻¹, sous hélium)

Film	EVOH/MMT-Na ⁺			EVOH/MMT-C30B		
Taux de charges (massique)	EVOH seul	2 %	3,5 %	7 %	3,5 %	7 %
T_{5%} (°C)	362	342	340	324	320	313

L'étude des propriétés thermiques montre certes une diminution de la stabilité thermique des films avec l'ajout de montmorillonite, plus prononcée avec la MMT-C30B. Toutefois les températures de dégradation obtenues apparaissent très supérieures à celles utilisées lors de la mise en œuvre, soulignant la bonne tenue thermique des différents composants et de leurs mélanges lors du procédé d'élaboration des nanocomposites.

I.C. Morphologie

Les films nanocomposites élaborés en voie fondu ont été analysés en MEB afin d'observer la dispersion des charges dans la matrice. Les clichés obtenus sont présentés Figure V-4.

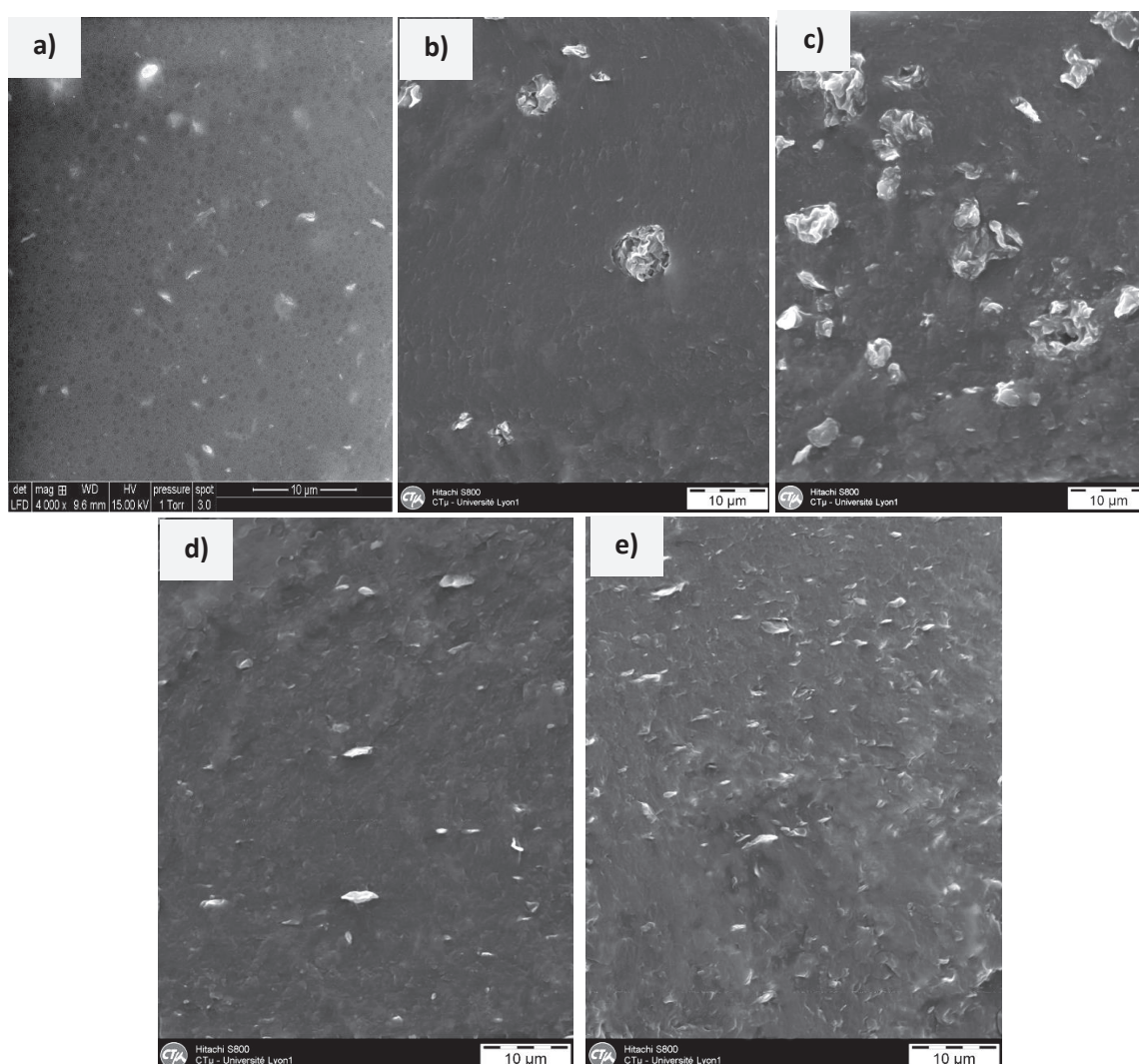


Figure V-4 : Clichés MEB des films nanocomposites a) EVOH/MMT-Na⁺ 2%, b) EVOH/MMT-Na⁺ 3,5%, c) EVOH/MMT-Na⁺ 7%, d) EVOH/MMT-C30B 3,5% et e) EVOH/MMT-C30B 7% (barre d'échelle = 10 µm)

Pour les mélanges EVOH/MMT-C30B, il peut être noté pour les deux taux de charges la présence simultanée d'amas de petites tailles (de l'ordre de 1 µm) répartis uniformément au sein de la matrice ainsi que des agrégats de tailles importantes (entre 3 µm et 5 µm) (Figure V-4.d) et e)). Ces amas présentent un facteur de forme notable, avec une orientation parallèle à la surface du film. Des observations similaires avaient été mises en évidence par Franco-Urquiza *et al.* (2010) sur des mélanges EVOH contenant 2,5 à 7,5 % massique de montmorillonite (MMT-C30B) préparés par voie fondu¹⁰.

Concernant les mélanges EVOH/MMT-Na⁺, les clichés permettent d'observer des agrégats de taille comprise entre 3 et 8 µm ainsi que des amas de très petites tailles (< 500 nm) répartis de façon homogène dans la matrice. Les observations soulignent une augmentation du nombre et de la taille des agrégats avec la hausse du taux de charges. Il peut aussi être noté d'après les images obtenues l'absence d'orientation des charges comparativement au mélange contenant la MMT-C30B.

Ces résultats mettent en évidence des dispersions non abouties pour les deux types de charges utilisées. Toutefois, une dispersion de meilleure qualité semble être obtenue avec la MMT-Na⁺ pour un faible taux de charges (2 %_{vol}) alors que l'augmentation du taux d'incorporation à 7 %_{vol} entraîne une détérioration de la qualité de dispersion de la charge. Les dispersions obtenues avec la MMT-C30B semblent quant à elles assez similaires à un taux de charges de 3,5 %_{vol} et 7 %_{vol}.

La diffraction des rayons X, qui permet de caractériser la qualité de dispersion des charges au sein de la matrice et de mesurer les distances inter-réticulaires ¹¹, a également été utilisée pour compléter l'analyse des films contenant 3,5 et 7 %_{vol} de montmorillonite. Les spectres obtenus pour l'EVOH, les charges seules ainsi que les nanocomposites pour une gamme de 2θ allant de 0 à 50 ° sont présentés Figure V-5.

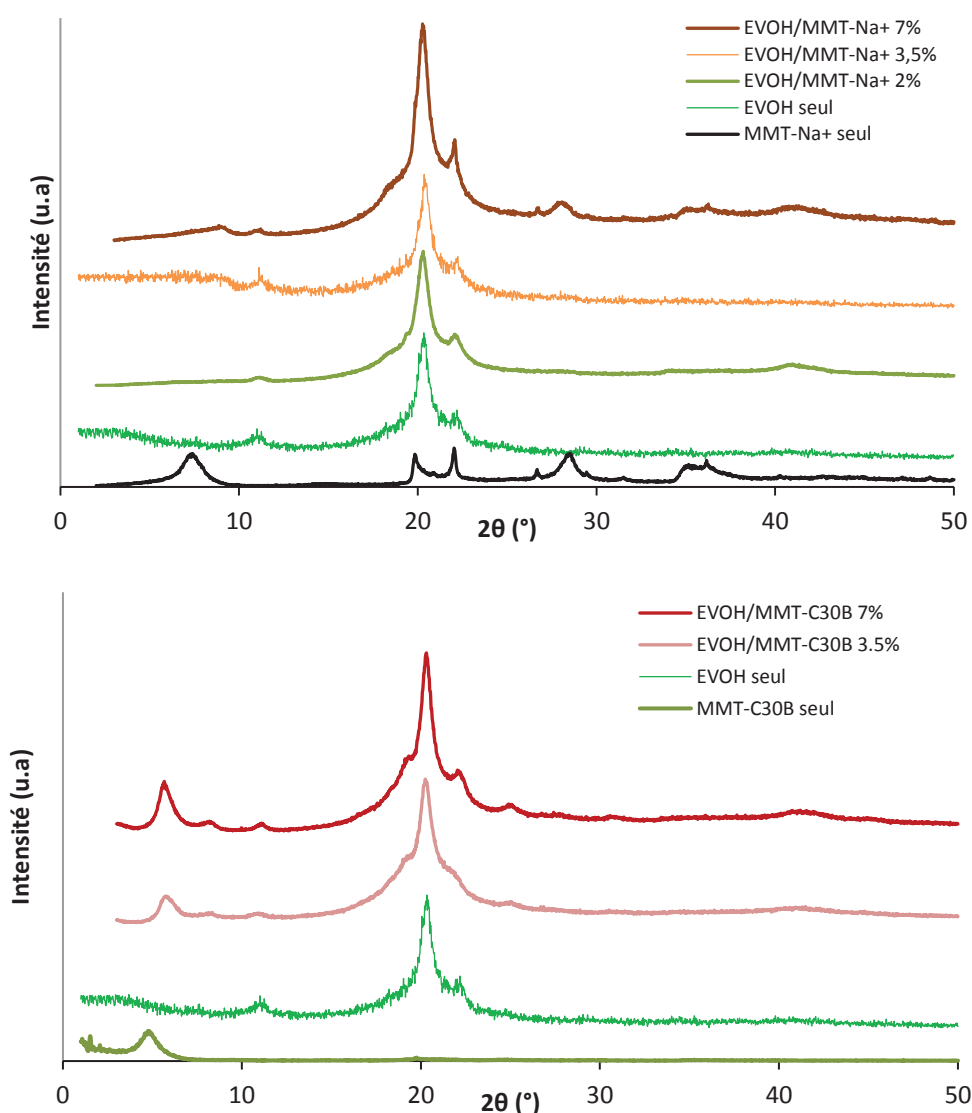


Figure V-5 : Diffractomètres de l'EVOH seul, des poudres MMT-Na⁺ et MMT-C30B seules et des différents nanocomposites EVOH/Montmorillonite étudiés, $T = 25\text{ °C}$

Le diffractogramme de l'EVOH seul montre la présence de 3 pics à 20,3 °, 11 ° et 22,2 °, suggérant la présence d'une structure cristalline de type orthorhombique ¹². L'influence de la présence de charges sur la cristallinité de la matrice sera discutée dans les paragraphes suivants.

Le spectre obtenu pour la poudre MMT-Na⁺ montre un pic caractéristique de la distance interfoliaire à 7,4 °, tandis que la MMT-C30B présente un pic caractéristique à 4,8 °. Ces résultats sont en accord avec la littérature ¹³. L'application de la loi de Bragg permet d'obtenir des distances inter-réticulaires de 11,9 Å pour la MMT-Na⁺ et 18,5 Å pour la MMT-C30B.

Pour les films nanocomposites EVOH/MMT-Na⁺, l'absence du pic caractéristique à 7,4 ° peut être noté. Alors que des amas de charges ont été observés en MEB, cette absence de pic pourrait être due à une mauvaise orientation des rayons X lors de l'acquisition ou l'analyse d'une zone d'échantillon ne présentant pas d'agrégats de MMT-Na⁺. L'obtention des pics à 28,5 ° et 35,5 ° pour le mélange à 7 % de charges suggère néanmoins la présence de montmorillonite lors de l'analyse, soulignant la possibilité de la présence en partie de charges exfoliées dans la matrice non mise en évidence par les clichés MEB.

Pour les films nanocomposites EVOH/MMT-C30B, il peut être observé la présence du pic caractéristique de la MMT-C30B. Ces résultats, en accord avec les analyses MEB, soulignent une structure non exfoliée des charges ¹⁴. Il apparaît également que ce pic est décalé vers les plus grands angles, passant de 4,8 à 5,7 ° pour les deux taux de charges étudiés. Ces résultats indiquent une diminution de la distance inter-réticulaire, passant de 18,5 Å à 15,5 Å.

Cette tendance a été observée dans les travaux d'Attayebi (2011) sur des mélanges PDMS/MMT-C30B à 2%_{vol} de charges obtenus par voie fondu ¹³. L'étude suggère un compactage des feuillets constituant la charge par les chaînes de la matrice lors de la mise en œuvre. Comme mis en évidence par Lagaly (1986), les cations interfoliaires de type alkylammonium peuvent adopter différentes orientations au sein des feuillets de montmorillonite ¹⁵. Ainsi, il est expliqué que la pénétration des lamelles les plus externes par les chaînes de la matrice polymère pourrait entraîner une pression importante sur les autres lamelles du feuillet, conduisant à un changement de conformation d'une partie des cations interfoliaires vers une orientation parallèle.

Comme évoquée précédemment lors de l'étude de la stabilité des charges et reportée dans plusieurs études de la littérature, la diminution de la distance inter-réticulaire pourrait aussi être provoquée par une dégradation partielle du surfactant lors de la mise en œuvre, conduisant à une diminution de la taille des cations et donc de l'espace interfoliaire ¹⁶⁻¹⁹.

Pour conclure, les analyses morphologiques effectuées ont démontré des dispersions de charges dans la matrice non abouties. Une étude menée par Zeppa et al. (2009) montre des résultats similaires avec l'incorporation de MMT-Na⁺ et MMT-C30B dans une matrice hydrophile d'amidon ⁵. Il est également souligné que l'hydrophobie de la MMT-C30B pouvait être considérée comme un inconvénient par rapport à la MMT-Na⁺ pour l'élaboration de nanocomposites à base d'EVOH, contrairement à son utilisation pour la plupart des matrices polymères ^{20,21}.

Les observations MET et DRX suggèrent ainsi la coexistence de structures exfoliées et de petits agrégats avec la MMT-Na⁺ et la présence majoritaire de petits amas compacts pour la MMT-C30B. Il est à noter une perte significative de la qualité de dispersion des charges MMT-Na⁺ lors de l'augmentation de son taux d'incorporation, tandis que les observations montrent des dispersions assez similaires avec la MMT-C30B pour les deux taux de charges étudiés.

En se basant uniquement sur les dispersions observées, il peut être attendu que l'utilisation de la MMT-Na⁺ à 2 % et de la montmorillonite modifiée MMT-C30B à 7 % va permettre d'obtenir les propriétés optimales du nanocomposite pour la gamme de taux de charges étudiée.

I.D. Microstructure de la matrice EVOH

La microstructure des nanocomposites élaborés a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle (DSC). La figure V-6 présente ainsi les thermogrammes de l'EVOH seul ainsi que des films EVOH/MMT-Na⁺ et EVOH/MMT-C30B étudiés.

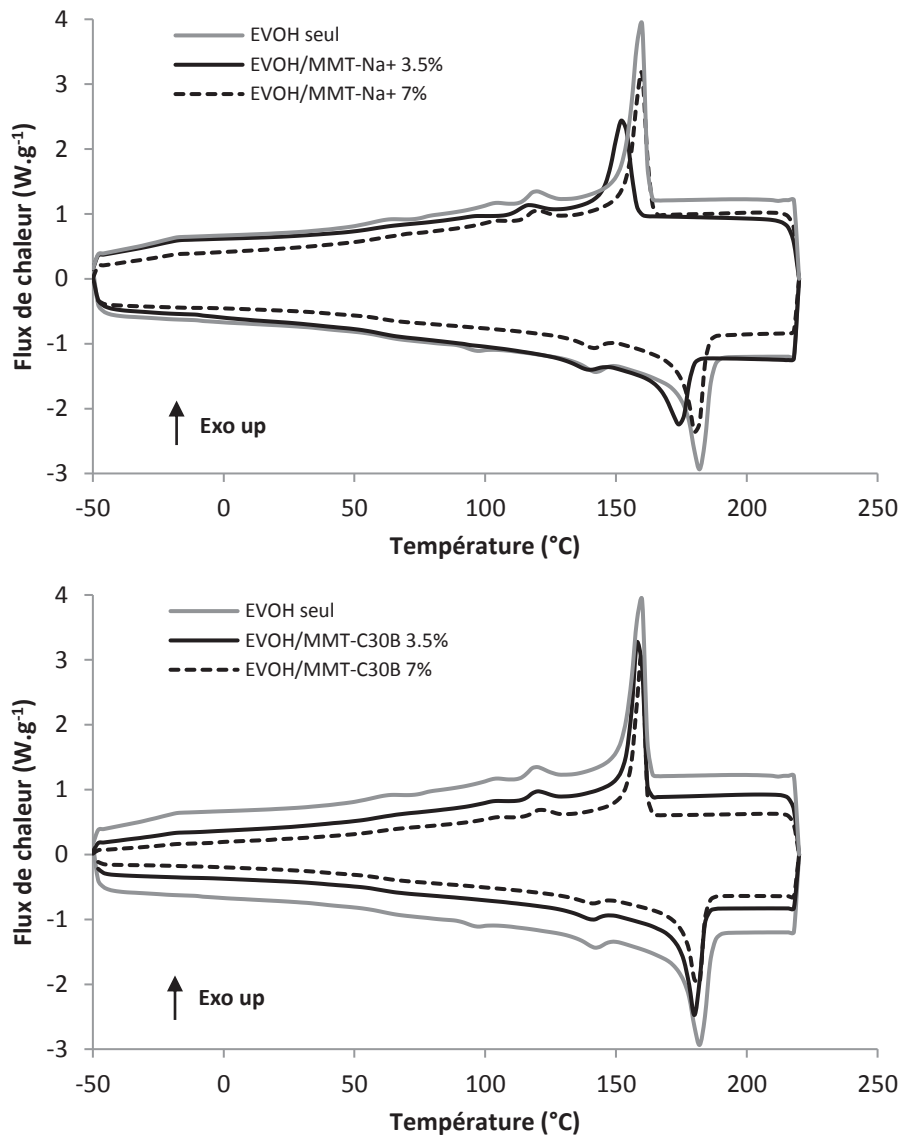


Figure V-6 : Exemples de thermogrammes DSC obtenus pour l'EVOH seul ainsi que les nanocomposites EVOH/MMT-Na⁺ et EVOH/MMT-C30B avec un taux de charges de 3,5 et 7 %_{vol} (10 °C.min⁻¹, $\alpha_w = 0$)

Les résultats obtenus montrent des allures de courbes similaires quel que soit le mélange étudié, avec l'obtention d'un pic de fusion entre 150 °C et 200 °C et d'un pic de cristallisation entre 125 °C et 170 °C. Il a également pu être observé la transition vitreuse de l'EVOH pour des températures d'environ 60 °C.

Le détail des températures caractéristiques T_g , T_f et T_c ainsi que des taux de cristallinité obtenus a été reporté dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Comparaison de T_g , T_f , T_c et X_c en fonction du nanocomposite étudié ($a_w = 0$)

Film	EVOH seul	EVOH/MMT-Na ⁺		EVOH/MMT-C30B	
		2 %vol	7 %vol	3.5 %vol	7 %vol
T_g (°C)	60	62	60	60	60
T_f (°C)	178	182	181	181	181
T_c (°C)	156	159	160	159	160
X_c (%)	31	33	33	31	31

Les données obtenues pour les films nanocomposites apparaissent similaires, avec une T_g d'environ 60 °C, une T_f comprise entre 175 °C et 182 °C, une T_c située entre 154 °C et 160 °C et une cristallinité entre 31 et 33 %. Ces résultats suggèrent que l'ajout de montmorillonite dans la matrice EVOH n'a pas d'influence notable sur la microstructure de la matrice polymère.

I.E. Propriétés d'hydratation

Afin d'étudier les mécanismes d'hydratation des nanocomposites et l'influence de la charge sur les propriétés de transport, des analyses de sorption d'eau ont été effectuées. Ces tests permettent d'obtenir les isothermes de sorption et également de déterminer les coefficients de diffusion à l'eau. Enfin, l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction massique d'eau sorbée à différentes activités a permis d'étudier plus précisément la plastification des films par les molécules d'eau.

I.E.1. Isothermes de sorption

La figure V-7 représente les isothermes de sorption obtenues à 25 °C pour les matériaux références (polymère et charges). Comme discuté dans le chapitre bibliographique et dans l'étude détaillée consacrée à la matrice référence (chapitre 3), il apparaît que la courbe de l'EVOH présente une allure sigmoïdale de type II d'après la classification de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T. II) ²²⁻²⁵. Il peut être noté une valeur de sorption à $a_w = 0,9$ de 7,5 %, en accord avec les études présentes dans la littérature ²⁶⁻²⁸.

Concernant les montmorillonites, la MMT-Na⁺ possède une isotherme suggérant une courbe de type B.E.T. III, avec une partie linéaire entre $a_w = 0$ et $a_w = 0,5$, et une partie convexe à partir de $a_w = 0,5$ et jusqu'à hautes activités ($a_w = 0,9$). Cette charge présente une capacité de sorption d'eau très significative comparativement à la matrice EVOH, avec un gain de masse de 23,9 % à une activité $a_w = 0,9$. Fu et al. (1990) ont reporté une valeur d'environ 28 % dans les mêmes conditions ²⁹, tandis que Hatch et al. (2012) et Keren & Shainberg (1975) ont souligné un gain de masse respectivement d'environ 26 % et 20 % pour une activité de 0,8 et à une température de 25 °C ^{30,31}.

L'isotherme de sorption de la MMT-C30B indique quant à elle une allure de courbe similaire à celle de l'EVOH correspondant à une forme de type B.E.T. II ³². Il peut par ailleurs être noté des valeurs de capacités de sorption similaires à la matrice entre l'état anhydre et $a_w = 0,5$, puis des valeurs de prise en eau inférieures pour la charge à plus hautes activités. Une valeur de sorption d'eau de 5,3 % est ainsi obtenue à $a_w = 0,9$.

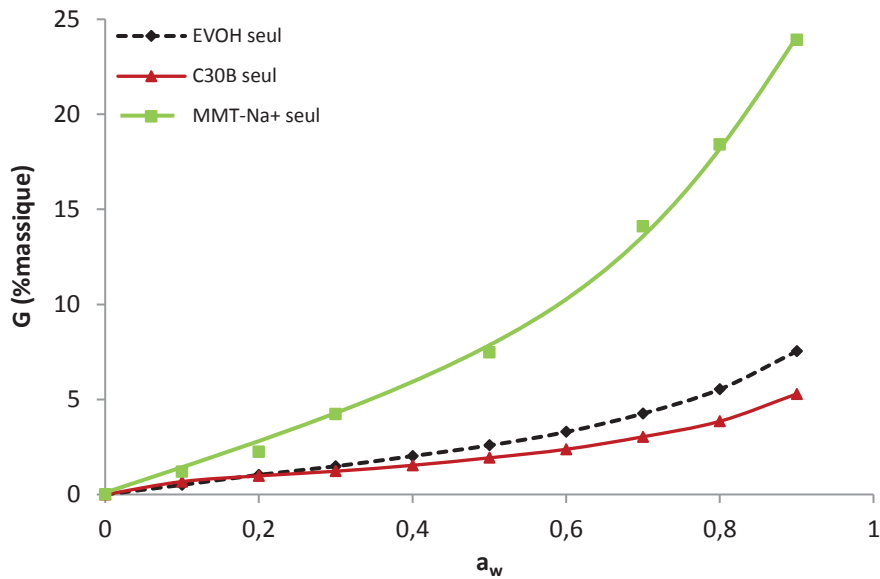


Figure V-7 : Comparaison des isothermes de sorption pour les matériaux seuls, $T = 25\text{ °C}$

Afin d'étudier le comportement des nanocomposites élaborés vis-à-vis de l'eau, leurs isothermes de sorption ont été analysées. Les courbes obtenues Figure V-8 montrent des allures sigmoïdes similaires quel que soit le système étudié, indiquant un comportement de type B.E.T. II.

Pour les mélanges à base de MMT- Na^+ , les quantités d'eau sorbées apparaissent similaires à l'EVOH seul pour un taux de 7 % tandis que des valeurs inférieures sont obtenues avec des taux de 2 et 3,5 %. La sorption d'eau à $a_w = 0,9$ passe ainsi de 7,5 % à 6,9 % après l'incorporation de 2 % de MMT- Na^+ et à 6,2 % après l'ajout de 3,5% de charge pour remonter à 7,5 % avec 7 % de charge.

Pour les films EVOH/MMT-C30B, il peut être noté une diminution de la sorption d'eau sur toute la gamme d'activités étudiée quel que soit le taux de charge incorporée. La valeur de sorption d'eau passe ainsi de 7,5 % à 6,7 % pour le mélange à 3,5 % de charges et 5,5 % pour le mélange à 7 % de charges.

Ce type de comportement a déjà été observé dans la littérature pour un certain nombre de nanocomposites^{5,33-35}.

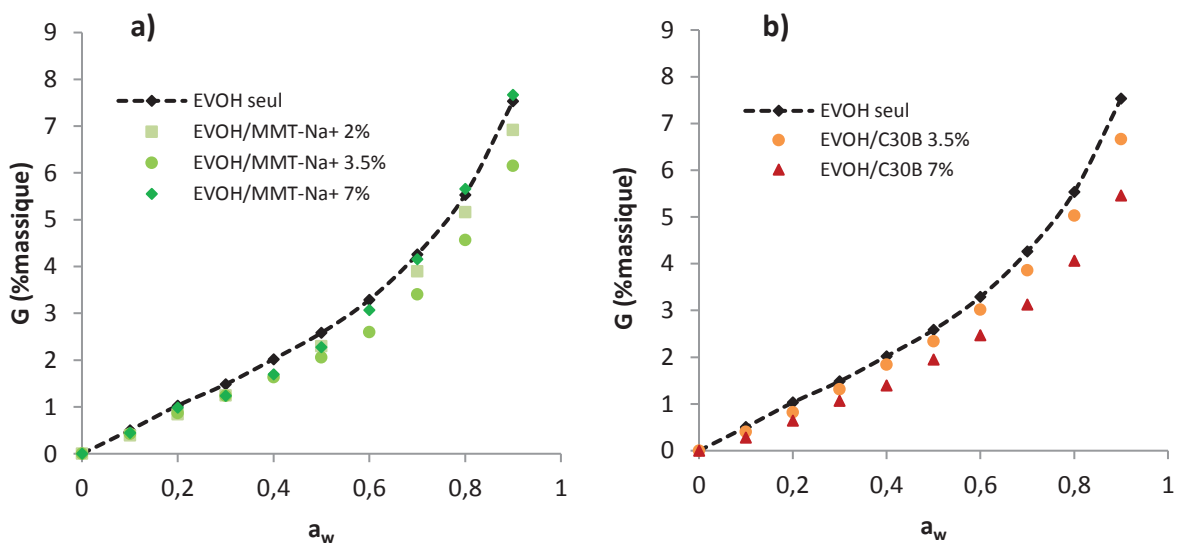


Figure V-8 : Comparaison des isothermes de sorption pour les mélanges a) EVOH/MMT- Na^+ et b) EVOH/C30B, $T = 25\text{ °C}$



Les valeurs théoriques de sorption d'eau ont été calculées par la loi d'additivité et comparées aux valeurs expérimentales à différentes activités (Tableau V-5).

Tableau V-5 : Comparaison des valeurs de sorption d'eau obtenues expérimentalement et suivant la loi d'additivité pour les films nanocomposites, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Film	G (%massique)					
	$a_w = 0,3$		$a_w = 0,5$		$a_w = 0,9$	
	théo	exp	théo	exp	théo	exp
EVOH/MMT-Na ⁺ 2%	1,60	1,25	2,79	2,30	8,24	6,92
EVOH/MMT-Na ⁺ 3,5%	1,68	1,24	2,93	2,06	8,68	6,15
EVOH/MMT-Na ⁺ 7%	1,87	1,24	3,28	2,28	9,88	7,67
EVOH/MMT-C30B 3,5%	1,47	1,31	2,55	2,34	7,41	6,66
EVOH/MMT-C30B 7%	1,46	1,07	2,51	1,95	7,29	5,46

Les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques sur la gamme d'activités étudiées, quel que soit le mélange étudié. Ces observations suggèrent des interfaces correctes entre la charge et la matrice malgré la présence d'agrégats au sein de la matrice comme mis en évidence lors des observations MEB et DRX. Ces analyses montrent également que les montmorillonites ne présentent pas les mêmes capacités d'hydratation lorsqu'elles sont seules ou incorporées dans la matrice polymère, celle-ci limitant l'accessibilité et le gonflement des charges.

I.E.2.Coefficients de diffusion

L'exploitation des courbes de prise en eau obtenues aux différentes activités a permis de déterminer les coefficients de diffusion à l'eau pour chaque nanocomposite étudié. Les valeurs obtenues sont indiquées Figure V-9.

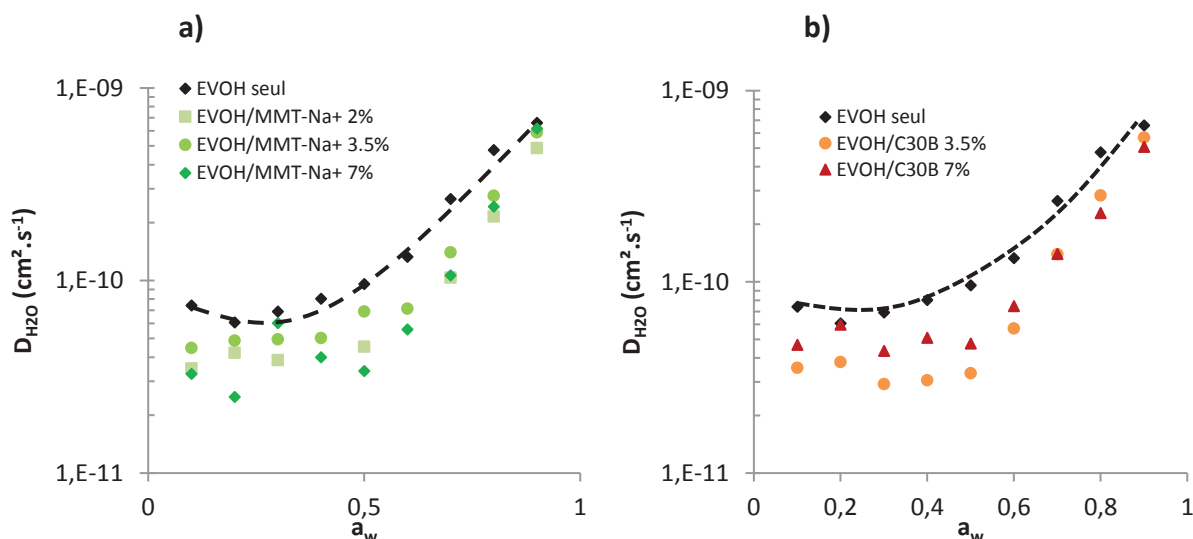


Figure V-9 : Evolution du coefficient de diffusion (D) en fonction de l'activité de l'eau pour les mélanges a) EVOH/MMT-Na⁺ et b) EVOH/MMT-C30B, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

La courbe représentative de l'EVOH seul montre une zone de faible variation pour des activités comprises entre $a_w = 0,1$ et $a_w = 0,4$, puis une forme convexe avec l'augmentation du coefficient de diffusion lorsque l'activité de l'eau augmente.

Les valeurs passent ainsi de $7,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $a_w = 0,1$ à $6,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $a_w = 0,9$.

Pour les nanocomposites, il peut être observé que l'incorporation de montmorillonite permet de diminuer les coefficients de diffusion sur toute la gamme d'activité étudiée quelle que soit la charge. Il apparaît également que cette diminution est similaire quelle que soit l'activité étudiée. Ainsi, pour les systèmes EVOH/MMT- Na^+ à 2 %, 3,5 % et 7 %, les valeurs diminuent en moyenne respectivement d'un facteur 1,9, 1,5 et 2,2 pour toute la gamme d'activité étudiée. Concernant les films EVOH/C30B à 3,5 % et 7 %, le coefficient de diffusion à l'eau diminue d'un facteur 2,1 et 1,7 respectivement.

L'équation suivante est généralement admise pour les systèmes nanocomposites ³⁶ :

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{V-1})$$

Avec D le coefficient de diffusion du nanocomposite, D_0 le coefficient de diffusion de la matrice EVOH seul et τ le facteur de tortuosité.

Étant donné que le ratio D_0/D reste similaire sur toute la gamme d'activité étudiée, il peut être déduit un facteur de tortuosité moyen compris entre 1,7 et 2 pour les systèmes avec la MMT-C30B et entre 1,5 et 2,2 pour les films avec la MMT- Na^+ suivant le taux de montmorillonite incorporé. Ces valeurs relativement faibles peuvent s'expliquer par la qualité de dispersion des charges et leur nature hydrophile.

I.E.3. Influence de l'hydratation sur la mobilité des chaînes des nanocomposites

L'effet de plastification de l'eau sur les nanocomposites a été étudié sur les systèmes EVOH/MMT- Na^+ et EVOH/MMT-C30B contenant 3,5 % de charges. Pour cela, l'évolution de la T_g en fonction de l'activité imposée a été observée. Les données obtenues pour l'EVOH seul ont également été reportées sur la figure V-10.

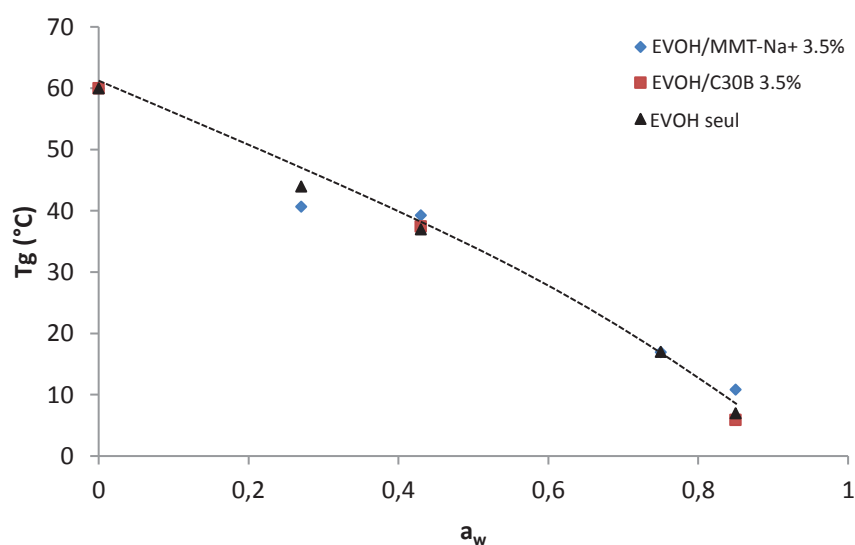


Figure V-10 : Evolution de la T_g en fonction de l'activité de l'eau, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Il apparaît que les valeurs de T_g obtenues sont similaires quel que soit le système analysé. Ainsi, la température de transition vitreuse passe de 60 °C à $a_w = 0$ à environ 10 °C pour une activité de $a_w = 0,85$. L'ajout de charges ne modifie ainsi pas le comportement de la matrice EVOH.

I.F. Propriétés barrière à l'eau

Les propriétés barrière à l'eau des nanocomposites ont été étudiées à une activité $a_w = 1$ et une température de 25 °C. Le détail des valeurs, obtenues à partir d'une moyenne de 3 mesures pour l'EVOH seul et les films chargés, est reporté Figure V-11.

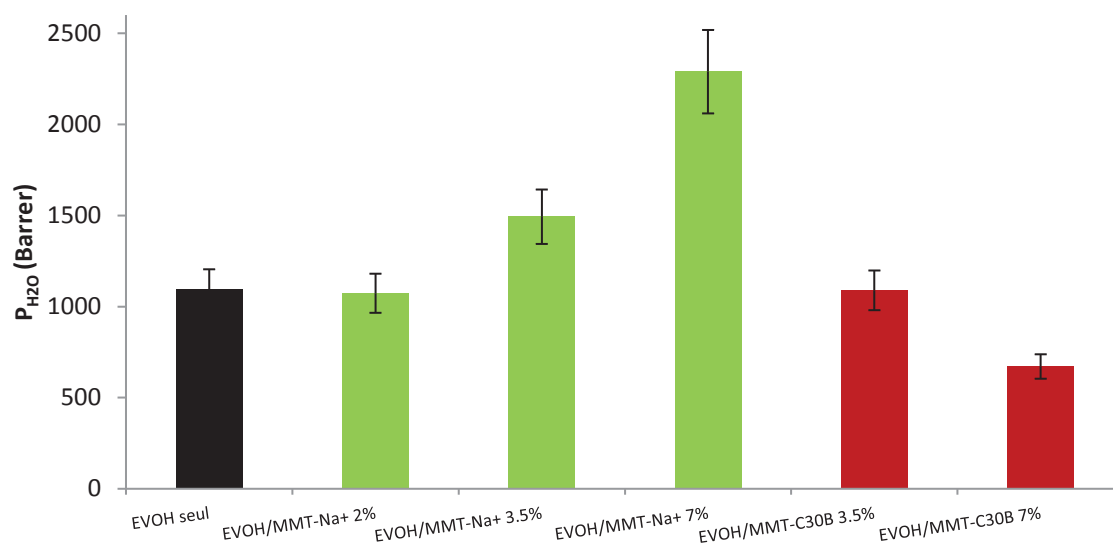


Figure V-11 : Perméabilités à l'eau des nanocomposites EVOH/Montmorillonite, $T = 25$ °C, $a_w = 1$

Comme déjà décrit dans les chapitres précédents, le film EVOH seul présente une perméabilité d'environ 1 100 Barrer pour une activité $a_w = 1$, ce qui est cohérent avec les données de la littérature^{37,38}.

Pour les nanocomposites à base de MMT- Na^+ , on observe une valeur similaire à celle de l'EVOH pour 2 % de charges incorporées puis une augmentation de la perméabilité avec l'augmentation du taux de charges. Le système EVOH/MMT- Na^+ 7 % présente ainsi une perméabilité à l'eau de 2 300 Barrer contre 1080 Barrer pour le mélange contenant 2 % de charges.

Pour les films contenant la MMT-C30B, les résultats montrent une amélioration du comportement barrière à l'eau avec l'augmentation du taux de charges. Le mélange avec 7 % de MMT-C30B possède ainsi une perméabilité de 670 Barrer pour l'activité étudiée ($a_w = 1$) soit une diminution d'un facteur 1,7 par rapport au film EVOH seul. Cette tendance peut s'expliquer en partie par la présence d'une charge plus hydrophobe que la matrice qui va ainsi diminuer l'impact de la présence d'eau sur les propriétés barrière à l'eau par un effet de tortuosité.

Ces tendances sont globalement en bon accord avec les résultats de sorption et en bonne adéquation avec les morphologies discutées précédemment. En effet, il a été noté que le taux de cristallinité restait inchangé en présence de charges.

Ainsi l'augmentation de la perméabilité à l'eau avec le taux volumique de MMT-Na⁺ peut être attribuée à l'ajout d'une charge plus hydrophile que la matrice et à une diminution de la qualité de dispersion des charges en passant de 2 % théorique à 7 % théorique (soit 1 % et 7 % obtenus expérimentalement). De la même façon, la diminution des perméabilités pour les films avec la MMT-C30B en passant de 3,5 % à 7 % théoriques de charges (valeurs expérimentales de 3,2 % et 5,6 % respectivement) peut s'expliquer conjointement par l'introduction d'une charge plus hydrophobe que la matrice et le maintien d'une qualité de dispersion similaire à un taux de charges élevé.

Il apparaît de ce fait que les mélanges à 2 % théorique de montmorillonite MMT-Na⁺ (soit 1 % expérimentalement) et 7 % théorique de MMT-C30B (soit 5,6 % expérimentalement) permettent d'obtenir les meilleurs résultats en terme de propriétés barrière à l'eau.

Afin d'étudier de manière approfondie l'impact de la présence de montmorillonite sur les propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène, il serait intéressant d'étudier l'évolution des perméabilités sur une large gamme d'activités. Cependant, l'utilisation de films élaborés par mélange interne n'a pas permis d'obtenir de perméabilités aux humidités souhaitées, due à une épaisseur trop importante des films qui entraîne l'obtention de valeurs en dessous du seuil de détection de l'appareil. Il pourrait ainsi être envisagé l'élaboration de films par voie industrielle afin de disposer de films fins, homogènes et de grandes surfaces.

II. Nanocomposites EVOH/Charges carbonées


Cette seconde partie de chapitre est focalisée sur l'élaboration de nanocomposites à base d'EVOH contenant différentes charges carbonées. L'influence de la nature de la charge et de son taux d'incorporation est ainsi développée, et une étude de scale-up sur les films présentant les formulations les plus intéressantes en termes de propriétés est également réalisée.

II.A. Influence de la nature de la charge sur les propriétés - Publication

II.A.1. Abstract

The aim of this study was to elaborate EVOH based nanocomposites using four different fillers by a melt blending method for a fixed nanofiller content (2 wt %). Two graphene and two graphite fillers displaying various shapes were thus selected. The analysis of the morphology, microstructure, thermal, mechanical and barrier properties of the obtained films were performed with the aim to establish structure-functional properties relationships.

Results have shown that the evolution of the properties of the nanocomposites was significantly dependent on the nature of the incorporated filler. Thus, an interesting improvement of the properties was noticed for the nanocomposite films prepared with the expanded graphite. This nanocomposite combined the highest Young modulus value ($E = 1430$ MPa) and the best barrier properties among the whole studied nanocomposite series. Indeed, barrier properties, rarely studied at high activities, evidenced a significant improvement with a decrease of the water vapor permeability by a factor 1.8 and of the oxygen permeabilities by a factor close to 2, for a critical water activity higher than 0.95. A slow down of the degradation rate was also evidenced for this nanocomposite.



It was shown that for all studied nanocomposites, the properties could be related to the dispersion state of the fillers and the simultaneous increase of the crystallinity of the matrix. A specific equation was developed and proposed to take into account these both parameters to accurately predict the nanocomposite barrier properties.

Key-words: copolymer; nanocomposites; blend melting process; oxygen barrier; water vapour barrier

II.A.2. Introduction

Widely used in food packaging, building and automotive applications, EVOH copolymers are a family of semi-crystalline copolymers of ethylene and vinyl alcohol. These copolymers exhibit excellent barrier properties to oxygen, organic solvents and food aromas in dry condition³⁹⁻⁴¹. However at high water activities, their significant moisture sensitivity leads to the deterioration of their gas barrier properties. As a consequence, many researches were focused on the elaboration of EVOH based nanocomposites in order increase the material barrier properties of the material. Among the different fillers used in association with EVOH⁴²⁻⁴⁹, literature data reported promising results when incorporating graphene derived fillers in the polymer matrix. Graphene is a highly crystalline material composed of stacks of several one-atom-thick sheets of carbons with a hexagonal structure⁵⁰⁻⁵². Because of a high factor shape and hydrophobic behavior, graphene derived fillers are widely used to improve the barrier properties of polymer materials⁵²⁻⁵⁵. In the majority of the literature data related with EVOH/grapheme systems, the elaboration of the nanocomposites was realized through a solution casting process, using dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent. This process displays the disadvantage to be complicated to scale up for industrial applications, as well as having a high environmental impact^{56,57}.

To our knowledge, only few studies on the feasibility of EVOH/graphene based nanocomposites preparation through a melt blending process have been experimented^{49,58,59}. It appeared that the incorporated fillers were poorly dispersed, mainly because of a low compatibility with the EVOH matrix. Despite that non optimized filler dispersion state, a significant improvement of the barrier properties was obtained in some cases⁴⁹. However, it is noteworthy that the vast majority of the studies dedicated to barrier properties focused at measuring the materials performances at low hydration state.

The aim of the present work is to elaborate EVOH based nanocomposites containing 2 wt % graphene derived fillers by a melt blending method. More specifically, four fillers grades going from grapheme composed of several sheets to multilayer sheets to graphite under non expanded and expanded forms were used to be compared. A detailed analysis of the filler dispersion state was performed and the impact of filler on the polymer microstructure, thermal and mechanical properties was examined. Finally water vapor and oxygen barrier properties were investigated at high hydration states and related to the nanocomposites morphology, including both filler dispersion state and polymer matrix microstructural changes. The more promising nanocomposite for mechanical and barrier properties was identified.

II.A.3. Experimental

II.A.3.a. Materials

EVOH copolymer (F171B from EVAL Europe) with 32 % mol ethylene and an average molecular weight, \overline{M}_W of 30 200 g mol⁻¹ was used in this study. Density of the copolymer was equal to 1.19 and its melting temperature ($T_{m_{EVOH}}$) was 182°C.

Four fillers were used in this study. Two fillers, provided from K-Nano, were from graphene type. The first one, KNG-G5, which will be named G5 in this work, is a high-quality graphene composed of aggregates of one to five graphene sheets with a mean diameter (D50) in the range 5-20 µm. The second one, KNG-G150 denoted as G150 in this work, corresponds to stacks of multilayer graphene sheets. The nanoplatelets thickness is lower than 15 nm and the mean diameter (D50) is about 5 µm. The two additional fillers used in this work were of graphite type. They were provided by Imerys. TIMREX C-THERM002 is a graphite conditioned in fine powder that will be named CT2 whereas TIMREX C-THERM001 is a graphite powder displaying an expensed shape and it will be denoted as CT1. All the studied fillers underwent no treatment (neither surface modification nor oxidative treatment) before use and presented a density of about 2.2.

In order to equilibrate the samples used for mechanical characterization at a defined water activity of $a_w = 0.43$, the films were placed at least 1 week in a desiccators containing a saturated salt solution of potassium carbonate, K₂CO₃ being purchased from Merck.

II.A.3.b. Nanocomposite Films preparation

Prior to the processing step, the EVOH pellets and filler powder were dried at 90°C during 48h to eliminate the residual water. Melt blending was carried out in a Haake internal batch mixer Rheomix 600 (mixing chamber of 50 cm³) for 10 min at 190 °C using a rotor speed of 50 rpm. The filler content was fixed at 2 wt % for all the nanocomposites.

Obtained nanocomposites were then compression molded at 200 °C during 2 min under a pressure of 400 bar to obtain films of about 100 µm. Neat EVOH film used as a reference were prepared according to the same processing conditions.

II.A.3.c. Characterization

Morphology

A Philips CM120 electron microscope with an accelerating voltage of 120 kV was used for transmission electron microscopy (TEM) analysis. Films were firstly cut at - 85 °C with a Leica EM UC7 cryo-ultramicrotome equipped with a diamond knife to obtain ultrathin sections of about 90 nm thicknesses. The samples were placed on Formvar coated grids for observation. Low electron beam intensity and short time of exposure were used for observation to avoid any degradation phenomenon. A quantitative analysis of the size of the dispersed domains was performed thanks to ImageJ software.



Thermal Analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed with a TA Instruments DSC QA 200, on 5-10 mg samples placed in hermetic pans. Two consecutive heating scans were carried out from -50 °C to 250 °C at 10 °C.min⁻¹ with an intermediate cooling step at 10 °C.min⁻¹. The melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and glass transition temperature (T_g) (taken at the midpoint of the specific heat capacity (C_p) curve) were measured during the second scan.

The crystalline index was calculated according to the following equation:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_{EVOH}}{1 - \phi_{filler}} / \Delta H_{EVOH}^{\infty} \quad (V-2)$$

where ΔH_{EVOH} and ΔH_{EVOH}^{∞} are the measured and theoretical 100 % crystalline melting enthalpy of EVOH respectively, and ϕ_{filler} is the weight fraction of the fillers incorporated in the EVOH matrix. The theoretical 100 % crystalline melting enthalpy of EVOH32 (ΔH_{EVOH}^{∞}), calculated from the additive law proposed by Rwei *et al.* (2016) was equal to 188.2 J.g⁻¹ ⁶⁰.

Thermogravimetric analyses (ATG) were carried out with a TA Instruments TGA Q500. Results were collected under dry helium atmosphere on samples of 25–35 mg during a ramp of temperature from 25 to 600 °C performed at 20 °C.min⁻¹. The weight loss curves and first derivate weight loss curves were analyzed and the degradation temperatures ($T_{5\%}$) and (T_{max}), corresponding to a mass loss of 5 wt % and the maximum of the peak of the first derivate weight loss curve respectively, were determined.

Tensile tests

Uniaxial tensile tests were performed at 23 °C on H3 type tensile specimens equilibrated during at least 1 week at $a_w = 0.43$. It was checked that this duration allowed each sample to reach water sorption equilibrium.

The mechanical tests were carried out with a CRITERION (MTS Systems, Créteil, France) tensile testing machine equipped with a 500 N load cell at a cross-head speed of 10 mm.min⁻¹. The gauge length was fixed at 10 mm.

Values of tensile modulus (E), yield stress (σ_e), yield deformation (ϵ_e), breaking stress (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) were determined from the stress–elongation curves. The reported values of the mechanical characteristics were the arithmetic mean of at least three different specimens. The precision on the values of the mechanical parameters was estimated to be better than 10 %.

Water permeability

Water permeability measurements were performed with a Mocon Permatran W 3/33 (Minneapolis, USA) equipped with an infrared sensor. The open film testing area was 50 cm² and the test cell was constituted of two chambers separated by the film. Prior to testing, specimens were conditioned in nitrogen inside the unit for at least 12 h.

Then, water molecules were introduced in the upstream compartment of the test cell. The water molecules transferred through the film were conducted by the carrier gas (N₂) to the infrared sensor. The water permeability coefficient (P_{H_2O}) was calculated considering the following equation:

$$P_{H_2O} = \frac{J_{stH_2O} \cdot L}{\Delta p} \quad (V-3)$$

where L is the thickness of the film, J_{stH_2O} the water stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{H_2O} was expressed in Barrer (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}_{\text{STP}}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1} = 3.36 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Measurements were performed at controlled temperature ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) for a water activity of 1. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5 %.

Oxygen permeability

Oxygen permeability measurements were performed on a Mocon Oxtran 2/21 (Minneapolis, USA) equipped with a Coulox sensor. The open film testing area was 50 cm². The test cell was composed of two chambers separated by the film. Nitrogen containing 2 % of hydrogen (N₂/H₂) was used as the carrier gas and pure oxygen was used as the test gas.

The water activity of the two gases was controlled by a humidifier. Specimens were conditioned in N₂/H₂ inside the unit prior to testing for at least 24 h, firstly to remove traces of atmospheric oxygen and secondly to be at the water uptake equilibrium condition of the film. Subsequently, oxygen was introduced in the upstream compartment of the test cell. Oxygen transferred through the film was conducted by the carrier N₂/H₂ gas to the coulometric sensor.

The oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) was calculated considering the following equation:

$$P_{O_2} = \frac{J_{stO_2} \cdot L}{\Delta p} \quad (V-4)$$

where L is the thickness of the film, J_{stO_2} the oxygen stationary flux and Δp the difference of pressure between the upstream and the downstream compartments. P_{O_2} values were expressed in Barrer. Measurements were performed at controlled temperature ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) and for a water activity of 0.95. The precision on the values of the permeability coefficient was estimated to be better than 5%.

II.A.4. Results & Discussion

The influence of the filler type on the morphology, thermal, mechanical and barrier properties of the nanocomposites was investigated with the aim to establish interrelationships between the structure and the functional properties.

II.A.4.a. Morphology

To analyze the nanocomposites morphology, TEM analysis was performed at different magnifications and characteristic TEM images of the samples are shown Fig. V-12 and Fig. V-13.

Figure V-12 revealed that the fillers were lying in the plane of the film for all samples. Although all samples exhibited a homogeneous dispersion of small filler stacks, EVOH/G150 seemed to display filler domains with the lowest aspect ratio.

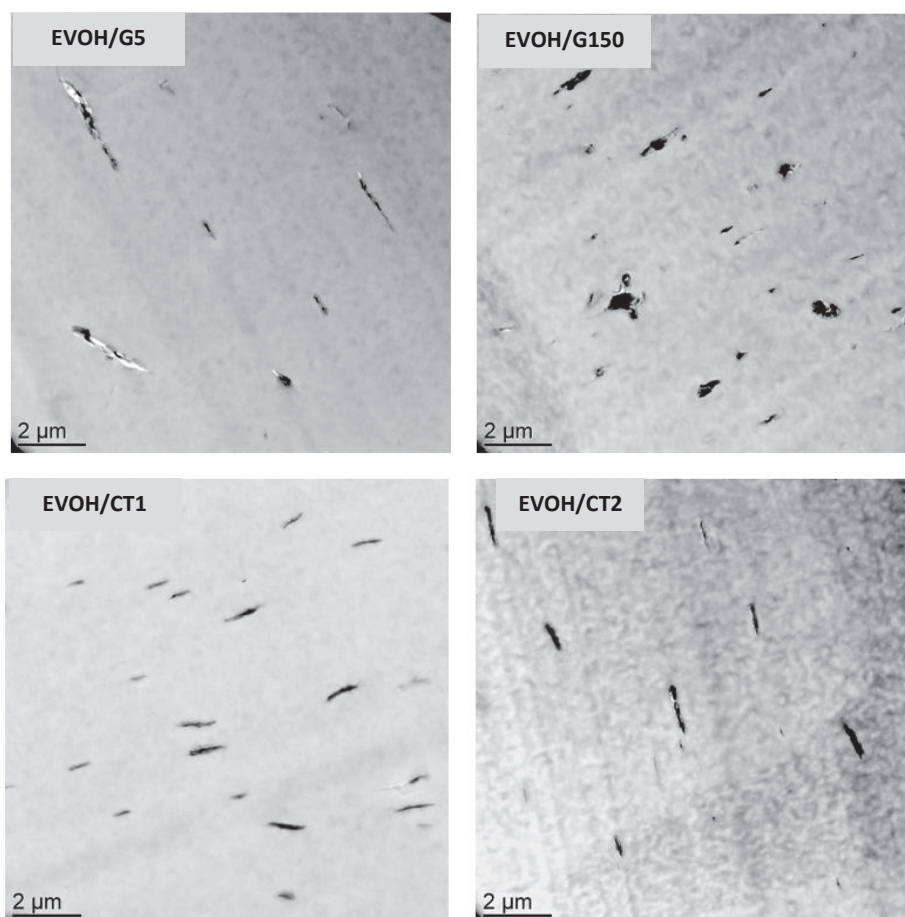


Figure V-12: TEM micrographs at low magnifications of the studied nanocomposites as a function of the filler (filler rate = 2 wt %)

In order to evaluate more precisely the fineness of the filler dispersion within the EVOH matrix, analyses were also performed through high magnification. The images shown in Figure 2 allowed confirming the presence of dispersed platelet stacks in all samples. It was also confirmed that stacks were thicker for EVOH/G150.

It is noteworthy that single-layer and few layer graphene sheets were clearly observed in EVOH/CT1 sample in addition to small stacks.

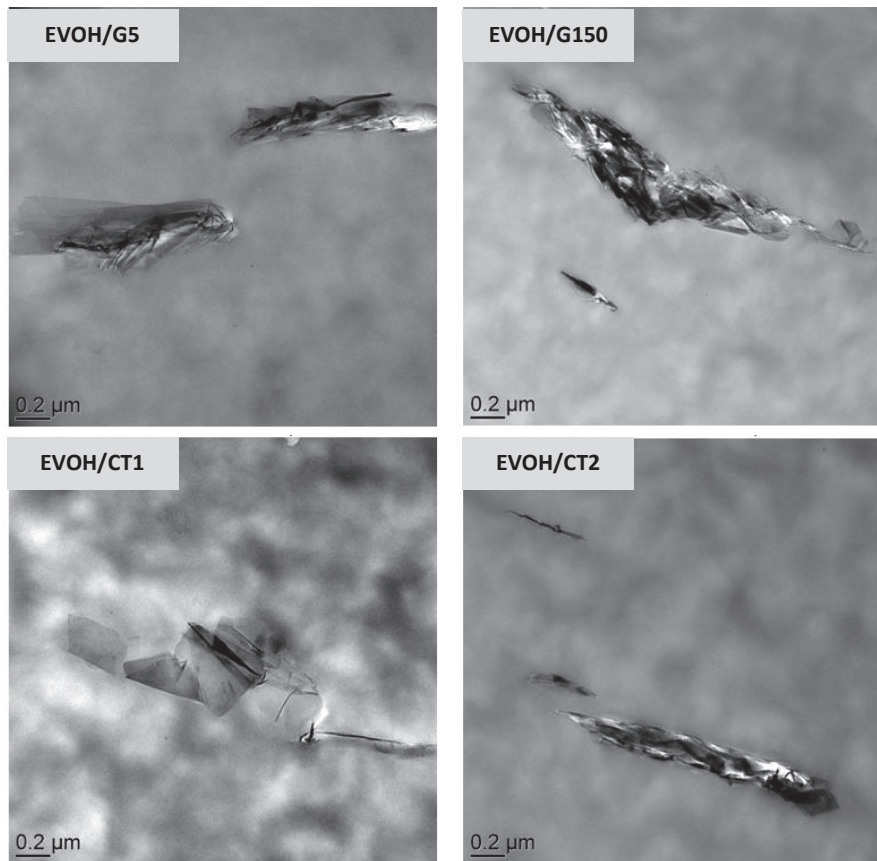


Figure V-13: TEM micrographs at high magnifications of the studied nanocomposites as a function of the filler (filler rate = 2 wt %)

A quantitative analysis of the size of the dispersed domains was performed for each nanocomposite to determine the filler mean aspect ratio. The obtained results were reported in Figure V-14.

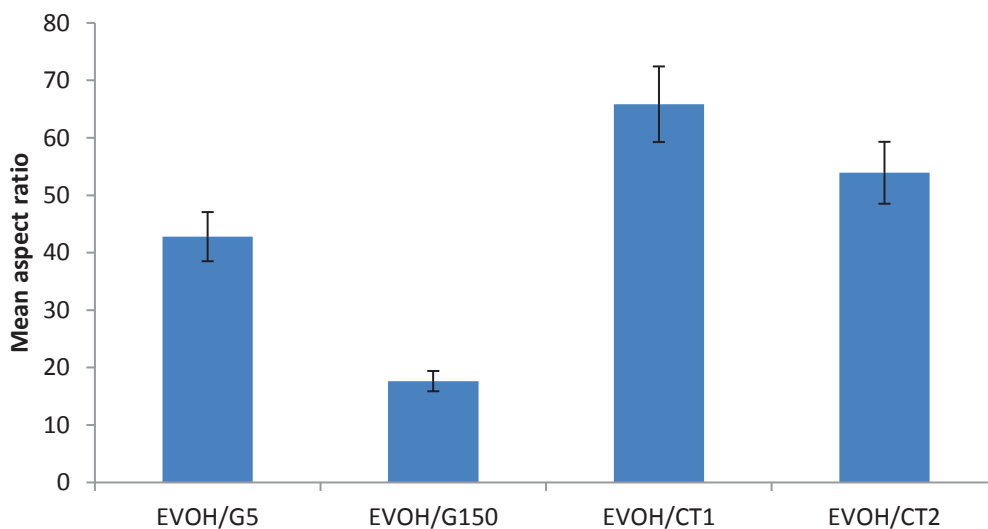


Figure V-14: Comparison of the mean average aspect ratio of the filler as a function of the studied nanocomposite

Significant differences were observed between the studied systems. Indeed, aspect ratio value was the lowest for EVOH/G150, with a value of about 20.



EVOH/G5 nanocomposite exhibited an aspect ratio value of about 45, while the highest values were obtained for the EVOH/CT1 and EVOH/CT2 films, with a mean aspect ratio of 70 and 55 respectively.

Thus, the observations made from TEM analyses suggested an optimal quality of filler dispersion for EVOH/CT1 sample.

These results demonstrated the ability of graphene sheets based fillers to be dispersed in an EVOH matrix by a melting blending, contrary to most of the studies from the literature related with the elaboration of similar nanocomposites by solvent casting process that evidenced the presence of high size filler stacks^{49,61,62}. Moreover, our results evidenced the interest of the graphite filler type under an expanded shape as it led to the finest platelet dispersion and the highest mean aspect ratio.

II.A.4.b. Thermal properties

The thermal properties of the nanocomposites were investigated by TGA analysis. The weight loss curves of neat EVOH and nanocomposites samples and their derivatives are presented in Figure V-15.

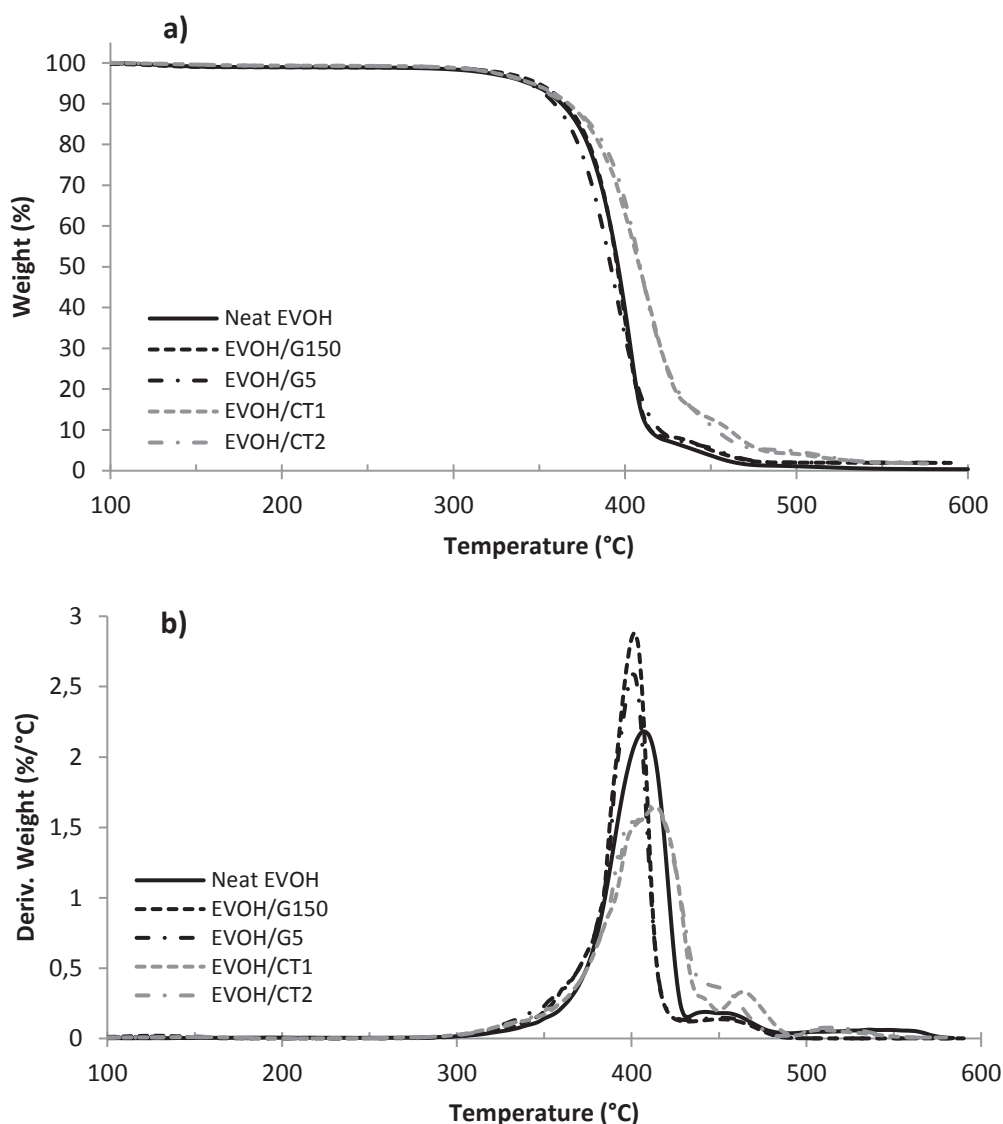


Figure V-15: Representation of a) weight loss curves and b) first derivative weight loss curves of neat EVOH and studied nanocomposites (20 °C.min⁻¹, filler rate = 2 wt %)

The neat EVOH sample exhibited two steps of degradation. Indeed, the degradation of the hydroxyl groups of the polymer occurred between 310 °C and 420 °C while the degradation situated around 450 °C was related to the decomposition of ethylene segments into carbon chains ⁶³. The residue at high temperature was equal to 0.

EVOH/G150 and EVOH/G5 nanocomposites displayed similar behavior than the neat EVOH, except for the residue which was equal to 2 wt % and corresponded to the filler content. For EVOH/CT1 and EVOH/CT2, the mass loss curve was shifted to higher temperature and the measured residue was also equal to 2 wt % (Figure V-15.a)).

In order to get a better understanding of the thermal stability of the films, the degradation temperatures $T_{5\%}$ corresponding to a decrease of the sample mass of 5 wt % and T_{max} taken at the maximum of the main peak observed in the derivative curve were determined. The values obtained from Figure V-15.b) were reported in Table V-6.

Table V-6: Comparison of $T_{5\%}$ and T_{max} values as a function of the studied EVOH/Graphene nanocomposite (filler rate = 2 wt %)

Sample	Neat EVOH	EVOH/G150	EVOH/G5	EVOH/CT1	EVOH/CT2
$T_{5\%}$ (°C)	344	344	349	346	346
T_{max} (°C)	407	402	402	414	411

For the neat EVOH, $T_{5\%}$ and T_{max} values were equal to 344 °C and 407 °C respectively, which is in agreement with the literature ^{8,9,59}.

For the nanocomposites, similar values of $T_{5\%}$ were obtained, with temperatures between 344 °C and 349 °C. The same tendency was noticed by George & Bhowmick (2008) with the study of EVA based nanocomposites containing 2 wt % of expanded graphite ⁶⁴. This showed that the polymer degradation began at the same temperature whatever the studied material.

The analysis of T_{max} values showed that incorporation of G150 and G5 slightly decreased T_{max} with respect to neat EVOH ($\Delta T_{max} = -5$ °C). On the other hand, adding CT2 or CT1 fillers within the EVOH matrix led to increase T_{max} from 407 °C to 411 and 414 °C, respectively. These results suggested a slight increase of the degradation rate for EVOH/G150 and EVOH/G5 and a slowing down of the degradation rate for EVOH/CT2 and EVOH/CT1 nanocomposites.

The enhanced thermal stability observed when using graphite could be explained by the inherent high thermal stability of the filler and its good dispersion within the EVOH matrix which delayed the polymer chains degradation. Such trend was already observed in literature, however the nanocomposites were prepared in these cases by a solvent blending process ^{65,47}.

II.A.4.c. Microstructure

DSC analyses were performed in order to determine the influence of the filler incorporation on the polymer matrix microstructure. The obtained thermograms are presented in Figure V-16 and T_g , T_m , T_c and X_c values are detailed in Table V-7.

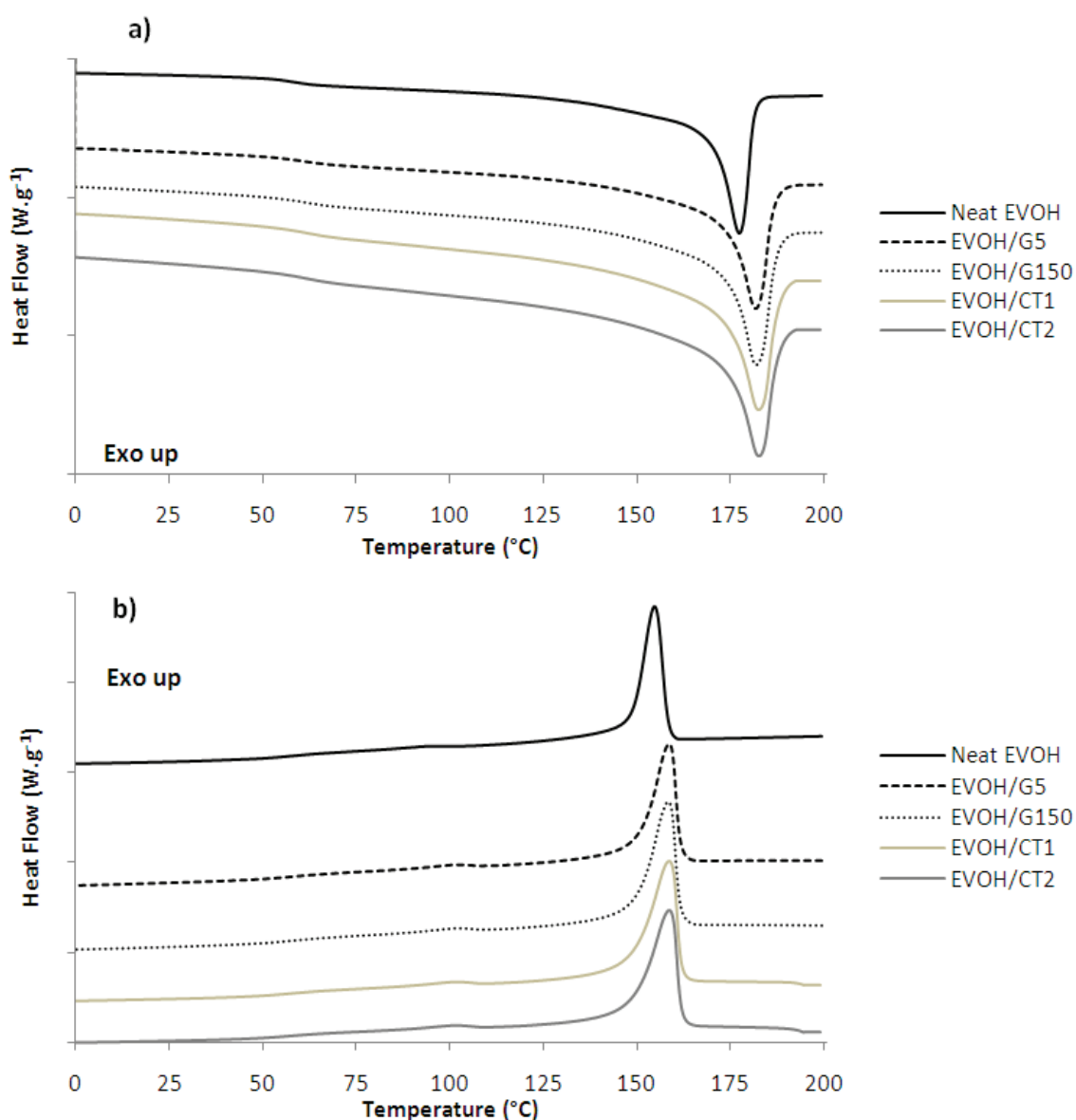


Figure V-16: DSC a) heating and b) cooling thermograms of neat EVOH and studied nanocomposites (scanning rate = 20 °C.min⁻¹, $\alpha_w = 0$, shifted curves)

Table V-7: Comparison of T_g , T_f , T_c and X_c values as a function of the studied nanocomposite ($\alpha_w = 0$, filler rate = 2 wt %)

Sample	Neat EVOH	EVOH/G150	EVOH/G5	EVOH/CT1	EVOH/CT2
T_g (°C)	60	62	61	62	62
T_m (°C)	178	182	182	183	183
T_c (°C)	156	159	159	159	159
X_c (%)	39	43	45	49	50

It could be noted that the T_g , T_m and T_c values measured on the four different nanocomposites were slightly higher than those obtained on the neat matrix^{62,66}. The increase observed for T_c showed that the nanofillers could behave like nucleating agents for the EVOH matrix while the shift of T_m suggested that the polymer crystalline lamellae formed were thicker in the presence of the nanofillers.

Moreover, it appeared that the crystallinity of the nanocomposites was significantly higher than the one of the neat EVOH, with an increase more pronounced (by a factor close to 1.3) for the EVOH/CT1 and EVOH/CT2 samples ($X_c = 49\%$ and 50% respectively compared to a value of 39% for the neat EVOH). The same tendency was observed by Kwon *et al.* (2016) with the increase of a factor up to 2 of the crystallinity with the incorporation of $1\text{ wt}\%$ of highly exfoliated graphene to an EVOH32 matrix by a solution blending method⁴⁹. These results could be explained by the presence of high surface areas of graphene sheets which could behave like nucleating agents for the EVOH matrix and demonstrated an increase of the impermeable phase of the material⁶⁷.

II.A.4.d. Mechanical properties

Representative stress-strain curves obtained at a water activity of 0.43 are presented in Figure V-17 for each studied material. The Young modulus (E), yield stress (σ_e), yield deformation (ϵ_e), breaking stress (σ_r) and deformation at break (ϵ_r) values are reported in Table V-8.

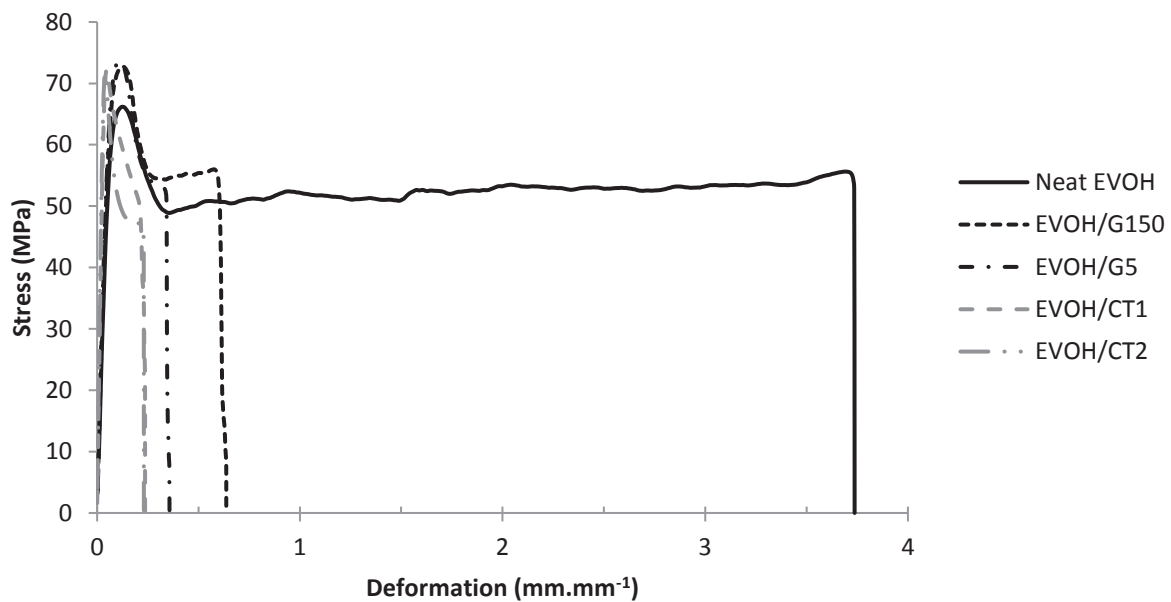


Figure V-17: Representative stress-deformation curves of neat EVOH and EVOH nanocomposites samples ($\alpha_w = 0,43$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, filler rate = $2\text{ wt}\%$)

Table V-8: Comparison of the mechanical properties of the studied nanocomposites ($\alpha_w = 0,43$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, filler rate = $2\text{ wt}\%$)

Sample	E (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ_e (mm.mm ⁻¹)	σ_r (MPa)	ϵ_r (mm.mm ⁻¹)
Neat EVOH	1070 ± 110	69 ± 7	0.14 ± 0.01	49 ± 5	3.77 ± 0.4
EVOH/G150	1200 ± 120	72 ± 7	0.12 ± 0.01	56 ± 6	0.82 ± 0.08
EVOH/G5	1200 ± 120	68 ± 7	0.11 ± 0.01	53 ± 5	0.25 ± 0.03
EVOH/CT1	1430 ± 140	72 ± 7	0.08 ± 0.01	58 ± 6	0.16 ± 0.02
EVOH/CT2	1370 ± 140	69 ± 7	0.07 ± 0.01	55 ± 6	0.17 ± 0.02

The neat EVOH film displayed a Young modulus of 1 070 MPa ; the yield stress and breaking stress were noticed at 69 MPa and 49 MPa respectively, while the yield deformation and the deformation at break occurred at values close to 0.14 and 3.77 mm.mm⁻¹ respectively, in agreement with literature data ^{68,69}.

A significant increase of the Young modulus was observed for the nanocomposites with values around 1 200 MPa for samples containing G150 and G5 filler, 1 370 MPa for the EVOH/CT2 film and up to 1 430 MPa for the EVOH/CT1 film.

This trend, which is in agreement with the one generally observed for nanocomposites ^{66,70}, could be explained by the high aspect ratio of graphene sheet, the alignment of the fillers in the plane of the film and a significant stress transfer from the matrix to the incorporated fillers ⁷¹⁻⁷³. Moreover, the highest modification was obtained with the EVOH/CT1 system thanks to an enhanced dispersion of the fillers. The yield stress σ_e remained similar with values close to 70 MPa while the tensile strength σ_r slightly increased for all the nanocomposites compared to the neat EVOH. The same tendency was noted by Barreira *et al.* (2016) with the incorporation of 0.5 wt % graphene oxide in an EVOH32 matrix by a melting process ⁵⁹.

For the yield deformation, a decrease of the values by a factor close to 2 was obtained for the EVOH/CT1 and EVOH/CT2, while similar values were noticed for the EVOH/G5 and EVOH/G150 nanocomposites.

Finally, it appeared that the deformation at break significantly decreased for the nanocomposites compared to the neat EVOH, in accordance with literature data ^{43,48,74-76}. The deformation decrease was lower for EVOH/G150 filler in comparison with EVOH/G5, EVOH/CT1 and EVOH/CT2 nanocomposites.

The mechanical properties of the nanocomposites seemed then to be directly related to the nanofiller dispersion state, the highest Young modulus and lowest deformation at break being obtained for the nanocomposite exhibiting the highest filler aspect ratio (EVOH/CT1).

II.A.4.e. Water and oxygen barrier properties

Because of the high moisture sensitivity of the EVOH copolymers, a significant loss of their barrier properties is observed at high water activities ^{40,68,69,77,78}. However, most of the studies from literature were only focused on the improvement of the barrier properties at low activities through the elaboration of nanocomposites ^{74,79-82}. It has to be pointed that different studies showed that the barrier gain obtained for nanocomposites at low relative humidity was not maintained at high water activities ^{33,83}. Moreover, no work was paid on studying both water and O₂ permeability.

As a consequence, in this work the water barrier properties of the films were determined at a critical water activity $a_w = 1$ and oxygen permeability was investigated at a relative humidity of 0.95. The results are presented in Figure V-18.a) and b).

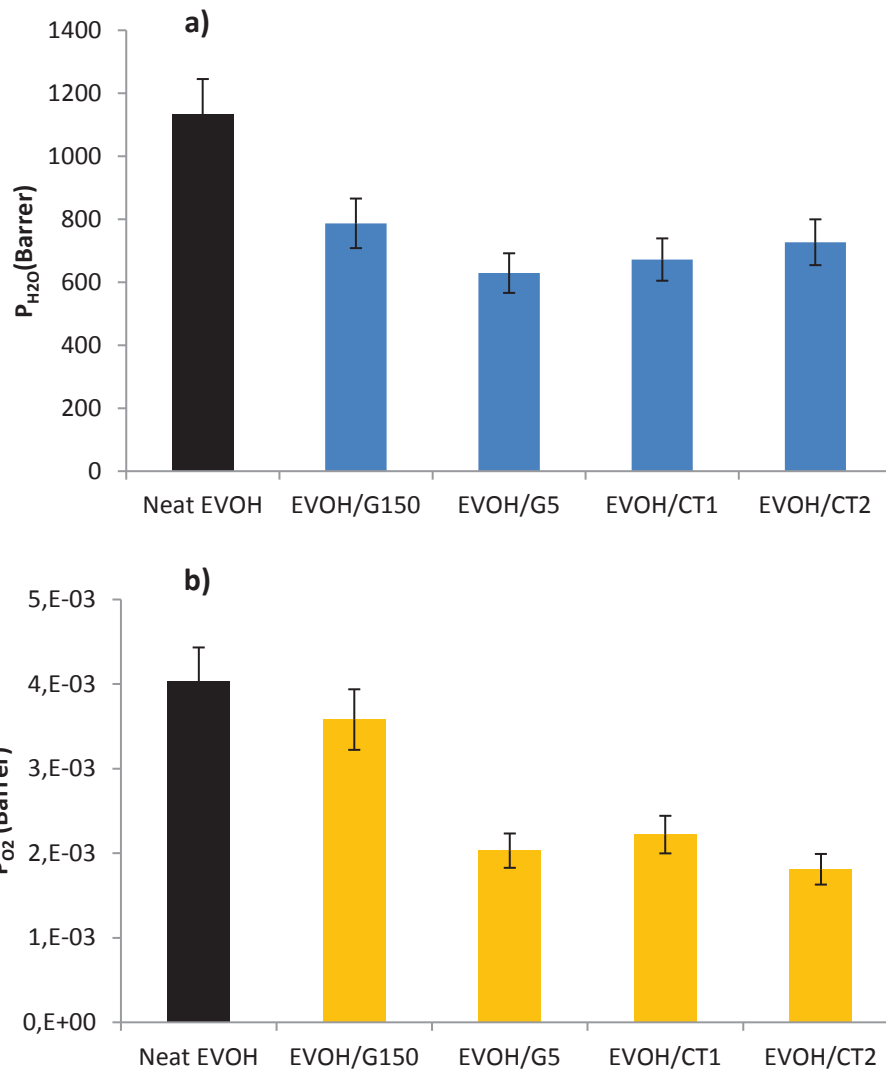


Figure V-18: Comparison of the a) water and b) oxygen permeability coefficients of the neat EVOH and studied nanocomposites ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = 1$, filler rate = 2 wt %)

Concerning water permeability, the neat EVOH sample exhibited a water permeability value of about 1150 Barrer, which is in accordance with the results obtained in literature⁸⁴.

For the nanocomposites, a significant improvement of the water barrier properties was observed. Indeed, the water permeability coefficient decreased down to a value around 650 barrer for EVOH/CT1 and EVOH/G5.

The observed permeability decrease (by a factor 1.8) was significantly higher than the one reported by Kwon *et al.* (2013), who underlined a decrease by a factor 1.4 at $a_w = 0.9$ of the water vapor permeabilities for EVOH32 nanocomposites elaborated by solution blending and containing 2 wt % of exfoliated graphite nanosheets⁶¹. It is noteworthy that the permeability decrease was only slightly lower for EVOH/CT2 ($P_{H_2O} = 730$ barrer) in comparison with EVOH/CT1 and EVOH/G5 ($P_{H_2O} = 650$ barrer) and much lower for EVOH/G150 ($P_{H_2O} = 790$ barrer) which exhibited the lowest filler mean aspect ratio.



The same trends were observed for oxygen permeability coefficients, G150 filler leading to the lowest increase of gas barrier properties whereas G5, CT1 and CT2 fillers allowed to decrease the oxygen permeability coefficient by a factor close to 2. These results were in agreement with those obtained by Kwon *et al.* (2016), which have shown a decrease of the oxygen permeabilities by a factor close to 3 but for a water activity of 0.8 (lower than the one studied in this work) with the elaboration by a melting process of nanocomposites based on EVOH and 2 wt % of exfoliated graphite.

As a consequence, these results suggested that the incorporation of graphene based fillers in the EVOH copolymer allowed to improve the water and oxygen barrier properties of the studied films even at a high water activity ($a_w > 0.9$).

In order to analyze the influence of the fillers on the barrier properties, the relative permeability (e.g. the permeability of the nanocomposites ratioed to the permeability of the neat matrix) was calculated for each nanocomposite. The relative permeability values were compared to the theoretical values obtained from the most widely used analytical model, that considers nanocomposites with fillers aligned in the plane of the film, which corresponds to the morphology evidenced for all the studied nanocomposites³⁶.

More precisely, the equation proposed by Nielsen (Eq. V-5) attempts to describe the permeability of systems where infinite ribbons are dispersed in a regular arrangement. The equation of the model is as follow:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_v}{1 + f_f \cdot \frac{\phi_v}{2}} \quad (V-5)$$

where P/P_0 is the permeability ratio of the nanocomposite and the neat polymer, ϕ_v the volume fraction of the incorporated filler and f_f the filler aspect ratio (or form factor).

The experimental values of the relative permeability calculated for oxygen and water permeability, respectively were compared to the theoretical values represented by the full line in Figure V-19.

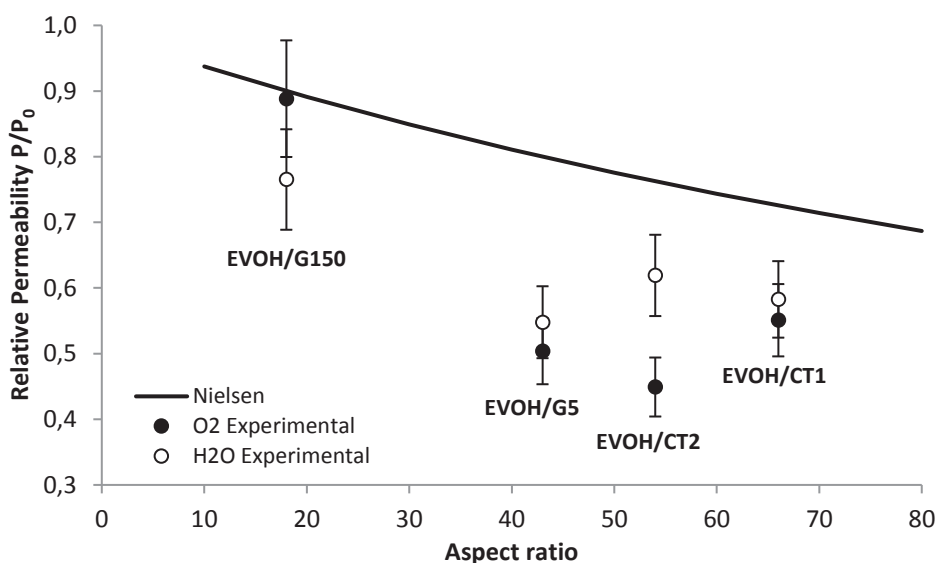


Figure V-19: Comparison of the relative permeability of the studied nanocomposites with the Nielsen predictive law ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 1$, filler rate = 2 wt %)

Firstly, taking into account the uncertainty on the permeability values, it could be observed a good agreement between the experimental relative permeability values of the two permeant molecules. It could also be underlined that the predicting values from the Nielsen model were notably higher than the experimental ones, less pronounced for the EVOH/G150 system. The overestimation of the values by the model could reveal that the decrease of the permeability was not only attributed to the effect of dispersed fillers.

Indeed, as seen from the microstructure analysis, it appeared that the incorporation of graphene led to a significant increase of the EVOH crystallinity. In other words, the presence of the filler allowed to reduce the amorphous part of the matrix and thus to increase the presence of impermeable regions. The results also demonstrated that the crystallinity of the elaborated nanocomposites varied with the incorporated filler. A study from Picard *et al.* (2011) underlined that an additional effect of the crystallinity could be observed on the permeabilities of nanocomposites⁸⁵.

In order to evaluate the sole impact of the modification of polymer crystallinity on the barrier properties, Hardy *et al.* (2003)⁸⁶ proposed to use the following equation derived from the Maxwell law⁸⁷:

$$\frac{P_{0'}}{P_0} = \left(\frac{1-X_{c0'}}{1-X_{c0}} \right) \left(\frac{1+\left(\frac{X_{c0}}{2}\right)}{1+\left(\frac{X_{c0'}}{2}\right)} \right) \quad (\text{V-6})$$

with P_0 and P_{0}' the permeabilities of the neat EVOH and the EVOH matrix in the nanocomposites respectively, X_{c_0} and X_{c_0}' the corresponding crystallinities.

Taking account of the additional effect of the presence of the filler in the EVOH matrix using the Nielsen law, it is possible to obtain the equation:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{1-\phi_v}{1+f_f \frac{\phi_v}{2}} \right) P_{0}' / P_0 \quad (\text{V-7})$$

where P is the nanocomposite permeability, f_f the mean filler aspect ratio and ϕ_v the volume fraction of fillers.

Replacing P_{0}'/P_0 ratio by its developed equation (Eq. V-6), the relative permeability of the elaborated nanocomposites could be determined thanks to the simultaneous contribution of the presence of the incorporated fillers and the increase of the matrix crystallinity:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{1-X_{c0'}}{1-X_{c0}} \right) \left(\frac{1+\left(\frac{X_{c0}}{2}\right)}{1+\left(\frac{X_{c0'}}{2}\right)} \right) \left(\frac{1-\phi_v}{1+f_f \frac{\phi_v}{2}} \right) \quad (\text{V-8})$$

The detailed values obtained from the different models were reported in Table V-9.

Table V-9: Modeling of the relative permeability of the nanocomposites containing 2 wt % of filler
($\alpha_w = 0.95$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

P/P_0	EVOH/G150	EVOH/G5	EVOH/CT1	EVOH/CT2
Experimental				
H₂O	0.77 ± 0.08	0.55 ± 0.06	0.58 ± 0.06	0.62 ± 0.06
O₂	0.89 ± 0.09	0.50 ± 0.05	0.55 ± 0.06	0.45 ± 0.05
Models				
Nielsen (Eq. V-6)	0.90 ± 0.09	0.80 ± 0.08	0.73 ± 0.07	0.76 ± 0.08
Maxwell (Eq. V-7)	0.92 ± 0.09	0.90 ± 0.09	0.80 ± 0.08	0.78 ± 0.08
Nielsen + Maxwell (Eq. V-8)	0.83 ± 0.08	0.69 ± 0.07	0.58 ± 0.06	0.60 ± 0.06

The data obtained from the Maxwell model appeared higher than the experimental values, which also underlined that the increase of the crystallinity of the EVOH matrix was not sufficient to explain the decrease of the permeabilities, similarly to the sole effect of the presence of fillers with a high aspect ratio.

However, the predicted permeability ratios obtained from Eq. V-8 revealed a good accordance with the experimental values.

These results suggested that the improvement of the barrier properties could be explained by the simultaneous contribution of the presence of high aspect ratio inorganic fillers and an increase of the crystalline degree in the EVOH matrix.

II.A.5. Conclusion

Nanocomposites based on an EVOH matrix and different graphene type fillers were successfully elaborated by a melt blending method for a filler content equal to 2 wt %. Indeed, the morphology analyses demonstrated the feasibility to correctly disperse graphene sheets based fillers in an EVOH matrix by this process. The micrographs revealed the presence of well dispersed particles with a favored orientation parallel to the surface of the film. The observation of single-layer and few layers graphene sheets was noted for the samples with the finest dispersion, obtained from nanocomposites prepared from the graphite filler displaying an expanded powder shape.

An improvement of the thermal stability with the observation of a degradation shifted to higher temperatures was evidenced for the nanocomposites based on the two graphite fillers. A significant increase of the matrix crystallinity was noticed upon filler incorporation, whatever the filler type. The crystallinity increase was more pronounced for the graphite type fillers. The study of the mechanical properties revealed a more rigid material and a more brittle behavior for the nanocomposites, with an increase of the Young modulus and a decrease of the deformation at break. This behavior could be attributed to the high aspect ratio of the fillers and the presence of the platelets which restrict the movement of the polymer chains.

Finally, analyses of the water vapor and oxygen barrier properties at high relative humidity evidenced a significant decrease of the permeabilities for the nanocomposites, more pronounced for the samples displaying the best quality of filler dispersion and the highest crystallinity index. Thus, the elaborated nanocomposites systems presented a high improvement of the barrier properties with a decrease by a factor close to 1.7 of the water permeabilities and a decrease by a factor close to 2 of the oxygen permeabilities. As evidenced with a model derived from Nielsen and Maxwell laws, this tendency could be explained by the increase of the diffusion path of the permeant molecules through a tortuosity effect, induced by the presence of oriented graphene sheets presenting a high aspect ratio and the increase of the impermeable phase of the matrix with the increase of the crystallinity. As a consequence, the observed results evidenced that the optimal properties were obtained with the elaboration of nanocomposites based on expanded graphite (EVOH/CT1).

II.B. Influence du taux de charges sur les propriétés

La comparaison de films nanocomposites à base de différentes charges carbonées a permis de montrer le potentiel du graphite CT1. Afin d'approfondir l'étude de l'influence de cette charge sur les propriétés du film EVOH et de se rapprocher des conditions industrielles, des essais d'extrusion à l'échelle pré-industrielle ont été réalisés chez Leygatch. A l'aide d'un masterbatch contenant un mélange EVOH/CT1 à 10 % massique, des films de différents taux de charges ont été élaborés : 0,4 ; 2 et 4 % massique. Les propriétés des nanocomposites obtenus ont ainsi été étudiées en fonction du taux de charges incorporées.

II.B.1. Morphologie

Des analyses MET, présentées Figure V-20, ont été réalisées afin d'étudier la morphologie des systèmes chargés.

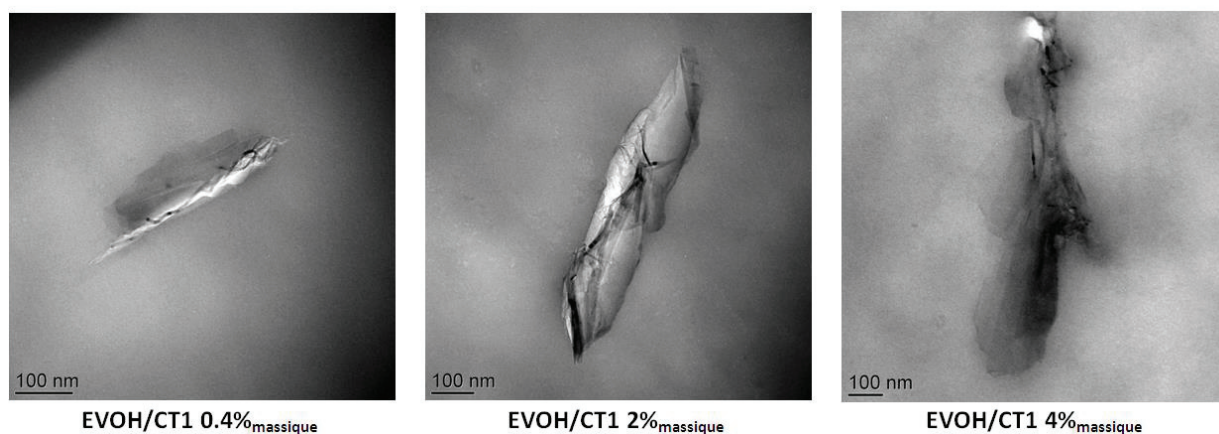


Figure V-20 : Images MET de nanocomposites EVOH/CT1 à différents taux de charges ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_w = \text{ambiante}$)

Les clichés montrent la présence de charges disposant d'un facteur de forme important, d'une longueur d'environ 400 nm. Les observations à un grossissement plus faible, comme le montre par exemple la figure V-21 obtenue sur le film avec le plus haut taux de charges (4 % massique), ont également révélé une dispersion homogène des charges au sein de la matrice avec une orientation privilégiée des feuillets parallèle à la surface du film. La présence de feuillets individuels peut aussi être notée, soulignant une bonne compatibilité de la charge avec l'EVOH.

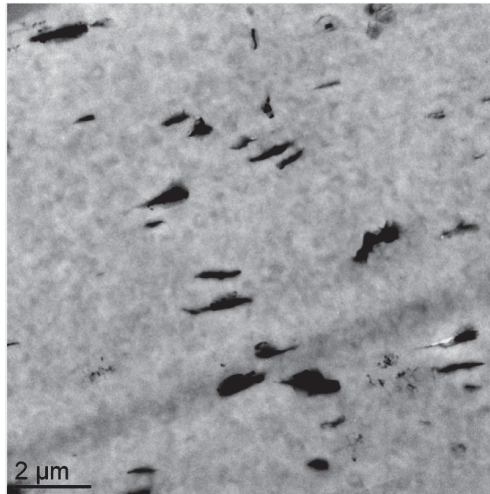


Figure V-21 : Cliché MET mettant en évidence la dispersion des charges au sein du nanocomposite EVOH/CT1 4%
($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma_w = \text{ambiante}$)

L'observation de l'aspect visuel des films obtenus (Figure V-22) permet également de souligner la conservation d'une bonne transparence avec un faible taux de charges (0,4 %massique), tandis qu'une coloration importante et une perte significative de transparence peuvent être notées pour des taux supérieurs (2% massique et 4 % massique).



Figure V-22 : Observation de l'aspect visuel de monocouches EVOH/CT1 contenant (de gauche à droite) 0,4 %massique, 2 %massique et 4 %massique de charges ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e = 20\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma_w = \text{ambiante}$)

II.B.2. Microstructure

L'évolution de la cristallinité de l'EVOH en fonction du taux de charges incorporé a été étudiée par DSC. Les résultats sont reportés Figure V-23.

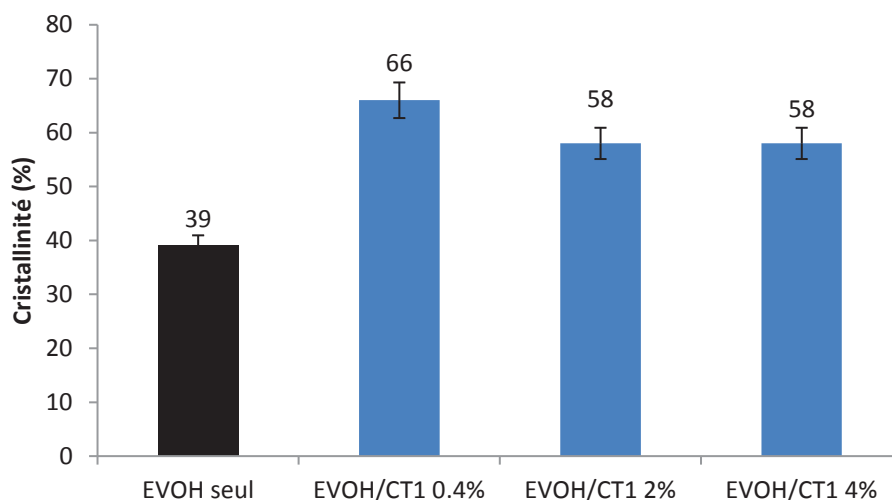


Figure V-23 : Evolution de la cristallinité de nanocomposites EVOH/CT1 en fonction du taux massique de charges incorporées ($a_w = 0$)

Il apparait une augmentation très significative de la cristallinité avec l'ajout de charges, avec des valeurs passant de 39 % pour l'EVOH seul à des valeurs d'environ 60 % pour les systèmes chargés, soit une hausse d'un facteur 1,7 environ. Cette hausse de la cristallinité apparait supérieure à ce qui a été observé dans la littérature. Une étude menée par Kwon *et al.* (2016) a ainsi démontré une augmentation significative de la cristallinité d'un film EVOH32 élaboré par voie solvant avec l'ajout de 1 % massique de graphène hautement exfolié, passant de 55 % à 65 % soit un facteur d'augmentation légèrement inférieur à 1,2.⁴⁹

Les données obtenues mettent également en évidence que le taux de charges incorporées a peu d'influence sur la valeur de la cristallinité obtenue au-delà d'un taux seuil. Il semble en effet que l'on obtienne un taux optimal de cristallinité pour une incorporation de 0,4 % de CT1.

Les caractéristiques thermiques T_g , T_f et T_c ont été déterminées pour tous les nanocomposites élaborés. L'ensemble des données obtenues est reporté dans le tableau V-10.

Tableau V-10 : Evolution de T_g , T_f et T_c des nanocomposites EVOH/CT1 en fonction du taux de charges incorporées ($a_w = 0$)

Film	EVOH seul		EVOH/CT1	
	0 %	0,4 %	2 %	4 %
Taux de charges (massique)	0 %	0,4 %	2 %	4 %
T_g (°C)	60	64	64	64
T_f (°C)	178	186	186	188
T_c (°C)	156	157	157	156

Les résultats montrent une légère augmentation (4 °C) de la T_g avec l'ajout de la charge CT1, passant de 60 °C à 64 °C pour tous les nanocomposites. Pour l'ensemble des systèmes chargés, on note également une augmentation de la température de fusion, avec des valeurs de 178 °C pour l'EVOH seul contre 186 °C pour les nanocomposites. Enfin, les températures de cristallisation restent similaires dans la gamme de concentration étudiée, avec des valeurs de 156 - 157 °C.

Ces modifications de microstructure observées sont cohérentes avec les données reportées dans la littérature. L'étude menée par Barreira et al. (2016) sur l'élaboration de composites EVOH/graphène par voie fondu a ainsi démontré des tendances similaires mais moins marquées avec une légère augmentation de la température de fusion (environ 3 °C) et de la cristallinité (environ 3 %) du film avec l'ajout de 0,5 % massique de graphène oxydé ⁵⁹.

Ces tendances soulignent l'impact de la charge sur la microstructure du film. La hausse de la cristallinité souligne une augmentation de la quantité de phase imperméable au sein du polymère, ce qui devrait conduire à une amélioration des propriétés barrière. On observe aussi une légère augmentation de la T_g suggérant une diminution de la mobilité des chaînes.

II.B.3. Propriétés thermiques

L'étude de la stabilité thermique des films a été réalisée par ATG sous balayage d'hélium. Les thermogrammes obtenus sont présentés Figure V-24. Il peut être constaté que la dégradation des nanocomposites débute pour des températures légèrement inférieures à celles de l'EVOH.

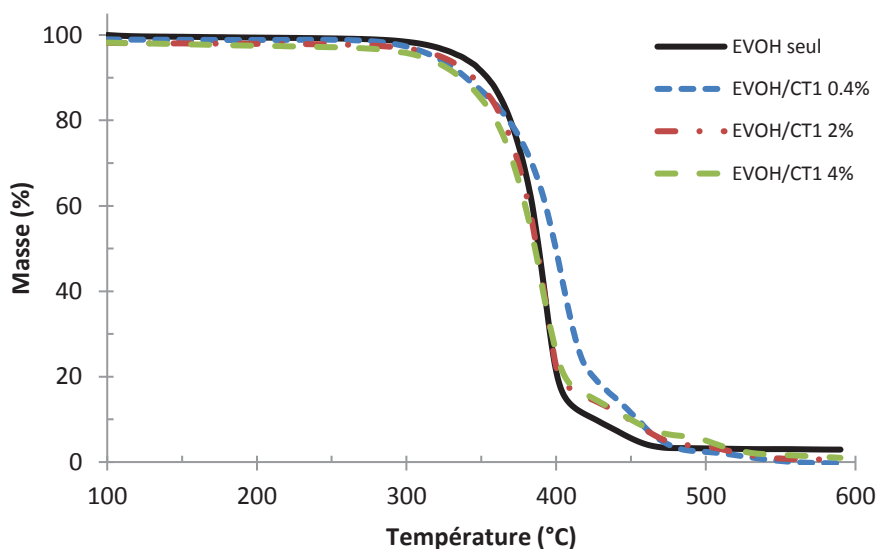


Figure V-24 : Thermogrammes ATG de l'EVOH seul et des nanocomposites EVOH/CT1 élaborés (20 °C.min⁻¹)

Les valeurs de $T_{5\%}$ sont reportées dans le tableau V-11. Il apparaît que l'augmentation du taux de charges dans la matrice entraîne une diminution des températures de dégradation. Ainsi, $T_{5\%}$ passe de 344 °C pour l'EVOH seul à 310 °C pour le système contenant 4 % massique de charge CT1 soit une baisse de 34 °C.

Tableau V-11 : Evolution de $T_{5\%}$ de nanocomposites EVOH/CT1 en fonction du taux de charges incorporées

Film	EVOH seul		EVOH/CT1	
Taux de charges (massique)	0%	0,4%	2%	4%
$T_{5\%}$ (°C)	344	324	322	310

Toutefois, les températures de dégradation obtenues restent très supérieures aux températures fixées lors du procédé de mise en œuvre (jusqu'à 200 °C), soulignant une bonne stabilité thermique des nanocomposites dans les conditions utilisées. Il est également à noter que la pente de la courbe de perte de masse entre 350 °C et 450 °C est plus faible pour le matériau chargé à 0,4 %, traduisant un ralentissement du processus de dégradation.

Enfin, la mesure de la masse résiduelle des échantillons après analyse a permis de vérifier que les taux de charges incorporées expérimentalement correspondaient aux valeurs théoriques.

II.B.4. Propriétés barrière

Afin de mettre en évidence l'impact de la présence des charges sur les propriétés barrière, des mesures de perméabilités à l'eau et à l'oxygène ont été réalisées à différentes activités.

Le tableau V-12 présente ainsi l'évolution des perméabilités à l'eau des nanocomposites élaborés en fonction de l'activité.

Tableau V-12 : Perméabilité à l'eau de nanocomposites EVOH/CT1 en fonction du taux de charges incorporées, ($T = 25$ °C)

a_w	P_{H_2O} (Barrer)			
	EVOH seul	EVOH/CT1 0,4 %	EVOH/CT1 2 %	EVOH/CT1 4 %
0.7	37	28	23	34
0.8	110	64	58	74
0.9	330	272	168	193
1	3600	2820	1910	2100

Les valeurs expérimentales obtenues montrent une augmentation de la perméabilité à l'eau avec l'augmentation de l'activité. Il est également important de noter une diminution des valeurs de perméabilités avec l'ajout de CT1 par rapport à l'EVOH seul. Les résultats démontrent également que le système EVOH/CT1 2 % conduit à une diminution plus prononcée des perméabilités à l'eau. Ainsi, une valeur de 23 Barrer est obtenue à $a_w = 0,7$ soit une diminution d'un facteur 1,6 par rapport à l'EVOH seul et 1910 Barrer à $a_w = 1$, soit une diminution d'un facteur proche de 2.

Ces observations soulignent une amélioration importante des propriétés barrière à l'eau avec l'ajout de CT1, même à un faible taux de charges de 0,4 %, pouvant s'expliquer par un effet de tortuosité des charges, l'augmentation de la cristallinité de la matrice ainsi que la diminution de la mobilité des chaînes de polymères traduit par la hausse de la température de transition vitreuse.



Afin de poursuivre l'étude sur l'influence de la présence de charges CT1 sur les propriétés barrière à l'oxygène, des mesures de perméabilités à l'oxygène ont été réalisées sur une large gamme d'activités. Les résultats sont présentés dans le tableau V-13.

Tableau V-13 : Perméabilité à l'oxygène de nanocomposites EVOH/CT1 en fonction du taux de charges incorporées, (T = 25 °C)

a_w	P_{O_2} (10^{-5} Barrer)			
	EVOH seul	EVOH/CT1 0,4 %	EVOH/CT1 2 %	EVOH/CT1 4 %
0	9,3	3,3	3,7	7,3
0,5	5,3	4,6	4,8	4,4
0,7	24	11	11	19
0,85	181	72	75	137

Les résultats obtenus pour les nanocomposites montrent une diminution importante des perméabilités par rapport à l'EVOH seul, toutefois moins prononcée pour le film EVOH/CT1 4%. Il apparaît ainsi que la diminution des perméabilités est assez similaire pour les systèmes contenant 0,4 % et 2 % de charges de CT1.

Afin de mettre en évidence l'impact de l'ajout de charge carbonée sur les perméabilités à l'oxygène, le facteur d'amélioration des propriétés barrière à l'oxygène a également été déterminé par le ratio de la perméabilité de l'EVOH seul et celle du nanocomposite à l'activité étudiée. Les résultats sont reportés dans la figure V-25.

En accord avec nos observations qualitatives, il peut être noté une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène moins marquée pour le système avec 4 % de charges. Pour ce mélange, les perméabilités sont diminuées d'un facteur similaire de 1,2 environ sur toute la gamme d'activités étudiée. En revanche, une diminution de la perméabilité très significative peut être constatée avec les films contenant 0,4 et 2 % de CT1. Plus précisément, une amélioration d'un facteur supérieur à 2,5 est dans un premier temps notée à l'état anhydre, due à un effet de tortuosité et une augmentation de la quantité de phase cristalline de l'EVOH en présence de CT1.

Il peut ensuite être constaté à une activité $a_w = 0,5$ des valeurs similaires de perméabilités pour tous les films étudiés. Comme nous l'avons mis en évidence dans une précédente étude⁶⁹, cette activité correspond à un point critique du mécanisme d'hydratation de l'EVOH, pour lequel on observait la saturation des sites de sorption du polymère et le début du phénomène d'agrégation. Il peut ainsi être considéré qu'à cette activité, les propriétés barrière à l'oxygène sont principalement régies par la disponibilité des volumes libres au sein de la matrice. Ceux-ci étant comblés par la présence de molécules d'eau, on observe un effet d'anti-plastification avec la diminution des perméabilités à l'oxygène pour l'EVOH seul et des valeurs similaires pour les systèmes chargés.

Pour des activités supérieures (entre $a_w = 0,7$ et $a_w = 0,85$), la plastification de la matrice entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes du polymère et les charges ainsi que la cristallinité de la matrice jouent à nouveau pleinement leur rôle d'obstacle à la diffusion. Par conséquent, on note pour ces activités une amélioration des propriétés barrière à l'oxygène d'un facteur situé entre 2 et 2,5 pour les systèmes avec 0,4 % et 2 % de charges.

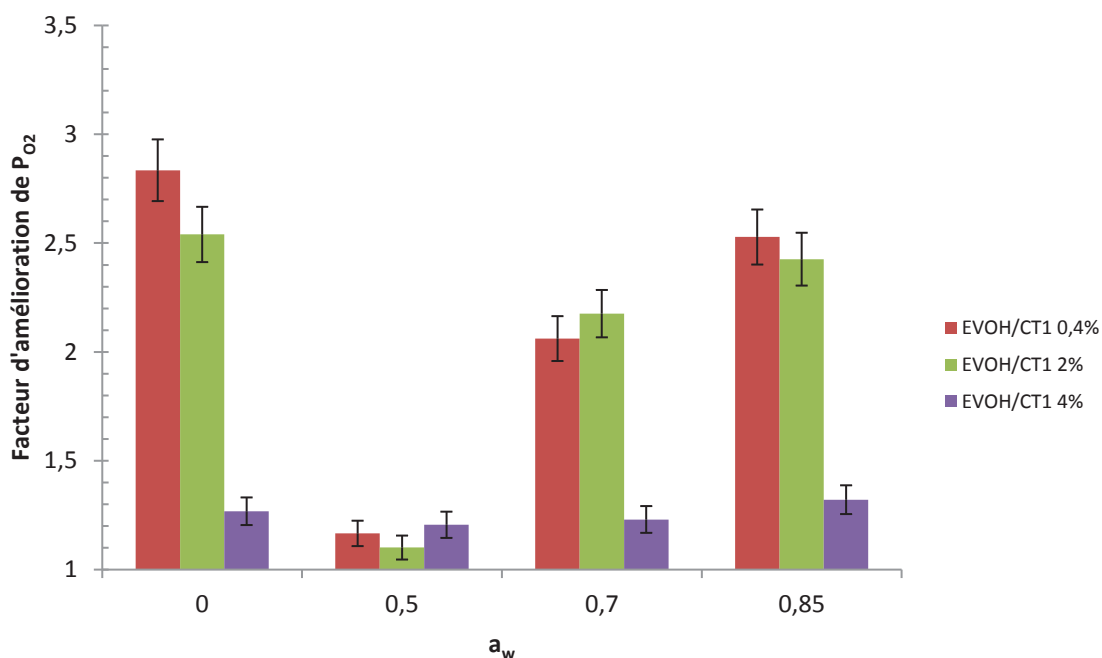


Figure V-25 : Facteur d'amélioration des perméabilités à l'eau avec l'élaboration des nanocomposites EVOH/CT1 en fonction de l'activité de l'eau ($T = 25\text{ °C}$)

Notre étude a ainsi permis l'élaboration de films nanocomposites à base de charges carbonées par voie fondu en conditions pré-industrielles et d'obtenir une amélioration significative des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène sur une large gamme d'activités.

Ces résultats apparaissent très prometteurs par rapport aux études relevées dans la littérature. Très peu d'études sont en effet consacrées à la réalisation de nanocomposites à base d'EVOH par voie fondu, la plupart utilisant la voie solvant. Des travaux menés par Kim *et al.* (2014) ont par exemple mis en évidence une diminution des perméabilités à l'oxygène d'un facteur 5 à une activité $a_w = 0,85$ avec l'élaboration par voie solvant de films EVOH32 contenant 0,5 % massique de graphène hautement exfolié ⁶², ce qui est proche des tendances observées dans notre étude avec un système similaire.

Conclusion

L'élaboration des nanocomposites à base d'EVOH a permis de souligner l'influence de la nature de la charge et de son taux d'incorporation sur les propriétés des films obtenus. Ainsi, des dispersions de charges non abouties ont été observées avec la montmorillonite, aussi bien avec l'utilisation d'une charge naturelle qu'organo-modifiée. Toutefois, les analyses de sorption d'eau ont mis en évidence la présence d'interfaces correctes entre les charges et la matrice et ont également souligné que l'incorporation de la montmorillonite dans la matrice EVOH permettait de limiter leur accessibilité ainsi que leur gonflement.




Les différentes observations effectuées ont finalement démontré des taux théoriques optimaux de 2 %_{vol} de MMT-Na⁺ (soit 1 %_{vol} expérimentalement) et 7 %_{vol} de MMT-C30B (soit 5,6 %_{vol} expérimentalement), permettant d'obtenir les meilleures propriétés dans la gamme de concentration étudiée. L'élaboration de ces systèmes par extrusion serait nécessaire afin d'obtenir des films fins permettant d'étudier les propriétés barrière, plus spécifiquement à l'oxygène, pour de faibles activités.

Concernant les mélanges contenant les charges carbonées, les analyses ont dans un premier temps montré l'influence de la nature de la charge sur les propriétés des nanocomposites. En effet, la comparaison de 4 dérivés de graphène a permis de souligner une dispersion de charges plus aboutie avec la référence CT1, conduisant à une augmentation de la cristallinité et une amélioration plus prononcée des propriétés barrière tout en conservant une stabilité thermique et une tenue mécanique correcte.


L'élaboration de films par extrusion a dans un second temps permis de valider la faisabilité du procédé à l'échelle industrielle. Enfin, l'étude de l'influence du taux de charges sur les propriétés a démontré une amélioration significative de la cristallinité, de la stabilité thermique ainsi que des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène sur une large gamme d'activités pour tous les nanocomposites élaborés. Néanmoins, les différentes analyses ont mis en évidence une gamme optimale de 0,4 % à 2 % massique de charges CT1, permettant d'obtenir une amélioration des propriétés plus prononcée avec notamment la diminution des perméabilités à l'eau d'un facteur 1,3 et des perméabilités à l'oxygène jusqu'à un facteur 2,8.

Références bibliographiques


1. Bendahou, A., Kaddami, H., Espuche, E., Gouanvé, F. & Dufresne, A. Synergism Effect of Montmorillonite and Cellulose Whiskers on the Mechanical and Barrier Properties of Natural Rubber Composites. *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 760–769 (2011).
2. Monticelli, O., Musina, Z., Frache, A., Bellucci, F., Camino, G., Russo, S. Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 370–378 (2007).
3. Edwards, G., Halley, P., Kerven, G. & Martin, D. Thermal stability analysis of organo-silicates, using solid phase microextraction techniques. *Thermochim. Acta* **429**, 13–18 (2005).
4. Cervantes-Uc, J. M., Cauich-Rodríguez, J. V., Vázquez-Torres, H., Garfias-Mesías, L. F. & Paul, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR. *Thermochim. Acta* **457**, 92–102 (2007).
5. Zeppa, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2044–2056 (2009).
6. Cho, T. W. & Kim, S. W. Morphologies and properties of nanocomposite films based on a biodegradable poly(ester)urethane elastomer. *J. Appl. Polym. Sci.* **121**, 1622–1630 (2011).
7. Filippi, S., Paci, M., Polacco, G., Dintcheva, N. T. & Magagnini, P. On the interlayer spacing collapse of Cloisite® 30B organoclay. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 823–832 (2011).
8. Alvarez, V. A., Ruseckaite, R. A. & Vázquez, A. Kinetic analysis of thermal degradation in poly(ethylene-vinyl alcohol) copolymers: Kinetic Analysis of Thermal Degradation in EVOH Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3157–3163 (2003).
9. Armstrong, R. . New EVAL EVOH Resins for Flexible Packaging [en ligne]. Disponible sur : <http://www.tappi.org/content/eneletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf> (consulté le 01/09/2018).
10. Franco-Urquiza, E., Gamez Perez, J., Sánchez-Soto, M., Santana, O. O. & Maspocho, M. L. The effect of organo-modifier on the structure and properties of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-modified montmorillonite composites. *Polym. Int.* (2010).
11. Vigier, G. Caractérisations structurales/ Etats de dispersion [en ligne]. Disponible sur : https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/CR_Atel_nano_Lamellaires.pdf (consulté le 01/09/2018)
12. Takahashi, M., Tashiro, K. & Amiya, S. Crystal Structure of Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **32**, 5860–5871 (1999).
13. Attayebi, H. Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéospectroscopie. (Université Laval, 2011).

- 
14. Gallet, C., Prévôt, J.-C. & Daniel, J.-C. Nano-composites à charges lamellaires et matrice polymère [en ligne]. Disponible sur : https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/CR_Atel_nano_Lamellaires.pdf (consulté le 01/09/2018)
 15. Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ion.* **22**, 43–51 (1986).
 16. Jacquelot, E., Espuche, E., Gérard, J.-F., Duchet, J. & Mazabraud, P. Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 431–440 (2006).
 17. Hotta, S. & Paul, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer* **45**, 7639–7654 (2004).
 18. Yoon, P. J., Hunter, D. L. & Paul, D. R. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties. *Polymer* **44**, 5323–5339 (2003).
 19. Shah, R. K. & Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process. *Polymer* **45**, 2991–3000 (2004).
 20. Dean, K., Yu, L. & Wu, D. Y. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **67**, 413–421 (2007).
 21. Park, H. ., Lee, W. ., Park, C. ., Cho, W. . & Ha, C. . Environmentally friendly polymer hybrids - Part I - Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **35**, 909–915 (2003).
 22. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 23. Gouanvé, F. Comportement à l'eau d'un composite à matrice polyester insaturé renforcée par des fibres de lin. (Université de Rouen, 2005).
 24. Basu, S., Shivhare, U. S. & Mujumdar, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Dry. Technol.* **24**, 917–930 (2006).
 25. Frisch, H. L. "Diffusion in polymers" edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, London and New York, 1968; 452 pg. *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 1657–1657 (1970).
 26. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37**, 691–699 (1999).
 27. Cava, D., Cabedo, L., Gimenez, E., Gavara, R. & Lagaron, J. M. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene–vinyl alcohol copolymers and water: (I) Application of FT-IR spectroscopy to determine transport properties and interactions in food packaging films. *Polym. Test.* **25**, 254–261 (2006).
 28. Aucejo, S., Marco, C. & Gavara, R. Water effect on the morphology of EVOH copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1201–1206 (1999).
 29. Fu, M. H. Changes in the Properties of a Montmorillonite-Water System during the Adsorption and Desorption of Water: Hysteresis1. *Clays Clay Miner.* **38**, 485–492 (1990).

30. Hatch, C. D., Wiese, J.S., Crane, C.C., Harris, K.J., Kloss, H.G., Baltrusaitis, J. Water Adsorption on Clay Minerals As a Function of Relative Humidity: Application of BET and Freundlich Adsorption Models. *Langmuir* **28**, 1790–1803 (2012).
31. Keren, R. Water Vapor Isotherms and Heat of Immersion of Na/Ca-Montmorillonite Systems—I: Homoionic Clay. *Clays Clay Miner.* **23**, 193–200 (1975).
32. Picard, E., Gauthier, H., Gérard, J.-F. & Espuche, E. Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.* **307**, 364–376 (2007).
33. Picard, E., Gérard, J.-F. & Espuche, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. *J. Membr. Sci.* **313**, 284–295 (2008).
34. Masclaux, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Experimental and modelling studies of transport in starch nanocomposite films as affected by relative humidity. *J. Membr. Sci.* **363**, 221–231 (2010).
35. Sabard, M., Gouanvé, E., Espuche, E., Fulchiron, R., Fillot, L.A., Trouillet-Fonti, L. Erasure of the processing effects in polyamide 6 based cast films by the introduction of montmorillonite: Effect on water and oxygen transport properties. *J. Membr. Sci.* **456**, 11–20 (2014).
36. Cerisuelo, J. P., Gavara, R. & Hernández-Muñoz, P. Diffusion modeling in polymer–clay nanocomposites for food packaging applications through finite element analysis of TEM images. *J. Membr. Sci.* **482**, 92–102 (2015).
37. EVAL. EVOH Barrier Film [en ligne]. Disponible sur : https://www.kuraray.eu/fileadmin/presse/publikationen/downloads_k_fair_2013/eval/EVAL_film.pdf (consulté le 01/09/2018).
38. EVAL. EVOH Barrier Resins and Film [en ligne]. Disponible sur : http://www.evalevoh.com/media/156403/01b_eval_us_letter.pdf (consulté le 01/09/2018).
39. Ge, C. & Popham, J. A Review and Evaluation of Prediction Models of Gas Permeation for a Blended Flexible Packaging Film: C.GE. Prediction Models of Gas Permeation. *Packag. Technol. Sci.* **29**, 247–262 (2016).
40. Johansson, F. & Leufven, A. Food Packaging Polymer Films as Aroma Vapor Barriers at Different Relative Humidities. *J. Food Sci.* **59**, 1328–1331 (1994).
41. Cerruti, P., Laurienzo, P., Malinconico, M. & Carfagna, C. Thermal oxidative stability and effect of water on gas transport and mechanical properties in PA6-EVOH films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45**, 840–849 (2007).
42. Rahnama, M., Oromiehie, A., Ahmadi, S. & Ghasemi, I. Effect of different blend compositions on properties of low-density polyethylene/ethylene vinyl alcohol/clay toward high oxygen barrier nanocomposite films. *Polym. Sci. Ser. A* **59**, 533–542 (2017).
43. Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Nanocomposites of ethylene vinyl alcohol copolymer with thermally resistant cellulose nanowhiskers by melt compounding (I): Morphology and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 2666–2678 (2013).

- 
44. Martínez-Sanz, M., Olsson, R. T., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J. M. Development of bacterial cellulose nanowhiskers reinforced EVOH composites by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **124**, 1398–1408 (2012).
 45. Nam, J.-D. & Kim, S. W. Phase compatibility and barrier properties of ethylene/vinyl alcohol copolymer based hybrid materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 1663–1670 (2010).
 46. Christoforidis, K. C., Kubacka, A., Ferrer, M., Cerrada, M.L., Fernandez-Garcia, M., Fernandez-Garcia, M. Role of TiO₂ morphological characteristics in EVOH–TiO₂ nanocomposite films: self-degradation and self-cleaning properties. *RSC Adv.* **3**, 8541 (2013).
 47. Lee, E.-J., Yoon, J.-S. & Park, E.-S. Morphology, resistivity, and thermal behavior of EVOH/carbon black and EVOH/graphite composites prepared by simple saponification method. *Polym. Compos.* **32**, 714–726 (2011).
 48. Cabedo, L., Villanueva, M. P., Lagarón, J. M. & Giménez, E. Development and characterization of unmodified kaolinite/EVOH nanocomposites by melt compounding. *Appl. Clay Sci.* **135**, 300–306 (2017).
 49. Kwon, H., Kim, D. & Seo, J. Thermal and barrier properties of EVOH/EFG nanocomposite films for packaging applications: Effect of the mixing method. *Polym. Compos.* **37**, 1744–1753 (2016).
 50. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
 51. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
 52. Yoo, B. M., Shin, H. J., Yoon, H. W. & Park, H. B. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers: Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, (2014).
 53. Wu, H. & Drzal, L. T. Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties. *Carbon* **50**, 1135–1145 (2012).
 54. Kim, H., Miura, Y. & Macosko, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater.* **22**, 3441–3450 (2010).
 55. Cui, Y., Kundalwal, S. I. & Kumar, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon* **98**, 313–333 (2016).
 56. Bégin, D., Lavoué, J. & Gérin, M. La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde. (IRSST, 2002).
 57. Buchholz, H., Arpe, H.-J. & Ullmann, F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. ... Index to volumes A 1 to A 28, B 1 to B 8.* (1996).
 58. Santana, J. G., Ortiz, A., Oliveira, R.R., Rangari, V.K., Güven, O., Moura, E.A.B. Mechanical, Thermal, Morphology and Barrier Properties of Flexible Film Based on Polyethylene-Ethylene Vinyl Alcohol Blend Reinforced with Graphene Oxide. in *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017*. 49–57 (2017).

59. Barreira, D. A. S., Santana, J.G., Lazaro, L.Y., Ruiz, J.G., Valenzuela-Diaz, F., Güven, O., Moura, E.A.B. Preparation of EVOH/Graphene oxide by blown film Extrusion - Correlation between film properties and graphene oxide addition. (2016).
60. Rwei, S.-P., Jue, Z.-F., Chiang, W.-Y., Chen, J.-H. & Chen, Y.-H. Characterization of melt spinnability of ethylene vinyl alcohol copolymers. *Text. Res. J.* **86**, 1191–1201 (2016).
61. Kwon, H., Kim, D., Seo, J. & Han, H. Enhanced moisture barrier films based on EVOH/exfoliated graphite (EGn) nanocomposite films by solution blending. *Macromol. Res.* **21**, 987–994 (2013).
62. Kim, D., Kwon, H. & Seo, J. EVOH nanocomposite films with enhanced barrier properties under high humidity conditions. *Polym. Compos.* **35**, 644–654 (2014).
63. Lewandowska, K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochim. Acta* **493**, 42–48 (2009).
64. George, J. J. & Bhowmick, A. K. Ethylene vinyl acetate/expanded graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties. *J. Mater. Sci.* **43**, 702–708 (2008).
65. Kuila, T., Khanra, P., Mishra, A. K., Kim, N. H. & Lee, J. H. Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties. *Polym. Test.* **31**, 282–289 (2012).
66. Kim, S. W. & Choi, H. M. Enhancement of thermal, mechanical, and barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer by incorporation of graphene nanosheets: effect of functionalization of graphene oxide. *High Perform. Polym.* **27**, 694–704 (2015).
67. Das, B., Eswar Prasad, K., Ramamurty, U. & Rao, C. N. R. Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene. *Nanotechnology* **20**, 125705 (2009).
68. Cabedo, L., Lagarón, J. M., Cava, D., Saura, J. J. & Giménez, E. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water—II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. *Polym. Test.* **25**, 860–867 (2006).
69. Blanchard, A., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films. *J. Membr. Sci.* **540**, 1–9 (2017).
70. Krupa, I., Cecen, V., Boudenne, A., Krizanova, Z., Vavra, I., Srnanek, R., Radnoczi, G. Mechanical Properties and Morphology of Composites Based on the EVA Copolymer Filled with Expanded Graphite. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **51**, 1388–1393 (2012).
71. Yousefi, N., Gudarzi, M.M, Zheng, Q., Lin, X., Shen, X., Jia, J., Sharif, F., Kim, J.K. Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **49**, 42–50 (2013).
72. Bian, J., Lin, H.L., He, F.X., Wang, L., Wei, X.W., Chang, I.T., Sancaktar, E. Processing and assessment of high-performance poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with microwave exfoliated graphite oxide nanosheets. *Eur. Polym. J.* **49**, 1406–1423 (2013).

- 
73. Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D. & Lu, P. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules* **43**, 2357–2363 (2010).
 74. Yang, J., Bai, L., Feng, G., Yang, X., Lv, M., Zhang, C., Hu, H., Wang, X. Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 16745–16754 (2013).
 75. Kim, S. W. & Cha, S.-H. Thermal, mechanical, and gas barrier properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer-based nanocomposites for food packaging films: Effects of nanoclay loading. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, (2014).
 76. Seethamraju, S., Ramamurthy, P. C. & Madras, G. Flexible poly(vinyl alcohol-co-ethylene)/modified MMT moisture barrier composite for encapsulating organic devices. *RSC Adv.* **3**, 12831 (2013).
 77. Mokwena, K. K. & Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **52**, 640–650 (2012).
 78. Muramatsu, M., Okura, M., Kuboyama, K., Ougizawa, T., Yamamoto, T., Nishihara, Y., Saito, Y., Ito, K., Hirata, K., Kobayashi, Y. Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene–vinyl alcohol copolymer film: temperature and humidity dependence. *Radiat. Phys. Chem.* **68**, 561–564 (2003).
 79. Kalaitzidou, K., Fukushima, H. & Drzal, L. T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon* **45**, 1446–1452 (2007).
 80. Compton, O. C., Kim, S., Pierre, C., Torkelson, J. M. & Nguyen, S. T. Crumpled Graphene Nanosheets as Highly Effective Barrier Property Enhancers. *Adv. Mater.* **22**, 4759–4763 (2010).
 81. Gavgani, J. N., Adelnia, H. & Gudarzi, M. M. Intumescent flame retardant polyurethane/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties. *J. Mater. Sci.* **49**, 243–254 (2014).
 82. Kim, H. & Macosko, C. W. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer* **50**, 3797–3809 (2009).
 83. Cheviron, P., Gouanvé, F. & Espuche, E. Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films. *J. Membr. Sci.* **497**, 162–171 (2016).
 84. Zhang, Z., Britt, I. J. & Tung, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 1866–1872 (2001).
 85. Picard, E., Espuche, E. & Fulchiron, R. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. *Appl. Clay Sci.* **53**, 58–65 (2011).
 86. Hardy, L., Espuche, E., Seytre, G. & Stevenson, I. Gas transport properties of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) films: Influence of crystallinity and orientation. *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 1849–1857 (2003).
 87. Maxwell, J. C. A treatise on Electricity and Magnetism. *Clarendon Press* **1**, (1873).





| Conclusion générale

L'EVOH est un copolymère semi-cristallin aujourd'hui largement utilisé dans le secteur de l'emballage alimentaire. Disposant notamment d'excellentes propriétés barrière aux gaz et aux arômes, il est principalement employé comme couche dite « barrière » dans l'élaboration d'emballages multicouches.

L'étude bibliographique nous a permis de décrire un état de l'art de l'EVOH et son utilisation en milieu industriel. Il apparaît que l'importante sensibilité du matériau à l'humidité constitue actuellement la principale problématique, provoquant une perte significative de ses propriétés et réduisant ainsi la durée de conservation des aliments emballés. Ces premières recherches ont ainsi permis de souligner que malgré la publication de nombreuses études sur le comportement de l'EVOH en présence d'eau, aucune n'a été menée sur l'analyse simultanée de l'ensemble des propriétés et du mécanisme d'hydratation afin d'établir des relations propriétés/structure.

Ensuite, plusieurs études issues de la littérature portent sur la recherche d'un procédé permettant de réduire l'impact de l'humidité sur les propriétés du matériau. La voie mélange de polymères a été très peu expérimentée pour l'amélioration des propriétés barrière, d'une part à cause des très bonnes propriétés initiales de l'EVOH, mais également à cause d'une mauvaise compatibilité avec la plupart des polymères utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire.

En revanche, de nombreuses études sont consacrées à l'élaboration de nanocomposites à base d'EVOH, par l'incorporation de charges aussi bien organiques qu'inorganiques, sphériques ou lamellaires. La plupart des essais, menés par voie solvant, montrent des améliorations intéressantes grâce à l'ajout de montmorillonites organo-modifiées, ainsi que l'ajout de graphène à des taux faibles.

Cette étude bibliographique a ainsi permis de dégager les grands axes de recherches à développer durant ce projet de thèse, qui ont fait l'objet des différents chapitres de ce mémoire.

Dans un premier temps, les travaux ont porté sur la recherche de relations propriétés-structure en présence d'eau afin de mettre en évidence des corrélations entre le comportement d'hydratation de l'EVOH à l'échelle moléculaire et ses conséquences sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière. Si les résultats ont démontré la plastification du matériau à l'état hydraté conduisant à la détérioration des propriétés des films étudiés, il a surtout été mis en évidence l'existence d'une activité critique d'environ $a_w = 0,5$ pour laquelle un changement brutal des propriétés a été observé. Il a été démontré que ce point correspondait conjointement à la saturation des sites de sorption de l'EVOH et au début du phénomène d'agrégation, qui intervient à partir de la liaison d'une molécule d'eau tous les 9 motifs de PVOH amorphe en moyenne.

Une étude sur la comparaison de films monocouches et multicouches standard a également permis de souligner l'impact des couches externes de polyoléfines sur les propriétés barrière à l'eau et de décrire le comportement des matériaux pendant et après un traitement de pasteurisation (70 °C, 30 min).

Dans un second temps, l'amélioration des propriétés barrière initiales de l'EVOH et la diminution de sa sensibilité à l'humidité ont été recherchées par l'élaboration de mélanges de polymères. Très peu d'études ayant été réalisées sur ce sujet, il nous a semblé intéressant d'étudier des mélanges EVOH/PVOH obtenus par voie fondu. Le PVOH est un matériau disposant de bonnes affinités avec l'EVOH, étant l'un de ses homopolymères, avec une structure chimique permettant en théorie d'apporter un effet positif sur les propriétés barrière.

En faisant varier les conditions de mise en œuvre, les taux d'incorporation ainsi que les masses molaires du PVOH, des résultats prometteurs ont été obtenus dans le cadre de notre problématique.

En effet, les recherches ont permis de valider le procédé de mise en œuvre de ces mélanges par voie fondu à l'échelle laboratoire et industrielle, aussi bien pour la réalisation de films monocouches que de multicouches. Il a été observé une compatibilité notable des deux matériaux malgré la présence d'une structure biphasique composée de la matrice EVOH et de domaines sphériques de PVOH. L'obtention de mélanges de meilleure qualité lors de l'utilisation d'un PVOH de faible masse molaire a été démontrée, avec la présence de domaines sphériques de petites tailles et répartis plus uniformément au sein de la matrice.

Plus particulièrement, les tests menés ont montré la conservation de la transparence, une bonne tenue mécanique, le maintien d'une stabilité thermique correcte et une amélioration des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène avec l'élaboration d'un mélange contenant 15 %_{vol} de PVOH de faible masse molaire comparativement à un copolymère EVOH27 (matrice présentant la même proportion de groupements PVOH), soulignant l'impact de la structure sur les propriétés. L'étude de films multicouches élaborés à l'échelle pré-industrielle à base de ce même mélange EVOH/PVOH a également souligné des propriétés similaires voire supérieures par rapport aux films élaborés à l'échelle laboratoire.

Dans un dernier temps, les travaux ont été centrés sur la réalisation de nanocomposites par voie fondu. Les différents essais ont ainsi été réalisés dans l'optique d'être facilement transposables à l'échelle industrielle, avec l'utilisation d'une part de deux types de montmorillonites (l'une naturelle présentant un cation interfoliaire Na⁺, l'autre modifiée disposant d'un ammonium quaternaire) et d'autre part de différents types de graphènes dont la mise en forme et la structure varient.

Les résultats obtenus ont permis de souligner l'influence de la nature de la charge et de son taux d'incorporation sur les propriétés des films étudiés. Ainsi, des dispersions de charges non abouties ont été observées avec les montmorillonites dans les conditions d'élaboration testées, les analyses de sorption d'eau montrant toutefois la présence d'interfaces correctes entre les charges et la matrice permettant de limiter leur accessibilité et leur gonflement à l'état hydraté. Les différentes observations effectuées ont démontré des taux théoriques optimaux de 2 %_{vol} pour la MMT-Na⁺ et 7 %_{vol} pour la MMT-C30B, permettant d'obtenir les meilleures propriétés dans la gamme de concentrations étudiée.

Concernant les mélanges à base de dérivés de graphène, la comparaison de 4 types de charges a permis de souligner l'importance de la mise en forme sur les propriétés, avec une dispersion de charges plus aboutie pour le graphène sous forme de poudre expansée (référence CT1), conduisant à une augmentation de la cristallinité et une amélioration plus prononcée des propriétés barrière tout en conservant une stabilité thermique et une tenue mécanique correctes.

L'élaboration de films par extrusion a également permis de valider la faisabilité du procédé à l'échelle pré-industrielle avec la mise en évidence d'une gamme optimale de 0,4 % à 2 % massique de charges CT1 incorporées, permettant d'obtenir une amélioration des propriétés significative avec notamment une diminution des perméabilités à l'eau d'un facteur 1,3 et des perméabilités à l'oxygène jusqu'à un facteur 2,8.

Finalement, ces travaux de thèse ont permis de mieux comprendre le comportement de l'EVOH vis-à-vis de l'eau avec l'obtention de relations propriétés-structure en fonction de l'humidité. Ces résultats ont permis de développer des stratégies visant à améliorer les propriétés barrière du matériau tout en conservant une tenue mécanique, une stabilité thermique et une transparence correctes.

D'une part, l'élaboration de mélanges EVOH/PVOH, qui n'avait jamais été étudiée dans la littérature, a démontré la faisabilité de sa mise en œuvre à l'échelle pré-industrielle et permis l'obtention de propriétés barrière améliorées pour les systèmes optimaux. D'autre part, la réalisation de nanocomposites a montré une amélioration notable des propriétés des films, plus prononcée avec l'incorporation de dérivés de graphène. L'élaboration de tels systèmes par voie fondu, qui est peu présente dans la littérature, permettrait en outre de plus facilement transposer le procédé de mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Les approches mélange de polymères et nanocomposites apparaissent ainsi comme deux voies distinctes permettant d'améliorer les propriétés barrière de l'EVOH. L'incorporation de graphite en faible proportion (0,4 % massique) à la matrice EVOH entraîne une diminution importante des perméabilités à l'eau et à l'oxygène à l'état anhydre et à hautes humidités, tandis que l'élaboration de mélange EVOH/PVOH LM15 permet de réduire les valeurs obtenues à humidités modérées (typiquement $\alpha_w = 0,5$ à $0,7$).

En perspective, il serait intéressant pour la suite de ces travaux d'analyser de manière plus approfondie la morphologie des mélanges EVOH/PVOH, plus particulièrement le comportement et la modification des domaines sphériques de PVOH en fonction de l'humidité. L'étude des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène sur une gamme plus large d'activités pourrait également être réalisée.

Pour aller plus loin dans l'optimisation des nanocomposites à base de montmorillonite, il serait utile de réaliser des essais par extrusion, les recherches menées sur ces systèmes durant cette thèse étant uniquement centrées sur la mise en œuvre par mélange interne. Il serait ainsi possible d'étudier l'influence du procédé sur les propriétés des films. Cette voie de mise en œuvre pourrait permettre d'obtenir des films fins et homogènes avec des dispersions de meilleures qualités, et ainsi améliorer les propriétés barrière obtenues.

Concernant les systèmes à base de graphène, il pourrait être essayé l'utilisation de graphène oxydé ou fonctionnalisé afin d'étudier les dispersions de charges obtenues au sein de la matrice EVOH et l'évolution des propriétés barrière et la transparence des films.

Enfin, il serait intéressant d'élaborer des systèmes EVOH/PVOH/charges afin d'étudier l'évolution des propriétés des films obtenus comparativement aux films EVOH/PVOH et EVOH/charges seuls. Des analyses microscopiques permettraient par exemple d'observer la morphologie des systèmes élaborés afin d'étudier la dispersion des charges dans un mélange biphasique EVOH/PVOH. L'analyse des propriétés barrière serait également intéressante dans le but de démontrer un éventuel effet synergique dû à la présence simultanée de PVOH et de charges.



Annexes



Sommaire

Annexe I. Influence de l'hydratation sur la température de transition vitreuse de l'EVOH32.....	288
Annexe II. Caractérisation de mélanges EVOH/PVOH obtenus par voie fondu	289
II.A. Influence de l'hydratation sur les températures de transition vitreuse des films EVOH/PVOH.....	289
II.B. Influence de l'hydratation sur les propriétés mécaniques des films EVOH/PVOH	290

Annexe I. Influence de l'hydratation sur la température de transition vitreuse de l'EVOH32

L'évolution de la température de transition vitreuse de l'EVOH 32 (référence J102B) en fonction de l'activité de l'eau a été étudiée par DSC modulée. Ce procédé permet de s'affranchir du signal de l'évaporation de l'eau lors de la montée en température afin d'accéder simplement aux T_g des échantillons étudiés. La figure A-1 présente ainsi les thermogrammes obtenus lors de la première montée en température pour des films conditionnés à $a_w = 0$; 0,43 et 0,85.

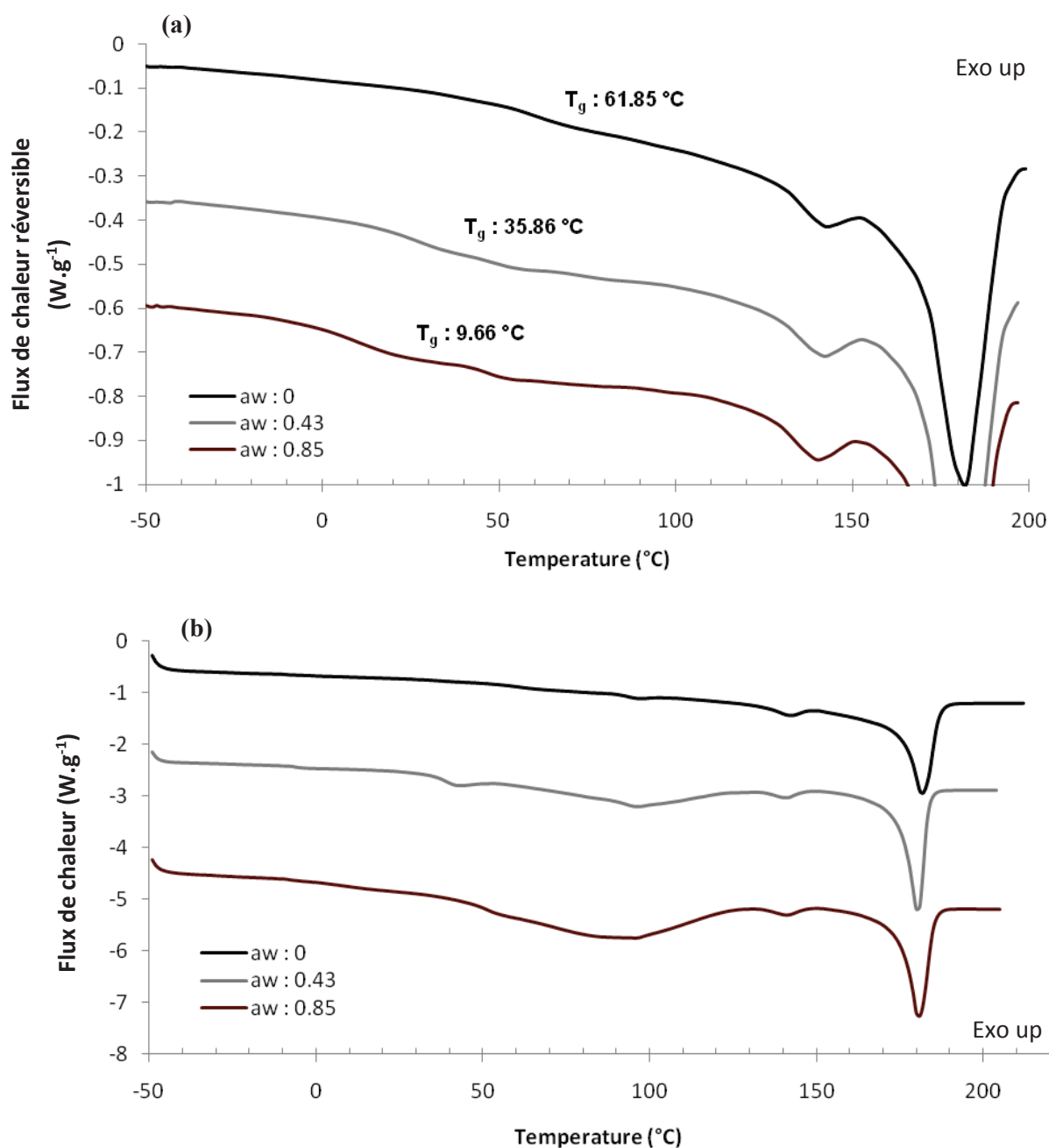


Figure A-1: Evolution de (a) la température de transition vitreuse et b) des pics exothermiques de fusion de l'EVOH32 en fonction de l'activité de l'eau obtenus par DSC modulée (modulation: $1^{\circ}C \cdot min^{-1}$, montée en température: $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$)

Annexe II. Caractérisation de mélanges EVOH/PVOH obtenus par voie fondu

II.A. Influence de l'hydratation sur les températures de transition vitreuse des films EVOH/PVOH

L'étude de l'hydratation des films EVOH (référence J102B), PVOH (référence PVOH MM) et EVOH/PVOH élaborés par voie fondu a été réalisée par DSC modulée. L'évolution des températures de transition vitreuse en fonction de l'activité de l'eau est présentée Figure A-2.

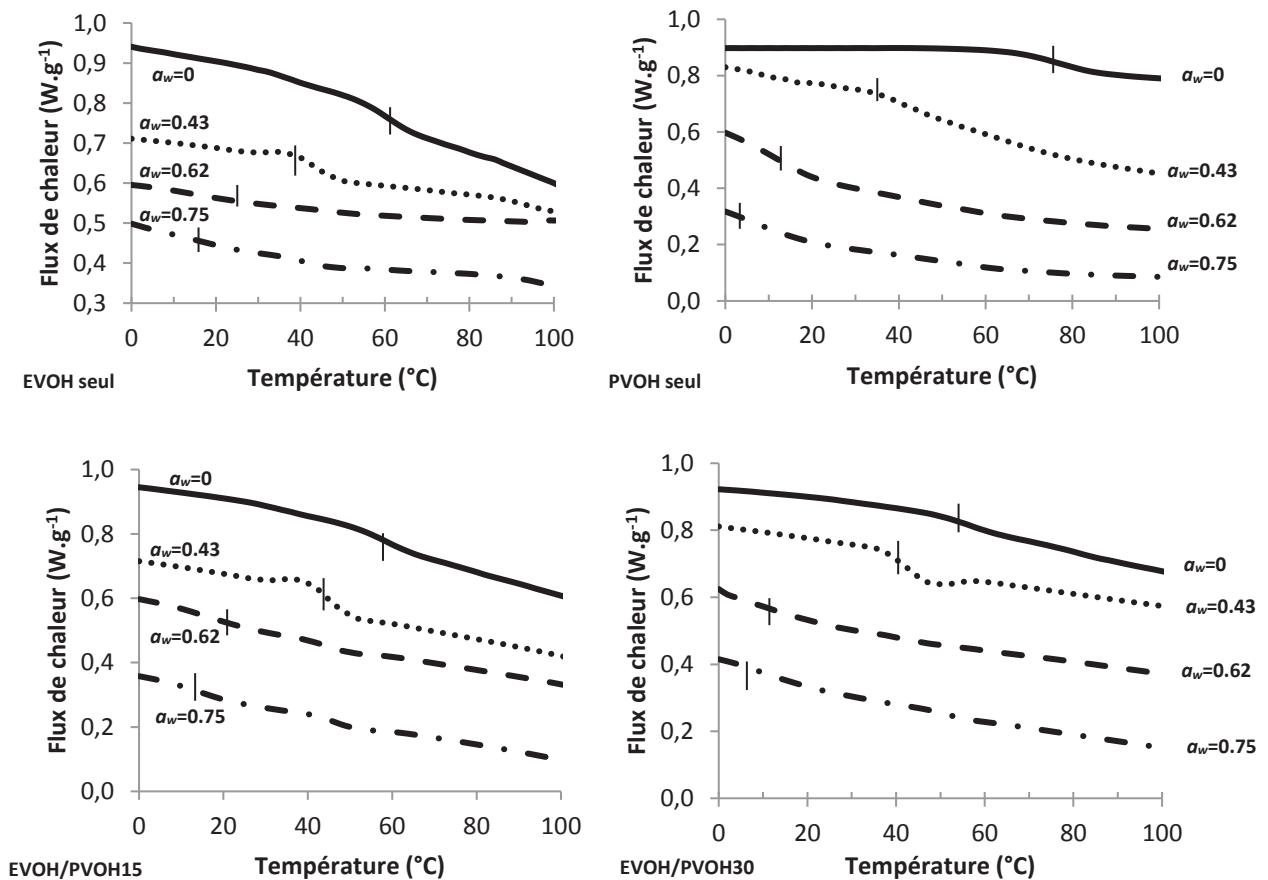


Figure A-2: Evolution de la T_g des films EVOH seul, PVOH seul, EVOH/PVOH15 et EVOH/PVOH30 en fonction de l'activité de l'eau par analyse DSC modulée (montée en température : 10 °C.min⁻¹, modulation : 1 °C.min⁻¹)

II.B. Influence de l'hydratation sur les propriétés mécaniques des films EVOH/PVOH

L'influence de la présence d'eau sur les propriétés mécaniques des films EVOH (référence J102B), PVOH (référence PVOH MM) et EVOH/PVOH a été étudiée grâce à des essais de traction. Les courbes obtenues pour les échantillons conditionnés à différentes activités sont présentées Figure A-3.

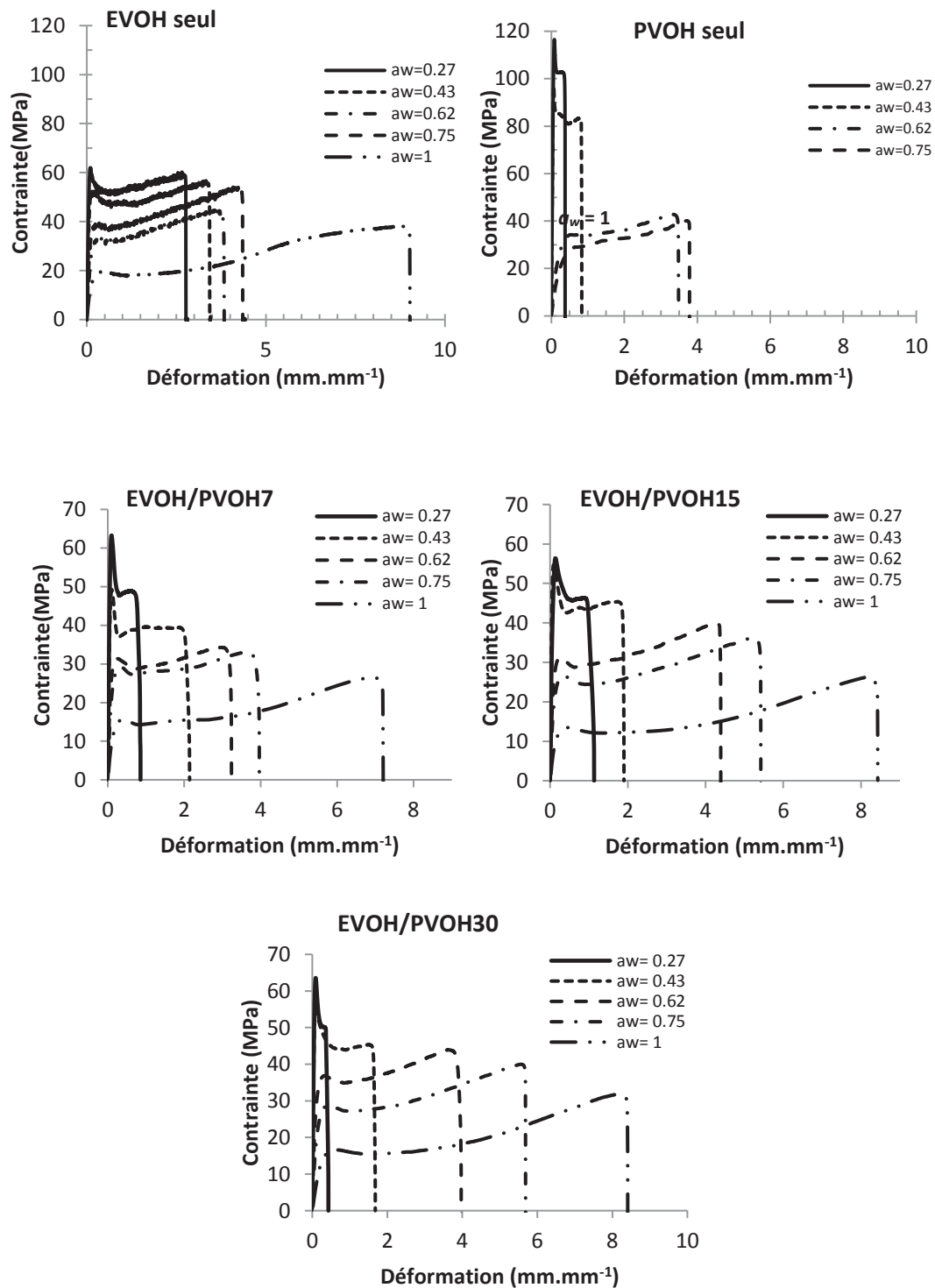


Figure A-3: Courbes de traction des films EVOH seul, PVOH seul, EVOH/PVOH7, EVOH/PVOH15 et EVOH/PVOH30 en fonction de l'activité de l'eau ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Résumé

Amélioration des propriétés barrière d'un copolymère EVOH par les approches nanocomposites et mélanges de polymères. Relations structure-morphologie-propriétés

L'EVOH est un copolymère thermoplastique semi-cristallin composé de segments de polyéthylène et d'alcool polyvinylique de proportion variable. Grâce notamment à une importante densité d'énergie cohésive lui conférant d'excellentes propriétés barrière à l'oxygène et aux arômes en condition anhydre, ce matériau est aujourd'hui largement utilisé dans l'élaboration d'emballages alimentaires multicouches. Sa grande sensibilité à l'eau, provoquant une détérioration importante des propriétés du matériau en conditions hydratées, reste cependant la principale problématique liée à son utilisation actuelle. Dans ce contexte, les travaux ont dans un premier temps porté sur la compréhension approfondie du comportement d'hydratation de l'EVOH afin de mettre en évidence des relations propriétés-structure, ce qui n'avait pas été réalisé jusqu'à présent. Deux axes de recherches ont ensuite été développés dans le but d'améliorer les propriétés barrière du matériau aussi bien à l'état anhydre qu'à l'état hydraté, tout en conservant une bonne transparence et une tenue mécanique correcte. Le mélange de polymère avec l'élaboration de systèmes novateurs EVOH/PVOH d'une part, et l'approche nanocomposite d'autre part avec l'incorporation de charges de type montmorillonite et de dérivés de graphène ont été étudiés. Le choix de la voie fondu, procédé de mise en œuvre peu décrit dans la littérature pour ces systèmes, et celui des charges ont été guidés par la possibilité de transposer facilement les études à l'échelle industrielle.

Mots-clés : EVOH, Polymères, membranes, sorption d'eau, propriétés barrière, nanocomposites, perméabilités à l'eau et à l'oxygène, mélange de polymères, structure

Improvement of barrier properties of EVOH copolymer by nanocomposite and polymer blend approaches. Structure-morphology-properties relationships.

EVOH is a semi-crystalline thermoplastic copolymer composed of polyethylene and polyvinyl alcohol segments in various contents. Thanks to an important cohesive energy density leading to excellent oxygen and food aromas barrier properties in anhydrous state, this material is currently widely used in the elaboration of multilayer food packaging. Its high moisture sensitivity, causing an important deterioration of the properties of the material in hydrated conditions, still constitutes the main inconvenient for its current use. In this context, the studies were firstly focused on the detailed comprehension of the hydration behavior of EVOH in order to underline properties-structure relations, which was still unrealized. Two research axes were then developed in order to improve the barrier properties of the material in both dry and hydrated states, while remaining mechanical behavior and transparency stable. The polymers blend, on the one hand, with the elaboration of innovative EVOH/PVOH blends, and the nanocomposite approach on the other hand with the incorporation of montmorillonite and carbon based fillers were studied. The choice of the melting way, rarely described in the literature for these systems, and the one of the fillers nature were dictated by the possibility to easily transpose the experiments to an industrial scale.

Key-words : EVOH, Polymers, membranes, water sorption, barrier properties, nanocomposites, water and oxygen permeabilities, polymer blend, structure

Thèse du Fonds Unique Interministériel (FUI) effectuée au sein du laboratoire **d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)** – UMR CNRS 5223 dans le cadre du projet **NOXY II**.

Adresse : Bâtiment Polytech, 15 boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne