



HAL
open science

Propriétés barrière et mécaniques d'agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé et de polyesters biosources et biodégradables

Houssein Abdillahi

► **To cite this version:**

Houssein Abdillahi. Propriétés barrière et mécaniques d'agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé et de polyesters biosources et biodégradables. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2014. Français. NNT : 2014INPT0027 . tel-04557736

HAL Id: tel-04557736

<https://theses.hal.science/tel-04557736>

Submitted on 24 Apr 2024

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

M. HOUSSEIN ABDILLAHI

le vendredi 18 avril 2014

Titre :

PROPRIETES BARRIERE ET MECANQUES D'AGROMATERIAUX
THERMOPLASTIQUES A BASE DE FARINE DE BLE ET DE
POLYESTERS BIOSOURCES ET BIODEGRADABLES

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. LUC RIGAL

Rapporteurs :

M. ALAIN DUFRESNE, INP DE GRENOBLE

Mme VIOLETTE DUCRUET, INRA PARIS

Membre(s) du jury :

Mme MARIE-JOELLE MENU, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Présidente

M. LUC RIGAL, INP TOULOUSE, Membre

RÉSUMÉ

Des produits de consommation de première nécessité aux produits les plus fortuits, l'emballage, en particulier plastique, constitue aujourd'hui un élément indispensable de notre vie quotidienne. Son utilisation intensive dans le domaine agroalimentaire pour un usage unique à courte durée de vie incite aujourd'hui à s'orienter vers de nouveaux matériaux d'origine renouvelable et biodégradables, aux caractéristiques similaires que leurs homologues issus des ressources fossiles. Les mélanges à base de biopolymères et de biopolyesters peuvent être une bonne alternative. Dans ce présent travail de thèse, des mélanges de farine de blé, thermoplastifiée par du glycérol et de l'eau, et des polyesters biosourcés et biodégradables tels que le PLA et/ou le PHB ont été obtenus par extrusion baxis et moulés par injection thermoplastique. Les caractéristiques thermiques, thermomécaniques dynamiques, morphologiques, mécaniques et barrières de ces nouveaux matériaux ont été étudiés. De l'acide citrique a été utilisé comme agent de compatibilisation pour améliorer l'interface amidon/PLA. Les différentes investigations nous ont permis de mettre au point différents types de formulations aux caractéristiques mécaniques et barrières à la vapeur d'eau intéressantes pour la fabrication de corps de barquettes d'emballage alimentaire de denrées périssables comme la viande ou les fromages. L'aptitude au contact alimentaire des matériaux farine thermoplastifiée/polyester et l'impact de l'incorporation des polyesters sur la biodégradabilité de ces matériaux ont également été étudiés.

Mots clés : agro-matériaux, farine de blé, acide polylactique (PLA), polyhydroxybutyrate (PHB), acide citrique, extrusion baxis, injection-moulage, propriétés barrières, propriétés mécaniques, aptitude au contact alimentaire, biodégradabilité.

ABSTRACT

From basic and essential to unnecessary and optional consumer products, packaging, particularly plastic, is today an indispensable part of our daily life. Its extensive use in the food industry for a single use and for a short shelf-life encourages us today to move towards new renewable and biodegradable materials with similar characteristics than their counterparts from fossil resources. Biopolymers and biopolyesters blends can be a good alternative. Within the framework of this present work, wheat flour, thermoplasticised by glycerol and water, and biobased and biodegradable polyesters such as PLA and/or PHB, were blended using an industrial twin screw extruder and were injection-molded into thermoplastic materials. Thermal, dynamic thermomechanical, morphological, mechanical and barriers properties of these new materials were studied. Citric acid was used as a compatibilizer to improve the interface starch/PLA. The different investigations have allowed us to develop various types of formulations, with mechanical characteristics and barrier properties to water vapor, very attractive for manufacturing plastic food packaging which can be used for packaging the fresh meat or cheese products. Food contact suitability and biodegradability of thermoplasticised wheat flour/polyester materials have also studied.

Key words: agro-materials, wheat flour, poly(lactic acid) (PLA), polyhydroxybutyrate (PHB), citric acid, twin-screw extrusion, injection-molding, barrier properties, mechanical properties, food contact suitability, biodegradability.

A mes très chers parents,

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux, tant formulés,
Le fruit des innombrables sacrifices que vous avez consentis à mon égard,
Et que je ne saurais jamais acquitter*

A mes très chers sœurs et frères,

*Pour votre soutien sans faille,
Pour votre générosité sans faille et votre solidarité à toutes épreuves,*

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET). Ces travaux ont pu être réalisés grâce à la participation financière du Fonds Unique Interministeriel (FUI) et de la région Midi-Pyrénées.

Je remercie Marie-Elisabeth BORREDON et Carlos VACA-GARCIA, directeurs du LCA, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement Carlos VACA-GARCIA pour son dynamisme, son exigence scientifique ainsi que son investissement personnel sur les réflexions des travaux de chacun des doctorants du laboratoire. Merci également de m'avoir consacré du temps pour la préparation de ma soutenance et d'avoir su donner du relief à ma présentation de thèse.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Luc RIGAL, et mon co-directeur de thèse, Antoine ROUILLY, pour leur expertise scientifique et pour la confiance qu'ils m'ont accordé en me proposant ce sujet de thèse. Luc RIGAL, merci pour votre aide, pour votre disponibilité, pour vos précieux conseils et votre vision sur ces travaux de recherche. J'apprécie fortement votre investissement dans les travaux de rédaction et merci aussi de m'avoir formé et de m'avoir donné l'envie de continuer dans cette voie. Antoine ROUILLY, je ne te remercierai jamais assez pour tes encouragements, ton implication et ta confiance. Merci de m'avoir toujours laissé une grande liberté dans mon travail, me permettant ainsi d'acquérir l'autonomie nécessaire à tout travail de recherche. Merci d'avoir toujours su trouver les bons mots quand j'en avais besoin.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. A M. Alain DUFRESNE et Mme Violette DUCRUET, pour l'honneur qu'ils me font d'être les rapporteurs de ce manuscrit et d'avoir apporté des remarques constructives qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit. A Mme Marie-Joelle MENU pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Un grand merci à Xavier GARREAU, ingénieur de recherche à VEGEPLAST, d'avoir apporté sa vision industrielle à ce travail. Merci également pour ton appui constant à notre recherche et pour m'avoir régulièrement fourni en matières premières.

Bien entendu, ces travaux n'auraient jamais abouti sans l'aide précieuse de mes collègues du LCA, que j'ai eu plaisir de les côtoyer au quotidien. Un grand merci à Philippe EVON qui a guidé mes premiers pas en extrusion. Merci à Elodie CHABRAT pour sa gentillesse et sa constante collaboration qui s'est concrétisée par la publication de deux articles. Merci à Guillaume GAMON pour ses discussions scientifiques et ses précieux encouragements dans la dernière ligne droite. Un grand merci à William TAPIA, pour sa sympathie, sa disponibilité et son aide sur les différentes manip (extrusion, injection, minilab, etc). Merci d'être venu me chercher à la gare à chaque fois que je venais en train à Tarbes. Merci aussi à Laurent LABONNE, qui nous a rejoints vers la fin de ma thèse, pour sa sympathie et sa disponibilité. Merci également à Christine RAYNAUD et

Valérie SIMON pour l'aide et les conseils qu'elles m'ont apportées sur le montage du dispositif de perméabilité.

Je fais part de toute ma gratitude à Natalia CASTRO, sans laquelle une partie de ce travail n'aurait pu être effectuée. Merci pour ta gentillesse et pour tous ce que tu m'as apporté comme soutien et discussions. Tes qualités d'âmes n'ont d'égal que ta beauté. Mes sincères remerciements à Guadalupe VACA-MEDINA (Lopita), non seulement pour toutes les manip qu'elle m'a aidées à réaliser mais également pour sa très grande disponibilité et sa bonne humeur (JVF : Jamais Vu fâchée). Merci à Julien PUJOL pour sa disponibilité et son aide précieuse sur les tests de biodégradabilité.

Je tiens vivement à remercier Didier DANGLAS, pour sa forte réactivité et son constant dévouement. Merci pour avoir réussi, à plusieurs reprises, à dompter les machines, surtout lorsqu'elles devenaient un peu capricieuses. Merci aussi à Emmanuelle DAO et à Ingrid PELLETIER pour leur aide logistique quotidienne et surtout pour leur disponibilité et leur forte sympathie. Merci à Gilles HUMBERT pour son aide technique et pour sa bonne humeur. Au passage, je m'en voudrais de passer sous silence certains membres du laboratoire qui m'ont su rendre par leur bonne humeur cette expérience aussi enrichissante qu'agréable à vivre. Je pense notamment à Karine (la djiboutienne), Marie-Christine, Isabelle, Mireille, Vanessa, Thierry, Michaël, Jérôme, Éric, David, Laure, Marion, Stéphanie, Virginie et Muriel. Un grand merci spécial pour Golnaz SENDER, ma maman du laboratoire, qui m'a bien secouru avec son mari.

Je remercie tous les doctorants (anciens et nouveaux) du laboratoire LCA qui ont su partagé avec moi les moments de bonheur, de quelques peines mais surtout de taquineries aussi plaisantes les unes que les autres. Emilie, Louise, Romain, Julien B., Christian, Mamadou, Leslie, Alla, Anna, Nicoletta, Zaher, Guillaume B., Hermine, Thibaud, Pauline, Cédric, Quang Hong, Tianming, Cécile, Carl, Sabina, Pranudda et Djibril, j'ai été ravi de vous connaître et mes sincères remerciements pour ses moments passés dans une ambiance chaleureuse et agréable. Merci aussi à Bastien pour sa bonne humeur et son aide informatique. Benjamin, toulousain à 100 %, merci pour ta gaieté quotidienne et pour toutes les discussions, scientifiques, politiques, religieuses et autres que je ne citerai pas ici. Assad et Gildas, merci de m'avoir supporté pendant ces deux dernières années, merci pour votre soutien de tous les instants, merci pour votre sincère amitié, et enfin, merci pour les moments partagés en dedans et en dehors de ma thèse.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à mes parents, mes frères et sœurs, à la famille Ali LODON de Lyon, à tous mes proches et amis, qui m'ont aidé et toujours soutenu et encouragé.

Sommaire

Introduction.....3

**Chapitre I : Plastiques biodégradables appliqués à l’emballage
..... 7**

I.1 Enjeux et perspectives pour les emballages biodégradables 8

I.1.1 L’emballage..... 8

I.1.2 Les matières plastiques dans l’emballage..... 11

I.1.3 L’emballage plastique dans une économie durable 17

I.1.4 Conclusion..... 23

I.2 Des bioplastiques biodégradables adaptés pour la fabrication des emballages 25

I.2.1 L’acide polylactique (PLA)..... 27

I.2.2 Les polyhydroxyalcanoates 30

I.2.3 Les amidons thermoplastiques 32

I.2.4 Les mélanges amidon/polyesters..... 39

I.3 Les propriétés barrières aux gaz des bioplastiques biodégradables 48

I.3.1 Le phénomène de dissolution-diffusion 48

I.3.2 La perméabilité aux gaz des polymères..... 55

I.3.3 Influence de la nature et de l’état structural du polymère sur la perméabilité..... 61

I.3.4 La perméabilité aux gaz des polymères biodégradables biosourcés et de leurs mélanges. 66

I.4 Conclusion..... 70

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux de l’étude..... 73

II.1 Caractérisations des matières premières..... 74

II.1.1	La farine de blé.....	74
II.1.2	Caractérisations des polyesters.....	85
II.1.3	Conclusion sur les matières premières	90
II.2	Production des mélanges et mise en forme des matériaux.....	91
II.2.1	Plastification de la farine et compoundage avec les polyesters par extrusion bivis	91
II.2.2	Mise en forme des mélanges par injection thermoplastique.....	97
II.3	Transformations structurales de la farine	99
II.3.1	Thermoplastification de la farine en extrudeur bivis.....	99
II.3.2	Caractérisations physico-chimiques de la farine thermoplastifiée	101
II.3.3	Conclusion.....	108
II.4	Dispositifs d'étude des propriétés barrières aux gaz des matériaux farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables	108
II.4.1	Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau	109
II.4.2	Mesure de la perméabilité aux gaz	112
II.4.3	Bilan sur les dispositifs de perméation aux gaz et à la vapeur d'eau	125
II.5	Conclusion.....	126
Chapitre III : Etude des mélanges farine thermoplastifiée/acide polylactique.....		129
III.1	Productions des mélanges farine thermoplastifiée/PLA	130
III.2	Caractérisations des mélanges FP/PLA.....	133
III.2.1	Propriétés thermiques, thermomécaniques dynamiques et morphologiques des mélanges FP/PLA	134
III.2.2	Humidité et densité des mélanges FP/PLA	140
III.2.3	Propriétés mécaniques des mélanges FP/PLA.....	143
III.2.4	Conclusion.....	146
III.3	Etude des propriétés barrières des mélanges FP/PLA.....	147

III.3.1	Evaluation des propriétés barrières à la vapeur d'eau des mélanges FP/PLA.....	147
III.3.2	Perméabilité à l'oxygène (PeO ₂)	154
III.3.3	Conclusion.....	156
III.4	Etude de l'influence de l'acide citrique sur les propriétés barrières des mélanges FP/PLA.....	156
III.4.1	Préparation des mélanges FP/PLA/Acide citrique	157
III.4.2	Caractérisation des mélanges FP/PLA/Acide citrique.....	159
III.4.3	Perméabilité des mélanges FP/PLA/Acide citrique.....	163
III.4.4	Bilan sur le rôle de l'acide citrique.....	166
III.5	Conclusion.....	167
	Chapitre IV : Etude des mélanges farine thermoplastifiée/polyhydroxybutyrate	171
IV.1	Productions des mélanges farine thermoplastifiée/PHB.....	172
IV.2	Caractérisations des mélanges farine thermoplastifiée/PHB	173
IV.2.1	Propriétés thermiques, physico-chimiques, thermomécaniques dynamiques et morphologiques des mélanges FP/PHB.....	173
IV.2.2	Humidité et densité des mélanges FP/PHB	181
IV.2.3	Propriétés mécaniques des mélanges FP/PHB	183
IV.2.4	Conclusion.....	186
IV.3	Etude des propriétés barrières des mélanges FP/PHB.....	187
IV.3.1	Perméabilité à la vapeur d'eau	187
IV.3.2	Perméabilité à l'oxygène	192
IV.3.3	Conclusion sur les propriétés barrières des mélanges FP/PHB	194
IV.4	Conclusion.....	195

Chapitre V : Optimisation des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour la fabrication de barquettes alimentaires	199
V.1 Formulation des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour le moulage de barquettes alimentaires	200
V.1.1 Préparation des mélanges FP/PLA/PHB	200
V.1.2 Résistance mécanique et perméabilité des mélanges FP/PLA/PHB.....	207
V.1.3 Bilan sur l'influence simultanée des deux polyesters sur la matrice de farine thermoplastifiée	213
V.2 Aptitude au contact alimentaire des matériaux mélanges farine thermoplastifiée/polyester biodégradable	214
V.2.1 Migration globale dans les simulants aqueux.....	214
V.2.2 Imperméabilité aux graisses	215
V.3 Biodégradabilité des matériaux mélanges FP/polyester biodégradable	216
V.3.1 Conditions de mesure de la biodégradation.....	216
V.3.2 Validation du test de biodégradabilité selon la norme NF EN ISO14855.....	216
V.3.3 Evaluation de la biodégradabilité ultime des mélanges FP/polyester biodégradable.....	217
V.4 Conclusion.....	219
Conclusion générale et perspectives	223
VI. Partie expérimentale	230
VI.1 Caractérisations chimiques des matières premières	230
VI.1.1 Détermination de la teneur en eau	230
VI.1.2 Détermination du taux de matières minérales	230
VI.1.3 Détermination de la teneur en lipides.....	230
VI.1.4 Détermination de la teneur en fibres	231

VI.1.5	Détermination de la teneur en amidon.....	232
VI.1.6	Détermination de la teneur en protéines.....	233
VI.1.7	Granulométrie.....	234
VI.2	Analyses physico-chimiques	235
VI.2.1	Spectroscopie infrarouge.....	235
VI.2.2	Diffraction des rayons X.....	235
VI.2.3	Résonance Magnétique Nucléaire.....	236
VI.2.4	Analyse enthalpique différentielle.....	236
VI.3	Mesure des propriétés fonctionnelles et morphologiques	238
VI.3.1	Microscopie électronique à balayage.....	238
VI.3.2	Isothermes d'adsorption.....	238
VI.3.3	Mesure de densité.....	239
VI.3.4	Rhéologie.....	240
VI.3.5	Analyse Mécanique Dynamique.....	241
VI.3.6	Traction mécanique.....	242
VI.3.7	Chromatographie d'exclusion stérique.....	243
VI.3.8	Mesure de l'angle de contact.....	244
VI.3.9	Test de biodégradabilité.....	245
VI.3.10	Migration globale dans les simulants aqueux.....	249
VI.3.11	Imperméabilité aux graisses.....	249
VI.4	Mise en œuvre et mise en forme	250
VI.4.1	Extrusion bivis.....	250
VI.4.2	Injection moulage.....	252
Annexes	257
A.	Annexe A: Structures et propriétés de l'amidon	258
B.	Analyses complémentaires des tests de biodégradabilité	263
Références bibliographiques.....	273

Abréviations

Matériaux et réactifs:

CA : acide citrique

CAX : formulation constituée de 75 parts de farine thermoplastifiée par du glycérol (15 parts) uniquement, de 25 parts de PLA et de X parts d'acide citrique, X allant de 0 à 20 parts.

CHCl₃ : chloroforme

FP : farine thermoplastifiée constituée de 61,4 % de farine sèche, 17,6 % d'eau et 21 % de glycérol

FP granulés : extrudat de farine thermoplastifiée

FP injectée : éprouvette de farine thermoplastifiée obtenue par injection-moulage

FPHBX : formulation constituée de 70 parts de farine thermoplastifiée et de X parts de polyhydroxybutyrate, X allant de 0 à 70 parts

FPLAX : formulation constituée de 70 parts de farine thermoplastifiée et de X parts d'acide polylactique, X allant de 0 à 70 parts

PEBD : polyéthylène basse densité

PHB : polyhydroxybutyrate

PK : papier Kraft

PLA : acide polylactique

PP : polypropylène

PS : polystyrène

THF : tétrahydrofurane

Techniques utilisés :

ADF-NDF : neutral detergent fiber – acide detergent fiber, dosage permettant d'obtenir une estimation des teneurs en composés pariétaux : lignines, cellulose et hémicelluloses

AED : analyse enthalpique différentielle

ATR : technique de réflexion totale atténuée

CES : chromatographie d'exclusion stérique

DRX : diffraction des rayons X

DVS : sorption dynamique de vapeur d'eau

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GAB : modèle de **Guggenheim Anderson et deBoer**

MEB : microscopie électronique à balayage

RMN CP/MAS : résonance magnétique nucléaire à angle magique (CP/MAS : Cross Polarisation Magic Angle Spinning)

Paramètres expérimentaux

a : paramètre ajusté du modèle de porosité

a_w : activité de l'eau

C_{tr} : coefficient de transport du gaz perméant

CO_2 : dioxyde de carbone

D_{app} : coefficient de diffusion apparent

E : module d'Young

E' : module de conservation

E'' : module de perte

EMS : énergie mécanique spécifique

F_{obs} : valeur de Fisher

K_b : paramètre ajusté du modèle de Nicolai-Narkis

N : vitesse des vis

N_2 : azote

O_2 : dioxygène

$P_{butée}$: pression butée correspondant à la pression axiale exercée par les vis sur les butées du groupe d'entraînement de l'extrudeur par réaction de la pression matière sur l'ensemble des vis

$P_{filière}$: pression matière à la filière mesurée au moyen d'une sonde température

P_e : perméabilité aux gaz et aux vapeurs

Q : débit matière

$R^2_{ajusté}$: coefficient de régression ajusté

S et S' : paramètres ajustés du modèle de Nielsen

T_0 : température initiale de gélatinisation

T_C : température conclusive de gélatinisation

T_c : température de cristallisation

T_f : température de fusion

$T_{filière}$: température matière à la filière mesurée au moyen d'une sonde température

T_g : température de transition vitreuse

T_p : température du pic de gélatinisation

t_{obs} : valeur de Student

W_{12} : travail théorique d'adhésion

WVP : perméabilité à la vapeur d'eau

X_0 : quantité d'eau adsorbée de la couche mono-moléculaire correspondant à la saturation de chaque site primaire (g eau/100 g de matière sèche)

β : adsorptivité

γ : énergie de surface

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement

γ_{12} : tension interfaciale du mélange

γ^d : composante dispersive de l'énergie de surface

γ^p : composante polaire de l'énergie de surface

ΔH : enthalpie de gélatinisation

ΔH_f : enthalpie de fusion

ΔH_c : enthalpie de cristallisation

ε_r : allongement à la rupture

ε/k : température de Lennard Jones, ε correspond à la profondeur du puit de potentiel de Lennard Jones et k , à la constante de Boltzmann

η : viscosité

λ : paramètre ajusté du modèle de Takayanagi

ν : coefficient de poisson

σ_{\max} : contrainte maximale en traction

ϕ : fraction volumique

χ : taux de cristallinité



Les matières plastiques, omniprésentes dans notre univers quotidien, sont très largement exploitées pour leurs multiples qualités dans des domaines aussi variés que l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir, etc. Néanmoins, l'utilisation massive pour des usages courants s'est traduite par l'accumulation de ces matières plastiques dans notre environnement, source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes.

Dans cet environnement mondial où les suspicions à l'égard du plastique n'ont cessé de croître et où la notion du développement durable est devenue une préoccupation majeure, nul doute que l'émergence des solutions alternatives du côté de la biomasse végétale porte un espoir. Substituer les plastiques conventionnels par d'autres plastiques plus respectueux de l'environnement, avec des propriétés comparables, est un axe majeur qui est en plein essor depuis plus d'une décennie.

C'est dans ce contexte que le projet VEGEPACK® a été lancé en 2009 par la société VEGEPLAST, fondée en 2003 suite à un travail de thèse mené au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA, UMR1010 INRA/INP-ENSIACET) qui contribue depuis de nombreuses années à la valorisation non-alimentaire des agroressources. Ce projet avait pour objectif de développer un nouveau biomatériau rigide sous forme de barquette biodégradable et compostable, 100 % d'origine renouvelable, à propriétés barrières spéciales pour la conservation des denrées alimentaires à date limite de consommation. Il a regroupé, en plus du LCA, des partenaires industriels comme le groupe *ARCADIE Sud-Ouest* (producteur et distributeur de produits carnés toutes espèces), le groupe *3A* (coopérative laitière, récemment fusionnée avec le groupe coopératif SODIAAL) et un laboratoire de recherche, le Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT).

Le principal axe de recherche du projet VEGEPACK® fait appel à l'introduction de nouveaux constituants d'origine renouvelable dans une matrice végétale d'origine agricole, la farine de blé. Le LCA qui s'intéresse depuis fort longtemps à la mise au point de matériaux composites par extrusion bivis et injection-moulage a proposé son savoir-faire au travers de ce travail de thèse. Cependant, la farine de blé seule, comme l'amidon, n'est pas aisément utilisable pour des applications dans l'emballage alimentaire à cause de sa très grande sensibilité à l'eau et de ses propriétés mécaniques et barrières insuffisantes. C'est pourquoi, elle sera associée à deux polyesters biosourcés et biodégradables que sont l'acide polylactique et le polyhydroxybutyrate.

Le principal défi de cette étude sera porté sur la compréhension des mécanismes de transfert de molécules de gaz au sein de ces mélanges à base de farine de blé et de(s) polyester(s) biodégradable(s). L'impact de la composition sur les propriétés mécaniques des mélanges sera aussi exploré.

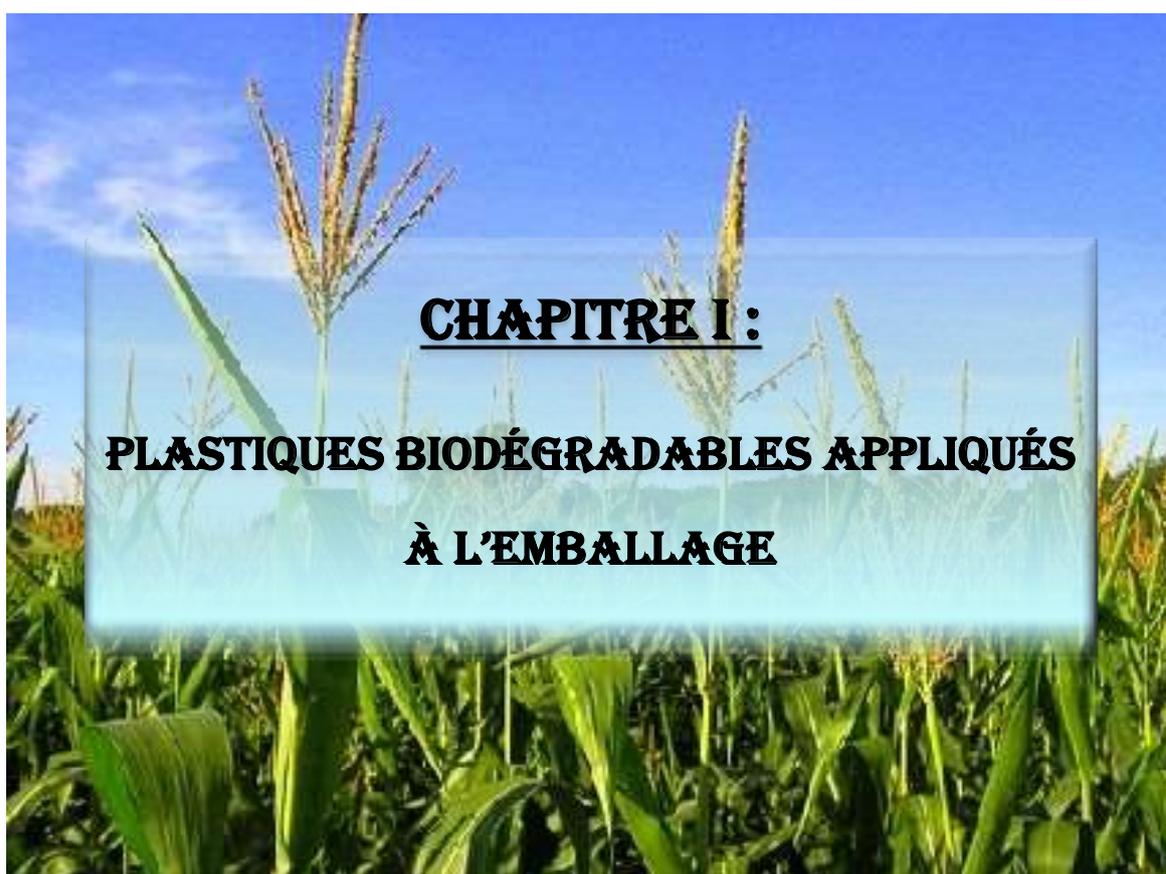
Le présent manuscrit comporte cinq chapitres suivis d'une conclusion générale et des perspectives.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit sera présenté les enjeux économiques et scientifiques du secteur de l'emballage alimentaire en insistant sur les mélanges amidon plastifié/polyesters biodégradables et sur les facteurs influençant les propriétés barrières des matériaux d'emballage.

Le deuxième chapitre permettra d'aborder les dispositifs expérimentaux mis en place pour cette étude, plus précisément le procédé d'extrusion bivis permettant d'obtenir en une seule étape la plastification de l'amidon et le compoundage avec les polyesters et l'injection-moulage d'une part, et les descriptions des dispositifs mis en place pour les mesures des perméabilités aux gaz des matériaux.

Le troisième et le quatrième chapitre seront respectivement consacrés à l'étude des mélanges farine thermoplastifiée/acide polylactique et farine thermoplastifiée/polyhydroxybutyrate et une analyse plus approfondie sera portée sur les liens pouvant exister entre la morphologie des mélanges et leurs propriétés mécaniques et barrières.

Enfin le cinquième et dernier chapitre sera consacrée à la validation de la mise en œuvre des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour la fabrication de corps de barquettes d'emballage alimentaire de denrées périssables comme la viande ou les fromages. Il s'agira d'étudier, au travers d'un plan d'expériences, l'influence du PLA et du PHB sur les propriétés mécaniques et barrières, lorsqu'ils sont incorporés simultanément dans la matrice de farine thermoplastifiée. L'impact de l'incorporation des polyesters sur la biodégradabilité des mélanges à base de farine thermoplastifiée sera également évalué et des tests permettant de valider l'aptitude au contact alimentaire de ces matériaux seront effectués.



Chapitre I : Plastiques biodégradables appliqués à l'emballage

I.1	Enjeux et perspectives pour les emballages biodégradables	8
I.1.1	L'emballage.....	8
I.1.2	Les matières plastiques dans l'emballage.....	11
I.1.3	L'emballage plastique dans une économie durable.....	17
I.1.4	Conclusion.....	23
I.2	Des bioplastiques biodégradables adaptés pour la fabrication des emballages	25
I.2.1	L'acide polylactique (PLA).....	27
I.2.2	Les polyhydroxyalcanoates	30
I.2.3	Les amidons thermoplastiques	32
I.2.4	Les mélanges amidon/polyesters.....	39
I.3	Les propriétés barrières aux gaz des bioplastiques biodégradables	48
I.3.1	Le phénomène de dissolution-diffusion	48
I.3.2	La perméabilité aux gaz des polymères.....	55
I.3.3	Influence de la nature et de l'état structural du polymère sur la perméabilité.....	61
I.3.4	La perméabilité aux gaz des polymères biodégradables biosourcés et de leurs mélanges	66
I.4	Conclusion.....	70

I. Plastiques biodégradables appliqués à l'emballage

Des produits de consommation de première nécessité aux produits les plus fortuits, l'emballage, par ses différentes fonctions, est devenu omniprésent dans notre vie quotidienne. Du conditionnement au stockage et au transport, il accompagne la fabrication et la distribution de quasiment tous les produits manufacturés, assurant leur protection et leur conservation jusqu'à l'utilisateur final. Il est même impliqué dans la mise en œuvre de l'usage de certains produits, comme par exemple les sachets d'infusion, les sachets solubles de plaquettes de lessive vaisselle, les poches ou conteneur de cuisson sous micro-onde, etc. L'emballage est aujourd'hui totalement intégré à la consommation de nos produits, assurant même une fonction de mise en valeur et de promotion, à tel point parfois que l'on pourrait croire qu'il prend plus de valeur que ce qu'il contient (bouteilles, flacons et boîtes de parfums et cosmétiques, de bonbons, d'alcools, de boissons, etc.). Il n'est pas rare de leur voir assurer une seconde vie dans un usage détourné de décoration ou d'agrément. Dans le domaine de l'agroalimentaire, l'emballage est aussi un élément déterminant de la commercialisation des produits, pour la sécurité alimentaire et la préservation des qualités organoleptiques, mais aussi pour la diversification des formes de présentation (découpe en parts et morceaux) et la durée de conservation des denrées périssables (date limite de consommation ou D.L.C).

Après avoir situé les enjeux économiques de ce secteur d'application des matériaux, nous préciserons quelles sont les limites apparues avec la mise en œuvre intensive de l'emballage et quelles perspectives sont ouvertes aux matériaux biodégradables dans ce domaine. Les caractéristiques des polymères biosourcés et biodégradables sélectionnés dans cette étude seront ensuite présentées et l'état des connaissances sur les propriétés barrières de ce type de matériau sera discuté dans la perspective de l'écoconception d'un nouvel emballage alimentaire.

I.1 Enjeux et perspectives pour les emballages biodégradables

I.1.1 L'emballage

Que ce soit sous forme de peaux d'animaux, de coquillages ou de feuilles dans la préhistoire, puis de céramiques et poteries, de tressage et paniers, de conteneurs en bois ou de tissus, les emballages ont, depuis 6000 ans av. J-C, toujours été indispensable aux hommes, pour rassembler, transporter, protéger, échanger et conserver leurs vivres. Ils ont continué à se perfectionner et se diversifier durant l'antiquité chinoise et égyptienne avec l'apparition de vanneries pour les légumes ou de récipients en verre pour les liquides, par exemple. Avec l'évolution des sciences et techniques qui a conduit aux premiers types de transformation des matériaux sous forme de papiers, de verres et de métaux, de nouveaux emballages sont apparus vers la fin du XIX^{ème} siècle. Mais ce n'est qu'au XX^{ème} siècle, avec le formidable développement de la chimie des polymères et de la plasturgie, que les emballages plastiques ont vu le jour. Conçu aussi pour faciliter les fonctions de transport, de stockage sans perte de place et d'identification du produit sans perte de temps, le phénomène du " tout emballé" a été amplifié par la grande distribution depuis les années 1960 ; et aujourd'hui il n'y a guère de produits sans emballage. Certains produits comme le yaourt et les laitages dérivés, les fromages en part, les viandes découpées et les charcuteries en tranche, ou les plats cuisinés, n'existeraient pas sans l'emballage dans les rayons en libre-service des magasins d'alimentation.

En réalité, l'emballage recouvre plusieurs catégories de produits qui ont été précisées par le décret français n°98-638 de 2007 :

- l'emballage primaire qui est celui en contact avec le produit lui-même, comme par exemple les bouteilles pour les liquides, les barquettes pour les produits humides frais, les sachets pour les produits solides secs, etc.
- l'emballage secondaire conçu comme étant un article qui doit assurer la fonction d'attraction, d'information et de service des marchandises qu'il contient sans en modifier les caractéristiques comme les étuis carton, les cageots, les bacs plastiques, etc.
- l'emballage tertiaire conçu pour faciliter la manutention et le transport des produits comme les palettes, les caisses, les feuillets et les housses ou films rétractables.

Ces trois types d'emballage, de caractéristiques différentes, concourent à assurer les fonctions de base, à savoir contenir et protéger les articles en vue de les présenter à la vente et les conserver le plus longtemps possible mais aussi :

- d'éviter les pertes et les détériorations des produits, contribuant ainsi à la réduction des pertes et gaspillages susceptibles de se produire tout au long de la chaîne de transformation et de distribution, du producteur au vendeur jusqu'au consommateur.
- de faciliter la logistique de transport, stockage et rangement, tant pour l'emballage lui-même que pour le conditionnement des produits alimentaires et leur distribution.

- de véhiculer des informations comme la marque et l'origine, la composition, la date limite de consommation, etc.
- d'assurer la promotion des produits qu'ils contiennent, à travers des messages de séduction, d'alerte au consommateur, de positionnement, etc.

Ainsi globalement, la conception de l'emballage, particulièrement de l'emballage assurant la présentation au consommateur, est soumise à l'attraction de deux forces principales que sont les fonctions techniques et marketing (Pothen, 2008). Elles se sont traduites par l'élaboration de solutions techniques et technologiques tant au niveau des matériaux constitutifs de l'emballage que de leur assemblage ou leur formage pour répondre aux différentes contraintes. Ces contraintes, extrêmement variées dans le domaine de l'emballage alimentaire, sont fonction de la nature des produits, de leurs conditions et leurs durées de conservation, des habitudes et pratiques d'usage du consommateur (Tableau I-1).

Aliment (T° de conservation/DLC)	Conditionnement emballage (UVC)	Composition requis en gaz	Propriétés barrières optimales			
			O ₂	CO ₂	H ₂ O	Autre
Viande Rouge (0-5°C / 6-14j)	barquettes, sachets, blister	P _{O₂} élevé (70-80%) P _{CO₂} faible (20-30%)	Élevé	Élevé	Élevé	-
Volaille (0-5°C / 3-7j)	boîtes, barquettes, blister	P _{N₂} élevé (50%) P _{CO₂} (50%)	Faible	-	Élevé	-
Poisson (0-5°C / 1-7j)	barquettes, sachets, opercules	P _{O₂} (40%) P _{CO₂} (30%), P _{N₂} (30%),	Élevé	Élevé	Faible	Odeurs
Lait fermenté (2-5°C / 16-18j)	bouteilles, briques	P _{N₂} (100%),	Élevé		Élevé	Lumière, Arômes
Fromage frais (<5°C / 1-8 sem)	boîte, barquettes, pots, sachets,	P _{N₂} (70%) P _{CO₂} (30%)	Élevé	Élevé	Élevé	Lumière
Fromage à pâte molle et dure (<5°C / 1-18 sem)	boîte, barquettes, pots, sachets, cloches	P _{CO₂} (100%)	Élevé	Faible	Élevé	-
Fruits et légumes (0-18°C / 1 sem)	sachets, barquettes, blister	P _{O₂} faible (1-5%) P _{CO₂} faible (0-5%), P _{N₂} (90%),	Élevé	Élevé	Élevé	Lumière, Odeurs
Farines, grains (2°C -25°C / 3 ans)	sachets, sacs	P _{N₂} (100%)-	-	-	Élevé	-

UVC : unité de vente consommateur.

Tableau I-1 : Exemples de denrées alimentaires et contraintes pour leurs conservations (Multon and Bureau, 1998; Petersen et al., 1999; Jeantet et al., 2007).

Pour l'emballage lui-même, les contraintes sur les matériaux concernent essentiellement :

- la processabilité au formage (forme du conteneur) et à l'assemblage (composite/complexe multicouche, fermeture conteneur, collage et operculage, etc.)
- les propriétés de résistance mécanique (traction, flexion choc lors du remplissage, du transport et des manutentions finales)
- les propriétés d'inertie thermique et de stabilité dimensionnelles, en particulier vis-à-vis des variations de température et d'hygrométrie dans la chaîne de conservation à froid.

A ces contraintes peuvent venir s'ajouter celles spécifiques de la manipulation des emballages avant leur garnissage, comme l'empilage, le dépilage des barquettes ou pots et leur convoyage dans les automates de remplissage. Et celles spécifiques à la mise sur le marché du produit emballé, comme l'état de surface et le toucher, la couleur voire l'odeur de l'emballage et pour de nombreux produits frais, la transparence permettant au consommateur d'apprécier directement l'état du produit emballé.

Concernant le couple emballage/produit, ce sont les propriétés d'inertie chimique et biologique dans les conditions de stockage et les propriétés barrières des matériaux qui sont les plus contraignantes. Quelques exemples de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène requise pour l'emballage de produits alimentaires sont donnés dans la Figure I-1.

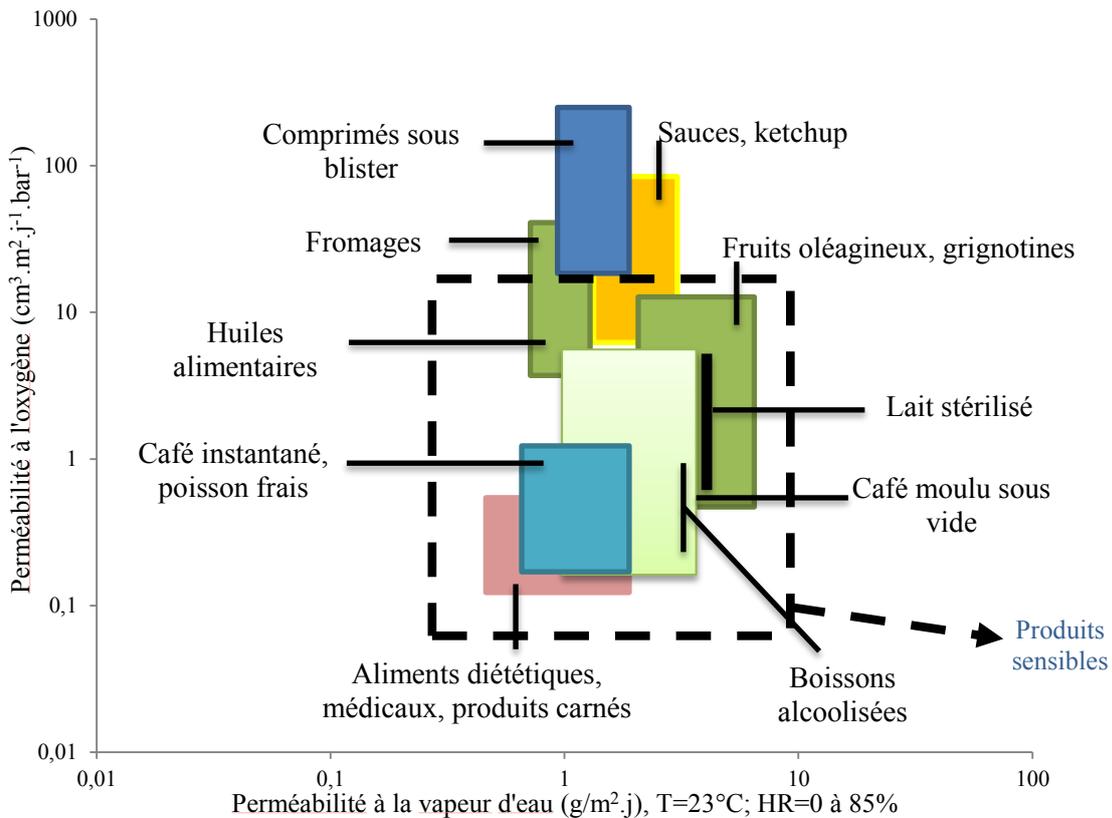


Figure I-1 : Propriétés barrières requises pour l'emballage des produits alimentaires (Langowski, 2006).
Zone en pointillé : produits sensibles.

Les matériaux plastiques à base de polymère synthétique ont permis de répondre à bon nombre de ces contraintes, expliquant leur place croissante dans l'emballage en particulier alimentaire.

I.1.2 Les matières plastiques dans l'emballage

Depuis ces soixante dernières années, l'industrie des matières plastiques est un domaine en pleine croissance (Figure I-2 et Figure I-3) dans lequel la demande européenne de plastique représente près de 21%. En 2011, pour une production de 47 Mt de matières plastiques, 39% ont été utilisés par le secteur de l'emballage (Figure I-4). En France, l'industrie de l'emballage comprenait en 2010 un ensemble de 862 entreprises employant plus d'une centaine de milliers de personnes.

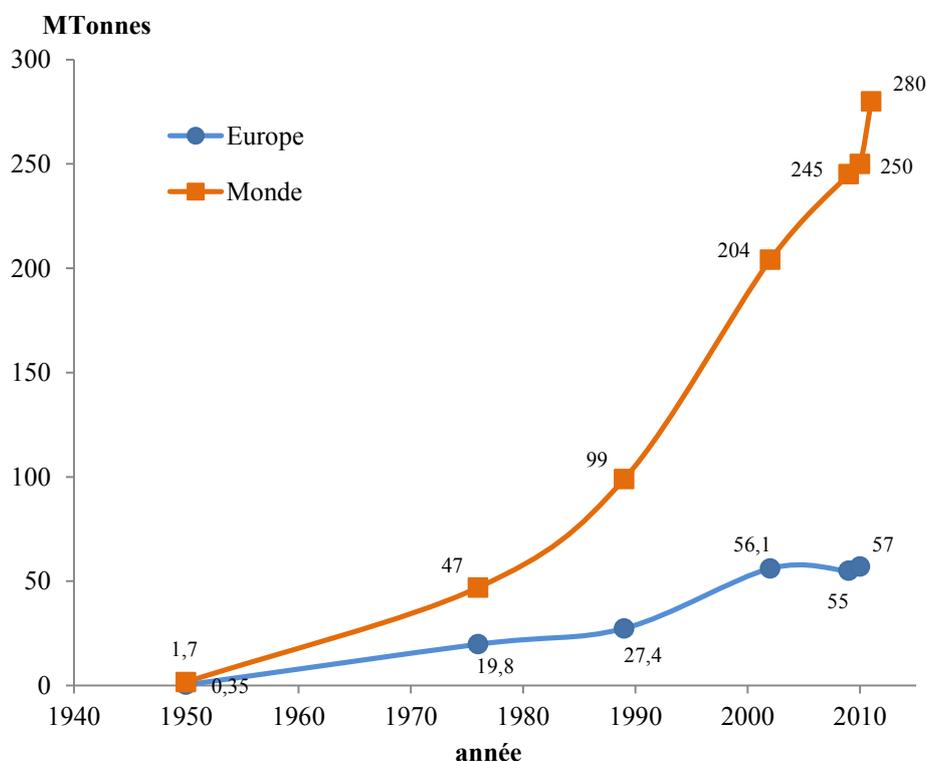


Figure I-2 : Productions mondiales et européennes de matières plastiques de 1950 à 2011 (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2012).

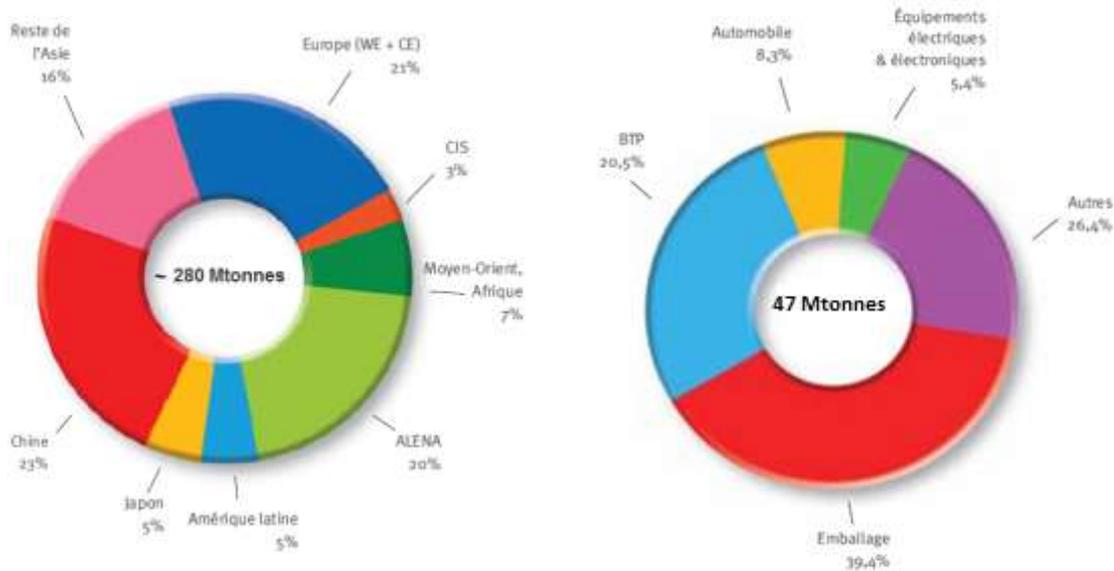


Figure I-3 : Production mondiale de matières plastiques en 2011 (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2012).

Figure I-4 : Demande européenne de matières plastiques par secteurs en 2011 (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2012).

Dans cette filière très hétérogène du fait de la multiplicité des matériaux employés qui a généré un chiffre d'affaires de près de 19 milliards d'Euro, c'est l'emballage plastique qui représente la plus forte valeur ajoutée (Figure I-5).

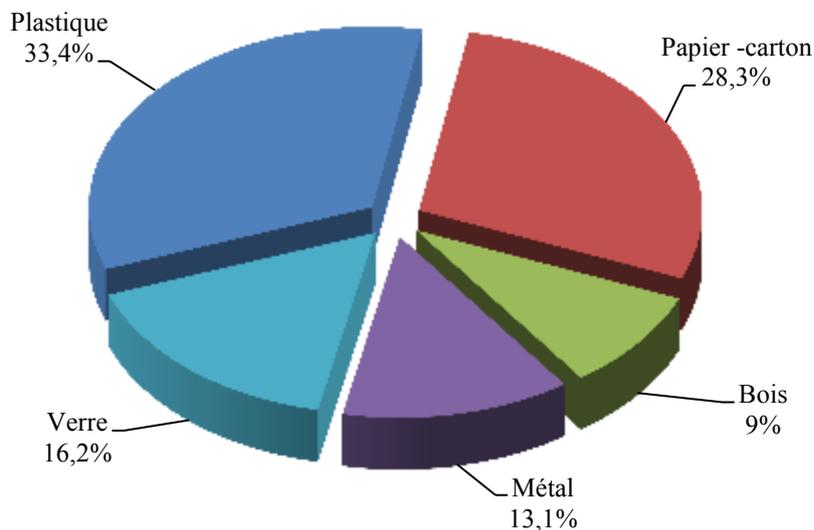


Figure I-5 : Répartition de la valeur ajoutée entre les différentes activités de l'emballage (SESSI, 2008).

La part des plastiques produits consacrée à l'emballage en France est estimée à plus de 4,6 Mt/an (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2012). C'est le secteur de l'agroalimentaire qui demeure le plus grand consommateur d'emballages plastiques.

Parmi les nombreux polymères synthétiques produits industriellement, cinq d'entre eux (PE, PP, PVC, PS et PET) représentent près des trois quart de la demande européenne des matières plastiques tout secteur d'application confondus (Figure I-6).

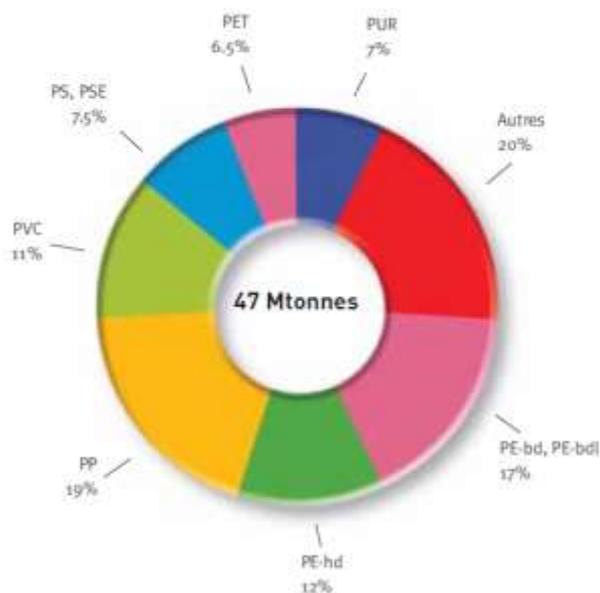


Figure I-6 : Demande Européenne des matières plastiques par type de résine en 2011 (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2012).

Ils sont largement exploités pour la fabrication d'emballage en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leurs stabilités thermiques et dimensionnelles, de leurs légèretés, de leurs inerties chimiques et biologiques, et de leurs aptitudes au formage des différents types d'emballage (Tableau I-2).

Chapitre I : Plastiques biodégradables appliqués à l'emballage

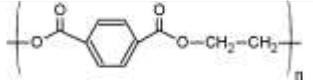
Caractéristiques \ Polymères	 Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)	 Polyéthylène haute densité (PEHD)	 Polychlorure de vinyle (PVC) (rigide)	 Polyéthylène basse densité (PEbd)	 Polypropylène (PP) (homo/copo)	 Polystyrène (PS) (cristal)	
Formules		$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$	$-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n\text{-}$	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n\text{-}$	$-\text{[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n\text{-}$	
Densité (g/cm ³)	1,3 – 1,4	0,94 – 0,97	1,35 – 1,5	0,92 – 0,94	0,90 – 0,91	1,04 – 1,05	
Température de fusion (°C)	245 – 255	128 – 135	100 – 260	110 – 120	160 – 170	130 – 171	
Température de transition vitreuse (°C)	73 – 78	-110	60 – 100	-110	-10/-20	90	
Cristallinité (%)	0 – 30	65 – 80	10 – 15	45 – 70	60/70	-	
Module d'Young (GPa) (en traction)	2,8 – 3,5	0,5 – 1,1	2,4 – 4	0,13 – 0,3	1,1 – 1,6	2,5 – 3,5	
Contrainte maximale (MPa) (en traction)	50 – 57	25 – 30	35 – 50	10 – 15	35 – 40/15 – 35	35 – 60	
Allongement à la rupture (%) (en traction)	30 – 70	500 – 700	25 – 80	200 – 600	150 – 600	1 – 4	
Résistance chimique	Acides	moyen	moyen	bon	bon	bon	moyen
	Bases	faible	bon	bon	bon	bon	bon
	Solvants	bon	bon	bon	moyen	bon	faible
	Alimentaires	bon	bon	bon	bon	bon	bon
Mise en forme	injection-moulage, extrusion, soufflage	injection-moulage, extrusion, soufflage, rotomoulage	injection moulage, extrusion	extrusion, injection-moulage, rotomoulage	injection moulage, extrusion, soufflage	injection moulage, extrusion	
Applications dans l'emballage	bouteilles pour boissons gazeuses et eau, films tubulaires pour saucisses, barquettes micro-ondables, etc.	sacs cabas, flacons de produits d'entretien, contenants de lait et de jus, bouteilles de produit de nettoyage, jerrycans, bidons, etc.	pots jetables, bouteilles d'huile, blisters, capsules, bouteilles de jus de fruit et de légumes, etc.	flacons pressables, sacs et sachets pour produits alimentaires ou industriels, sacs poubelles, etc.	Flacons à médicaments, bouteilles ketchup, contenant de yogourt et de crème glacée, etc.	Boîtes à œufs, barquettes, plateau entreposage fruits et légumes	
Prix [€/tonne]	1120-1150	1190-1250	840-1005	1230-1270	1220-1290	1570-2065	

Tableau I-2 : Caractéristiques et usage dans l'emballage des principaux polymères synthétiques industriels (Trotignon et al., 2006; Pothet, 2008; Carrega, 2009; Omnexus, 2013; Icis pricing, 2014).

Ainsi, la large gamme de propriétés mécaniques et thermiques de ces polymères synthétiques, de leurs formulations (cas du PVC plastifié par exemple) et de leur dérivé (cas du PS choc copolymère styrène butadiène par exemple), associée à leur aptitude à une mise en forme assurant un design adapté à des contraintes spécifiques (renforts mécaniques, collerette et bords pour l'opercule, système de vissage, etc.) permettent d'élaborer une solution fonctionnelle pour la plupart des emballages. Cependant, dans le cas des produits frais périssables, en particulier les viandes, les charcuteries et les fromages, les propriétés barrières vis-à-vis de la vapeur d'eau et de l'oxygène des polymères de grande diffusion (PE, PP, PVC et PS) sont considérées comme insuffisantes pour garantir une conservation efficace de ces denrées avec des délais de conservation suffisants pour assurer leur distribution (Figure I-7).

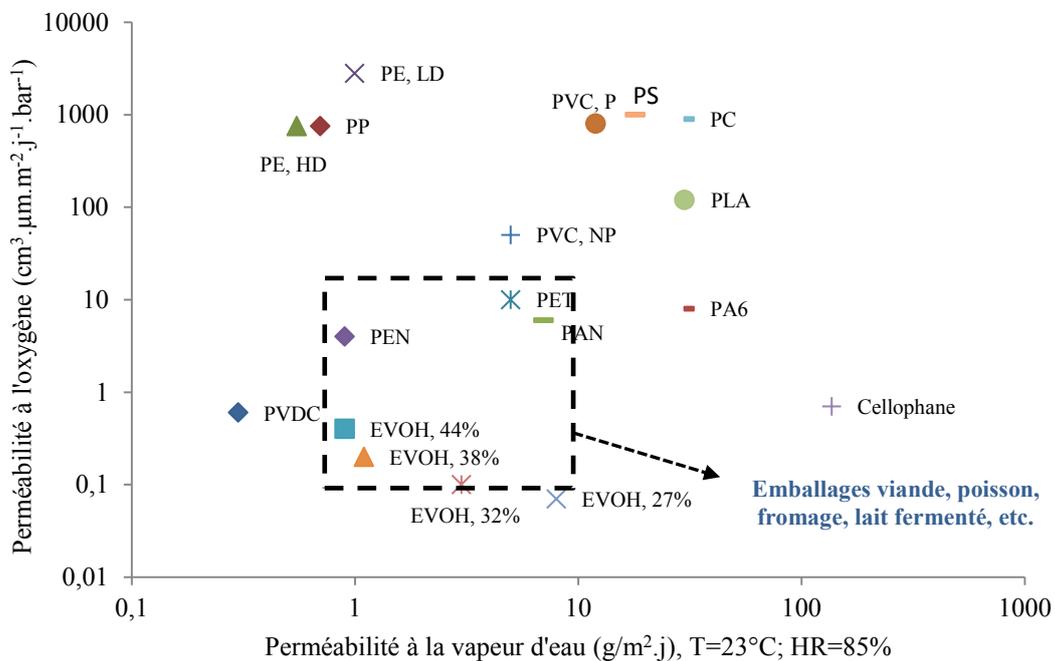


Figure I-7 : Perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène des polymères de grande diffusion (pour un film d'épaisseur 100µm) (Langowski, 2006). La zone en pointillés correspond à la gamme de limites de perméabilité des produits alimentaires sensibles à O₂ et à H₂O.

Cette limite explique le développement des applications du PET pour l'emballage mais aussi d'autres polymères techniques comme l'EVOH (copolymère d'éthylène-alcool vinylique) mis en œuvre sous forme de films pour former un complexe multicouche avec les autres polymères. Mais cette solution peut se heurter aux contraintes de conservation à haute humidité relative du fait de la perte de propriétés de certains de ces polymères techniques (Figure I-8).

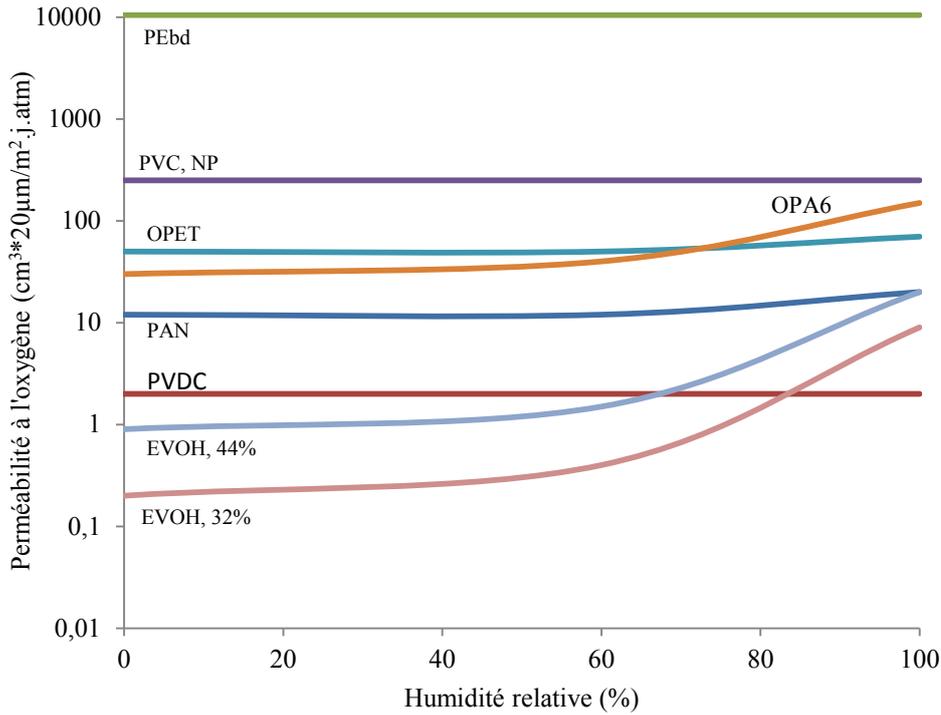


Figure I-8 : Influence de l’humidité relative sur la perméabilité au dioxygène à 20°C (EVAL Europe, 2013).

D’autres solutions techniquement plus élaborées comme l’incorporation de nanoparticules (Sanchez-Garcia et al., 2007a) ou le dépôt de couche mince d’aluminium ou oxyde d’indium-étain à la surface de film polymère ou par enduction de l’intérieur du contenant ont été proposées (Henry et al., 2001). Elles permettent de réduire très significativement la perméabilité au gaz, conduisant à un surdimensionnement des propriétés barrières par rapport à l’usage de l’emballage (Tableau I-3).

Film	Epaisseur du revêtement	Perméabilité à l’oxygène (cm ³ .m ⁻² .j ⁻¹) T=20°C, HR = 0 %	Perméabilité à la vapeur d’eau (cm ³ .m ⁻² .j ⁻¹) T=30°C, HR = 100 %
PET	-	122	41,40
Oxyde d’indium-étain/PET	37	0,99	0,58
Oxyde d’aluminium/PET	17	0,47	0,78

Tableau I-3 : Exemples de perméabilité à l’oxygène et à la vapeur d’eau d’un film PET enduit.

Cependant, bien qu’en s’orientant vers des innovations technologiques prometteuses, comme l’emballage actif et intelligent permettant de mieux contrôler la conservation des aliments et de la sécuriser, le développement de l’emballage plastique pourrait être remis en cause par deux questions : le coût et l’approvisionnement des matières premières d’une part, et l’impact environnemental de l’emballage.

I.1.3 L'emballage plastique dans une économie durable

La quasi-totalité des polymères synthétiques mis en œuvre dans l'emballage plastique est d'origine pétrochimique. Bien que la totalité de matières plastiques produites ne représentent que 5 % du pétrole extrait (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2011), leur prix est très dépendant du cours de cette matière première. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de rappeler les fluctuations au cours des dernières décennies, face à une demande croissante avec l'industrialisation des pays émergents, à la situation géopolitique des pays producteurs et à la pénurie toujours annoncée de cette ressource. Comme pour de nombreuses autres ressources, la demande croissante en matières plastiques des pays émergents comme la Chine ou l'Inde (Figure I-3) peut aussi contribuer à une pénurie partielle de certains polymères. Cela pourrait entraîner une augmentation de leurs prix, d'autant plus sensible que certains secteurs d'application des plastiques, comme l'automobile ou le bâtiment se développent aussi.

Sur le plan du prélèvement en carbone fossile et donc du potentiel de libération de CO₂, la contribution à l'émission de gaz à effet de serre est globalement sans commune mesure avec celle des carburants pétrochimiques. Mais dès lors qu'ils seront recyclés par incinération, cette empreinte sera voisine, voire supérieure à l'équivalent carburant, compte tenu des coûts en CO₂ liés à l'élaboration des polymères. La perspective d'une amélioration du recyclage des polymères directement par leur remise en œuvre dans les processus de transformation thermoplastique d'une part, et d'autre part par l'exploitation des ressources renouvelables pour la production des monomères, comme par exemple l'éthylène à partir du bioéthanol, pourrait permettre une amélioration du bilan carbone de la fabrication des matières plastiques. Mais ce sont par leurs impacts environnementaux en fin de vie que les emballages plastiques risquent d'être pénalisés dans leur développement.

I.1.3.1 Le recyclage des emballages plastiques

En effet, à la différence des applications des matières plastiques dans les secteurs de la construction, des équipements électriques et électroniques, de l'automobile ou de la décoration et l'ameublement, l'emballage est conçu pour un usage unique à courte durée de vie, identique à leur contenu dans le cas des produits alimentaires. Et leur distribution jusqu'au consommateur final se traduit par une très forte dispersion de la matière plastique, avec tous les autres déchets ménagers. La dégradation des matières plastiques synthétiques est très lente, que ce soit en sol ou dans l'eau, et leur rejet sans retraitement pose un problème d'accumulation. Il est directement observé avec la spectaculaire apparition de véritables nappes d'ordures constituées principalement de déchets plastiques flottant entre deux eaux, transportées par les courants marins et bloquées dans des zones spécifiques des océans (Figure I-9).



Figure I-9 : Grande zone d'ordures du Pacifique formant une " île" de déchets de la taille de la France (photo prise par « LapresseGalactique » (Derraik, 2002).

Il est aussi observé indirectement, sous la forme de minuscules débris et de particules issues de la fragmentation des matières plastiques, ingérées par les organismes marins à tous les niveaux de la chaîne alimentaire.

En Europe, après le durcissement des mesures encadrant l'enfouissement des déchets, l'Union Européenne a émis plusieurs directives(94/62/CE de 1994, puis 2005/20/CE suite à l'élargissement de l'UE (CEE, 1994, 2005) incitant les états membres à limiter la productions d'emballage et à promouvoir leur valorisation. Les solutions varient d'un pays à l'autre en fonction de leur infrastructure, de leur stratégie nationale de gestion des déchets et des technologies disponibles :

- le recyclage, consistant à la réutilisation des matières plastiques pour un nouveau cycle de fabrication représente généralement entre 15 et 30 % en Europe (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2011). Il concerne principalement deux types de plastiques à l'échelle industrielle, le PET et le PEhd, bien que quelques exemples de recyclage du PVC soient cités (membranes PVC de toiture dans le cadre de la rénovation de deux halles de l'aéroport d'Orly-9000 m² (Damien, 2009). Pour l'emballage, cette voie de recyclage se heurte aux contraintes de collecte, de tri et de nettoyage de ces plastiques. Les matières plastiques recyclées ne présentent plus les mêmes garanties que la matière d'origine, ce qui limite leur réemploi dans l'emballage alimentaire. De plus, les résines thermoplastiques recyclées voient leurs caractéristiques mécaniques affaiblies, limitant leur application comme appoint dans les composites. Une alternative au recyclage direct consiste à convertir le plastique en monomères et intermédiaires chimiques, comme par exemple dans le cas du PET dont la dépolymérisation par hydrolyse/thermolyse permet d'extraire l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique (Nikles and Farahat, 2005). En France, malgré un taux de recyclage de 61 % pour tous les matériaux

d'emballage confondus, celui des emballages plastiques n'était que de 22,7 % en 2010 (ADEME, 2011).

- en dehors de la filière d'enfouissement, les déchets plastiques impropres au recyclage, comme les emballages de petite taille ou les emballages multi-composants, sont exploités comme combustible dans les centrales d'incinération pour produire de l'énergie. Dans l'emballage plastique, le taux de valorisation énergétique était équivalent à celui du recyclage, en 2010, en Europe (33 % pour 32 %) (PEMRG (Plastics Europe Market Research Group), 2011). Cette voie pouvait paraître prometteuse en France, puisque la valorisation énergétique serait capable de faire économiser chaque année environ 300 kt d'équivalent pétrole pour le chauffage urbain et la production d'électricité (Chalmin and Gaillochet, 2009), avec un bilan énergétique meilleur que celui du recyclage (ADEME, 2002). Mais aujourd'hui, cette voie reste critiquée d'une part, pour sa contribution à l'effet de serre par dégagement de CO₂ d'origine carbone fossile, et d'autre part par la question des émissions de particules fines et de substances toxiques organiques comme les dioxines par exemple. L'implantation d'incinérateurs en proximité des zones urbaines n'est pas bien perçue par les habitants et les coûts de transport des déchets ne sont pas sans incidence sur la rentabilité de la production d'énergie.

Bien qu'apparemment paradoxale, compte tenu des propriétés fonctionnelles de conservation des aliments recherchées pour l'emballage, en particulier des denrées périssables, une alternative pour leur retraitement en fin de vie serait de les rendre accessibles à la biodégradation par les microorganismes naturels responsables de la décomposition des matières organiques.

I.1.3.2 La biodégradabilité des emballages plastiques

La biodégradation est un phénomène qui entraîne la décomposition des matières organiques sous l'action de microorganismes (bactéries, champignons, etc.), conduisant de façon ultime à de l'eau, du CO₂ et/ou du CH₄, et à une nouvelle biomasse induite par la croissance des microorganismes. Dans le cas des matériaux, elle met en jeu deux étapes (Castelan, 2010) :

- la déstructuration de l'assemblage polymère, qui peut être favorisée par des actions mécaniques comme le broyage, thermiques ou physicochimiques comme l'irradiation UV. Durant cette étape, les enzymes produites par les microorganismes exercent leur activité hydrolytique et/ou oxydante pour découper les polymères en fragments bioassimilables. C'est l'étape de biofragmentation qui a pour résultat global une augmentation de la surface du matériau en contact avec les microorganismes et leurs enzymes.
- la bioassimilation des fragments par les microorganismes, conduisant aux métabolites et à leur conversion intracellulaire en molécules élémentaires de CO₂, CH₄ et H₂O.

Ces deux étapes, qui sont le plus souvent concomitantes, peuvent être influencées par de nombreux facteurs comme :

- la structure des polymères
- leur cristallinité et leur masse moléculaire
- la diversité des activités enzymatiques requise pour l'hydrolyse/fragmentation des polymères
- la bioassimilation des fragments et donc la biodiversité des microorganismes mis en jeu
- la génération de molécules toxiques pour ces microorganismes.

Dès lors, pour qualifier la biodégradabilité des matériaux, il a été nécessaire de définir des normes, permettant de définir ainsi une nouvelle propriété fonctionnelle : l'aptitude à la biodégradation. Plusieurs approches des méthodes de mesure de la biodégradabilité existent selon le milieu mis en jeu (sol, eau, compost ou décharge) et en présence ou non d'air (aérobie, anaérobie) (Bastioli, 2005).

La norme européenne EN 13432, qui a vu le jour en 2000, permet de préciser les conditions spécifiques de compostage pour évaluer les critères de biodégradation des matériaux ainsi que les méthodes nécessaires pour déterminer cette biodégradabilité. Un matériau sera biodégradable si, en moins de 6 mois, au moins 90 % de ses constituants ont été assimilés par les microorganismes, le résultat ultime de cette assimilation étant la production de CO₂, d'eau et souvent d'un résidu indigeste. Cette norme permet également de tester l'impact des produits de dégradation sur l'environnement, c'est-à-dire l'écotoxicité. Plusieurs labels de certification de conformité avec cette norme ont été créés comme les labels *OK COMPOST* et *DIN CERTCO*. Ainsi, dès lors qu'il pourra satisfaire cette norme, un emballage plastique pourra rejoindre le circuit de retraitement des déchets organiques ménagers et des déchets verts par compostage.

Cette norme, associée aux travaux de recherches entamés depuis de nombreuses années sur l'élaboration de nouveaux polymères thermoplastiques et biodégradables (Avérous, 2004; Bastioli, 2005; Haugaard et al., 2001; Petersen et al., 1999; Rouilly and Rigal, 2002) a permis l'émergence d'une nouvelle catégorie de matériaux pour l'emballage : les bioplastiques biodégradables.

I.1.3.3 Les bioplastiques biodégradables pour l'emballage durable

Le terme bioplastique désigne les plastiques biodégradables, y compris ceux issus des ressources fossiles, et les plastiques biosourcés non biodégradables. Cette dernière catégorie regroupe les plastiques préparés par polymérisation de monomères issus des ressources renouvelables comme :

- les polyamides "verts" tel le RILSAN (PA11) préparés par Arkema à partir d'huile de ricin
- les bioéthylènes fabriqués à partir de l'éthanol issu de la canne à sucre, commercialisés par Dow Chemical et Crystalsev au Brésil
- le PVC vert, produit à partir de la canne à sucre et du sel
- le PET vert commercialisé sous le nom de Biomex

Ces bioplastiques ne sont pas plus biodégradables que leurs homologues issus des ressources fossiles, du fait de leurs caractéristiques hydrophobes interdisant l'accès aux enzymes hydrolytiques des microorganismes responsables de la biodégradation. Et ce n'est pas l'origine du carbone, fossile ou renouvelable, c'est-à-dire issus de la biomasse, constituant le matériau qui détermine la biodégradabilité (Figure I-10).

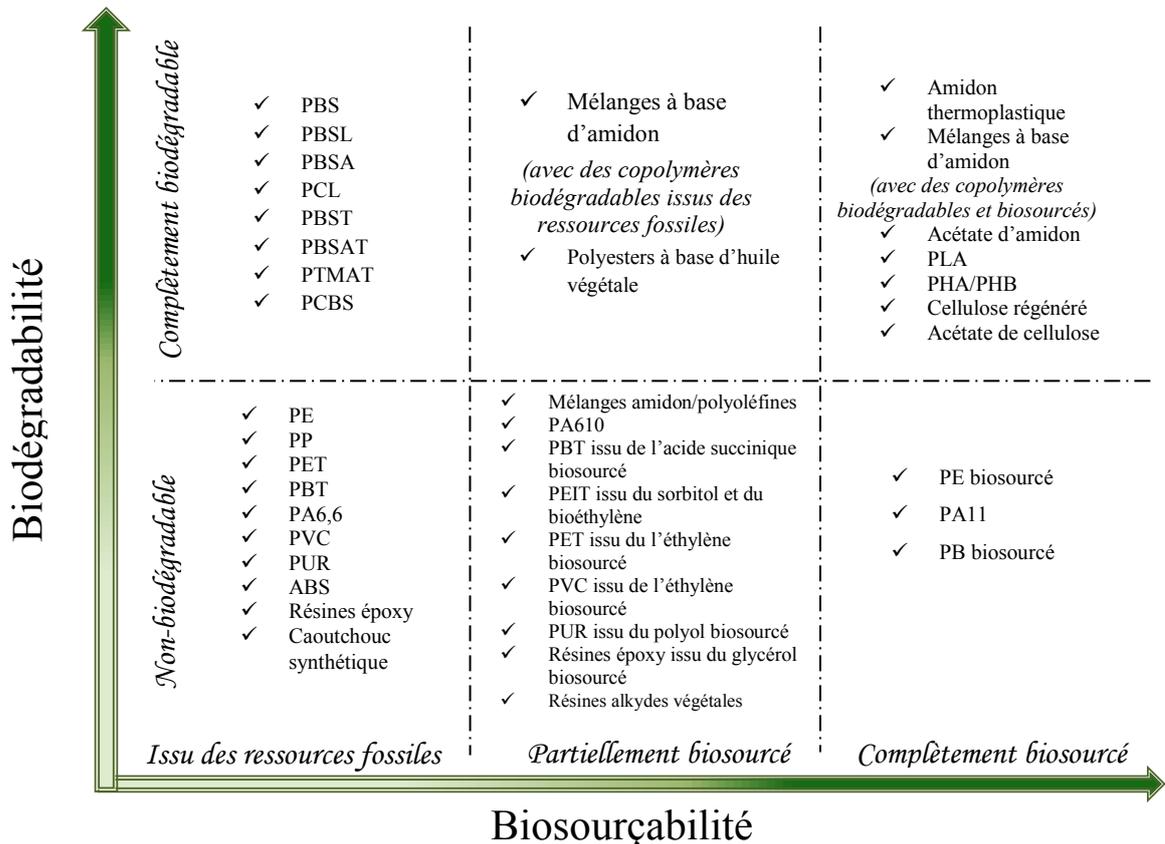


Figure I-10 : Polymères biosourcés et/ou biodégradables (Shen et al., 2009).

Ainsi, il existe des polymères entièrement issus du carbone fossile qui sont totalement biodégradables, notamment les polyesters aliphatiques tels que les polycaprolactones (PCL), les polybutylènes succinates (PBS), les polyesteramides (PEA) et des copolyesters aromatiques et aliphatiques (PBAT, PBSA). La liaison ester ou esteramide introduite dans la chaîne polymère leur assure une hydrophilie suffisante pour permettre leur décomposition et leur assimilation par les microorganismes d'un compost, même en présence de groupements aromatiques (Witt et al., 2001). N'étant cependant pas biosourcés, c'est-à-dire issus des ressources renouvelables, ces plastiques synthétiques biodégradables ne sont pas classés dans la catégorie des bioplastiques (ADEME, 2006).

Les bioplastiques biodégradables qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux, peuvent être classés en trois catégories, liées à leur mode de préparation :

- les plastiques obtenus par plastification de biopolymères naturels qui sont directement issus de la biomasse par extraction à partir de plantes ou d'animaux. Bien que de nombreux biopolymères aient été étudiés pour les rendre thermoplastiques, comme les protéines animales (collagène, caséine, etc.) ou végétales (gluten de blé ou maïs, globuline de soja ou de tournesol, etc.), ce sont les amidons thermoplastiques, leurs mélanges et l'acétate d'amidon, ainsi que la cellulose régénérée, l'acétate de cellulose et les chitosanes qui sont présents sur le marché des bioplastiques.
- les polymères synthétiques dont le monomère est obtenu par voie fermentaire sont aussi source de bioplastiques. L'acide polylactique (PLA), obtenu par polymérisation de l'acide lactique issu de la fermentation lactique des sucres en est l'exemple le plus connu, depuis de nombreuses années. Il est produit industriellement par plusieurs sociétés et entre dans la composition des bioplastiques, en particulier en mélange avec les amidons thermoplastiques.
- les polymères d'origine bactérienne, parmi lesquels les polyhydroxyalcanoates (PHAs) qui sont assimilés et stockés comme réserve d'énergie par certains microorganismes spécifiques, sont aussi exploités pour l'obtention de bioplastiques biodégradables.

Le marché des bioplastiques n'a cessé de croître depuis ces dix dernières années. Sa production était en 2011 d'environ 1,2 Mt (Figure I-11).

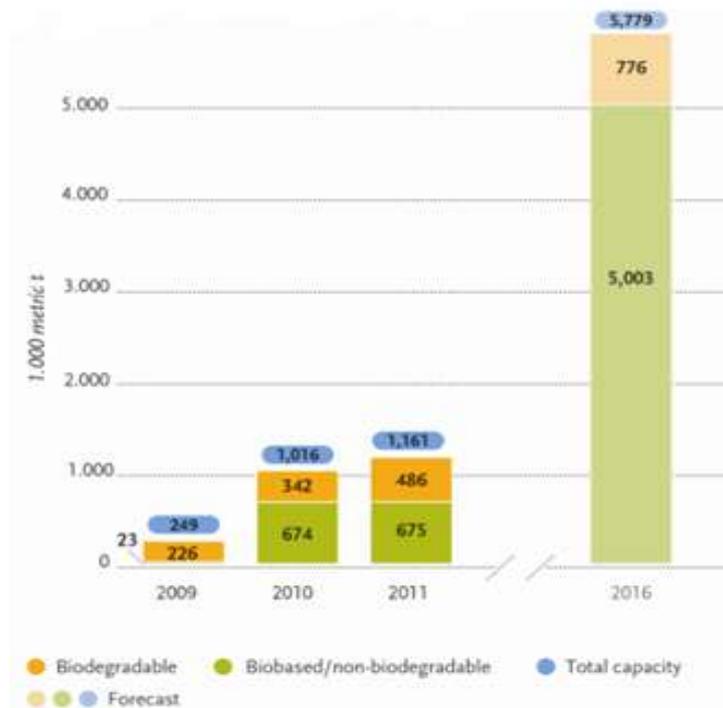


Figure I-11 : Production globale de bioplastiques (chiffres réels en 2011) et prévisions pour 2016 (European Bioplastics, 2012).

Les prévisions donnent une production d'environ 5,8 Mt en 2016, soit environ 2 % de la production mondiale des plastiques ; l'Europe représente une part importante de cette production, bien que certaines prévisions la place loin derrière l'Asie et l'Amérique latine (European Bioplastics, 2012).

La production de bioplastiques biodégradables représentait déjà plus de 42 % de la production des bioplastiques (Figure I-12) en 2011, avec environ 486 kt de produits toutes résines confondues.

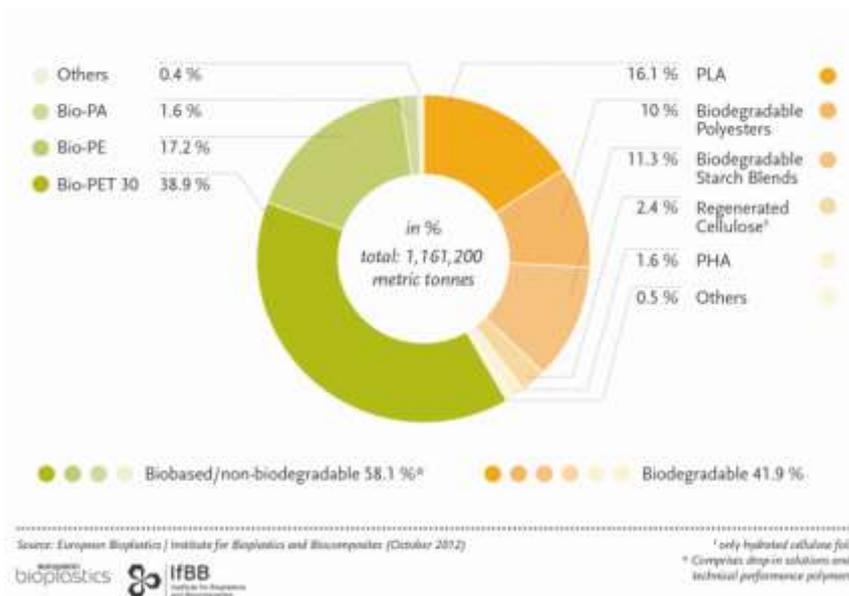


Figure I-12 : Capacité de production de bioplastiques par type de résine en 2011 (European Bioplastics, 2012)

La progression annoncée, bien que moins spectaculaire que celle des bioplastiques non biodégradables serait de plus de 60 % dans les quatre années à venir (Figure I-11). C'est le PLA qui est le polymère biodégradable le plus produit, avec 16,1 % de la production des bioplastiques et 38 % de celle des bioplastiques biodégradables.

I.1.4 Conclusion

S'appuyant sur des recherches menées depuis plusieurs décennies, la production de bioplastiques à partir des ressources renouvelables est aujourd'hui une réalité industrielle. Bien qu'encore discutée en raison des coûts en intrant et en énergie liés à la production agricole des biomasses exploitées pour leur fabrication, la réduction du prélèvement sur le stock de carbone fossile qu'ils représentent va bien dans le sens de la diminution des émissions de CO₂. L'introduction de la nouvelle propriété fonctionnelle de biodégradabilité en fin de vie conforte largement ce bilan favorable pour une empreinte environnementale réduite, en particulier dans le domaine de l'emballage alimentaire. Les bioplastiques biodégradables pourraient ainsi rejoindre le cycle annuel du retraitement des déchets de

productions agricoles et ornementales, des déchets de transformation agroalimentaire et de leur consommation, à travers leur compostage pour un retour comme amendement des sols. Leur méthanisation serait aussi une voie qui mérite d'être étudiée, ainsi que la mise en place d'un label et d'un marquage permettant de les distinguer des plastiques non-biodégradables pour les trier.

Certains pourraient s'interroger sur la concurrence avec les besoins alimentaires, mais d'après les derniers résultats publiés par European Bioplastics (2013), les matières premières nécessaires à la production de bioplastiques n'occupent qu'une fraction minime (~0,006 %) de la superficie agricole mondiale qui totalise 5 milliards d'hectares.

En Europe, le marché des bioplastiques biodégradables pour l'emballage est estimé à plus 215 kt/an (European Bioplastics, 2012). Au-delà de l'effet marketing lié à l'image de "produit vert, ami de l'environnement" qu'ils véhiculent auprès des consommateurs, l'emballage biodégradable pourra encore se développer, en substitution du non-dégradable, sous deux conditions principales :

- développer des modes d'emballage des denrées alimentaires contribuant à minimiser les pertes et gâchis des denrées,
- minimiser les coûts de fabrication de l'emballage.

Ces contraintes se portent directement sur le choix des bioplastiques et de leurs propriétés tant du point de vue thermomécanique pour la mise en forme des emballages que de leurs propriétés barrières contribuant à la conservation des denrées alimentaires.

I.2 Des bioplastiques biodégradables adaptés pour la fabrication des emballages

Comme pour les plastiques conventionnels, c'est le secteur de l'emballage alimentaire qui est le plus grand consommateur de bioplastiques (Figure I-13).

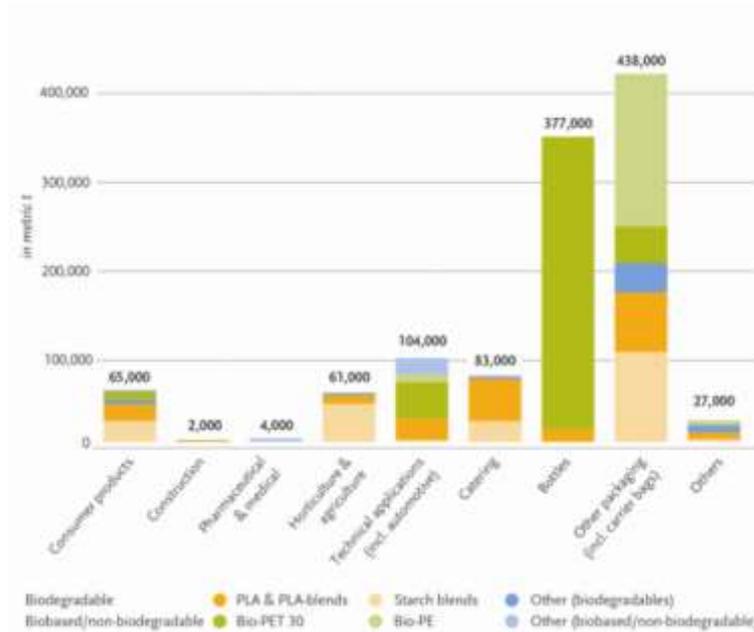


Figure I-13 : Production globale de bioplastiques par type d'application en 2012 (European Bioplastics, 2012)

Ce sont les PLA et leurs mélanges, ainsi que les mélanges à base d'amidon thermoplastique qui sont actuellement les plus utilisés pour la fabrication des bioplastiques biodégradables, bien que de nombreux PHAs aient aussi été proposés pour l'emballage plastique (Tableau I-4).

Type	Nom commercial	Producteur	Composition	Productions mondiales en 2009 (kt/an)	Origine/fin de vie		Propriétés		
					Biosourçabilité	Biodégradabilité	Contact alimentaire	Barrière à la vapeur d'eau	Barrière à l'oxygène
A base d'amidon	Materbi	Novamont SPA (Italie)	Amidon de maïs + polymère biodégradable (PBAT, PVA ou PCL)	60	Oui	Oui	Oui	n.d.	Oui
	Plantic	Plantic (Australie)	Amidon de maïs	5	Partielle	Oui	Oui	Oui	Oui
	Biomax	Dupont (Japan)	Haute teneur en amylose	90	-	-	Oui	Oui	Oui
	Biostarch	Biostarch TM (Angleterre)	Amidon + PLA	-	-	-	-	Non	Non
	Biograde	Biograde group (Australie/Chine)	Amidon thermoplastique, polyesters aliphatiques et plastifiants naturels	-	Partielle	Oui	-	-	-
	Biolice	Limagrain (France)	Amidon de céréales + polymère biodégradable/PLA/PBS	10	Partielle	Oui	-	-	-
	Bioplast TPS	Biotec (Allemagne)/Biosphère (France)	Fécule	-	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Bioplast GF 106/02		Fécule + copolyester	120	Partielle	Oui	Oui	-	Oui
	Bioplast GF 105/30		Fécule + PLA	-	Partielle	Oui	Non	-	Non
	Bioceres	Futuramat (France)	Amidon de blé + polyester	-	Oui	Oui	-	-	-
	Polyceres		Amidon de blé + polyoléfine	-	-	-	-	-	-
	Solanyl	Rodenburg (Pays-Bas)	Fécule	40	Oui	Oui	Non	-	-
	Ecoflex	BASF (Allemagne)	Amidon thermoplastique + PBAT	60	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
	Ecovio		Ecoflex + PLA	-	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Biopar MFS	BIOP (Allemagne)	Fécul + Ecoflex	80	Partielle	Oui	Oui	Oui	Oui	
Cereplast compostable	Cereplast (Etats-Unis)	Copolymères d'amidon (PLA, PBS)	23	Partielle	Oui	-	-	-	
Vegemat	Vegaplast (France)	Base amidon (maïs, blé)	1-2	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	
PLA	Ingeo Resins	NatureWorks-Cargill (Etats-Unis)	PLA issu du maïs	140	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	PLA	Futurro (Galactic & Total petrochemical) (Belgique)	PLA hautement résistant	1,5	Oui	n.d.	-	-	-
	Purac	PURAC & Sulzer (Pays-Bas, Thaïlande)	PLA issu du manioc et de la canne à sucre	75	Oui	Oui	-	-	-
PHAs	Mirel	Telles (Etats-Unis)	Copolymère de PHB	50	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Enmat	Tianan (Chine)	PHBV + Ecoflex	10	Oui	-	-	-	-
	Biocycle	PHB Industrial (Brésil)	P(3HB), P(3HB-co-3HV)	10	Oui	-	-	-	-
	Biogreen	Mitsubishi Gas Chemical (Japon)	P(3HB)	-	Non	-	-	-	-
	Biomer	Biomer (Allemagne)	P(3HB)	0,05 (en 2007)	Oui	-	-	-	-

Tableau I-4 : Plastiques biodégradables utilisés en particulier pour l'emballage et leurs principales caractéristiques (Le Corre et al., 2010; Shen et al., 2009)

I.2.1 L'acide polylactique (PLA)

L'acide polylactique, appelé également le poly(acide lactique) (en anglais : polylactic acid, abrégé en PLA) est un polyester aliphatique linéaire biodégradable. Étudié pour son utilisation dans le domaine biomédical en raison de ses propriétés biorésorbables et biocompatibles (Lasprilla et al., 2012), il est devenu aujourd'hui l'un des polymères le plus concurrentiel des plastiques conventionnels dans le domaine de l'emballage.

L'unité de base du PLA est l'acide lactique. Il possède un atome de carbone asymétrique rendant la molécule chirale. Deux types d'énantiomères peuvent être obtenus par la voie bactérienne le D(-) acide lactique et le L(+) acide lactique (Figure I-14).

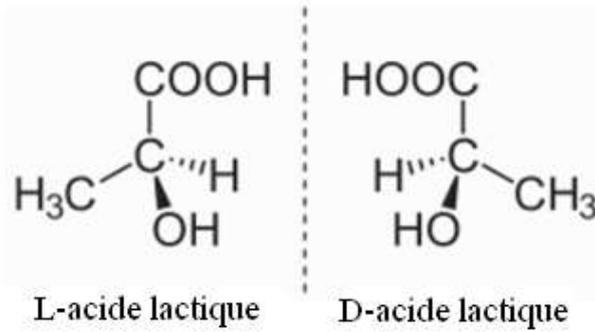


Figure I-14 : Structures chimiques de l'acide lactique

La plupart des acides lactiques sont fabriqués par fermentation bactérienne d'hydrates de carbonés. Ces sucres peuvent être issus de l'amidon de maïs ou de pomme de terre, du saccharose de canne à sucre ou de betterave sucrière, et du lactosérum issu de la transformation du lait.

Il existe trois modes de production de l'acide polylactique (Figure I-15) (Auras et al., 2004):

- la polymérisation par condensation directe de l'acide lactique. Cette technique est réalisée sous vide, à haute température et utilise beaucoup de solvant toxiques et nocifs comme le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et le diphenyl éther. C'est la voie la moins coûteuse mais elle produit des polymères à faible poids moléculaire.
- la condensation en solvant aprotique anhydre. Elle consiste à réduire la pression de distillation de l'acide lactique afin de retirer l'eau issue de la réaction de condensation. Le polymère est isolé sous sa forme dissoute ou est précipité pour une éventuelle purification.
- la polymérisation avec ouverture de cycle (ROP) de lactides, dimères cycliques de l'acide lactique. Cette technique, développée industriellement par la société Cargill Dow (USA), produit des polymères à haut poids moléculaire. Des prépolymères, obtenus à partir de l'acide lactique, sont d'abord convertis sous faible pression en un mélange de stéréo-isomères du lactide. La polymérisation de ce dernier, par ouverture de cycle (en anglais Ring opening

polymerisation, ROP) est menée en présence d’un catalyseur métallique, et conduit à la formation de l’acide polylactique.

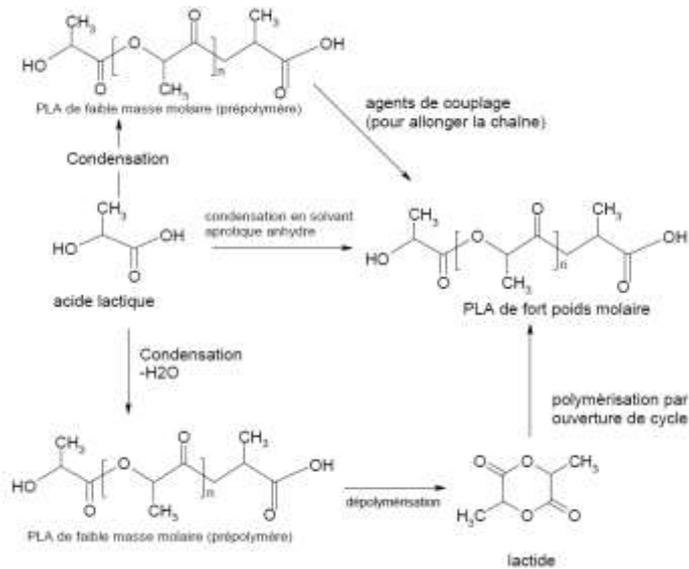


Figure I-15 : Modes de production de l’acide polylactique (Lunt, 1998)

Les propriétés du PLA diffèrent selon sa méthode de synthèse. Le degré de cristallinité, les propriétés mécaniques, la masse molaire, les températures de transformations (températures de transition vitreuse, de fusion, etc.) dépendent du contrôle de l’architecture stéréochimique (Auras et al., 2004; Yoshida et al., 1996). Par exemple, la distribution initiale des isomères de lactide (D-lactide, L-lactide ou D,L-lactide) détermine le potentiel de cristallisation du PLA. Les résines contenant plus de 93 % d’acide L-lactide sont semi-cristallines alors que celles contenant entre 50 à 93 % d’acide L-lactide sont complètement amorphes (Tsuji and Ikada, 1996a). La présence des acides méso et D-lactides entraînent des imperfections de la structure cristalline et réduisent la cristallinité de l’homopolymère PLLA isotactique (Tsuji and Ikada, 1996b).

Le PLA à 98 % L-lactide transmet moins de lumière UV-C (280-100 nm) que le polyéthylène basse densité (PEBD) et plus de lumière UV-B (315-280 nm) et UV-A (400-315 nm) que le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polystyrène (PS) (Auras et al., 2004). La densité du PLLA solide est d’environ 1,36 g/cm³; elle est de 1,33 g/cm³ pour le PDLA, de 1,36 g.cm³ pour les résines cristallines et de 1,25 g.cm³ pour les structures amorphes (Auras et al., 2004). Son énergie de surface est comparable à celles du PET et du PS (Tableau I-5). Ses propriétés physiques (température de fusion T_f , température de transition vitreuse T_g , enthalpie de fusion ΔH_f , enthalpie de relaxation endothermique ΔH_r et la cristallinité χ_c) sont fonction des conditions de transformations et de la stéréochimie du polymère (Tableau I-5).

Polymère	γ_s	γ_s	T_f	T_g	ΔH_f	ΔH_c	χ_c
	expérimentale	calculée					
	$\cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$	$\cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$					
Poly (98 % L-lactide)	42	45	163,4	71,4	37,5	1,4	40
Poly (94 % L-lactide)	-	-	140,8	66,1	21,9	2,9	25
Polypropylène	29,6	32,5	n.d	n.d	-	n.d	n.d
Poly(éthylène téréphtalate)	44,6	49	245	80	47,7	n.d	38
Polystyrène	40,7	43	n.d	100	-	n.d	n.d

Tableau I-5 : Tension de surface expérimentale et théorique du PLA en comparaison avec les polymères d’origines fossiles (Auras et al., 2004).

Ses propriétés mécaniques sont fortement liées aux propriétés physiques (orientation, cristallinité, etc.) et à la stéréochimie de la chaîne carbonée. Elles sont comparables à celles du polystyrène avec un module d’Young assez élevé (rigide) et un allongement à la rupture très faible (Figure I-16).

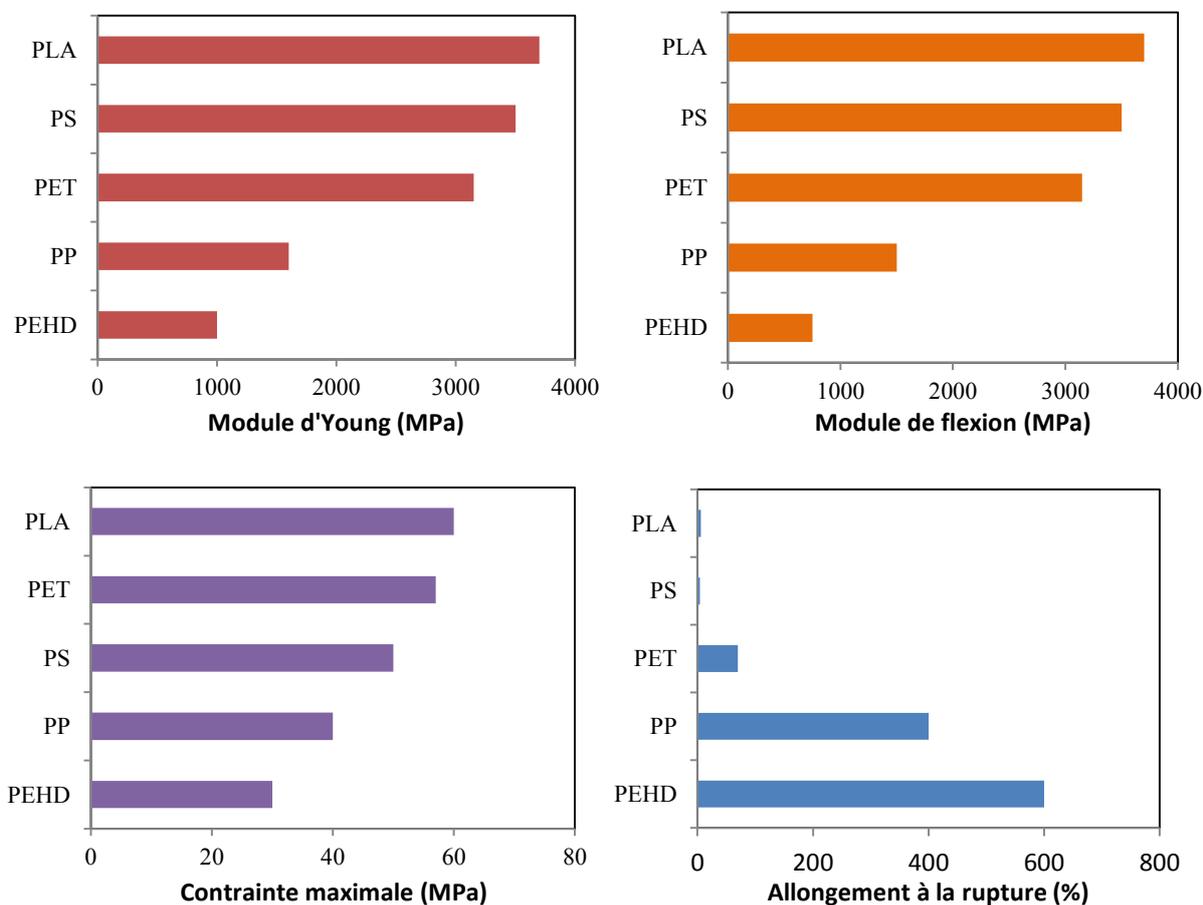


Figure I-16 : Propriétés mécaniques en traction du PLA en comparaison avec des polymères usuels (Dorgan et al., 2000; Omnexus, 2013).

Ce manque de souplesse peut être limitant. En général, des plastifiants tels que son propre monomère, le lactide, des esters de citrate, le polyoxyde d’éthylène et le polyéthylène glycol sont utilisés pour augmenter son allongement à la rupture (Labrecque et al., 1997; Martin and Avérous, 2001). Le recuit du PLLA ou une haute teneur en L-lactide conduisent généralement à une

augmentation de la résistance à la traction, imputable à la stéréorégularité des chaînes et aux effets de réticulations des zones cristallines (Garlotta, 2001).

Le PLA peut être transformé par différents procédés suivant son application (injection moulage, extrusion-calandrage, moulage par soufflage, thermoformage). La société Cargill Dow LLC commercialise différents grades sous le nom de Natureworks avec une capacité de production de 140 000 t/an en 2009.

En conclusion, le PLA, par sa disponibilité industrielle et commerciale, à un prix aujourd’hui accessible (2 à 5 €/kg) et proche des polymères synthétiques, par sa processabilité plasturgique et ses propriétés mécaniques, proches de celles du PS rigide largement utilisé dans l’emballage plastique, constitue l’une des matières premières les plus adaptées à la fabrication d’emballages plastiques biodégradables, en particulier par injection thermoplastique.

I.2.2 Les polyhydroxyalcanoates

A l’instar du PLA, les polyhydroxyalcanoates (PHAs) sont des polyesters aliphatiques biodégradables et biocompatibles, produits à partir des matières premières renouvelables. Ils peuvent être produits par fermentation bactérienne ou par biosynthèse végétale. Un large éventail de bactéries a montré la capacité à générer ce polymère. Actuellement, on connaît plus de 100 microorganismes qui accumulent dans leurs cellules des réserves de carbone et d’énergie sous forme de PHA (Figure I-17) (Pandey et al., 2005).

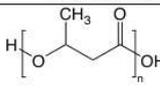
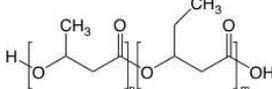
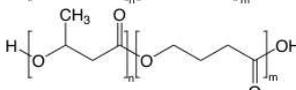
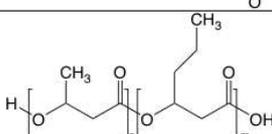
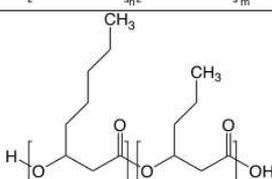
Microorganisms	PHA synthesized	PHA chemical structure
<i>Ralstonia eutropha</i>	PHB [poly(3-hydroxybutyrate)]	
	PHBV [poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)]	
	P3HB4HB [poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)]	
<i>Aeromonas hydrophila</i>	PHBHHx [poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)]	
<i>Pseudomonas putida</i>	PHOHHx [poly(3-hydroxyoctanoate-co-3-hydroxyhexanoate)]	

Figure I-17 : Exemple de PHA (Polyferm Canada, 2010)

Le plus connu est le PHB (poly(R-3-hydroxybutyrate)). Ce polymère est habituellement biosynthétisé dans des conditions de carences (manque de macroéléments ou d'oligoéléments tels que le phosphore, l'azote ou l'oxygène) combinée à une offre excédentaire de source de carbone. Sa production a le plus souvent été étudiée avec des microorganismes appartenant aux genres *Alcaligenes*, *Azobacter*, *Bacillus* et *Pseudomonas*. Dans certaines conditions de culture, certaines bactéries peuvent accumuler jusqu'à 60-80 % de leur poids en PHB (Ugur et al., 2002). Sa masse molaire dépend du système biologique utilisé et peut aller jusqu'à $1,5 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹. Comme tous les PHAs, la masse molaire et la viscosité peuvent diminuer lors d'une transformation thermomécanique comme l'extrusion (Bordes et al., 2009; Pachekoski et al., 2013).

C'est un polymère semi-cristallin. Il possède des propriétés mécaniques similaires à celles du polypropylène isotactique, à l'exception de son allongement à la rupture qui est plus faible (Briassoulis, 2004) (Tableau I-6).

Propriétés	PHB	PHBV	PLA (Ingeo Biopolymer)	PP	PEbd
Température de fusion (°C)	170 – 180	130 – 170	140 – 152	160 – 170	110 – 120
Température de transition vitreuse (°C)	-5 – 5	-10 – 0	55 – 60	-10	-110
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	≤ 1,5.10 ⁶	≤ 1,2.10 ⁶	≤ 10 ⁵	-	10 ⁴
Densité (g.cm ⁻³)	1,24	1,20	1,25	0,90 – 0,91	0,92 – 0,94
Cristallinité (%)	60 – 80	30 – 80	0-1	50	45 – 70
Contrainte maximale en traction (MPa)	40	30 – 40	13 – 72	35 – 40	10 – 15
Module d'Young (GPa)	1,5 – 4	0,7 – 3	0,35 – 3,7	1,1 – 1,6	0,1 – 0,3
Allongement à la rupture (%)	3 – 8	15 – 100	5 – 7	150 – 600	200 – 600

Tableau I-6 : Propriétés générales des PHB et PHBV comparées à celles du PLA, du PP et du PEbd (Chodak, 2002; Polyferm Canada, 2010).

Cette fragilité est attribuée à la cristallisation secondaire de la phase amorphe durant le stockage à température ambiante, qui conduit à l'augmentation des propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à la rupture) et de la cristallinité, ainsi qu'à la diminution de l'allongement à la rupture (El-Hadi et al., 2002). De plus, sa température de transition vitreuse avoisine la température ambiante. Pour atténuer ces défauts, El-Hadi et al., (2002) l'ont plastifié avec 9,5 % de glycérol et 5,5 % de triacétine. Ils ont remarqué une diminution nette de la rigidité, avec un module d'Young diminué à 459-743 MPa au lieu de 1700 MPa pour le PHB seul, et une contrainte à la rupture abaissée de 25-48 %. L'allongement à la rupture, quant à lui, est passé de 10 (PHB) à 150 – 660 % (PHB plastifié). Le PHB peut également être plastifié avec des esters de citrate (Avérous, 2004).

L'autre type de PHA le plus étudié est le copolymère 3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV). C'est un copolymère qui peut être produit soit par fermentation bactérienne de sucres comme le glucose, soit par réaction chimique (Avérous, 2004). Il possède un module d'Young et une contrainte maximale en traction moindres que ceux du PHB (Tableau I-6). Il est beaucoup plus déformable que le PHB. Son taux de cristallinité est similaire à celui du PHB et diminue en fonction du pourcentage de copolymère hydroxyvalérate (HV). Plusieurs sociétés commercialisent les PHAs dont Telles sous la marque Mirel à hauteur de 50 000 t/an. D'autres sociétés comme Tianan (chine) et PHB Industrial S.A (Brésil) en produisent à des tonnages moins élevés.

En conclusion, les PHAs, et en particulier le PHB, disponible aujourd'hui industriellement à un prix se rapprochant des 5 €/kg, est aussi un polymère biodégradable intéressant pour la fabrication d'emballage plastique. Ses propriétés mécaniques sont proches de celles du PP et du PLA bien qu'il soit encore plus rigide que ces polymères. Cette rigidité peut être corrigée par plastification. Cependant, sa processabilité par extrusion ou injection thermoplastique s'avère plus délicate en raison d'une tendance à la dépolymérisation qui nécessite un contrôle de la température de mise en œuvre (Chodak, 2002; Martelli et al., 2013). Son intérêt dans la fabrication de bioplastiques pour l'emballage pourrait être sa faible viscosité en phase fondue, propice au mélange avec d'autres polymères, en particulier avec le PLA et l'amidon thermoplastique.

I.2.3 Les amidons thermoplastiques

L'amidon est sans doute le polysaccharide qui, avec la cellulose a donné lieu au plus grand nombre de travaux sur sa structure et ses propriétés en tant que biopolymère. Bon nombre des études ont été menées dans le cadre de son exploitation à des fins alimentaires, mais aussi pour ses propriétés de matériau (composition chimique et organisation structurale du grain, propriétés hygrothermiques, gélatinisation, relaxation et transitions vitreuses, rétrogradation : *Annexe A*).

A cause de sa structure granulaire, l'amidon natif ne peut pas être mis en forme par les techniques de transformations plasturgiques nécessitant un écoulement. Il ne possède pas un comportement thermoplastique intrinsèque à l'instar des autres polymères semi-cristallins conventionnels, dont la phase cristalline peut être fondue sous l'action d'un chauffage. Les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de l'amidon natif sont tellement nombreuses que sa fusion intervient à une température supérieure à sa température de dégradation quand il est totalement sec. Ainsi, pour le mettre en œuvre comme polymère, différents types de traitements impliquant de multiples processus chimiques et physiques sont associés, afin de lui faire perdre sa structure granulaire native semi-cristalline. C'est en particulier le cas de l'extrusion.

I.2.3.1 L'extrusion

De façon générale, l'extrusion désigne le procédé consistant à pousser de façon continue une matière, susceptible de s'écouler, à travers un orifice de sortie, la filière. Classiquement, le dispositif de transport et de compression de la matière est constitué par un fourreau dans lequel sont installés une ou deux vis d'Archimède (cas de l'extrusion monovis ou bivis) dont le diamètre est ajusté à celui du fourreau. Selon la géométrie des vis et du fourreau, outre la compression axiale et radiale, la matière peut y subir un effet de cisaillement plus ou moins intense, conduisant à son auto-échauffement par frottement aux parois et aux vis et par dissipation visqueuse, à son ramollissement ou sa fonte, à son mélange et son homogénéisation, permettant son écoulement à travers la filière. Les fourreaux peuvent aussi être chauffés, ou refroidis, pour réguler la température de cette transformation.

C'est une technique largement utilisée dans l'industrie des polymères synthétiques, pour le mélange et la formulation des matières plastiques (compoundage, plastification, etc.) et leur formage (extrusion de profilés, de plaques, de films, voire moulage par injection) ainsi que dans l'industrie agroalimentaire (cuisson-extrusion des produits amylacés, texturation de produits protéinés, formulation et granulation d'aliments pour animaux domestiques et poissons, etc.). Les principales variables du procédé d'extrusion peuvent se répartir en deux catégories :

- celles déterminées par la configuration du système d'extrusion, telles le profil de vis (longueur, pas, profondeur, diamètre et forme des vis, sens de rotation et co-pénétration des vis dans le cas des bivis), la géométrie du fourreau (diamètre, longueur, etc.), de la chambre de compression (forme du convergent) et de la filière (diamètre, longueur, forme, etc.). Dans une forme plus élaborée d'extrudeur bivis, les introductions de solide et de liquide peuvent être réalisées dans le fourreau au cours du transport et la transformation de la matière. La géométrie et la configuration du système fourreau-vis conditionnent de façon très importante le fonctionnement de l'extrudeur et les transformations apportées à la matière (Chabrat, 2012; Gautam and Choudhury, 1999; Jun, 2000; Li et al., 2008a).
- celles, dites opératoires, qui peuvent être régulées au cours du procédé, telles la vitesse de rotation des vis et les débits (taux de remplissage), le profil de température de consigne du fourreau, etc. Ces variables déterminent le cisaillement, la pression et la température imposés à la matière, sa distribution de temps de séjour dans le fourreau ainsi que l'énergie mécanique et thermique spécifique transmise à la matière.

Dans le cas de la cuisson-extrusion de l'amidon, de nombreuses études ont décrits les effets des variables de fonctionnement de l'extrudeur sur les mécanismes physico-chimiques impliqués dans les transformations de l'amidon, et les propriétés fonctionnelles des amidons extrudés (Barres et al., 1990; Colonna and Della Valle, 1994; Colonna et al., 1984, 1984; Doublier et al., 1986).

I.2.3.2 Plastification de l'amidon

L'énergie mécanique spécifique (EMS), transmise sous forme de cisaillement sous contrainte de pression et de température dans l'extrudeur, combiné à la présence de molécules de faibles masses molaires capables de diminuer les interactions entre les chaînes polysaccharidiques, conduisent à la transformation de l'amidon natif en amidon plastifié. Au cours de cette transformation, quatre phénomènes peuvent se produire : la fragmentation des grains d'amidon, la rupture des liaisons hydrogènes entre les polymères (déstructuration et plastification), la fusion et enfin la dépolymérisation partielle de l'amidon (Figure I-18).

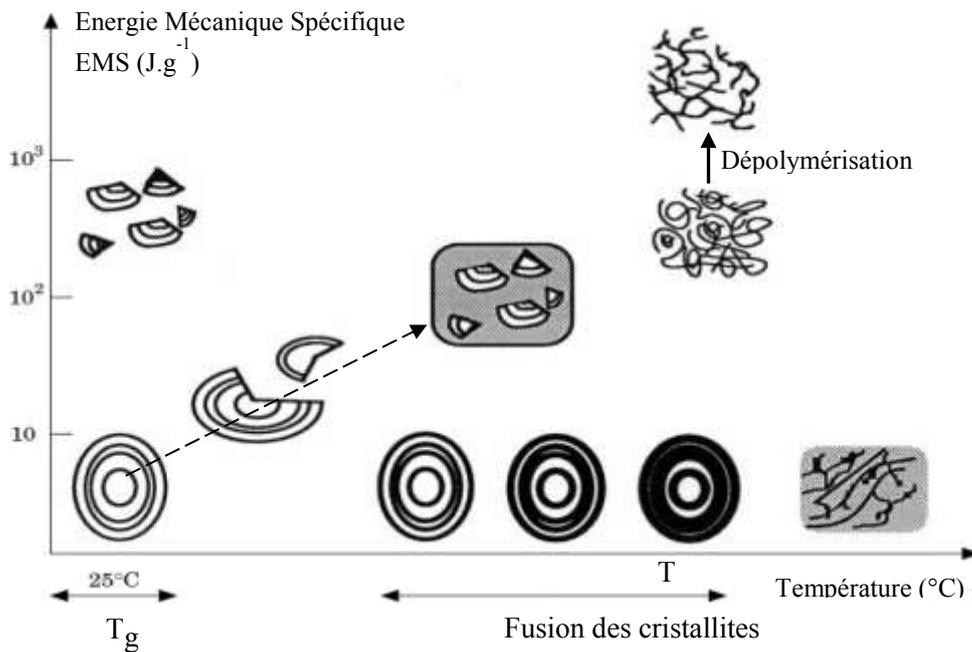


Figure I-18 : Représentation schématique de la déstructuration de l'amidon durant l'extrusion (Barron et al., 2001).

La dégradation macromoléculaire a été mise en évidence pour les amidons et les farines par chromatographie d'exclusion stérique et détermination de la viscosité intrinsèque (Colonna et al., 1984). Zheng et al. (1995) ont montré que la taille des granules d'amidon peut être réduite d'un facteur 10 après extrusion pour des EMS de l'ordre de 80-800 Wh/kg. Les observations de McPherson et Jane (2000) par microscopie électronique à balayage (MEB) ont également mis en évidence ce phénomène, mais les niveaux d'énergie n'ont pas été précisés. Ces auteurs ont confirmé par des analyses en chromatographie d'exclusion stérique, la diminution de la masse molaire de l'amylopectine (de $7,7 \times 10^8$ à $1,0 \times 10^8$ g/mol) après extrusion de l'amidon de maïs avec 30 % d'eau.

Les agents de déstructuration-plastification sont des composés capables de rompre les liaisons hydrogènes en s'insérant entre les chaînes, et donc d'augmenter le volume libre, ce qui favorise la mobilité segmentaire (Figure I-19).

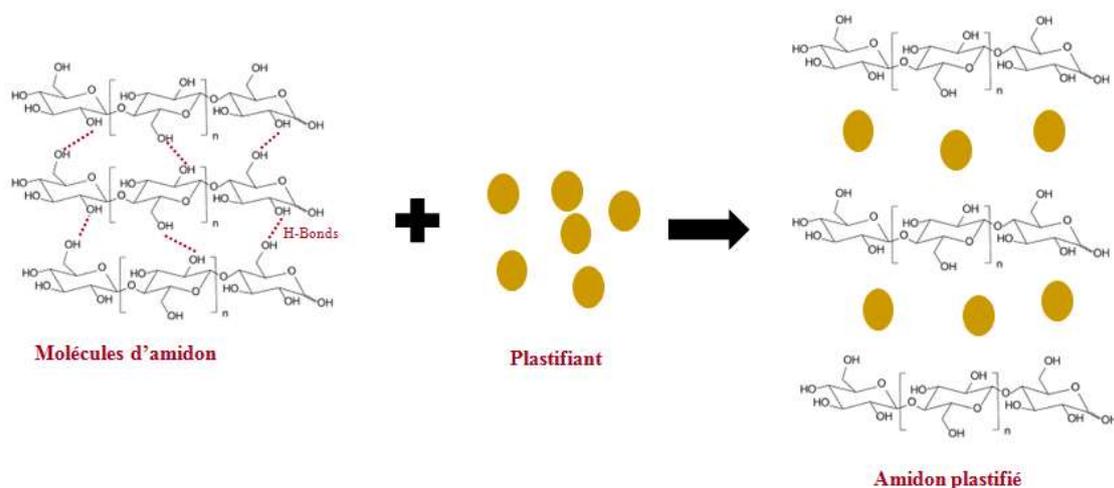


Figure I-19 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

La température de transition vitreuse T_g étant basée sur la mobilité segmentaire, les facteurs qui augmentent cette mobilité ont un effet de diminution de la température de cette transition. Etant donné le caractère hydrophile de l'amidon dont le taux d'hydratation peut être supérieur à 10 % en masse à l'équilibre (50-60 % HR), l'eau s'avère être son meilleur plastifiant. L'eau est capable de créer des liaisons hydrogènes avec les fonctions hydroxyles de l'amidon, et les molécules d'eau liées qui se sont adsorbées sur les sites primaires de l'amidon. Les chaînes macromoléculaires de l'amidon, séparées par l'eau, peuvent ainsi glisser les unes sur les autres conduisant à une masse homogène visqueuse.

Cependant, l'eau, compte tenu de sa faible température d'ébullition, présente l'inconvénient de se volatiliser lors de la mise en forme de l'amidon ainsi thermoplastifié. Elle ne peut plus jouer son rôle de plastifiant si sa teneur diminue lors de l'extrusion (< 20 % en masse), cela pouvant entraîner la dégradation de l'amidon (Shogren, 1992). La perte d'eau peut également entraîner la rétrogradation ultérieure de l'amidon extrudé (Van Soest and Vliegthart, 1997). Pour y remédier, d'autres agents plastifiants, également de faible masse moléculaire mais moins volatils sont soit associés à l'eau, soit utilisés seuls. Dans la littérature, le glycérol est l'agent plastifiant le plus utilisé pour la transformation de l'amidon (Li and Huneault, 2011; Lourdin et al., 1997a; Van Soest et al., 1996a; Teixeira et al., 2007; Wang et al., 2008). Sa structure lui confère une bonne affinité avec l'amidon. Néanmoins, la plastification de l'amidon avec uniquement du glycérol est très difficile à réaliser (Wang et al., 2008). Il est généralement associé avec de l'eau qui joue le rôle d'agent destructurant. De nombreuses autres études décrivent l'utilisation d'autres agents plastifiants comme le sorbitol, l'acide citrique, les alginates, l'urée, le polyéthylène glycol, etc. (Chaudhary et al., 2009; Córdoba et al., 2008; Li and Huneault, 2011; Lourdin et al., 1997a; Saiah, 2007; Shi et al., 2007; Van Soest et al., 1996a; Teixeira et al., 2007).

L'eau représente une fraction non négligeable de la plupart des amidons quel que soit leur origine botanique. L'amidon, avec un mélange glycérol-eau, forme un système ternaire complexe pouvant

présenter différentes phases. Lourdin et al. (1997b) ont montré l'apparition de domaines enrichis ou appauvris en glycérol pour des taux de glycérol supérieurs à 18 %, résultant, selon ces auteurs, d'une séparation de phase entre le polymère et le plastifiant. Godbillot et al. (2006) ont mis en évidence les différentes interactions pouvant se produire entre l'eau, le glycérol et l'amidon, et ont proposé un diagramme de phase en fonction de la teneur en plastifiants (Figure I-20). En fonction du taux de glycérol et d'humidité relative, le plastifiant se trouverait sous différents états dans la matrice amyliée. Ce plastifiant peut ainsi occuper les sites de sorption spécifique de l'amidon à faible teneur en eau et en glycérol, ou au contraire se trouver dans un état libre lorsque ces sites de sorption sont saturés, à forte humidité relative ou à forte concentration en glycérol.

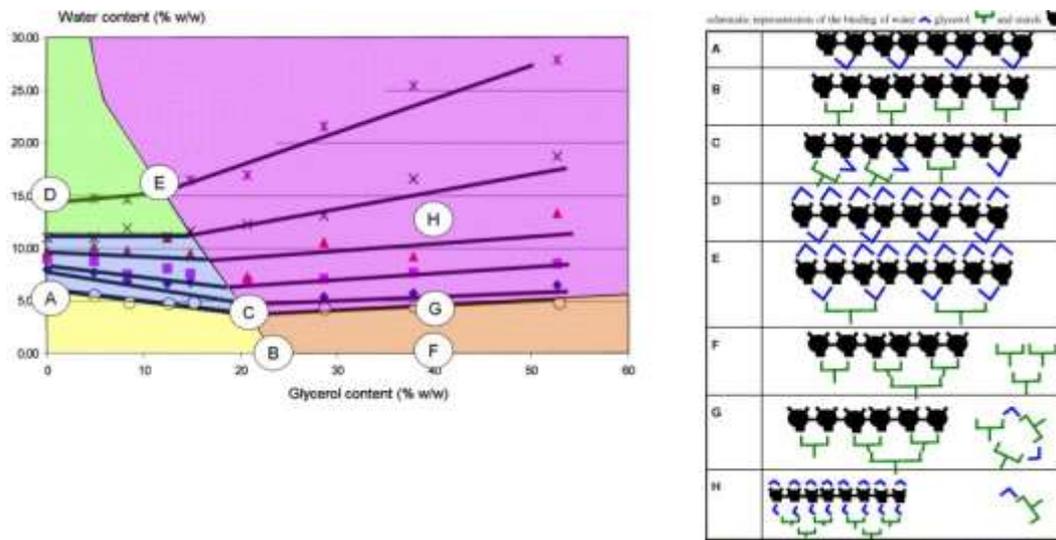


Figure I-20 : Diagrammes de phases avec les points caractéristiques pour un système amidon/eau/glycérol (○ 11 % HR; ◆ 33 % HR; ■ 44 % HR; ▲ 58 % HR; x 68 % HR; ✕ 80 % HR) (Godbillot et al., 2006).

I.2.3.3 Propriétés rhéologiques, mécaniques et thermomécaniques des amidons thermoplastiques

La plupart des biopolymères thermoplastifiés ont un comportement non newtonien, c'est-à-dire que la viscosité η dépend du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (Colonna and Della Valle, 1994). L'évolution de la viscosité de l'amidon fondu en fonction du taux de cisaillement peut être représentée sous la forme d'une loi puissance :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{m-1} \quad \text{(I-1)}$$

avec η la viscosité, τ la contrainte, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, K la consistance et m l'indice de sensibilité à la vitesse de déformation, également appelé indice de fluidité ou de pseudoplasticité.

Les procédés courants de plastification de l’amidon, quelle que soit l’origine botanique, conduisent à un comportement rhéologique analogue à celui des thermoplastiques conventionnels (Figure I-21).

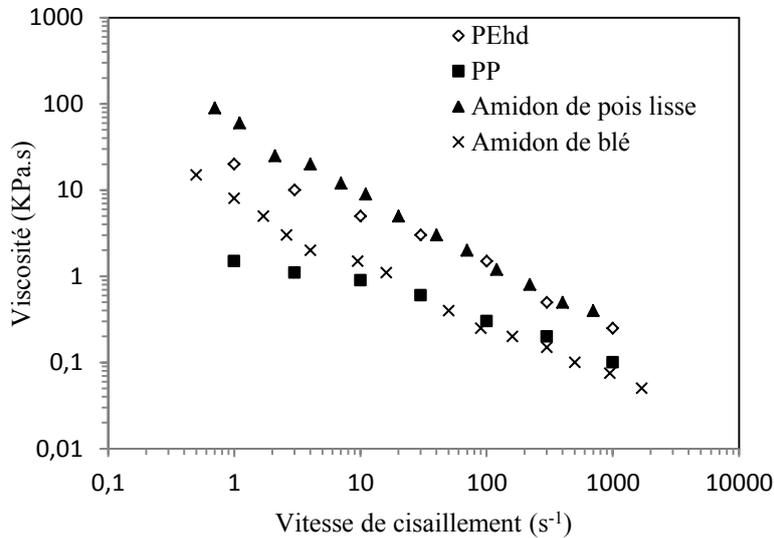


Figure I-21 : Courbes d’écoulement des matériaux thermoplastiques à 200°C et d’amidons plastifiés à 125° C à base de pois lisse et de blé (Saiah, 2007).

Martin et al. (2003) ont résumé les principales études rhéologiques sur l’amidon et ont proposé un modèle global, similaire à ceux proposés dans la littérature pour les amidons plastifiés (Vergnes and Villemaire, 1987; Senouci and Smith, 1988; Willett et al., 1995; Della Valle et al., 1996), qui permet de décrire la dépendance de la consistance K en fonction de la température T , de la teneur en eau MC , de la teneur en glycérol GC et de l’énergie mécanique Spécifique SME :

$$K = K_0 \times \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) - \alpha MC - \alpha' GC - \beta SME \right] \quad (I-2)$$

avec E l’énergie d’activation de l’écoulement, R la constante des gaz parfaits, α et α' des coefficients sans dimension, et β en $(KWh/t)^{-1}$.

Dans les matériaux à base d’amidon, il est généralement admis que la plastification de l’amidon conduit nécessairement à une diminution du module d’élasticité et de la contrainte à la rupture, et à une augmentation de la déformation (Poutanen and Forssell, 1996). Comme nous le montre la Figure I-22, l’allongement à la rupture augmente rapidement à partir de 12 % de glycérol, tandis que la contrainte maximale, avant la rupture, diminue progressivement avec la concentration du glycérol. Ce comportement est dû au déplacement de la température de transition vitreuse (T_g) du système, qui implique la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ces propriétés mécaniques sont fortement influencées par l’origine botanique de l’amidon, plus précisément par le rapport amylose/amylopectine (Hulleman et al., 1998; Lourdin et al., 1995).

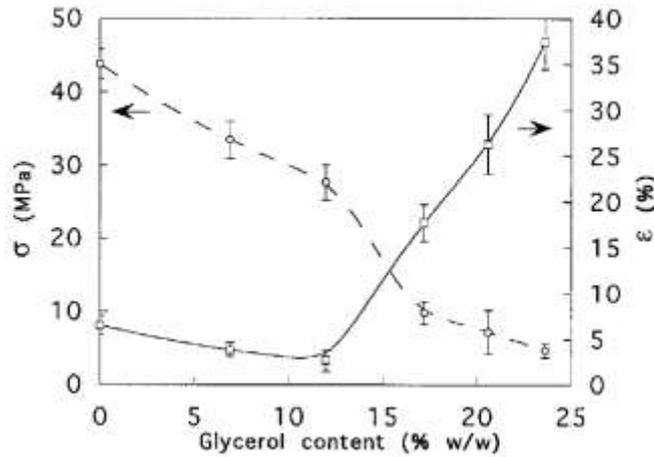


Figure I-22 : Evolution de la contrainte maximale (○) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C (Lourdin et al., 1997b).

Notons toutefois la présence d'un phénomène d'antiplastification qui est observé pour les taux de glycérol inférieurs à 12 % et se traduisant par une diminution de la déformation et de la contrainte maximale. Ce phénomène atypique est également rencontré pour les plastiques traditionnels, et le mécanisme moléculaire impliqué, méconnu, constitue dans la littérature, l'objet de débats (Guerrero, 1989; Lourdin et al., 1997b, 1997c; Gaudin et al., 2000). Ce phénomène d'antiplastification pourrait tout simplement être dû à des interactions fortes entre le plastifiant et le polymère dont résulterait la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes qui rigidifie le polymère (diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires). On peut corrélérer ce phénomène aux diagrammes de phase du système amidon/eau/glycérol (Figure I-20) où la diminution de la teneur en eau de l'amidon (point A au point C), pourrait être liée au phénomène d'antiplastification. En effet, à faible humidité relative (11 % HR), la teneur en eau de l'amidon diminue à cause des fortes interactions glycérol-amidon ; le glycérol occupe les sites de sorption d'eau. A forte humidité relative (> 60 % HR) ou pour des teneurs en glycérol supérieures à 20 %, les interactions plastifiant-plastifiant se mettent en place avec un effet plastifiant pour le matériau (points C, E, F, G, H de la Figure I-20).

Le module de conservation (E') qui rend compte de l'énergie stockée par le matériau au cours d'un cycle de chauffage et le facteur de perte ($\tan \delta$), mesurés par analyse mécanique dynamique (AMD), révèlent les propriétés viscoélastiques des matériaux. Les courbes obtenues pour des films d'amidon plastifié contenant 25 et 30 % de glycérol (Figure I-23) montrent deux transitions, une à $T < -40^\circ\text{C}$ (β) et l'autre à $T > 20^\circ\text{C}$ (α), caractérisés par deux maxima de $\tan \delta$, qui correspondent respectivement aux relaxations de la phase riche en amidon et de celle riche en glycérol. Chaque pic de $\tan \delta$ est associé à une chute du module de conservation E' .

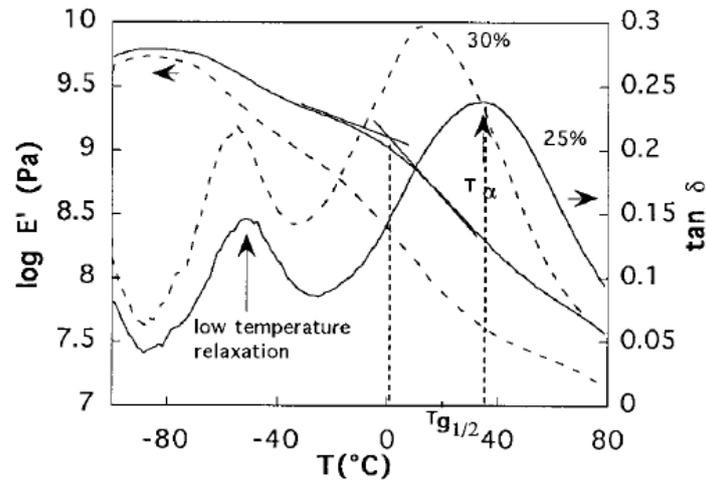


Figure I-23 : Module de conservation E' et $\tan \delta$ de l'amidon de pomme de terre (15 % d'humidité) plastifié par 25 % (-) et 30 % (---) de glycérol (Lourdin et al., 1997b).

En conclusion, l'amidon, sous sa forme biopolymère native n'est pas thermoplastique. Sa thermoplastification par l'eau, en particulier par extrusion bispécifique, a été largement étudiée et conduit à des amidons thermoplastiques dont la processabilité plasturgique et les propriétés mécaniques sont très dépendantes de la teneur en eau, elle-même dépendante de l'humidité ambiante. Bien que pouvant atteindre des valeurs élevées de contraintes à la rupture (20 – 30 MPa) et de module d'Young (0,6 – 1,1 GPa) à faible teneur en eau, qui pourraient les rendre compatibles avec une utilisation pour l'emballage, les matériaux, très rigides, voient leurs propriétés mécaniques s'effondrer en milieu humide, avec l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée (Shogren, 1992). La co-plastification par le glycérol, en substitution de l'eau, permet de stabiliser la processabilité plasturgique (viscosité en phase fondue, stabilité dimensionnelle, démoulabilité, etc.) mais au prix d'un affaiblissement des propriétés mécaniques, sans diminuer la sensibilité des matériaux à l'eau (Ayadi and Dole, 2011).

En réalité, les amidons thermoplastiques sont peu ou pas disponibles en tant que tel sur le marché des bioplastiques. Par contre, ils le sont sous forme de mélange avec d'autres polymères, en particulier biodégradables.

I.2.4 Les mélanges amidon/polyesters

I.2.4.1 Les mélanges de polymères

Le mélange de deux polymères de nature chimique différente, comme c'est le cas de l'amidon thermoplastique et des polyesters, conduit en général à l'obtention de deux phases macroscopiques totalement séparées. Il existe cependant des exemples de polymères dont le mélange est homogène, grâce à des interactions spécifiques capables de compenser les forces dispersives et leurs effets de volumes, comme dans le cas des mélanges PCL/PVC pour lesquels les interactions spécifiques sont des ponts hydrogènes (Varnell et al., 1983; Pingping et al., 1998). Mais un mélange peut sembler

totalelement homogène à l'échelle macroscopique et présenter des propriétés faibles dues à une hétérogénéité du mélange à une échelle inférieure. Lorsqu'une partie de l'un des polymères est répartie dans la phase de l'autre polymère, on parlera de mélanges partiellement favorables, mais pour lesquels les deux températures de transition vitreuse de chaque phase, dont la valeur est déplacée de celle du polymère pur vers celle de l'autre polymère, sont observables.

Dans la plupart des cas, les mélanges (polymères A et B) sont totalement défavorables (non-miscibles), avec une morphologie de répartition des phases dépendante de la proportion de chacun des polymères (Figure I-24). Il est alors possible d'observer la dispersion de la phase minoritaire (polymère B) dans la phase continue majoritaire (polymère A), jusqu'à la morphologie co-continue lorsque la proportion de la phase dispersée (polymère B), et donc son volume augmente et forme elle-même une phase continue (percolation).

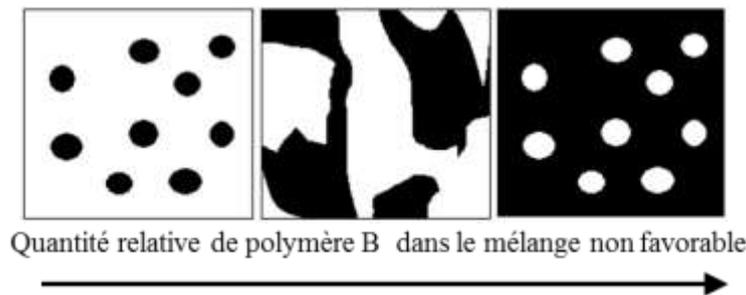


Figure I-24 : Représentation schématique de l'évolution de la morphologie en fonction de la composition pour les mélanges défavorables (Schwach, 2004).

L'adhésion interfaciale, en général faible, gouverne les propriétés du mélange. La compatibilisation des polymères du mélange permet de créer un système multiphasé, dont les propriétés physiques dépendent de la répartition des phases. La qualité et la stabilité des mélanges de polymère sont donc déterminées par la structure chimique et le poids moléculaires de chacun des composants ainsi que leur répartition. Mais les conditions de préparation des mélanges (températures, taux de cisaillement, présence d'agent compatibilisant, etc.) sont aussi déterminantes.

Les lois connues décrivant les comportements thermomécaniques (transitions de phase), rhéologiques (viscosité en phase fondue) et mécaniques (résistance en traction et flexion) des polymères individuels peuvent permettre de prévoir le comportement du polymère lors du mélange, la morphologie du mélange qui en résulte et les propriétés finales du matériau. Mais ces lois de comportement du mélange, qui résultent d'une combinaison des produits purs, à proportion de leur teneur dans le mélange, considérées en séries ou en parallèles nécessitent souvent l'introduction de coefficients d'ajustement (Tableau I-7 à Tableau I-9). Ces coefficients traduisent l'existence des phénomènes d'interactions aux interfaces des phases pour traduire la réalité expérimentale. C'est en particulier le cas des mélanges amidon/polyesters, peu miscibles mais partiellement compatibles.

Propriétés	Principaux modèles	Auteur	Commentaire	Référence
Module d'Young 1 : phase continue 2 : phase dispersée	$E_{Voigt} = \Phi_1 E_1 + \Phi_2 E_2$	Voigt	Ces modèles correspondent à deux structures limites dans lesquelles les contributions des modules de chaque constituant sont considérées en séries (E_{Voigt}) ou en parallèle (E_{Reuss}).	(Nielsen and Landel, 1994; Willemse et al., 1999)
	$\frac{1}{E_{Reuss}} = \frac{\Phi_1}{E_1} + \frac{\Phi_2}{E_2}$	Reuss		
	$E^{1/5} = \Phi_1 E_1^{1/5} + \Phi_2 E_2^{1/5}$	Davies	Ce modèle s'applique aux mélanges de polymères co-continus, homogènes et isotropes.	(Davies, 1971; Willemse et al., 1999)
	$\frac{E}{E_1} = \frac{1+B\Phi_2}{1-B\Phi_2}$ avec $B = \frac{E_2-1}{E_1} \frac{E_2+A}{E_1}$	Halpin Tsai	Modèle adapté pour les mélanges présentant une morphologie phase dispersée et orientée dans une matrice.	(Halpin and Kardos, 1976)
	$E = \Phi_2^n (n\Phi_1 + 1)(E_{Voigt} - E_{Reuss}) + E_{Reuss}$	Coran et Patel	Modèle faisant intervenir un paramètre d'ajustement, noté n, qui est fonction du point d'inversion de phase.	(Coran and Patel, 1976)
	$E = E_1(1-f)^2 + E_2 f^2 + \frac{2f(1-f)}{\frac{(1-f)}{E_1} + \frac{f}{E_2}}$ avec $\Phi_1 = (1-f)^2(1+2f)$	Kolarik	Modèle adapté pour les mélanges de morphologie co-continue, introduit un paramètre noté f, relatif à la fraction volumique.	(Kolařík, 1997)
	$E = E_1(1-\lambda) + \left[\frac{\lambda}{\frac{(1-\Phi_2)}{E_1} + \frac{\Phi_2}{E_2}} \right]$	Takayanagi	Modèle basé sur le concept de percolation avec un paramètre ajusté λ et faisant intervenir la fraction volumique de la phase minoritaire.	(Takayanagi et al., 1967)
	$E = E_1 \left[1 + \frac{15(1-\nu_1)}{8-10\nu_1} \times \frac{\Phi_2}{\Phi_1} \right]$	Kerner	Modélise un mélange composé d'une matrice contenant des inclusions sphériques, prend en compte le coefficient de poisson ν_1 de la matrice.	(Psomiadou et al., 1997)

Tableau I-7 : Principaux modèles représentant le module d'Young des mélanges en fonction des modules et des fractions volumiques de chacun des constituants, respectivement E_i et ϕ_i , et de quelques paramètres d'ajustement (f , λ et ν).

Propriétés	Principaux modèles	Auteur	Commentaire	Référence		
Contrainte maximale	$\frac{\sigma}{\sigma_1} = (1 - \Phi_2) \times S$	Nielsen	Contrainte maximale très dépendante de l'adhésion et de la compatibilité des polymères en mélange. Ces modèles tiennent compte de la concentration provoquée par l'hétérogénéité du mélange en introduisant les paramètres d'ajustements S et S' qui rendent compte de la fragilité de la structure générée par la concentration des contraintes à l'interface.	(Nielsen, 1966; Psomiadou et al., 1997)		
	$\frac{\sigma}{\sigma_1} = (1 - \Phi_2^{2/3}) \times S'$					
	$\frac{\sigma}{\sigma_1} = 1 - K_b \Phi_2^{2/3}$	Nicolais-Narkis			Dans ce modèle, le paramètre K_b illustre l'adhésion entre la matrice et les inclusions.	(Nicolais and Narkis, 1971)
	$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \exp(-a\Phi_2)$	Bliznakov			Le paramètre de porosité a est lié à la concentration de contraintes : plus sa valeur est élevée, plus la concentration de contraintes est importante et plus l'adhésion est faible.	(Bliznakov et al., 2000)
Viscosité	$\log \eta = \Phi_1 \log \eta_1 + \Phi_2 \log \eta_2$	Heric et Brewer	Loi d'additivité logarithmique utilisée dans le cas de mélanges miscibles.	(Utracki, 1983)		
	$\frac{1}{\eta} = \frac{\Phi_1}{\eta_1} + \frac{\Phi_2}{\eta_2}$	Bingham	Modèle utilisé dans le cas d'un mélange à déviation négative de viscosité par rapport à la loi additive normale. Comportement attribué à la lubrification et à un glissement à l'interface entre les couches alternées des deux polymères.	(Bingham, 1922; Lyoo et al., 2000)		
	$\frac{1}{\eta} = [1 + \lambda'(\Phi_1 \Phi_2)^{1/2}] \times \left(\frac{\Phi_1}{\eta_1} + \frac{\Phi_2}{\eta_2} \right)$	Lin	Amélioration de la loi de Bingham par introduction d'un coefficient d'ajustement λ' qui représente un paramètre d'interaction entre les phases.	(Bousmina et al., 1999)		

Tableau I-8 : Principaux modèles représentant la contrainte maximale en traction et la viscosité des mélanges en fonction des contraintes maximales, des viscosités et des fractions volumiques de chacun des constituants, respectivement σ_i , η_i et ϕ_i , et de quelques paramètres d'ajustement (S, S' et K_b pour la contrainte maximale, λ' et K' pour la viscosité).

Propriétés	Principaux modèles	Auteur	Commentaire	Référence
<i>Transition vitreuse</i>	$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$	Fox	Modèles en séries et en parallèles en parallèle. Avec le modèle en série, il s'agit des approches les plus simples, permettant de décrire l'évolution de la Tg du mélange en fonction de la composition.	(He et al., 2004)
	$T_g = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$			
	$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2}$	Gordon-Taylor	Modèle faisant intervenir un paramètre d'ajustement empirique noté K.	
	$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}$	Couchman-Karasz	Modèle basé sur la thermodynamique faisant intervenir la chaleur spécifique molaire de chacun des constituants du mélange ΔC_{pi} .	
	$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} + q w_1 w_2$	Kwei	Modèle faisant intervenir, outre le coefficient empirique K, un paramètre noté q qui rend compte de l'interaction entre les constituants.	
	$T_g = T_{g1} + \frac{\Phi_2 f_{g2} + g w_1 w_2}{\Phi_1 \Delta a_1}$	Braun-Kovacs	Modèle faisant intervenir un paramètre d'interaction noté g.	

Tableau I-9 : Principaux modèles représentant la température de transition vitreuse en fonction de la composition (w_i, ϕ_i) et des températures de transition vitreuse (T_{gi}) de chacun des constituants.

I.2.4.2 Les mélanges à base d'amidon et de polyesters biodégradables

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des mélanges d'amidon et de polymères pour la production de plastiques. Une grande partie d'entre eux ont concerné l'incorporation de l'amidon granulaire dans des matrices polymères synthétiques, en particulier le polyéthylène et le polypropylène (Arvanitoyannis et al., 1998; Bikiaris and Panayiotou, 1998; Bagheri, 1999; Rodriguez-Gonzalez, 2003; DeLeo et al., 2010; Feron et al., 2011). Dans ce cas, les matériaux obtenus s'apparentent à des composites chargés, qui sont biofragmentables, par biodégradation de l'amidon et dégradation physique de la matrice polyoléfinique, mais sans désintégration moléculaire des polymères synthétiques. Ils ne satisfont pas à la norme de biodégradabilité EN13432 (Song et al., 2009). Leur intérêt est néanmoins de réduire l'apport en matière fossile des matières plastiques, d'autant plus que les polyoléfines pourront être biosourcées (bio-polyéthylène par exemple).

Pour conserver la propriété fonctionnelle de biodégradabilité en fin de vie, de nombreuses études ont aussi été consacrées aux mélanges amidon granulaire-polyesters biodégradables (Tableau I-10).

Matières	Commentaires	Références
PLA/amidon (blé, maïs)	Comportement thermique du PLA n'est pas affecté par la présence de granules d'amidon (blé, maïs) mais sa cristallinité diminue, dans une certaine mesure, avec l'augmentation de la teneur en amidon. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation de la teneur en amidon et le module d'Young augmente. C'est le comportement type d'un composite. Pour les proportions en amidon supérieures à 60 %, l'absorption d'eau des matériaux augmente très fortement.	Ke and Sun, (2000)
PLA/PCL/amidon de maïs	L'incorporation de l'amidon dans des mélanges PLA/PCL provoque les diminutions de la contrainte et l'allongement à la rupture. Les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PCL/amidon sont similaires à ceux des mélanges PLA/amidon. La spectroscopie infrarouge a montré l'existence d'une faible adhésion entre le PLA et l'amidon.	Park et al. (1999)
PBSA/amidon de pomme de terre	La résistance à la traction, l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young diminuent avec l'augmentation du taux d'amidon natif. Manque d'adhésion entre le PBSA et l'amidon. Enrobage de granules d'amidon par une phase continue de PBSA. L'incorporation de l'amidon améliore la biodégradabilité des mélanges PBSA/amidon.	Park et al. (2002)
PHBV/amidon de maïs	Diminution des propriétés mécaniques des matériaux quand on augmente le taux d'amidon natif. Le PHBV et les granules d'amidon natif sont immiscibles : dispersion hétérogène des granules d'amidon dans la matrice de PHBV.	Ramsay et al. (1993); Reis et al. (2008)

Tableau I-10 : Quelques exemples de mélanges amidon granulaire/polyesters biodégradables.

Il en ressort que l'absence de compatibilité entre la phase amidon et la phase polyester se traduit par l'affaiblissement des propriétés mécaniques du mélange par comparaison à celle du polyester,

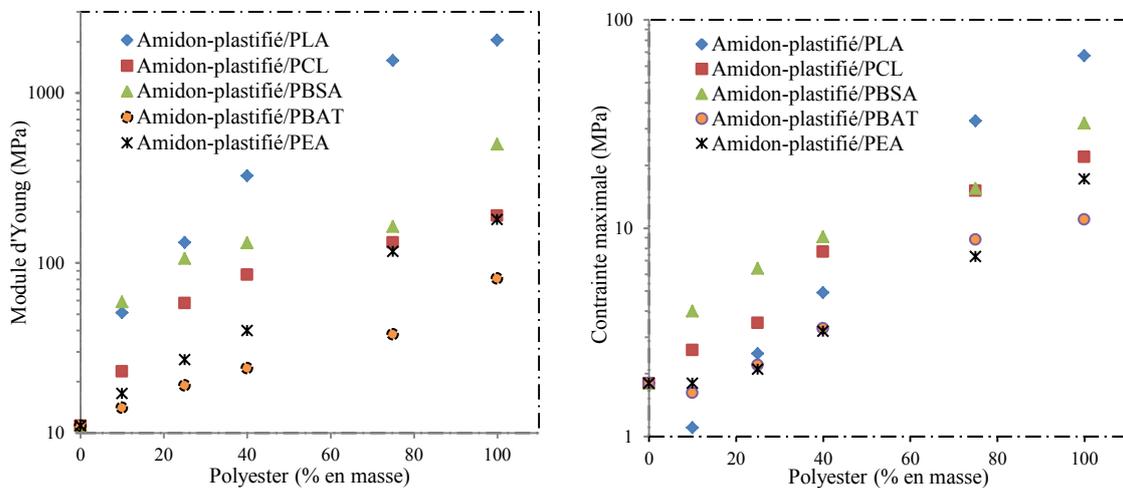
même si certaines voies de compatibilisation des phases offrent des perspectives d'amélioration (Tableau I-11).

Matières	Commentaires	Références
PHBV/ peroxyde/ amidon PCL/ peroxyde/ amidon	Compatibilisation in-situ des mélanges par utilisation du bis(<i>tert</i> -butylperoxyisopropyl)benzene. Bien que l'étude microscopique ait montré que dans les mélanges compatibilisés, les granules d'amidon sont finement dispersés dans la matrice polymère, les auteurs n'ont pas constaté de différences de propriétés thermiques avec les mélanges non-compatibilisés. L'addition de peroxyde ne modifie pas le caractère biodégradable des matériaux.	Avella et al. (2002)
PLA/MDI/amidon	Compatibilisation des mélanges par addition de méthylène diphenyle diisocyanate (MDI). Pour un taux de MDI de 0,5 % massique, la teneur en amidon a peu d'influence sur les propriétés mécaniques des mélanges ; le mélange contenant 45 % massique d'amidon natif présente une microstructure lisse, homogène et possède les meilleures performances mécaniques. La teneur en eau de l'amidon a un effet négatif sur l'adhésion interfaciale entre le PLA et l'amidon, et sur les propriétés mécanique. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture diminuent respectivement de 10 et 16 % par rapport aux mélanges secs.	Wang et al. (2002a, 2002b)
PHB/acétate d'amidon	Les mélanges ne sont pas plus miscibles qu'avec de l'amidon natif.	Zhang et al. (1997)
PLA/amidon modifié	Incorporation de 15 % d'amidon modifié chimiquement par deux composés : le formamide et l'anhydride maléique. L'addition de l'amidon modifié dans le PLA provoque les diminutions de la résistance à la traction et du module de flexion, et l'augmentation de l'allongement à la rupture. Les meilleures performances mécaniques et la meilleure adhésion interfaciale sont obtenues pour les mélanges PLA/amidon modifié par l'anhydride maléique.	Gao et al. (2011)
PCL/amidon-g-PCL/amidon	copolymère amidon-g-PCL utilisé comme agent compatibilisant entre le PCL et l'amidon. Diminutions du module d'Young et de la contrainte maximale, cela étant attribuée à une diminution de la cristallinité du PCL. Augmentation de l'allongement à la rupture et de la ténacité, ce qui induit une amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PCL et l'amidon.	Choi et al. (1999)
Amidon-g-PCL/PCL	Greffage direct des chaînes de PCL sur l'amidon par une réaction d'ouverture de cycle de la ϵ -caprolactone in-situ, avec comme catalyseur le triéthyl aluminium (AlEt ₃). Amélioration du module d'Young (320 MPa) et de la contrainte maximale (16 MPa) par comparaison au mélange PCL/amidon tout en conservant d'élongations à la rupture (350 %). Amélioration du caractère biodégradable de la PCL avec l'ajout de l'amidon-g-PCL.	Dubois and Narayan, (2003)

Tableau I-11 : Propriétés des mélanges compatibilisés à base de polyesters biodégradables et d'amidon.

Par contre, la plastification préalable de l'amidon améliore l'adhésion interfaciale entre la phase amidon plastifié et le PLA. En effet, les mélanges amidons plastifiés/PLA ont des propriétés mécaniques supérieures à ceux des mélanges amidon natifs/PLA, pour les mêmes proportions en PLA et amidon (Wang et al., 2003). L'étude de systèmes multiphasés à base d'amidon thermoplastifié et de polyesters biodégradables (Martin et al., 2001; Schwach, 2004) a montré que les propriétés mécaniques des mélanges diminuent avec une proportion croissante d'amidon thermoplastique, ce qui est attribué à un faible transfert des contraintes entre les phases, faute d'adhésion. Elles sont caractéristiques des mélanges de polymères non compatibles dans le cas du PCL et du PLA, et partiellement compatibles pour les mélanges avec PBAT, PBSA et PEA. Les mesures de tension interfaciale à l'état solide et l'étude de la morphologie des mélanges, ainsi que les tests de pelabilité dans le cas de systèmes multicouches ont montré que le système amidon thermoplastifié/PEA est le plus compatible. De multiples travaux ont été consacrés à la comptabilisation des phases, que ce soit par addition d'un composé affine des deux phases (Kim et al., 2000; Schwach, 2004), par fonctionnalisation chimique de l'une des phases (Zhang et al., 1997; Gao et al., 2011) ou par réaction entre les deux polymères (Avella et al., 2002; Wang et al., 2002a, 2002b).

Néanmoins, même sans modification, les propriétés mécaniques sont améliorées par rapport à celles de l'amidon thermoplastique, dépendant de la proportion de polyester incorporé (Figure I-25), et la sensibilité à l'eau diminue.



L'amidon plastifié est constitué de 65 % d'amidon et de 35 % de glycérol.

Figure I-25 : Propriétés mécaniques des mélanges amidon de blé plastifié/polyesters (Schwach, 2004).

Plusieurs mélanges amidon thermoplastique/polyesters biodégradables, biosourcés ou non, sont ainsi proposés pour la fabrication d'emballage (Tableau I-4) parmi lesquels certains grades de Mater-bi (amidon thermoplastique/PCL, PBAT et PVA) produits par Novamont sont sans doute les plus connus.

Peu de mélanges amidon thermoplastique/PLA ou PHB ont été décrits (Lai et al., 2006; Martin et al., 2001; Schwach, 2004; Muller et al., 2012), bien que leur processabilité plasturgique, en particulier par injection-moulage, et les propriétés mécaniques des matériaux moulés apparaissent compatibles avec la fabrication d'un emballage (Chabrat, 2012).

Dans le cas de mélanges farine de blé plastifié/PLA, ni le modèle d'additivité logarithmique, ni la loi de Bingham ne permettent de représenter l'évolution de la viscosité en fonction du taux de PLA dans la farine plastifiée (Figure I-26).

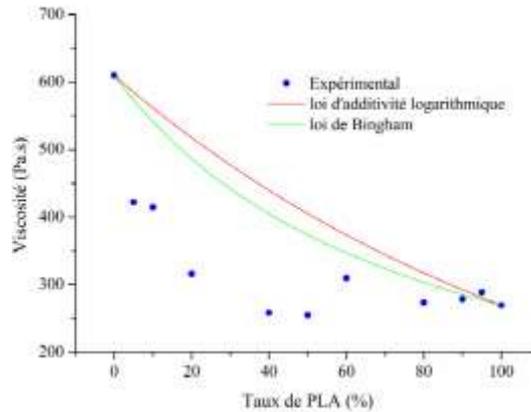


Figure I-26 : Comparaison aux lois théoriques de la viscosité des mélanges farine plastifiée/PLA en fonction du taux de PLA, après 10 minutes de recirculation dans un Minilab à 140°C et 150 rpm (Chabrat, 2012).

C'est le modèle proposé par Davies, adapté au cas des structures des mélanges co-continus, homogènes et isotropes, qui se rapproche le plus de la courbe d'évolution du module d'Young en fonction du taux de PLA (Figure I-27). Ce qui traduit bien le rôle des interfaces entre la phase amyliacée plastifiée et le polyester PLA.

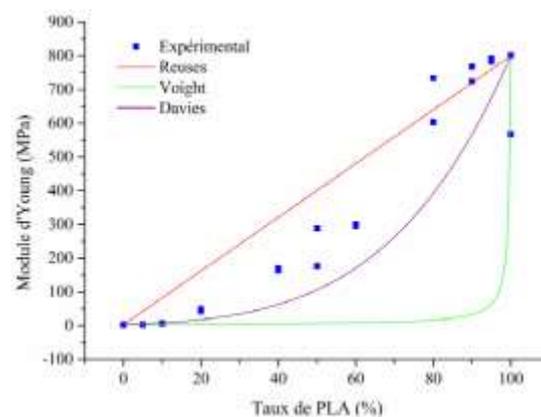


Figure I-27 : Valeurs expérimentales du module d'Young pour des mélanges farine plastifiée/PLA comparées aux modèles de Reuss, de Voigt et de Davies (Chabrat, 2012).

Cependant, pour envisager une application dans le domaine de l'emballage alimentaire, il est nécessaire de déterminer les propriétés barrières de ces polymères et de leur mélange.

I.3 Les propriétés barrières aux gaz des bioplastiques biodégradables

Les matériaux polymères utilisés pour l'emballage alimentaire doivent assurer une protection contre les agressions extérieures, qu'elles soient thermiques, mécaniques, chimiques ou biologiques. Outre pour leurs propriétés mécaniques et thermiques, ils sont fréquemment choisis pour leurs propriétés barrières aux gaz et aux vapeurs, aux graisses et aux solutions aqueuses. Ces effets barrières sont nécessaires au maintien de la qualité alimentaire des produits emballés. Les contraintes requises pour la protection contre les détériorations (hydrolyse des protéines, oxydation des lipides, pertes ou gains en eau, murissement, attaque par les microorganismes, etc.), afin de maintenir la qualité nutritionnelle, sont fonctions de l'aliment. Par exemple, une forte barrière à l'oxygène, au dioxyde de carbone et à l'eau est exigée pour la viande rouge ; une forte barrière aux arômes est exigée pour le lait fermenté ; les fruits et les légumes doivent respirer, etc (Tableau I-1). Et un gain ou une perte en eau de l'emballage peut entraîner des modifications des propriétés mécaniques et de la résistance chimique.

Les propriétés barrières aux gaz et aux vapeurs des matériaux d'emballages sont définies en mesurant leur perméabilité. Plusieurs phénomènes gouvernent les processus de transport des fluides à travers les membranes polymères et permettent d'en mesurer la perméabilité.

I.3.1 Le phénomène de dissolution-diffusion

De manière générale, le transport d'un gaz à travers un matériau d'emballage, également appelé "la perméation des gaz" se fait généralement lorsque les concentrations du gaz sont différentes dans les milieux séparés par le matériau d'emballage (Figure I-28). Un gradient de pression gazeuse appliqué entre les faces amont (extérieure) et aval (intérieure) du matériau d'emballage provoque les trois phénomènes suivants :

- adsorption du gaz à la surface amont du matériau
- diffusion moléculaire du gaz dans le matériau
- désorption du gaz de la surface aval du matériau

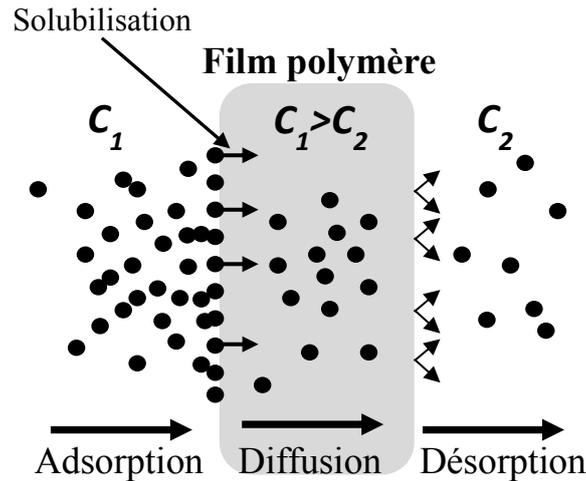


Figure I-28 : Représentation schématique de la perméation gazeuse.

Il est généralement admis dans la littérature que, dans un milieu homogène, l'étape de diffusion est la plus lente des trois étapes (Dushman, 1942; Gusev et al., 1993; Maling, 1951). Elle est donc cinétiquement déterminante. Les étapes de sorption sont rapides et l'on peut pratiquement considérer qu'un équilibre s'établit au niveau de chacune des deux interfaces opposées qui limitent le matériau. Par conséquent, le processus de perméabilité dépendrait essentiellement de la diffusion des molécules du perméat à travers les matériaux du fait du gradient de concentration, les molécules diffusant vers la zone de plus faible concentration pour atteindre l'équilibre des potentiels chimiques. Cependant, les mécanismes de sorption du gaz sont aussi très importants, dans la mesure où les phénomènes d'altérations physiques ou chimiques au niveau de la surface du polymère provoquent l'augmentation de la perméabilité (Doyle 2001).

I.3.1.1 La sorption des gaz et le coefficient de solubilité

Le coefficient de solubilité permet de caractériser les propriétés thermodynamiques du système membrane-perméat et il est fortement lié à la quantité de molécules de perméat absorbées par le film. Il caractérise le phénomène de sorption, qui est généralement utilisé pour décrire l'adsorption, l'absorption des molécules ou la formation d'agrégats (clustering ou piégeage des agrégats dans des microcavités). Elle est définie comme étant la fixation superficielle d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, à la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant.

L'adsorption résulte de l'action des molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide et qui adhèrent à sa surface. Les forces d'attractions intermoléculaires, de nature et d'intensités variées, sont les seules responsables de la cohésion des phases condensées sur le substrat solide. Elle affecte l'énergie de surface. Si le gaz s'adsorbe sur la surface du solide, la tension superficielle du solide diminue. Les phénomènes d'adsorption sont repartis en deux grandes catégories : l'adsorption chimique (ou chimisorption) et l'adsorption physique communément appelée

physisorption. La chimisorption se traduit par la formation de véritables liaisons chimiques entre les atomes superficiels du matériau et les atomes (ou les molécules) du gaz adsorbé, et est souvent irréversible. La physisorption correspond à une condensation des molécules de gaz sur les solides, et met en jeu des interactions de type Van der Waals entre les gaz et la surface du matériau. Elle est en général réversible et ne nécessite alors pas d'énergie d'activation.

L'adsorption est un processus exothermique caractérisé par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques, ou estimées à partir d'isothermes d'adsorption à différentes températures. Les isothermes d'adsorption sont les courbes qui caractérisent l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant et relient l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Dans le cas des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau, donnant la teneur en eau adsorbée à l'équilibre du solide (X_{eq}) en fonction de l'activité de l'eau (a_w), trois zones sont en général présentes (Figure I-29) :

- zone 1 : la constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. C'est une région où il peut y avoir de l'eau adsorbée non plus simplement par adsorption physique (elle est dans tous les cas très fortement liée, par des liaisons hydrogène par exemple) mais aussi par adsorption chimique (c'est alors de l'eau de constitution). C'est de l'eau d'hydratation difficile à ôter du solide.
- zone 2 : l'adsorption de molécules d'eau sur la monocouche initiale, sous forme de multicouches.
- zone 3 : l'eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. Elle est très faiblement liée à la surface du matériau.

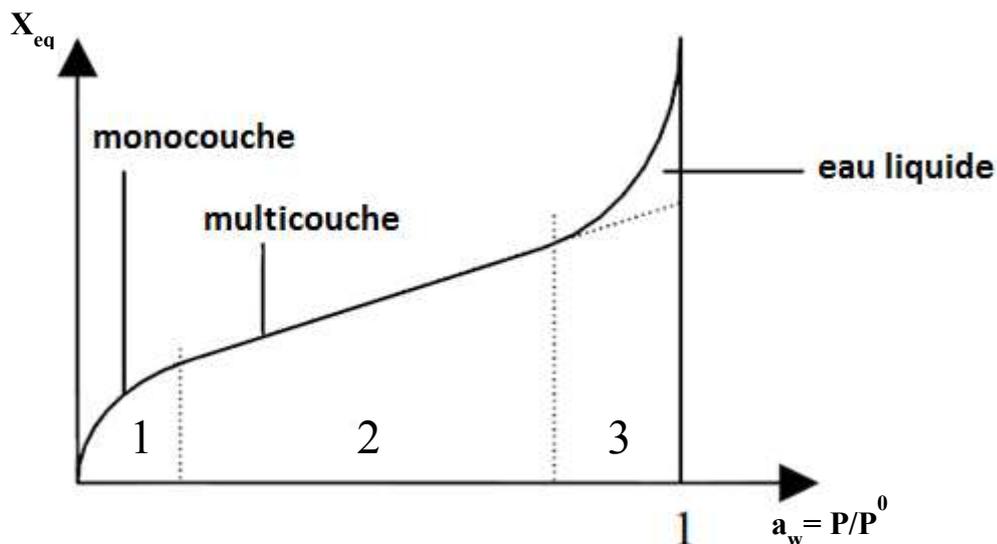


Figure I-29 : Différentes zones des isothermes de sorption.
 X_{eq} correspond à la teneur en eau adsorbée à l'équilibre et a_w , à l'activité de l'eau.

Le terme d'adsorption a été introduit pour la première fois par **Kayser** en 1881 (Dabrowski, 2001) pour désigner une **absorption** qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. L'absorption est un phénomène de "profondeur", et donc de volume (Sun and Meunier, 2003), ce qui la différencie du phénomène surfacique qu'est l'adsorption. Elle intègre les propriétés thermodynamiques (la densité, le gonflement, l'énergie intermoléculaire, la quantité de molécules d'eau absorbées dans le film polymère, etc.) (Vegt and Briels, 1998). Au sens classique du terme, l'absorption est un processus par lequel des molécules de gaz ou de liquide, mis en contact avec un matériau solide, s'incorporent dans la totalité de son volume. Au sens où nous l'entendons dans le cadre de nos travaux, l'absorption du gaz sur un solide est plutôt apparentée à une condensation et/ou une dissolution, le gaz piégé pouvant changer la structure du matériau.

Dans le domaine des films polymères, quatre modes de sorption sont les plus classiquement rencontrés (Tableau I-12).

Modes d'absorption	Interactions prépondérantes
Henry	Polymère-Polymère
Langmuir	Polymère-Gaz
Dual-mode	Combinaison Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Pénétrant-pénétrant

Tableau I-12 : Les différents mode d'absorption et leurs interactions associées (Klopffer and Flaconèche, 2001).

La Figure I-30 représente les isothermes de sorption correspondants à chacun de ces modes.

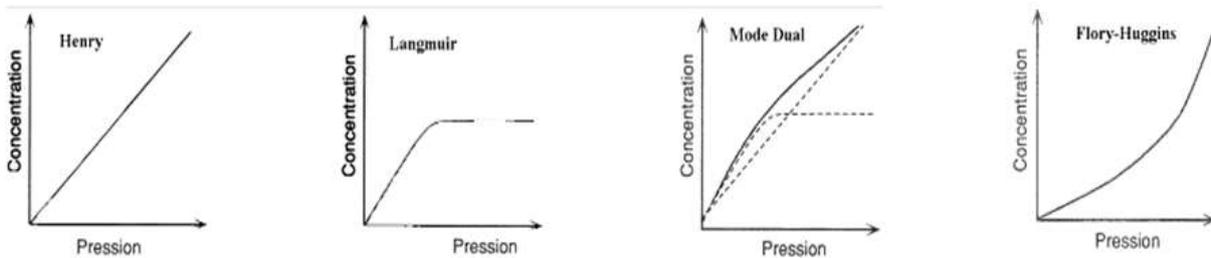


Figure I-30 : Courbes concentration–pression (appelés également isothermes de sorption) pour les différents modes de sorption.

Le mode de Henry

Dans ce cas, le gaz est considéré comme idéal. Les interactions polymères/gaz et gaz/gaz sont faibles par rapport aux interactions polymère/polymère. La solubilité du gaz est constante (donc indépendante de la concentration). La concentration du gaz dans le polymère est proportionnelle à sa pression partielle selon l'équation suivante :

$$C_{gaz} = k_D \times P \tag{I-3}$$

avec k_D , la constante de la loi de Henry, égale au coefficient de solubilité du gaz pénétrant (Klopffer and Flaconèche, 2001; Matteucci et al., 2006).

Ce type de comportement est observé quand des gaz permanents (O₂, N₂, CO₂,...) sont absorbés par un polymères amorphe (PE amorphe ou PP amorphe) (Patzlaff et al., 2006; Pino et al., 2005).

Le mode de Langmuir

Les interactions prépondérantes dans ce type de sorption sont les interactions gaz/polymère. Les molécules de gaz sont immobilisées dans des sites spécifiques (microcavités) du polymère. Une fois ces sites remplis, seule une très faible partie de molécules de gaz continue à se dissoudre dans le matériau d'où le plateau sur l'isotherme de sorption (Figure I-30). La concentration du gaz est donnée par la relation :

$$C_{gaz} = \frac{C' b P}{1 + b P} \quad \text{(I-4)}$$

avec C', la constante de saturation liée à la capacité d'adsorption à la saturation lors de la formation d'une monocouche et b, la constante d'affinité liée à l'énergie d'activation de l'adsorption (Klopffer and Flaconnèche, 2001).

Ce mode de sorption a été observé, pour l'absorption de gaz carbonique et d'éthylène dans le PLA (Oliveira et al., 2006) et pour l'absorption de vapeur d'eau dans des polyimides et des polysulfones (Marques, 2009).

Le type DUAL-mode

Ce mode correspond à la combinaison des deux modes décrits précédemment (Henry et Langmuir), et s'applique à l'absorption des gaz dans les polymères vitreux. Il suppose l'existence de deux populations distinctes de molécules de gaz, et n'est valable que pour des pressions de gaz modérées, en l'absence d'interactions fortes. Ces deux populations sont en équilibre et leur concentration est donnée par :

$$C_{gaz} = k_D \times P + \frac{C' b P}{1 + b P} \quad \text{(I-5)}$$

avec C', la constante de saturation et b, la constante d'affinité.

A haute pression, la pente de la courbe correspond au coefficient de solubilité S (loi de Henry) et à pression modérée et/ou basse, le mode de Langmuir contrôle le phénomène de sorption. Ce mode n'est pas adapté dans le cas de fortes interactions traduites par un phénomène de gonflement ou de gélatinisation. Ce modèle décrit parfaitement la solubilité du méthane dans le poly(butyl méthacrylate) (Nadakatti et al., 1995) et dans le PEHD caoutchoutique à haute pression (Von Solms et al., 2004).

Le mode de Flory-Huggins

Dans ce mode, les interactions entre les molécules de gaz sont fortes par rapport aux interactions gaz/polymère. Le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression. Soit les

molécules de gaz jouent le rôle de plastifiant et s'insèrent entre les chaînes polymères en les écartant les unes des autres, soit, il y a formation de clusters de molécules de gaz qui sont relativement stables (agrégats d'eau dans une matrice hydrophobe par exemple). La solubilité est donnée par la relation :

$$\ln \frac{P}{P^0} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad \text{(I-6)}$$

où P est la pression du gaz, P^0 sa pression de vapeur saturante, ϕ_1 la fraction volumique de gaz dans le polymère et χ , le paramètre enthalpique d'interaction gaz/polymère.

Lorsque $\chi > 2$, les interactions entre le polymère et le pénétrant sont faibles mais pour $\chi \leq 0,5$, les interactions sont tellement fortes que les polymères non-réticulés peuvent se dissoudre dans le pénétrant. Ce mode de sorption a été utilisé pour décrire l'adsorption, à 28°C, de l'acétone dans le PDMS (polyméthylsiloxane) (Freeman et al., 2006).

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement et de manière rigoureuses à l'un des types précités. Il faut donc décrire chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale. Cependant, un autre modèle développé par **Guggenheim Anderson et deBoer (GAB)** décrit parfaitement, dans une gamme d'activité allant de 0 à 95 %, les isothermes de sorption des produits alimentaires, en particulier les biopolymères (Barbosa-Cánovas et al., 2008). Considéré comme le modèle le plus polyvalent, il repose sur une théorie de l'adsorption multimoléculaire localisée et homogène. Dans le cas de l'absorption d'eau, la teneur en eau adsorbée à l'équilibre, X (% m/masse de solide sec) est reliée à l'activité de l'eau a_w par la relation suivante :

$$X = \frac{CkX_0a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)]} \quad \text{(I-7)}$$

avec X_0 la teneur en eau adsorbée à la transition entre les zones 1 et 2 (saturation à la monocouche), dépendante du caractère hygroscopique des matériaux, C la constante de Guggenheim relative à la chaleur de sorption de la première monocouche, et k le facteur correctif relatif à la chaleur de sorption totale des multicouches.

I.3.1.2 La diffusion des gaz et le coefficient de diffusion

La diffusion d'un fluide à travers un film polymère est un processus qui correspond à un déplacement de molécules de la région à potentiel chimique élevé vers celle à potentiel chimique plus faible. C'est une grandeur qui caractérise la cinétique de pénétration du perméat dans le solide, c'est-à-dire la vitesse de pénétration des molécules de gaz à travers un film polymère. Au niveau microscopique, le coefficient de diffusion peut être estimé à partir des données de cinétique de sorption.

Les équations qui gouvernent les processus de diffusion gazeuse à travers les films de polymères ont été établies par Fick en 1855 (Crank, 1979). En régime permanent, le flux diffusif J , résulte d'un gradient de concentration et il est donné par la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{(I-8)}$$

où J est le vecteur "densité de courant des particules" ou flux spécifique du gaz perméant ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D , le coefficient de diffusion du gaz dans le milieu ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), C , la concentration du gaz dans le film polymère à un point donné (g.m^{-3}) et x , l'épaisseur du film (m).

Cette équation est applicable quand le système est à l'équilibre :

- la concentration ne varie pas avec le temps et le flux est constant
- le film polymère est dense et homogène
- la diffusion est unidirectionnelle, perpendiculaire à la surface considérée
- le coefficient de diffusion est constant et indépendant du temps, de l'espace considéré et de la concentration du gaz perméant

Dès lors que la concentration varie avec le temps (en régime transitoire), la variation de la densité de flux implique une diffusion qui est régie par la seconde loi de Fick selon:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{(I-9)}$$

Plusieurs auteurs ont proposé des solutions de résolution applicables aux équations différentielles de Fick de façon empirique (Van Amerongen, 1946; Barrer and Rideal, 1939; Comyn, 1985; Crank, 1979; Maling, 1951; Neogi, 1996; Rogers et al., 1954). D'autres auteurs plus récents (Flaconneche et al., 2001; George and Thomas, 2001; Klopffer and Flaconneche, 2001) présentent de manière complète les différents modèles proposés pour décrire les mécanismes de transport d'espèces chimiques dans les polymères. La structure du film polymère est un paramètre très important qu'il faut considérer parce que le transport gazeux dans un polymère à l'état vitreux est complètement différent de celui dans un polymère à l'état caoutchoutique.

La diffusion dans une matrice polymère peut être ainsi classée en trois catégories (Crank, 1979; Klopffer and Flaconneche, 2001; Rogers et al., 1954) :

- le cas I appelé "diffusion Fickienne" : la vitesse de diffusion est très lente par rapport à la vitesse de relaxation du polymère. Dans ce cas, le régime stationnaire (équilibre de sorption) est très vite établi. En général, les polymères considérés par ce cas, sont dans leur état caoutchoutique.
- le cas II dite la diffusion non-Fickienne : la vitesse de diffusion est très rapide par rapport aux cinétiques de relaxation du polymère. Une forte dépendance aux cinétiques de gonflement du

polymère est à considérer dans les processus de sorption. Ce comportement est observé pour les polymères vitreux.

- le cas III, ou diffusion anormale, se produit quand les vitesses de diffusion et de relaxation des chaînes des polymères sont similaires. L'absorption et la diffusion des molécules sont fortement affectées par la présence des micropores au sein de la matrice ; la mobilité du pénétrant est influencée par la structure du polymère.

I.3.2 La perméabilité aux gaz des polymères

La perméabilité aux gaz des polymères est donc une propriété intrinsèque à leur structure, qui résulte de la solubilisation des fluides dans la matière, puis de la diffusion de ces produits à travers la matrice polymère. Cette perméabilité caractérise l'aptitude d'un gaz à pouvoir traverser plus ou moins rapidement un matériau. Plus le matériau est perméable et donc moins barrière, plus vite le fluide s'écoulera. D'un point de vue théorique, la perméabilité est décrite par son coefficient de perméabilité, noté Pe , qui est le produit du paramètre cinétique D et du paramètre thermodynamique, S :

$$Pe = D \times S \quad (\text{I-10})$$

avec S coefficient de solubilité et/ou coefficient d'absorption (en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$), D coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et Pe en $\text{g} (\text{mol ou m}^3).\text{m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Pour un film polymère d'épaisseur x et de surface A en contact avec un fluide, le flux de diffusion J est également défini comme étant la quantité de pénétrant Q qui traverse le film par unité de temps t et de surface A . Il s'écrit, en régime stationnaire (diffusion constante et indépendante de la concentration) :

$$J = \frac{Q}{A \times t} = D \frac{(C_1 - C_2)}{x} \quad (\text{I-11})$$

avec D le coefficient de diffusion, C_1 et C_2 les concentrations de part et d'autres du film ($C_1 > C_2$) et x l'épaisseur du film.

Conformément à la loi de Henry, $C_1 - C_2 = S \times (P_1 - P_2)$ (I-12), avec P_1 et P_2 , les pressions partielles du pénétrant de part et d'autres du film, le flux diffusif peut alors s'écrire :

$$J = D \times S \times \frac{(P_1 - P_2)}{x} = Pe \times \frac{(P_1 - P_2)}{x} \quad (\text{I-13})$$

Par conséquent, en combinant les équations (I.10), (I.11) et (I.12), on obtient :

$$Pe = \frac{Q \times x}{A \times t \times (P_1 - P_2)} \quad (\text{I-14})$$

A partir de ces équations, plusieurs méthodes de mesure de la perméabilité peuvent être envisagées : la sorption-désorption, la perméation intégrale et la perméation différentielle.

I.3.2.1 La méthode par sorption-désorption

La méthode de sorption-désorption consiste à suivre l'évolution de la variation de la masse du film polymère (membrane) lorsqu'il est soumis à un flux de gaz diffusant. Sous l'hypothèse d'une membrane plane d'épaisseur x , d'une diffusion unidimensionnelle et d'une concentration uniforme de gaz (pression et température constants), la quantité de pénétrant absorbé par la membrane $M(t)$ peut alors être obtenue par la résolution de la seconde loi de Fick (Comyn, 1985; Crank, 1979; Neogi, 1996) selon l'équation :

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{x^2}\right) \quad (\text{I-15})$$

avec M_∞ (g), la masse totale de pénétrant absorbé par la membrane, x (m) l'épaisseur de la membrane et D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le coefficient de diffusion.

Cette équation peut être simplifiée, lorsque l'équilibre de sorption est atteint pour des temps très courts :

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D}{x^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (\text{I-16})$$

La courbe $M(t)/M_\infty$ en fonction de $t^{1/2}$ (Figure I-31) permet alors de déterminer les coefficients de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et de solubilité S ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{Pa}$) par :

$$D = \frac{a^2 \times \pi \times x^2}{64} \quad (\text{I-17})$$

$$S = \frac{M \times \rho}{M_0 \times P_i} \quad (\text{I-18})$$

avec a , la pente de la courbe $M(t)/M_\infty$ pour $t < t_{1/2}$ (temps de demi-vie correspondant à $M(t)/M_\infty = 0,5$), M_0 (g) la masse initiale sèche du film, ρ (g/m^3) la masse volumique du film et P (Pa), la pression partielle du pénétrant. Le coefficient de perméabilité $P_e = D \times S$ peut ainsi être calculé.

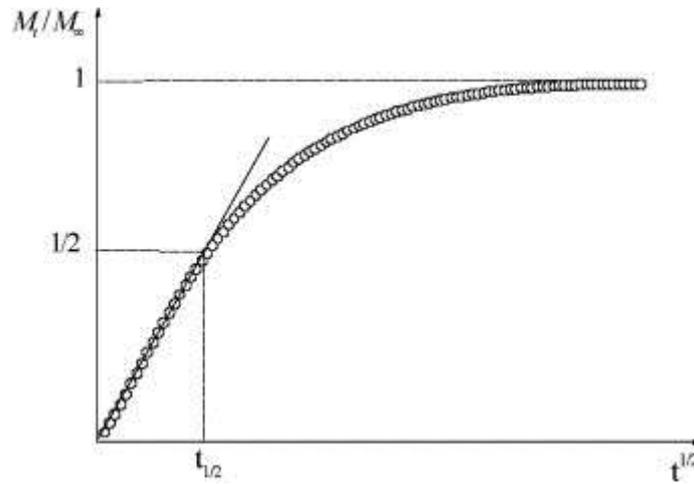


Figure I-31 : Courbe théorique de la mesure de sorption d’un film. La courbe est linéaire jusqu’à $t_{1/2}$ qui correspond au temps de demi-vie.

Dans le cas des biopolymères riches en groupements hydrophiles comme l’amidon, les isothermes de sorption de la vapeur d’eau, à température constante sont typiques des matériaux non poreux et impliquent des interactions adsorbat/adsorbant faibles comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). La quantité de gaz adsorbé croît sans limite jusqu’à ce que a_w tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie se forme à la surface de l’échantillon (adsorbant). Dans ce cas, un autre paramètre, indépendant de la densité des matériaux peut nous donner une indication sur l’interaction membrane-eau. Il s’agit de l’adsorptivité notée β , encore appelé l’hydrophilicité, pour l’eau comme sorbant (Larotonda et al., 2005; Rocha Plácido Moore et al., 2006). Ce paramètre est obtenu à partir des paramètres GAB selon l’équation :

$$\beta = CkX_0a_w \times \left[\frac{1}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)^2]} \times [-k(1 - ka_w + Cka_w) + (1 - ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (\text{I-19})$$

où C , X_0 et k sont les constantes de GAB et a_w l’activité de l’eau.

Cette équation est une dérivée du modèle de GAB pour une température donnée. Le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) de la vapeur d’eau peut être estimé à partir du paramètre β , de la détermination expérimentale de la perméabilité à la vapeur d’eau (Water Vapor Permeability notée WVP) et de la densité (ρ^s) selon :

$$WVP = \rho^s \beta D_{eff} \quad (\text{I-20})$$

I.3.2.2 La méthode par perméation intégrale

Dans cette méthode, le film est disposé dans une cellule comprenant deux compartiments ayant des pressions partielles en gaz perméant différentes. La pression de gaz perméant imposée en amont du film (compartiment supérieur en général) est maintenue constante et élevée par rapport à celle en aval, que l'on considère comme nulle. En régime permanent, et tant que la loi de Henry est valide, la quantité de gaz perméant traversant le film pendant le temps t et s'accumulant dans le compartiment où sa pression est nulle, est donnée par :

$$Q(t) = \frac{P_e \times A \times t \times \Delta P}{x} \quad (\text{I-21})$$

et la perméabilité P_e est donnée par l'équation déjà citée (I-14).

La quantité de gaz perméant peut être mesurée par le mode gravimétrique, volumétrique, manométrique ou à partir des mesures analytiques employant des détecteurs (spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolet, traceur radioactif, chromatographie, conductivité thermique, etc.).

Cette méthode est largement utilisée pour la mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau en mode statique selon la norme ASTM E 96/E 96M (2012) (Bourtoom and Chinnan, 2008; Chinnan and Park, 1995; Fakhouri et al., 2009; Ghanbarzadeh et al., 2011; Laohakunjit and Noomhorm, 2004; Mali et al., 2006; Pelissari et al., 2011; Rindlav-Westling et al., 1998). Le film est utilisé pour fermer une cellule comprenant un agent hygroscopique (par exemple du CaCl_2 anhydre) qui permet de maintenir une pression partielle nulle à l'intérieur de la cellule. L'ensemble est placé et maintenu dans une enceinte climatique à atmosphère contrôlée (25°C, 60 %HR). Le transfert de la vapeur d'eau de l'enceinte climatique vers l'intérieur de la cellule est suivi par des mesures à intervalles réguliers du gain en masse de la cellule.

Le coefficient de diffusion peut être déterminé via la méthode du "temps de retard" (Figure I-32) (Graff et al., 2004).

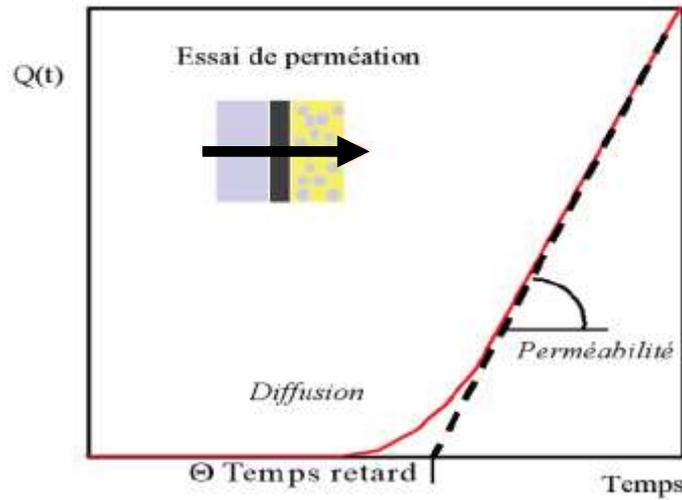


Figure I-32 : Courbe théorique d'une expérience de perméation.

En effet, en partant de la seconde loi de Fick, il est possible de montrer, qu'aux temps longs, la quantité de gaz ayant traversé le film est linéaire avec le temps :

$$Q(t \rightarrow \infty) = \frac{DC_{\infty}}{x} \left(t - \frac{x^2}{6D} \right) \quad (\text{I-22})$$

où C_{∞} correspond à la concentration de gaz perméant en amont.

La tangente à cette courbe coupe l'axe des abscisses au "temps de retard" θ , et le coefficient de diffusion se déduit de la mesure de θ selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{x^2}{6D} \quad (\text{I-23})$$

Enfin, le coefficient de solubilité se déduit en faisant le rapport Pe/D .

I.3.2.3 La méthode par perméation différentielle

Le principe de cette méthode consiste à fixer la pression partielle en gaz perméant sur une des faces du film (face amont) et à mesurer le flux de gaz traversant ce film du côté aval. Une pression partielle négligeable est assurée, en aval, par un balayage de gaz vecteur qui permet de transporter le gaz perméant et purger le système. La fraction de gaz perméant, ayant traversé l'échantillon, est détectée, côté aval, par un capteur catharométrique, coulométrique ou d'autres détecteurs plus sensibles (Tableau I-13). Le test est valable lorsque le flux de gaz perméant côté aval est stabilisé (régime permanent).

Nom du test	Principe	Limite basse de détection O ₂	Limite basse de détection H ₂ O vapeur	Références
		(m ³ .m ⁻² .s ⁻¹) (8×10 ⁻³ cm ³ .m ⁻² .j ⁻¹)	(g.m ⁻² .s ⁻¹) (5×10 ⁻³ g.m ⁻² .j ⁻¹)	
Perméabilimètre	Détecteur coulométrique pour l'oxygène	≈ 9 × 10 ⁻¹⁴ (8×10 ⁻³ cm ³ .m ⁻² .j ⁻¹)	≈ 6 × 10 ⁻⁸ (5×10 ⁻³ g.m ⁻² .j ⁻¹)	(ASTM D3985, 2005; ASTM F1249, 2006)
	Détecteur de précision P ₂ O ₅ pour la vapeur d'eau			
Spectrométrie de masse classique	Spectrométrie de masse	> 6 × 10 ⁻¹⁴ (5×10 ⁻³ cm ³ .m ⁻² .j ⁻¹)	> 6 × 10 ⁻⁸ (5×10 ⁻³ g.m ⁻² .j ⁻¹)	(Wang et al., 2010)
Spectrométrie de masse avec atmosphère spécifique	Spectrométrie de masse	-	> 6 × 10 ⁻¹⁰ (5×10 ⁻⁵ g.m ⁻² .j ⁻¹)	(Cros et al., 2007)
Calcium-test	Mesure de la dégradation avec l'eau d'un film de calcium encapsulé	-	≈ 1 × 10 ⁻¹¹ (1×10 ⁻⁶ g.m ⁻² .j ⁻¹)	(Cros et al., 2006)
Eau chargée en tritium	Mesure de la perméation de molécule d'eau radioactive (eau tritiée)	-	≈ 2 × 10 ⁻¹² (2×10 ⁻⁷ g.m ⁻² .j ⁻¹)	(Dunkel et al., 2005)

Tableau I-13 : Comparaison de quelques techniques de mesures de perméabilité différentielle.

Ces trois méthodes de mesures dont certaines ont été normalisées, et pour lesquelles des appareillages de mesure sont disponibles (Tableau I-14), permettent donc de qualifier les propriétés barrières au gaz d'un film de polymère par la détermination de leur perméabilité pour chaque type de gaz.

Fabricant	Modèle	Normes
Mocon, USA	Ox-Tran® modèles 2/230 et 2/231 pour l'oxygène	ASTM F1307 (2002) ASTM D3985 (2005) ASTM F1927 (2007) ASTM F2622 (2008),
	Perme modèles W3/330, W3/230, W3/030 pour la vapeur d'eau	NF EN ISO 15106 (2005) ASTM F1249 (2006)
Gruter & Marchand, France	Systech® modèles 8000 et 8500 pour l'oxygène	ASTM D3985 (2005)
	modèle 7000 pour la vapeur d'eau	NF EN ISO 15106 (2005) ASTM F1249 (2006)

Tableau I-14 : Quelques exemples d'appareillages de mesure utilisés pour la détermination de la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau.

La comparaison des polymères entre eux nécessite de bien préciser la méthode et les conditions de mesure, en particulier l'hygrométrie ambiante dans le cas des polymères hydrophiles pour lesquels

l'absorption d'eau risque de modifier la structure du film (solvation, plastification, gonflement) et donc la sorption des autres gaz, et la température. En effet, l'augmentation de la température conduit à l'accentuation de la mobilité des chaînes polymères en réduisant la cohésion du matériau. Elle entraîne également une facilité de déplacement pour les molécules de gaz perméant. Ce qui se traduit par un accroissement de la perméabilité. Les coefficients de diffusion, de solubilité (donnée par la relation de Van't Hoff) et de perméabilité sont étroitement liées à la température via les équations d'Arrhenius (Ghosal and Freeman, 1994):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (\text{I-24})$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (\text{I-25})$$

$$P_e = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (\text{I-26})$$

avec E_D et E_p , respectivement l'énergie d'activation de la diffusion et celle du processus de perméation, ΔH_S , l'enthalpie de dissolution (ou d'absorption) du gaz dans le polymère et R , la constante universelle des gaz parfaits. E_D est pratiquement toujours positive, ΔH_S est souvent positive pour les gaz légers (O_2 , N_2) et peut être négative pour les gaz très solubles (C_3H_8 et C_4H_{10}). E_p est la somme de E_D et de ΔH_S .

Plusieurs facteurs, liés à la nature et la structure du polymère, sont susceptibles d'influencer la perméabilité aux gaz des matériaux.

I.3.3 Influence de la nature et de l'état structural du polymère sur la perméabilité

Le phénomène de transport, pour un gaz perméant donné, varie d'un polymère à l'autre selon la composition et la structure de ce dernier. En effet, le transport du gaz perméant est lié au volume libre présent dans le polymère et par conséquent à la mobilité segmentaire des chaînes polymères. Cette dernière dépend du taux d'insaturation, du degré de réticulation, du degré de cristallinité et de la nature des ramifications. La température de transition vitreuse (T_g) du polymère est aussi une caractéristique importante : le processus de perméation diffère selon que le polymère est à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique.

I.3.3.1 La nature du polymère

Il est très difficile de corréliser les propriétés de diffusivité avec la nature chimique du polymère car, malheureusement, il est impossible de modifier une caractéristique du polymère sans affecter les autres (Klopffer and Flaconnèche, 2001). Citons néanmoins quelques facteurs qui peuvent être reliés

entre eux comme *la mobilité segmentaire des chaînes*, *l'énergie de cohésion* (raideur de la chaîne par exemple), *la cristallinité*, *l'addition de plastifiants*, etc. La valeur de l'énergie d'activation de la diffusion est d'autant plus importante que les forces de cohésion entre les chaînes existantes sont élevées. C'est l'exemple de l'amidon, qui est un polysaccharide capable, grâce à ses nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires, d'empêcher les gaz de perméer à travers lui. Cependant, en raison de son caractère hautement polaire, il peut voir son coefficient de solubilité augmenter, et par conséquent sa perméabilité pour la vapeur d'eau comme gaz perméant, ou avec la présence d'humidité, pour les autres gaz perméants comme O₂, N₂ ou CO₂.

Par contre, l'influence de la cristallinité du polymère sur la diffusion des gaz a été largement étudiée. Un polymère semi-cristallin est constitué, par définition, d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. La solubilité et la diffusion des gaz perméants ont lieu exclusivement dans la phase amorphe alors que la phase cristalline est considérée comme étant barrière au passage de gaz perméants. Il a largement été rapporté dans la littérature que la zone cristalline, non seulement modifie le chemin des molécules perméantes en améliorant la tortuosité de la matrice polymère mais a également la capacité de réduire la mobilité segmentaire de la phase amorphe (Choudalakis and Gotsis, 2009; Le Corre et al., 2010; Klopffer and Flaconnèche, 2001; Lu and Mai, 2007). La diminution du coefficient de diffusion est plus prononcée que celle du coefficient de solubilité (Choudalakis and Gotsis, 2009). En effet, d'après plusieurs études traitant de l'effet de la cristallinité sur la perméabilité des polymères, il semble que l'augmentation du degré de cristallinité induit une diminution non linéaire du coefficient de diffusion. C'est le cas pour le polyéthylène (basse et haute densité) (Vittoria, 1995) ainsi que pour le polypropylène (iso et atactique) (D'Aniello et al., 2000).

Néanmoins, il ne faut pas non plus négliger l'effet des différences de *masse molaire* entre ces polymères et les modifications de *densité* qu'implique une cristallisation (la densité augmente avec la cristallinité). Comme l'ont rapporté Sangaj and Malshe (2004), la perméabilité à la vapeur d'eau des films de polyéthylène diminue drastiquement (passant de 675×10^{-14} à 90×10^{-14} cm³ (STP) cm/cm².s.Pa) quand la densité croit de 0,922 à 0,966 g/cm³. D'autres études traitant de l'incorporation de nanocristaux d'amidon ou d'argiles dans des matrices polymères ont montré l'amélioration des propriétés barrières de ces dernières (Le Corre, 2011; Le Corre et al., 2010; Kristo and Biliaderis, 2007; Müller et al.; Tang et al., 2008).

I.3.3.2 L'état structural du polymère

Fonction de la température de contact du gaz et du polymère, relativement à la température de transition vitreuse de ce dernier, la perméation du gaz sera modifiée.

A $T < T_g$ (état vitreux)

Le polymère, du fait de la lenteur des relaxations structurales des chaînes, possède un volume spécifique supérieur au volume spécifique à l'équilibre (Figure I-33).

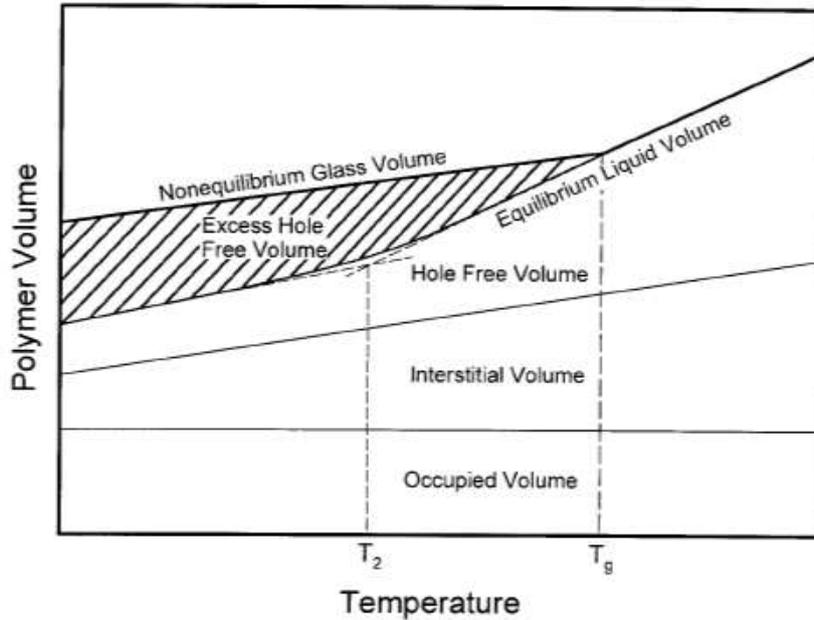


Figure I-33 : Représentation schématique du volume spécifique d'un polymère amorphe en fonction de la température (Liu et al., 2002)

En effet, la rotation des liaisons est limitée et les mouvements segmentaires des chaînes sont restreints. Par conséquent, le processus de diffusion se produit plus rapidement que les processus de relaxation de la matrice polymère, ce qui induit la création d'un "équivalent volume libre" dans lequel le perméant peut être piégé (Ghosal and Freeman, 1994). Cet "équivalent volume libre" est redistribué continuellement en fonction des stimulations thermiques des mouvements segmentaires des chaînes. Ainsi, les processus de diffusion et solubilité sont seulement décrits par deux modèles :

- le type "dual-mode" : dans ce modèle, précédemment décrit et récemment mis à jour par Koros and Madden (2003), le gaz perméant se dissout en deux populations distinctes (Figure I-34). Une partie des molécules de gaz perméant, dissoute dans le polymère et libre de se déplacer librement, suit la loi de Henry (équation I.3). L'autre partie est bloquée dans des sites d'absorption ou dans des cavités du polymère, et suit la loi de Langmuir (équation I.4). Guo and Barbari (2010) ont utilisé ce modèle pour expliquer le gonflement de l'acétate de cellulose rendu vitreux par l'adsorption d'une vapeur d'acétonitrile.

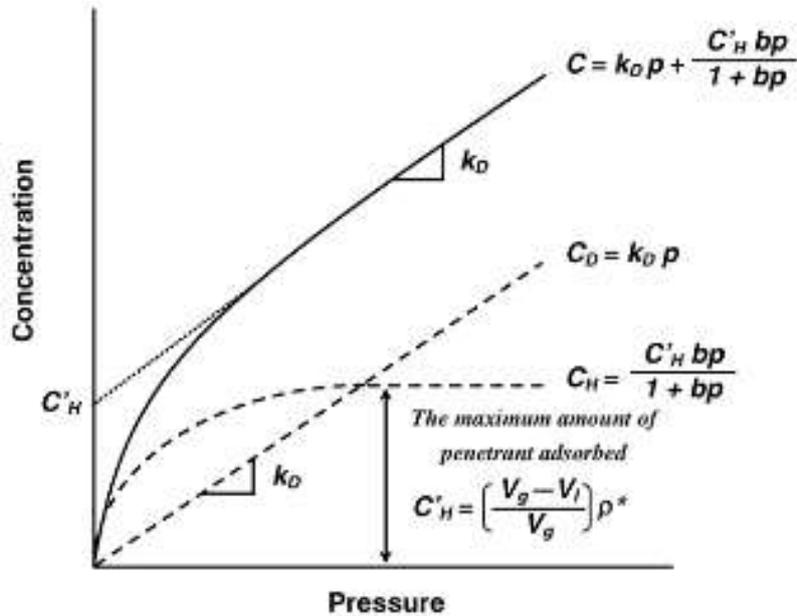


Figure I-34 : Représentation schématique de l'isotherme d'adsorption type dual-mode (Kanehashi and Nagai, 2005).

- le modèle de "gaz à matrice polymère" ("gas-polymer matrix model" en anglais) considère le processus de sorption et celui de transport comme se produisant à travers un système de matrice "polymère-gaz" dont les propriétés changent avec la composition (Raucher and Sefcik, 1983). Il suppose que :
- il y a une seule population de molécules absorbée dans les polymères à toute pression.
 - les propriétés physiques des polymères sont perturbées par la présence de gaz absorbé.
 - la perturbation de la matrice polymère résulte des interactions entre les molécules de gaz absorbées et le polymère.

Ce modèle postule, en effet, que la présence du gaz perméant permet de réduire les forces intermoléculaires entre les chaînes de polymères, ce qui entraîne une diminution de l'énergie d'activation nécessaire à la séparation des chaînes (Klopffer and Flaconnèche, 2001). L'augmentation de la concentration en gaz perméant conduit, grâce à un renforcement de la mobilité segmentaire des chaînes, à l'augmentation du coefficient de diffusion et une diminution du coefficient de solubilité selon les équations suivantes :

$$S = S_0 \exp(-\alpha C) \quad (\text{I-27})$$

$$D = D_0 \exp(\beta C) \quad (\text{I-28})$$

où α et β sont des constantes, S_0 et D_0 les coefficients de transport aux concentrations nulles en gaz perméant.

Brolly et al. (1996a, 1996b) ont comparé ces deux modèles, en déterminant expérimentalement les coefficients de solubilité et de diffusion du CO₂ dans le PET et dans le PEN (polyéthylène naphthalate). Ils n'ont pas été en mesure de conclure sur la validité de l'un de ces modèles. En effet, le modèle du type "dual mode" leur a semblé mieux correspondre aux résultats obtenus mais ils ont également observé une seule population de molécules de CO₂ par spectroscopie infrarouge.

A T > T_g (état caoutchoutique)

Le processus de transport des molécules de gaz au sein d'un polymère est plus rapide du fait des réarrangements perpétuels de la structure du polymère, qui découle de la mobilité segmentaire des chaînes. Deux mécanismes, appliqués dans certains cas à l'état vitreux du polymère, ont été suggérés (Comyn, 1985; Klopffer and Flaconnèche, 2001) : la théorie du "volume libre" et le modèle moléculaire.

Le modèle lié à la théorie du volume libre est basé sur le déplacement du gaz perméant d'un volume libre à l'autre, et sur la relaxation dynamique du polymère. La dépendance du coefficient de diffusion par rapport au volume libre, est exprimée selon l'équation suivante :

$$D = A \exp\left(-\frac{bv^*}{f_v}\right) \quad \text{(I-29)}$$

où v^* est la taille minimum du volume des trous, A et b des constantes empiriques, et f_v , la fraction de volume libre.

Le modèle moléculaire, contrairement à celui du volume libre est basé sur l'état énergétique des molécules diffusées : le passage d'une position à l'autre n'est possible que si l'énergie d'activation du système est suffisante.

La plastification du polymère qui agit sur sa température de transition vitreuse, aura donc un effet sur sa perméabilité aux gaz. C'est le cas de la plastification de l'amidon qui implique une rupture de ses liaisons hydrogènes et donc une amélioration de la mobilité des segments des chaînes polymères. Le polymère voit sa perméabilité aux gaz augmenter, d'autant plus pour la vapeur d'eau si le plastifiant est hygroscopique comme le glycérol. Müller et al. (2008) ont étudié l'effet de la concentration du glycérol et du sorbitol, à différents niveaux d'humidités, sur la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) d'un amidon de manioc. Ils ont montré que WVP augmentait avec la concentration en plastifiants et avec l'humidité, cette augmentation étant plus prononcée pour le matériau contenant le glycérol. Ces résultats ont été confirmés par d'autres études de WVP, menées sur d'autres types d'amidon (riz et pomme de terre) (Laohakunjit and Noomhorm, 2004; Talja et al., 2007).

Courgneau et al. (2011) ont évalué les propriétés barrières des systèmes multiphasiques P(D,L)LA/plastifiants pour diverses teneurs en plastifiants (le polyéthylène glycol et l'acetyl tributyl citrate). Ils ont relevé l'augmentation de la perméabilité et du coefficient de diffusion de l'oxygène, et celle de la vitesse de transmission de la vapeur d'eau, quelles que soient les conditions de mesure.

I.3.4 La perméabilité aux gaz des polymères biodégradables biosourcés et de leurs mélanges

Le Tableau I-15 rassemble les valeurs de perméabilité aux gaz relevées dans la littérature pour les amidons thermoplastiques, le PLA et le PHB, et comparées à celles des polymères synthétiques utilisés dans l'emballage alimentaire.

Matériaux <i>Méthode d'obtention du film</i> <i>(épaisseur)</i>	T (°C)	Humidité relative (%)	$P_e(O_2)$	$P_e(CO_2)$	$P_e(N_2)$	WVP ($\times 10^{11}$ g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Références
			($\times 10^{20}$ m ³ .m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)				
Amylose + 40 % glycérol <i>Casting (70-100µm)</i>	23	50	8,1	-	-	119	(Rindlav-Westling et al., 1998)
Amylopectine + 40 % glycérol <i>Casting (70-100µm)</i>	23	50	16,2	-	-	144	(Rindlav-Westling et al., 1998)
Amidon de blé + 13,8 % d'eau <i>Casting (500µm)</i>	20	n.c	1,4	-	-	-	(Gaudin et al., 2000)
Amidon de blé + 24,3 % sorbitol + 10,4 % d'eau <i>Casting (500µm)</i>	20	n.c	1,45	-	-	-	(Gaudin et al., 2000)
Amidon de maïs + 10 % glycérol + 5 % d'eau <i>Thermopressage (100µm)</i>	ASTM D1434		64,8	530	8,1	4,8	(Arvanitoyannis et al., 1996)
PLA <i>Casting (50µm)</i>	25/30	n.c	185-200	1100	38	1,2-1,9	(Auras et al., 2003; Bao et al., 2006; Weber et al., 2002)
PHB <i>Casting (61µm)</i>	23	0/50	22	-	-	0,245	(Erkskea et al., 2006; Sanchez-Garcia et al., 2007a)
EVOH (44 % d'éthylène) <i>(n.c)</i>	23	0	0,23	0,9	0,03	0,0002 – 0,007	(Zhang et al., 2001; Massey, 2003)
PS <i>Injection moulage (700µm)</i>	23	0/50	1157-1736	2890-5787	183-228	0,79	(Massey, 2003; Avérous, 2012)
PEbd <i>Extrusion (20µm)</i>	23/30	0/50	580-2315	9260-11574	936	0,01	(Guisheng et al., 1995; Arvanitoyannis et al., 1998; Avérous, 2012)
PET <i>(n.c)</i>	23	0/50	11,6-57,9	173,6-231,5	16	0,3	(Guisheng et al., 1995; Auras et al., 2003; Sanchez-Garcia et al., 2007a; Avérous, 2012)

Tableau I-15 : Perméabilité des biopolymères utilisés dans l'emballage en comparaison avec les plastiques conventionnels. *n.c* : *non connu*

Bien que les valeurs de perméabilités soient obtenues pour des matériaux formés par différentes techniques et d'épaisseurs différentes, et que la méthode de mesure ne soit pas la même, plusieurs points apparaissent :

- l'amidon thermoplastique possède des propriétés barrières efficaces pour les gaz peu polaires comme l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'azote, nettement supérieures à celles du polystyrène ou du polyéthylène. Plastifié à l'eau ou en présence de sorbitol, la perméabilité à l'oxygène de films obtenus par casting ($1,4 \times 10^{-20}$ à $1,45 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) rejoint des valeurs données pour le copolymère d'éthylène-alcool vinylique (EVOH), polymère réputé pour son effet barrière à l'oxygène. La plastification de l'amidon au glycérol augmente cette perméabilité à l'oxygène, qui reste cependant inférieure ou voisine de celle du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) largement utilisé en emballage alimentaire, en particulier pour les liquides. Le réseau macromoléculaire dense et peu mobile des amidons thermoplastiques, à faible teneur en eau, explique cette faible perméabilité à l'oxygène. Mais rappelons que la sensibilité à l'eau de l'amidon pourra largement affecter ses performances barrières à ce type de gaz
- l'amidon thermoplastique présente des faibles propriétés barrières à la vapeur d'eau : fortement plastifié par le glycérol (40 %), la perméabilité à la vapeur d'eau mesurée pour un film obtenu par casting est plus de 100 fois plus élevée que celle donnée pour le polystyrène. Et celle d'un film obtenu par thermopressage d'amidon de maïs en présence de 10 % de glycérol, plus faible ($\sim 5 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), reste plus de 20 fois plus élevée que celle du PET.
- le PLA possède d'assez bonnes propriétés barrières pour l'ensemble des gaz, supérieures pour la perméabilité à O_2 , CO_2 et N_2 à celles du PS et du PE, mais inférieures à celles du PET. Sa perméabilité à la vapeur d'eau est inférieure à celle de l'amidon thermoplastique, un peu plus élevée que celle du polystyrène, du fait de sa nature chimique et de son état structural (caractère polyester, énergie de cohésion, densité, polarité, etc.) et logiquement plus élevée que celles des polyoléfines.
- le PHB présente d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène et à l'eau, bien supérieures à celles du PLA et pratiquement équivalentes à celles du PET.

La littérature contient un certain nombre de modèles estimant la perméabilité aux gaz des mélanges en fonction de la composition (Barrer, 1968; Petropoulos, 1985, 1994; Paul and Yampol'skii, 1994).

Une première approche est le modèle de Maxwell, utilisé pour décrire la perméabilité des mélanges dont la phase minoritaire (A) est présente sous une forme sphérique et isotrope dans la phase continue (B) :

$$\frac{P_{mélange}}{P_B} = 1 + \frac{3\Phi_A}{\left(\frac{(P_A/P_B)+2}{(P_A/P_B)-1}\right) - \Phi_A} \quad (\text{I-30})$$

avec $P_{mélange}$ la perméabilité du mélange, P_A la perméabilité de la phase dispersée, P_B la perméabilité de la phase continue et Φ_A la fraction volumique de la phase dispersée.

Une déviation du modèle de Maxwell peut être observée dans le cas de particules allongées et/ou disposées sous une forme aléatoire. En effet, selon que ces particules soient orientées principalement le long ou en travers du sens de l'écoulement du fluide perméant, le modèle de Maxwell peut ne pas être conforme aux valeurs expérimentales (Petropoulos, 1985). Dans ce cas, la perméabilité est décrite par le modèle de Bruggeman, qui prend en compte un degré modéré de la compacité des particules dispersées :

$$\left(\frac{P_A}{P_B} - \frac{P_{mélange}}{P_B}\right) \left(\frac{P_B}{P_{mélange}}\right)^{\frac{1}{3}} = (1 - \Phi_A) \left(\frac{P_A}{P_B} - 1\right) \quad (\text{I-31})$$

avec $P_{mélange}$ la perméabilité du mélange, P_A la perméabilité de la phase dispersée, P_B la perméabilité de la phase continue et Φ_A la fraction volumique de la phase dispersée.

Lorsque le polymère à faible perméabilité constitue la phase continue, le modèle de Maxwell donne une estimation de perméabilité du mélange inférieure à celle donnée par le modèle de Bruggemann. En revanche, lorsque le polymère à faible perméabilité est la phase dispersée, le modèle de Maxwell constitue la limite supérieure. Dans le cas d'une morphologie co-continue, c'est la loi de Böttcher qui s'applique :

$$\left(1 - \frac{P_B}{P_{mélange}}\right) \left(\frac{P_A}{P_B} + \frac{2P_{mélange}}{P_B}\right) = 3\Phi_A \left(\frac{P_A}{P_B} - 1\right) \quad (\text{I-32})$$

A notre connaissance, aucune modélisation n'a été effectuée sur l'évolution de la perméabilité aux gaz des mélanges amidon thermoplastique/PLA (ou PHB) et très peu d'études ont porté sur les propriétés barrières de ces mélanges. Muller et al. (2012) ont récemment étudié les mélanges d'amidon de manioc thermoplastifié et de PLA, préparés par extrusion et mis en forme par thermopressage. Les caractéristiques morphologiques des échantillons observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'étude des propriétés thermiques en AED ont montré l'immiscibilité des deux polymères. La plus faible perméabilité à la vapeur d'eau, attribuée à la diminution du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, a été obtenue pour le mélange à 30 % de PLA.

I.4 Conclusion

Les matériaux plastiques sont largement exploités pour la fabrication d'emballage en raison de leurs bonnes propriétés physico-chimiques, fonctionnelles et de leurs aptitudes au formage des différents types d'emballage. Néanmoins, ces matériaux plastiques sont très mal recyclés et leur impact environnemental, dès leur conception jusqu'à la fin de leur vie, représente une quantité importante de l'empreinte carbone. Dès lors, une alternative à l'usage de ces matériaux consisterait à les remplacer par des substituts, issu des ressources renouvelables, notamment les bioplastiques biodégradables, qui se dégraderaient une fois leur tâche remplie.

Disponibles aujourd'hui industriellement, les bioplastiques biodégradables sont amenés à occuper une place de plus en plus importante. L'utilisation, en constante évolution, des matériaux à base de PLA qui permettent de nombreuses applications dans le domaine de l'emballage (film, récipient, pots, etc.) est des plus révélatrices. Le PHB, malgré une faible production, est en train lui aussi de se développer avec la demande croissante des consommateurs de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Pour rester compétitif face aux plastiques conventionnels, ces polyesters sont la plupart du temps, mélangés à des extraits de céréales raffinés comme l'amidon, matériau qui a l'avantage d'être disponible en quantité abondante. L'élaboration de matériaux avec comme matrice principale l'amidon et comme additifs, les polyesters biodégradables a rarement été effectuée. Une voie encore plus originale est l'élaboration de matériaux obtenus directement à partir d'un extrait brut de céréales comme la farine de blé, dont l'amidon est le composant prédominant.

Les propriétés barrières des matériaux sont indispensables au maintien de la qualité d'un aliment lorsqu'il est emballé. La faible résistance de la farine de blé à l'eau est une des difficultés qui désavantage l'utilisation de ce type de matériaux dans le domaine de l'emballage. L'étude de la formulation réactive en extrudeur baxis et en injection moulage, de compound à base de farine de blé thermoplastifiée et de polyesters biodégradables, nous permettra l'élaboration d'une gamme de grades d'agro-matériaux dont les propriétés (barrières, mécaniques, rhéologiques, etc.) vont être caractérisées en vue de la production d'emballages conformes aux exigences de conservation des denrées alimentaires.

Mais avant tout, il est important de caractériser les matières premières utilisées pour la formulation d'agromatériaux. C'est dans cette optique que nous abordons le chapitre II de ce manuscrit, consacré également à la production et la mise en forme des mélanges farine de blé thermoplastifiée/polyester, et à la mise en place de dispositifs d'étude des propriétés barrières aux gaz.



Chapitre II : Dispositifs expérimentaux de l'étude

II.1	Caractérisations des matières premières.....	74
II.1.1	La farine de blé.....	74
II.1.2	Caractérisations des polyesters.....	85
II.1.3	Conclusion sur les matières premières	90
II.2	Production des mélanges et mise en forme des matériaux.....	91
II.2.1	Plastification de la farine et compoundage avec les polyesters par extrusion bivis	91
II.2.2	Mise en forme des mélanges par injection thermoplastique.....	97
II.3	Transformations structurales de la farine	99
II.3.1	Thermoplastification de la farine en extrudeur bivis.....	99
II.3.2	Caractérisations physico-chimiques de la farine thermoplastifiée	101
II.3.3	Conclusion.....	108
II.4	Dispositifs d'étude des propriétés barrières aux gaz des matériaux farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables	108
II.4.1	Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau	109
II.4.2	Mesure de la perméabilité aux gaz	112
II.4.3	Bilan sur les dispositifs de perméation aux gaz et à la vapeur d'eau	125
II.5	Conclusion.....	126

II. Dispositifs expérimentaux de l'étude

L'objectif de notre étude est d'étudier les propriétés barrières de matériaux thermoplastiques moulables par injection, obtenus par mélange d'une phase amidon thermoplastifiée et de polyesters biosourcés biodégradables.

Dans ce chapitre consacré à la description du dispositif expérimental qui nous a permis de réaliser notre étude, nous présenterons en premier lieu les caractéristiques des matières premières constituant les mélanges utilisés. Ensuite seront décrits, le dispositif d'extrusion bivis permettant d'obtenir en une seule étape la plastification de l'amidon et le compoundage avec les polyesters, et le dispositif de moulage par injection des mélanges obtenus.

Après avoir étudié la transformation structurale de l'amidon en extrusion bivis, nous présenterons les différentes méthodes de mesure de perméabilité aux gaz des matériaux et discuterons des résultats obtenus.

II.1 Caractérisations des matières premières

II.1.1 La farine de blé

La farine de blé est une source industrielle d'amidons natifs, non transformés comme c'est le cas pour l'extraction en phase humide, abondamment disponible avec des caractéristiques de composition maîtrisées par les meuniers industriels à un coût nettement plus faible que celui des amidon purifiés (en moyenne 1 €/kg pour la farine et 5-10 €/kg pour l'amidon pur). C'est cette matière première que nous avons retenu pour notre étude en vue de la préparation de la phase amidon thermoplastifié dans les mélanges avec les polyesters biodégradables.

II.1.1.1 Composition

La farine de blé utilisée dans cette étude est issue de la catégorie des blés tendres, de type T55 (0.55 % de matières minérales). Sa composition, déterminée selon les protocoles normalisés décrits en partie expérimentale n° VI.1, et comparée à celle des grains de blé broyés et d'un amidon de blé est donnée dans le Tableau II-1.

Composition (% matière humide)	Grain de blé broyé	Farine de blé T55	Amidon de blé
Matières minérales	1,9 ± 0,0	0,60 ± 0,0	0,2 ± 0,0
Eau	12,3 ± 0,4	12,3 ± 0,7	11,5 ± 0,1
Glucides (amidon et sucres libres)	55,8	65,3	73,3
Protéines	12,8 ± 0,1	12,8 ± 0,2	0,3 ± 0,0
Lipides	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0
Fibres	Cellulose	1,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0
	Hémicelluloses	7,9 ± 0,9	1,4 ± 0,1
	Lignine	1,5 ± 0,0	0,2 ± 0,0

Tableau II-1 : Composition chimique du grain, de la farine et de l'amidon de blé

Sa teneur en amidon (> 74 % g/g matière sèche) est proche de l'amidon extrait (> 83 % g/g matière sèche). Elle contient encore des protéines et des lipides, en proportions équivalentes à celles du grain de blé broyé, mais avec beaucoup moins de fibres. Ce qui est cohérent avec le processus de fragmentation-dissociation (broyage et classage) qui est opéré lors de la mouture du grain, qui permet essentiellement la séparation des sons, mais pas celles des protéines et des lipides. Ces résultats sont conformes à ceux relevés dans la littérature (Feillet, 2000).

II.1.1.2 Morphologie et granulométrie

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) présentées dans la Figure II-1 ont été effectuées dans le cadre de la thèse de Chabrat (2012). Des différences de morphologies du grain de blé broyé, de la farine de blé T55 et de l'amidon de blé ont été observées.

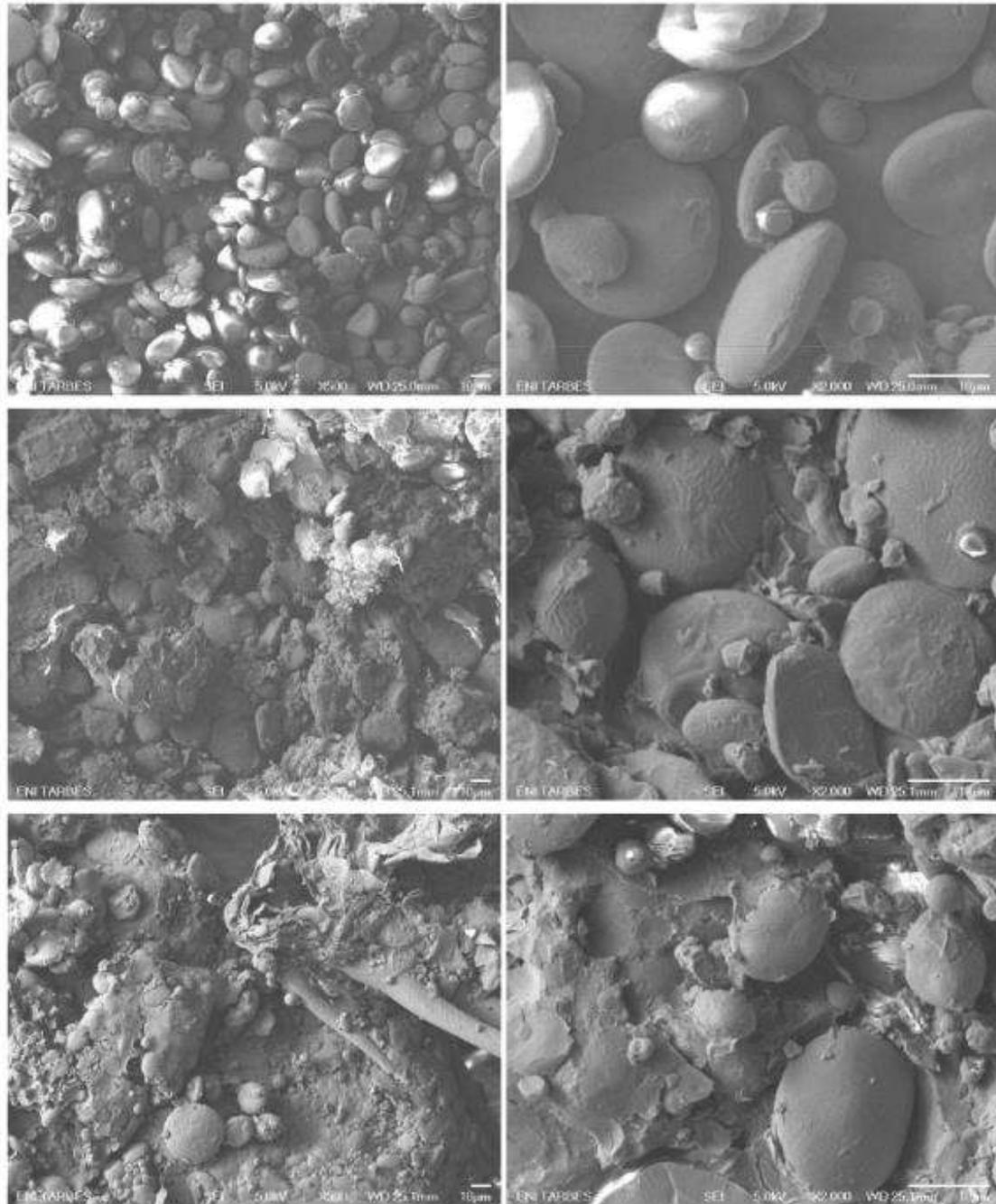


Figure II-1 : Amidon de blé, farine de blé et grain de blé broyé (de haut en bas) observés par microscopie électronique à balayage (x500 à gauche et x2000 à droite) (Chabrat, 2012).

Comme déjà rapportés par Buléon et al. (1998) et Charles et al. (2003), les granules d'amidon intacts sont lisses, exempt de fissures et de pores. Ils sont de forme ovale et présentent une distribution

en taille relativement importante (5 à 25 μ m). Les mêmes formes de granules sont présentes dans la farine T55. La surface de ces granules contrairement à celle de l'amidon de blé, présente des irrégularités et paraît plus rugueuse. Cet aspect de surface est dû à la présence des autres constituants chimiques de la farine de blé, notamment les protéines et les lipides. Dans le grain de blé broyé, les fibres lignocellulosiques, présentes à hauteur de 12 % par rapport à la matière humide sont visibles, ce qui rend la morphologie des granules très hétérogène par rapport à l'amidon de blé.

L'analyse granulométrique, effectuée par granulométrie laser (partie expérimentale n° VI.1.7), révèle que les distributions de tailles sont relativement proches pour la farine et l'amidon de blé (Figure II-2, Les différentes lettres dans chaque colonne, obtenues à partir d'une analyse de la variance ANOVA, indiquent les différences statistiques entre les moyennes ($P < 0,05$) selon le test de Tukey.

Tableau II-2).

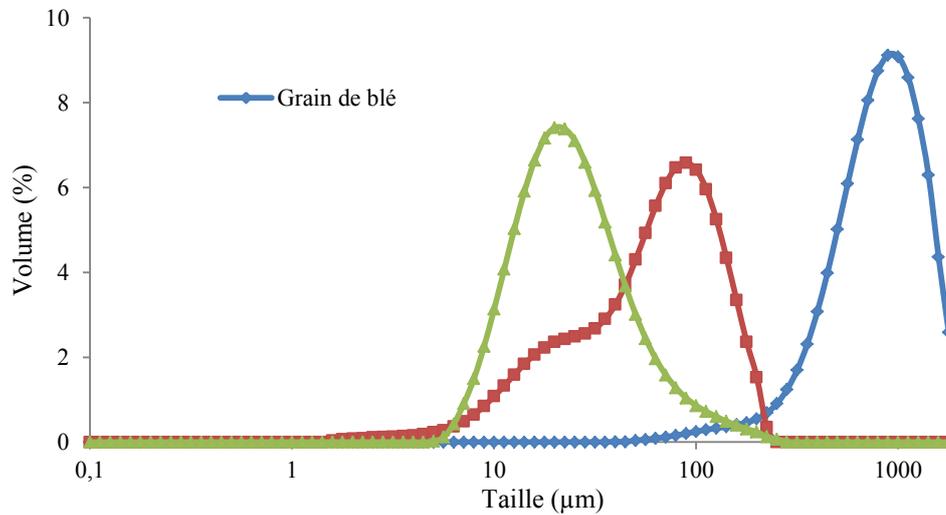


Figure II-2 : Distribution granulométrique de l'amidon, de la farine et du grain de blé.

Echantillons	Diamètre moyen en volume $D_{4,3}$ (μ m)	Diamètre médian $D_{0,5}$ (μ m)	Surface spécifique (m^2/g)
Amidon de blé	$33,3 \pm 0,4^b$	$24,4 \pm 0,2^b$	$0,280 \pm 0,001^a$
Farine de blé	$76,3 \pm 0,2^b$	$69,2 \pm 0,3^b$	$0,170 \pm 0,000^b$
Grain de blé broyé	$908,5 \pm 58,8^a$	$865,0 \pm 64,7^a$	$0,009 \pm 0,001^c$

Les différentes lettres dans chaque colonne, obtenues à partir d'une analyse de la variance ANOVA, indiquent les différences statistiques entre les moyennes ($P < 0,05$) selon le test de Tukey.

Tableau II-2 : Caractéristiques granulométriques des trois échantillons.

En raison de leurs diamètres médians et moyens significativement inférieurs à ceux du grain de blé, ils présentent des surfaces spécifiques nettement plus élevées (0,28 m^2/g pour l'amidon de blé et 0,17 m^2/g pour la farine de blé). Notons toutefois que la farine de blé présente une distribution granulométrique plus hétérogène que celle de l'amidon (deux populations de particules). Cela peut être imputé à sa composition notamment à la disparité granulométrique des différentes fractions qu'elle contient (petits granules d'amidon, gros granules d'amidon, protéines interstitielles, amidon blessé,

fragment de cellule remplie d'amidon et de protéines, agglomérats de granules avec les protéines, etc.).

II.1.1.3 Caractérisations structurales

II.1.1.3.1 Analyse enthalpique différentielle (AED)

Les transitions thermiques de la farine de blé, déterminées par AED (partie expérimentale n° VI.2.4) sont comparées à celles de l'amidon de blé et du grain de blé broyé. Les analyses sont effectuées en large excès d'eau (~10 mg de matière dans 50 mg d'eau). Avant chaque analyse calorimétrique, les matières végétales ont été soigneusement placées dans des creusets hermétiques et laissées à température ambiante pendant environ 5h.

La Figure II-3 représente les thermogrammes obtenus pour les trois composés. Ces thermogrammes sont similaires à ceux observés dans la littérature (Li et al., 2008b; Liu and Lelièvre, 1992; Liu et al., 2006; Zaidul et al., 2008).

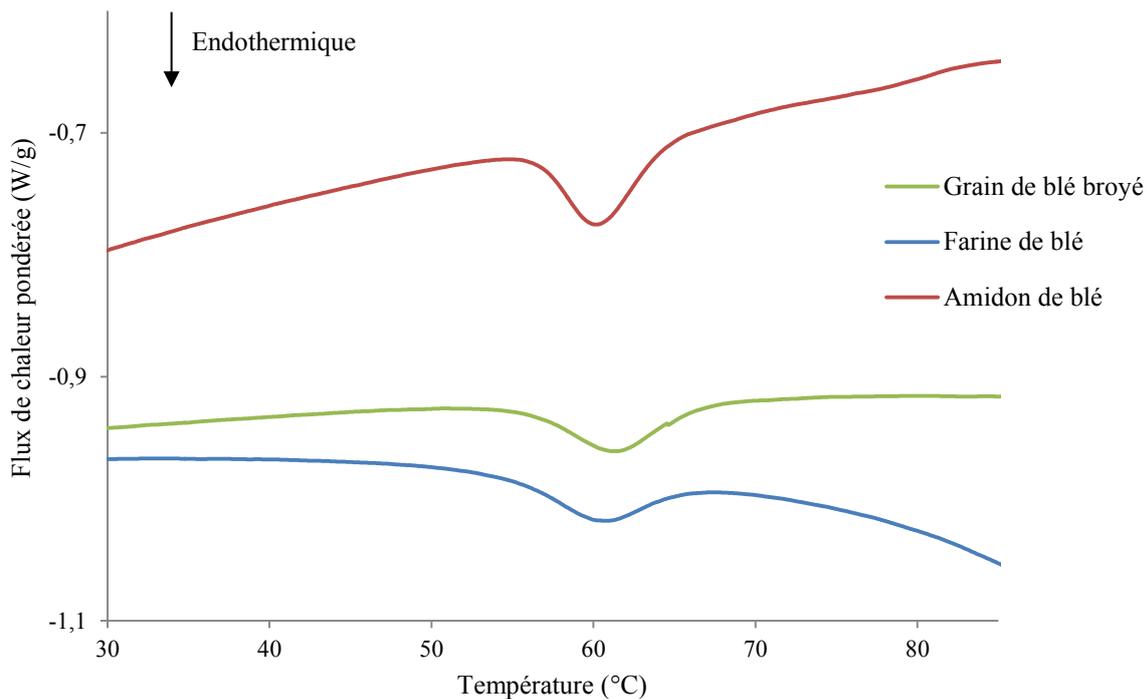


Figure II-3 : Thermogrammes du grain de blé broyé, de la farine et de l'amidon de blé.

Un seul pic endothermique, apparaissant seulement lors du premier cycle de chauffage, a été obtenu pour les trois matières. Remarquons cependant que Srikaeo et al. (2005), qui ont travaillé sur l'analyse calorimétrique différentielle à température modulée (AED-TM) du grain de blé entier, ont montré la présence de deux pics endothermiques (premier entre 40 et 50°C et le second entre 60 et 70°C). Ils ont associés le premier pic à la relaxation endothermique de la fraction protéique du grain de blé et le second pic à la gélatinisation de l'amidon.

Les différentes grandeurs associées à la principale transition thermique observée dans cette étude, correspondant à la gélatinisation, sont présentées dans le Tableau II-3.

Echantillons	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_C (°C)	$T_C - T_0$ (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
Grain de blé broyé	55,60 ± 0,10	61,36 ± 0,09	66,85 ± 0,34	11,25 ± 0,37	7,93 ± 0,92
Farine de blé	54,54 ± 0,02	60,85 ± 0,03	66,00 ± 0,16	11,46 ± 0,15	8,31 ± 0,08
Amidon de blé	56,49 ± 0,15	60,27 ± 0,12 ^c	64,46 ± 0,04	7,97 ± 0,11	9,34 ± 0,18

T_0 = température initiale de gélatinisation ; T_P = température du pic de gélatinisation ; T_C = température conclusive de gélatinisation ; $T_C - T_0$ = amplitude de la température de gélatinisation, ΔH = enthalpie de gélatinisation.

Tableau II-3 : Propriétés thermiques du grain, de la farine et de l'amidon de blé.

La farine et le grain de blé présentent des températures T_P associées au pic de gélatinisation un peu plus élevées que celle de l'amidon de blé. La valeur de ΔH pour l'amidon de blé est pratiquement similaire à celles observées dans la littérature (9-12 J/g) (Jenkins and Donald, 1998; Barron et al., 2002; Ratnayake et al., 2009). Cette valeur dépend du taux d'hydratation et du type d'amidon. Elle est un peu plus élevée que celles obtenues pour le grain et la farine. Cela est dû à la présence des protéines et des lipides dans la farine et dans le grain de blé. En effet, les protéines retardent le phénomène de gélatinisation en mobilisant une partie de l'eau présente dans le mélange. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet des protéines dans des mélanges d'amidon/gluten (Eliasson, 1983; Mohamed and Rayas-Duarte, 2003). Ils ont constaté l'augmentation de T_P et la diminution de l'enthalpie de gélatinisation avec l'augmentation de la fraction protéique dans les mélanges amidon/gluten. Les chaînes hydrocarbonées des lipides empêchent aussi l'hydratation des régions amorphes de l'amidon et influencent le gonflement et par conséquent la gélatinisation (Vasanthan and Bhatta, 1996). Les différences de granulométries entre les trois composés peuvent également expliquer les différences de propriétés thermiques observées et surtout l'étalement du pic de gélatinisation (Delcour et al., 2000; Vasanthan and Bhatta, 1996).

II.1.1.3.2 Sorption de la vapeur d'eau

L'eau joue un rôle essentiel dans la conservation et le stockage des produits céréaliers, ces derniers étant connus pour leur forte sensibilité à l'eau. La plupart des transitions structurales et les transitions de phase sont nettement affectées par l'eau, plastifiant naturel de l'amidon. Le type d'interaction eau-amidon est fonction de la teneur en eau dans le système. En effet, le mécanisme de sorption de l'eau est directement lié à la structure chimique de la molécule considérée (Fringant et al., 1996).

Les propriétés d'hydratation de la farine de blé ont été étudiées en utilisant les méthodes basées sur l'addition de liquide (Rasper and DeMan, 1980). Ces auteurs ont exploité les isothermes de sorption pour décrire les interactions entre la farine de blé et l'eau, notamment les paramètres tels que la

rétenion d'eau, la capacité de rétenion d'eau et le gonflement. Les méthodes basées sur l'établissement des équilibres dans des atmosphères contrôlées en vapeur d'eau sont largement répandues dans la littérature, pour le grain de blé broyé (Feillet, 2000), pour la farine de blé (Riganakos and Kontominas, 1997; Roman-Gutierrez et al., 2002) et pour l'amidon de blé (Godbillot et al., 2006; Enrione et al., 2007). La capacité d'adsorption d'eau des produits amylicés dépend essentiellement de la distribution des groupements polaires, de l'accessibilité de l'eau à ces groupements, du degré de cristallinité de la matrice étudiée, des forces d'interactions eau-eau et eau-matrice et des conditions d'humidité relative.

Dans cette étude, la sorption dynamique de vapeur (en anglais Dynamic Vapour Sorption (DVS)), beaucoup plus précise que la méthode statique, est utilisée à 25°C (de 0 à 90 % d'humidité relative) pour étudier les isothermes de sorption du grain de blé, de la farine de blé et de l'amidon de blé en fonction de l'activité de l'eau (Figure II-4) (partie expérimentale n° VI.3.2).

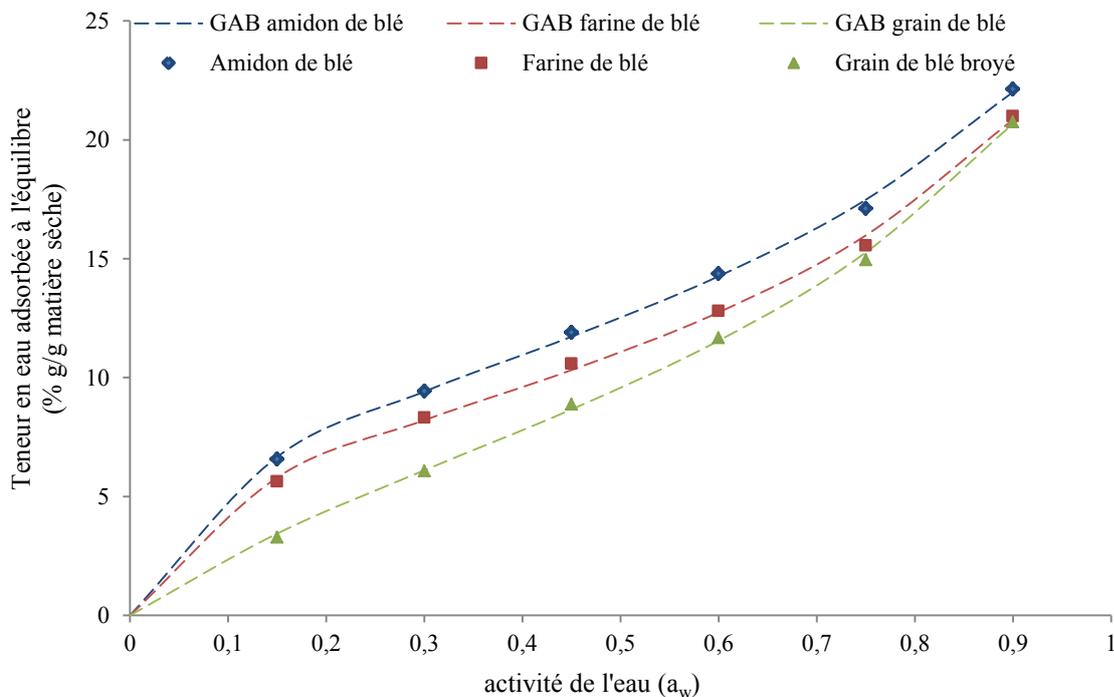


Figure II-4 : Isothermes d'adsorption à 25°C de l'amidon, de la farine et du grain de blé.

Dans les trois cas, les courbes de sorption ont une forme sigmoïde et peuvent être scindées en trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur les produits (Godbillot et al., 2006; Roman-Gutierrez et al., 2002) :

- $a_w < 0,15$: constitution d'une monocouche moléculaire à la surface des échantillons. Cette zone correspond à l'eau "*fortement liée*" sur les sites polaires libres directement accessibles du substrat (amidon, protéines et fibres) grâce à l'action de liaisons hydrogènes et les forces de Van der Waals. Cette eau s'adsorbe progressivement jusqu'à constituer une *monocouche*

recouvrant toute la surface des échantillons. L'eau se trouve dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface des échantillons.

- $0,15 < a_w < 0,75$: correspond à l'adsorption des molécules d'eau sur la monocouche initiale constituant ainsi des couches polymoléculaires (*multicouches*) et au début de formation des *clusters* d'eau. Cette zone apparaît quand toute la surface des échantillons est saturée en eau. Les isothermes obtenues sont linéaires et l'eau se trouve dans un état intermédiaire entre solide et liquide. Ces molécules d'eau peuvent également être fixées sur des nouveaux sites polaires rendus accessibles par le gonflement du substrat.
- $a_w > 0,75$: au cours de cette étape, l'eau s'accumule dans des espaces libres intermoléculaires sous forme *libre* ou *liquide*. Cette eau est très faiblement liée à la surface du solide et elle est retenue à la surface des composés par des forces capillaires. En effet, l'eau adhère à la surface du solide pour augmenter sa surface de contact avec lui et diminuer sa surface de contact avec l'azote, utilisé comme gaz porteur dans le DVS.

L'eau a une grande influence sur ces produits, du fait qu'elle exerce un effet plastifiant. Elle est capable de s'insérer entre les chaînes macromoléculaires et donc d'augmenter le volume libre. Elle se lie essentiellement avec les groupements OH qui se trouvent à la surface des cristallites, et dans les régions amorphes des polysaccharides (il peut également y avoir de l'eau dans les cristallites). Les différences d'isothermes de sorption observées entre la farine et l'amidon de blé sont nettement plus faibles que celles observées entre ces produits et le grain de blé. Les teneurs en eau les plus faibles sont observées pour le grain de blé broyé (pour $a_w < 0,75$). Cela pourrait s'expliquer de la façon suivante :

- la différence granulométrique, observée pour le grain de blé par rapport à la farine et l'amidon (Figure II-2), induit une plus faible surface spécifique, donc moins de sites accessibles pour l'eau.
- de par ses nombreuses fonctions hydroxyles ainsi que ses liaisons hydrogènes, l'amidon est le composé le plus hygroscopique présent dans la farine et le grain de blé. Par conséquent, plus sa proportion est importante, plus l'absorption d'eau est élevée.
- la présence de fibres dans le grain de blé broyé fait obstacle pour l'accessibilité de l'eau à l'amidon et diminuerait donc ses propriétés hygroscopiques.

Parmi les différents modèles proposés dans la littérature, celui le plus représentatif des courbes expérimentales de sorption des biopolymères est celui de GAB (Guggenheim, Anderson et De Boer) (Timmermann et al., 2001). Ce modèle, applicable pour les activités de l'eau comprises entre 0,05 et 0,95 permet non seulement de calculer la teneur en eau adsorbée de la couche mono-moléculaire mais permet aussi de déterminer la chaleur de sorption de la couche mono-moléculaire et de la multicouche (équation I.7). Les paramètres X_0 , quantité d'eau adsorbée de la couche mono-moléculaire correspondant à la saturation de chaque site primaire d'absorption par une molécule d'eau, C , la

constante de Guggenheim reliant la monocouche à la chaleur de sorption et k , facteur correctif relatif à la chaleur de sorption totale des multicouches sont ainsi déterminés (Tableau II-4). L'ajustement des valeurs expérimentales au modèle GAB est réalisé à l'aide du logiciel Minitab, version 16.0, en utilisant le programme de la régression non linéaire et l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Echantillon	Paramètres GAB			
	X_0 (g eau/100g de matière sèche)	C	k	R^2
Grain de blé broyé	8,78	4,66	0,69	>0,99
Farine de blé	8,11	15,30	0,70	>0,99
Amidon de blé	9,60	15,61	0,65	>0,99

Tableau II-4 : Paramètres GAB des matières végétales, déterminés par l'analyse de la régression non linéaire direct selon l'algorithme de Levenberg-Marquardt (R^2 est le coefficient de corrélation).

Les valeurs des paramètres X_0 , C et k sont en parfaite adéquation avec celles trouvées dans la littérature (Timmermann et al., 2001; Roman-Gutierrez et al., 2002; Neagu et al., 2009). Les valeurs de X_0 (quantité maximale d'eau qui peut être absorbée en une seule couche par gramme de matière sèche) sont pratiquement les mêmes pour les trois composés. Cela indique que les trois composés ont pratiquement le même comportement hygroscopique. Le paramètre C augmente avec l'augmentation de la teneur en amidon et de la surface spécifique. Cela pourrait être attribué aux interactions eau-échantillons qui deviennent plus fortes lorsque les sites de sorption des composés, essentiellement les groupements hydroxyles, sont plus accessibles, et d'autant plus avec la diminution de la surface spécifique des échantillons. Le paramètre k ne varie pas significativement.

II.1.1.3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX, partie expérimentale n° VI.2.2) est utilisée pour comparer les structures cristallines du grain, de la farine et de l'amidon de blé (Figure II-5). Les diagrammes des trois composés sont pratiquement identiques. Cela nous indique que l'organisation cristalline du grain et de la farine de blé est exclusivement due à la présence des granules d'amidon.

Les principaux pics de diffractions apparaissent à $2\theta = 15,2^\circ$; $17,1^\circ$; $18,1^\circ$ et $23,2^\circ$. Ces résultats sont quasi-similaires à ceux trouvés dans la littérature (Leblanc et al., 2008; Li and Huneault, 2011). Ils correspondent à la structure cristalline de type A, dont les zones cristallines sont constituées de doubles hélices organisées suivant une maille monoclinique ($a=2,124$ nm ; $b=1,172$; $c=1,069$; $\gamma=123,5^\circ$) avec un groupe d'espace B2 (Imberty et al., 1988). Ces doubles hélices emprisonnent en leur sein seulement huit molécules d'eau.

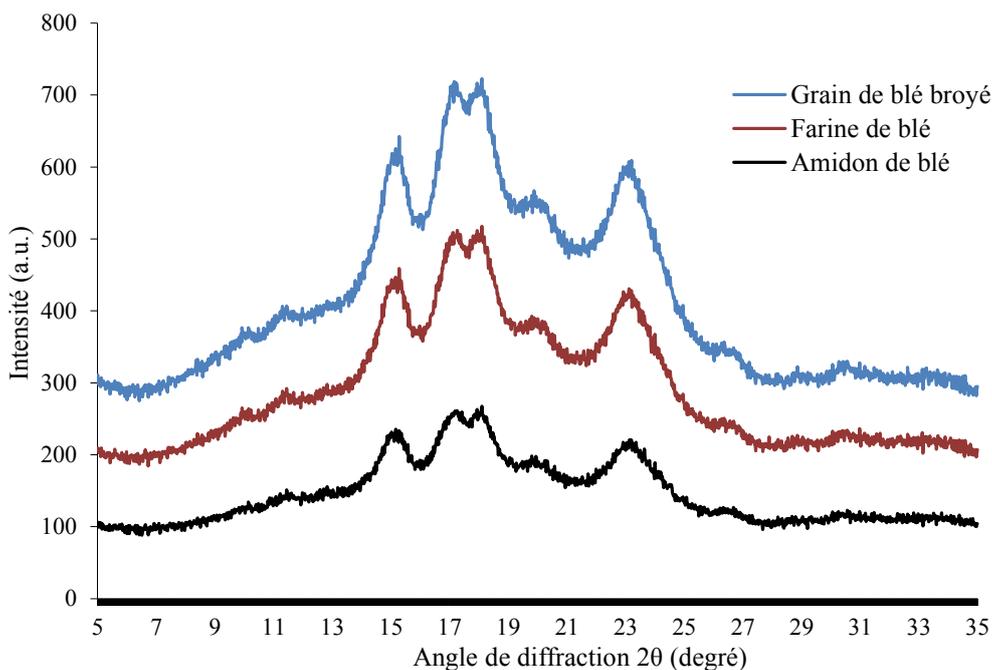


Figure II-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X du grain, de la farine et de l'amidon de blé.

La mesure du taux de cristallinité à partir de ces diagrammes nécessite un lissage du halo amorphe et des spectres de diffraction obtenus. Ce taux de cristallinité peut alors être estimé à partir de la mesure des aires S_c des pics de diffraction et S_a du halo de diffusion amorphe suivant l'équation :

$$\chi(\%) = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100 \quad \text{(II-1)}$$

En admettant l'hypothèse que chaque pic de diffraction peut être décrit par une fonction de Gauss, on peut estimer les proportions de phase cristalline et amorphe présentes dans les échantillons. Ainsi, nous obtenons un taux de cristallinité en masse pour l'amidon (34 %) supérieur à ceux de la farine et du grain de blé (Tableau II-5).

	Grain de blé	Farine	Amidon
$\chi(\%)$	20	26	34

Tableau II-5 : Taux de cristallinité pour les trois matières végétales.

Ce taux de cristallinité dépend non seulement de l'origine et de l'hydratation de l'amidon mais aussi de la technique utilisée pour le mesurer (Buléon et al., 1982). En supposant que le gluten de blé, principal constituant des protéines contenues dans la farine de blé, est un système multipolymère hautement amorphe (Kalichevsky et al., 1992; Gontard and Ring, 1996), nous pouvons envisager que la cristallinité mesurée est donnée par l'amidon. Les résultats obtenus sont conformes à cette supposition et confirment que l'organisation cristalline de la farine de blé est essentiellement due à la présence des granules d'amidon.

II.1.1.3.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{13}C à l'état solide

Les techniques de diffraction de rayons X n'apportent que peu d'informations sur les états amorphes d'un polymère. La RMN du solide (partie expérimentale n° VI.2.3), mieux adaptée à l'étude de substrats non cristallins à l'état solide, permet d'atteindre les informations dynamiques sur les systèmes étudiés, en couvrant une très large gamme de fréquence de mouvements. La RMN ^{13}C CP/MAS est sensible aux substances qui sont à l'état rigide (Bogracheva et al., 2001). Etant donné que la mobilité de la phase amorphe à l'intérieur du granule d'amidon est fonction de l'état physique de ce dernier, l'utilisation de cette technique permet d'obtenir les spectres haute résolution de la phase amorphe lorsqu'elle est à l'état vitreux et que les mouvements segmentaires sont très limités.

La Figure II-6 montre les spectres haute résolution du ^{13}C de la farine de blé, acquis sous rotation à l'angle magique et par polarisation croisée (CP/MAS).

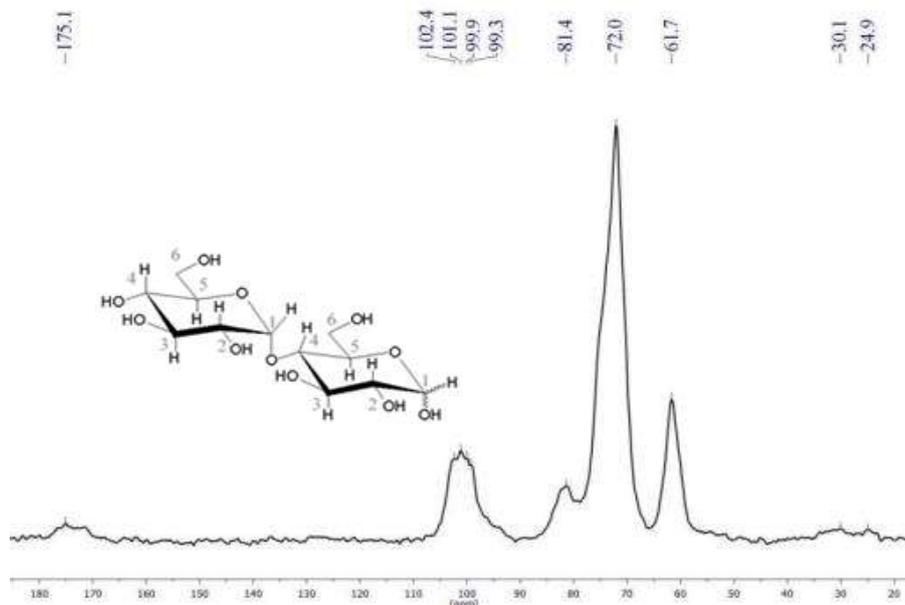


Figure II-6 : Spectres RMN ^{13}C CP/MAS de la farine de blé à 25°C.

L'observation des raies de résonances des carbones permet d'identifier la plage des déplacements chimiques isotropes propres à chaque type de carbone présent dans la farine de blé. Les différents massifs observés à partir des spectres obtenus correspondent :

- à l'amidon (60-107 ppm).
- aux protéines dont la chaîne latérale est une chaîne carbonée aliphatique ($\delta_{\text{C}} = 20\text{-}30$ ppm) comme la glycine (Gly), l'alanine (Ala), la valine (Val), la leucine (Leu) et l'isoleucine (Ile). Les protéines dont la chaîne latérale est une chaîne carbonée aromatique, dont les signaux apparaissent à environ 130 ppm, comme la phénylalanine (Phe), la tyrosine (Tyr) et le tryptophane (Trp), ne sont malheureusement pas visibles dans ce spectre.

- aux protéines dont la chaîne principale peptidique contient un groupement carbonyle (175 ppm) comme l'acide aspartique (Asp), l'asparagine (Asn), l'acide glutamique (Glu) et la glutamine (Gln).

Comme l'ont révélé Garbow and Schaefer (1991) et Baik et al. (2003), les principaux signaux observables sont dus aux hydrates de carbone spécifiques à l'amidon. Les attributions des quatre principaux massifs sont regroupées dans le Tableau II-6.

Gamme de déplacement chimique	Carbone du cycle
101,1 99,9 99,3	C ₁
72,0	C ₂ , C ₃ et C ₅
81,4	C ₄
61,7	C ₆

Tableau II-6 : Attribution des massifs des spectres RMN MAS du ¹³C.

Le massif C₁ présente un triplet de raies d'égales intensités autour de 100 ppm. Ce multiplet est associé aux régions cristallines de l'amidon de blé (Morgan et al., 1992). Il est caractéristique du type cristallin A. En effet, un doublet de raies de même intensité et une résonnance fine et intense sont respectivement caractéristiques des types cristallins B et V (Gidley and Bociék, 1988; Veregin et al., 1986). Ce triplet peut s'expliquer en considérant que l'unité répétitive générant la double hélice est le maltotriose (oligoside composé de trois unités d'oses) conformément aux unités asymétriques déterminées par l'analyse de diffraction des rayons X.

L'épaulement observé à bas champ dans le massif C₁ (environ 102,4 ppm) ainsi que le pic à 81,4 ppm sont tous deux attribués aux régions amorphes de l'amidon de blé (Bogacheva et al., 2001, 2002). Ces raies sont inexistantes ou de faible intensité dans les échantillons cristallins. Gidley and Bociék (1988) ont suggéré qu'une partie substantielle des zones amorphes des amidons natifs contient des conformations locales en simples hélices semblables à celles présentes dans les types V. La raie à 81,4 ppm est attribuée aux carbones C₄ impliqués dans des conformations de type simple hélice caractéristique du type V. Dans les polymorphes cristallins de type A ou B, il semblerait que cette raie soit proche de 76 ppm (Gidley and Bociék, 1988). Les caractéristiques des massifs associés aux carbones C₂, C₃, et C₅ sont difficilement interprétables à cause des difficultés engendrées par le chevauchement très important des raies. Ils ont cependant les mêmes déplacements chimiques quel que soit le type de cristal (A, B ou V) (Gidley and Bociék, 1988). Le massif C₆ est caractéristique du type A ; sa largeur comme mentionné par (Veregin et al., 1986) est en effet plus grande que celle de l'amidon natif de type B.

II.1.2 Caractérisations des polyesters

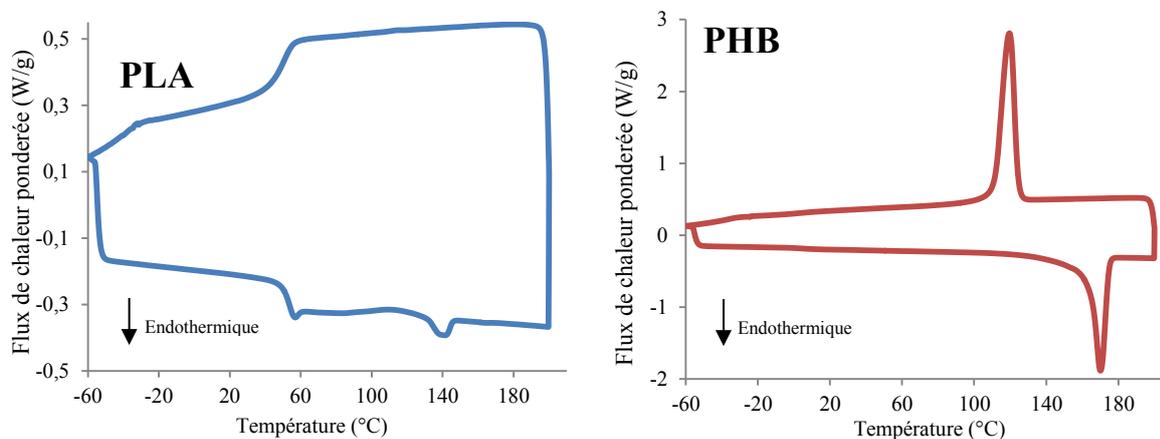
L'acide polylactique (PLA) et le polyhydroxybutyrate (PHB) utilisés dans cette étude ont été fournis par la société Natureplast. Ces deux polymères se présentent sous forme de granulés de même diamètre (~3 mm). Le PLA est transparent avec une couleur jaune clair, alors que le PHB est plutôt opaque et de couleur blanche.



Figure II-7 : Photos des granulés de PLA (à gauche) et de PHB (à droite).

II.1.2.1 Propriétés thermiques des polyesters

Les propriétés thermiques des polyesters sont déterminées par analyse enthalpique différentielle, selon le protocole décrit dans la partie expérimentale n° VI.2.4. Les thermogrammes obtenus, notamment la deuxième montée en température et le refroidissement, et les caractéristiques thermiques de ces deux polyesters sont regroupés dans la Figure II-8.



Echantillons	T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	Cristallinité (%)
PLA	$55,8 \pm 2,5$	$141,9 \pm 1,8$	-	$1,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
PHB	$5,4 \pm 0,5$	$169,5 \pm 0,6$	$118,3 \pm 1,8$	$86,9 \pm 1,1$	$59,5 \pm 0,7$

Les valeurs de T_g (température de transition vitreuse), T_f (température de fusion), T_c (la température de cristallisation), ΔH_f (l'enthalpie de fusion) ont été obtenues sur une moyenne de deux mesures.

Figure II-8 : Propriétés thermiques du PLA et du PHB.

Le taux de cristallinité de ces deux polyesters χ (%), est obtenu à partir de la relation suivante :

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}} \times \frac{100}{w} \quad (\text{II-2})$$

avec w , la fraction massique du polyester dans les mélanges (dans ce cas, sa valeur est de 1), ΔH_f , l'enthalpie de fusion des polyester (J.g^{-1}) et ΔH_{f_0} , l'enthalpie de fusion des polyesters 100 % cristallin. Elle est de $93,6 \text{ J.g}^{-1}$ pour le PLA 100 % cristallin (Fischer et al., 1973) et de 146 J.g^{-1} pour le PHB 100 % cristallin (Barham and Keller, 1986).

Le PLA est très peu cristallin, d'où le petit pic de fusion qui témoigne d'une fraction minoritaire de structure cristalline. Sa transition vitreuse apparaît avec un pic correspondant à une relaxation d'enthalpie. Ce pic peut apparaître à différents endroits de la zone de transition vitreuse car il dépend des tensions internes, de l'histoire thermique de l'échantillon pendant la transformation et de son vieillissement. Lors du refroidissement, dans la même plage de température de la transition vitreuse apparaît une transition correspondant à un durcissement amorphe à l'état vitreux du PLA fondu. Il s'agit d'une "transition inverse", caractéristique des polymères qui cristallisent mal, formant ainsi un état vitreux solide au refroidissement.

Le PHB, au vu des transitions thermiques observées, s'avère être un polymère semi-cristallin. Sa transition vitreuse, située aux alentours de 5°C , est peu visible. Cela pourrait être due à la faible densité de nucléation du PHB qui implique la formation de larges sphérulites pouvant cacher la phase amorphe (El-Hadi et al., 2002). Il présente un pic de fusion un peu large en raison de la répartition de la taille des cristallites. Le pic de cristallisation apparaît seulement lors du refroidissement. Ce qui implique qu'aucune transformation polymorphique n'a lieu lors de la montée en température. Sa cristallinité est d'environ 60 %, valeur proche de celle donnée par la littérature (El-Hadi et al., 2002).

II.1.2.2 Analyses structurales

Le caractère amorphe du PLA et celui semi-cristallin du PHB sont également mis en évidence par la diffraction des rayons X (DRX) effectuée sur les granulés (Figure II-9).

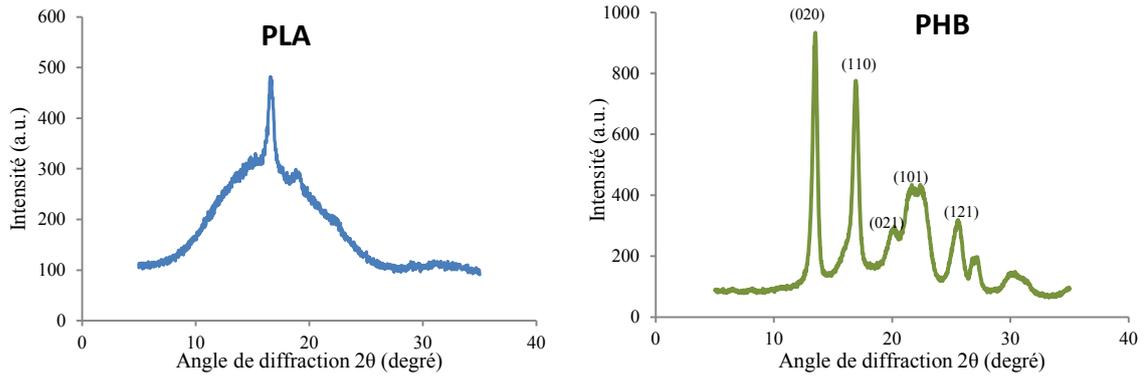


Figure II-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X du PHB et du PLA.

Les principaux pics de diffractions du PHB apparaissant à $2\theta = 13,5 ; 16,9 ; 21,5 ; 25,7^\circ$ et $25,7^\circ$ correspondent respectivement aux plans de réflexions 020, 110, 101, 121 du réseau cristallin orthorhombique du PHB, comme déjà rapporté dans la littérature (Chen et al., 2005; Thiré et al., 2006; Zhang and Thomas, 2010).

La mesure des taux de cristallinité du PLA et du PHB à partir de ces diagrammes, est obtenue par lissage du halo amorphe et des spectres de diffraction. Ces taux de cristallinité sont de 3 et 65 %, respectivement pour le PLA et le PHB. Ils sont légèrement différents de ceux donnés par l'analyse enthalpique différentielle, mais se situent néanmoins dans le même ordre de grandeur.

La pureté de ces deux polymères est vérifiée par l'analyse RMN ^{13}C CP/MAS (Figure II-10).

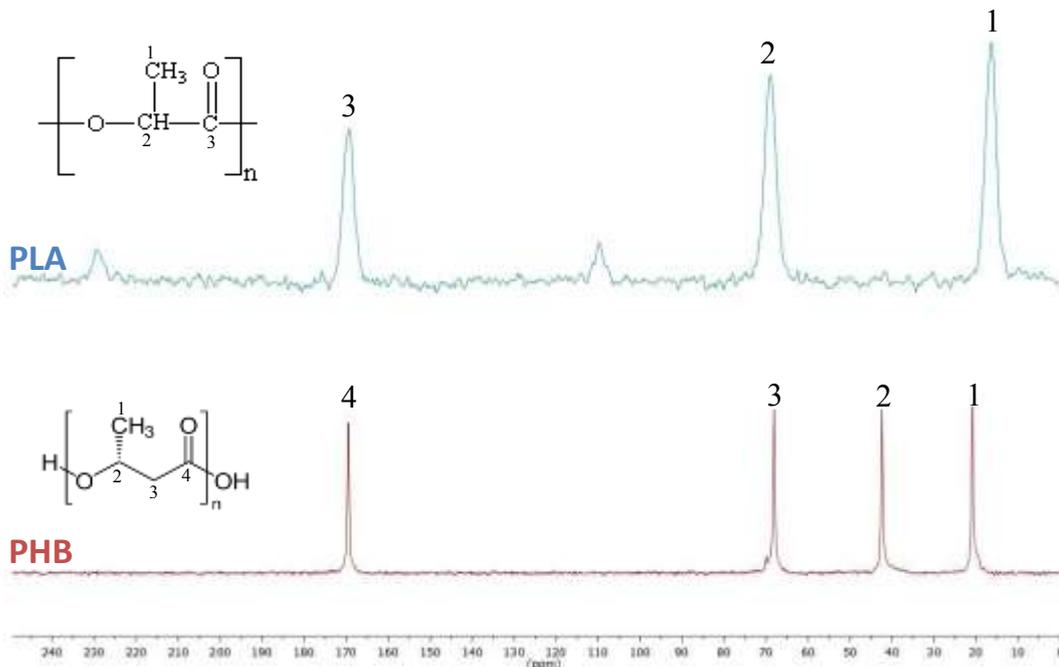


Figure II-10 : Spectres RMN ^{13}C CP/MAS du PLA et du PHB.

Pour le PLA, les trois pics observés à 16, 69 et 169 ppm correspondent respectivement aux groupements CH_3 , CH et $\text{C}=\text{O}$. Les deux pics qui apparaissent à 110 et 229 ppm sont des pics résiduels pouvant correspondre à une présence de faibles quantités d'impuretés. Aucune impureté n'est détectée pour le PHB, les quatre pics observés à 21, 42, 68 et 169 ppm correspondent respectivement au CH_3 , CO , CH et $\text{C}=\text{O}$. Nous pouvons estimer que la finesse des résonances observées pour le PHB, est due à sa cristallinité, beaucoup plus élevée que celle du PLA.

II.1.2.3 Caractérisations des polyesters par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) nous permet d'avoir des informations sur la structure chimique du PLA et du PHB. Leurs spectres infrarouges sont représentés dans la Figure II-11. La technique de réflexion totale atténuée (ATR, partie expérimentale n° VI.2.1), idéale pour la caractérisation spectroscopique des matières plastiques, est utilisée.

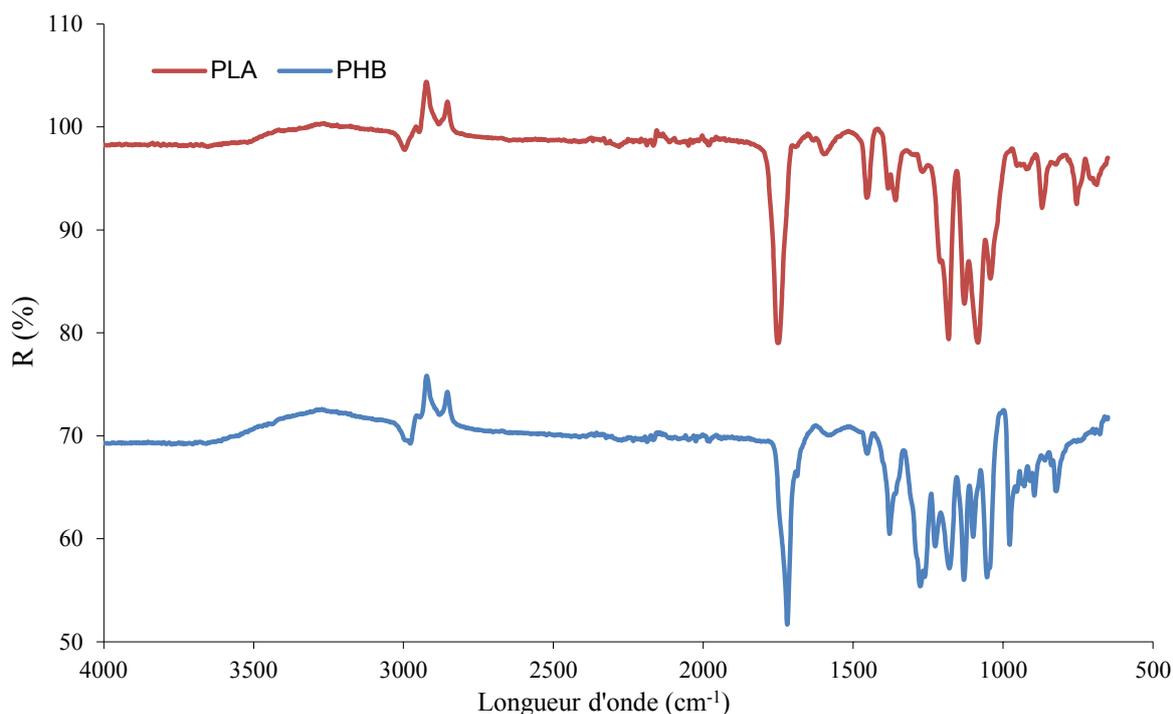


Figure II-11 : Spectres IR-TF du PLA et du PHB.

Pour le PLA, les fortes bandes IR observées à 2997, 2947 et 2882 cm^{-1} sont attribuées aux régions d'élongations des hydrocarbures, respectivement aux vibrations d'élongations des groupements $-\text{CH}_3$ asymétriques, $-\text{CH}_3$ symétriques et CH -. La vibration d'élongation des régions carbonyles $>\text{C}=\text{O}$ apparaît comme une large bande à 1751 cm^{-1} . La région comprise entre 1500 et 1360 cm^{-1} est caractéristique des bandes de déformations des groupements $-\text{CH}_3$ (1454 cm^{-1}). Les bandes de déformation des groupements CH - asymétriques apparaissent respectivement à 1383 cm^{-1} et à

1360 cm^{-1} . Les bandes qui apparaissent à 1303 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformations des groupements CH-. Dans la région allant de 1300 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , il est possible d'observer des vibrations de valence correspondant aux groupements C-O-C des groupes ester à 1269 cm^{-1} , les groupements $-\text{CH}_3$ asymétriques à 1129 cm^{-1} et les groupements asymétriques C-O à 1084 cm^{-1} . Les pics observés à 870 et 755 cm^{-1} sont attribués respectivement aux phases amorphe et cristalline du PLA (Cohn and Younes, 1988; Garlotta, 2001; Auras et al., 2004).

Pour le PHB, les principales bandes d'absorptions sont apparentées au groupement carbonyle de sa fonction ester (1720 cm^{-1}), et aux vibrations observées entre 1453 et 1000 cm^{-1} qui correspondent aux déformations des groupements méthyle ($-\text{CH}_3$), méthylène ($-\text{CH}_2$) et aux élongations des groupements C-O (Kansiz et al., 2000; Xiao and Jiao, 2011). La bande d'absorption à 1720 cm^{-1} est intense à température ambiante mais d'après Sato et al. (2005), cette intensité diminue avec la température jusqu'à disparaître complètement aux températures très élevées. Cette bande, due à la vibration d'élongation de C=O, est assignée à la phase cristalline du PHB. L'épaule observé à 1740 cm^{-1} , très accentué avec l'augmentation de la température est assigné à la phase amorphe du PHB (Sato et al., 2005; Reis et al., 2008a). Les autres bandes observées à 1279, 1228 et 1179 cm^{-1} , caractéristiques des groupements C-O-C, reflètent la structure hélicoïdale du PHB et sont par conséquent attribuées à sa phase cristalline (Sato et al., 2005).

II.1.2.4 Sorption de la vapeur d'eau

L'analyse de sorption de la vapeur d'eau a été effectuée sur les pellets de PLA et de PHB. Les courbes de sorption de ces deux polyesters sont regroupées dans la Figure II-12.

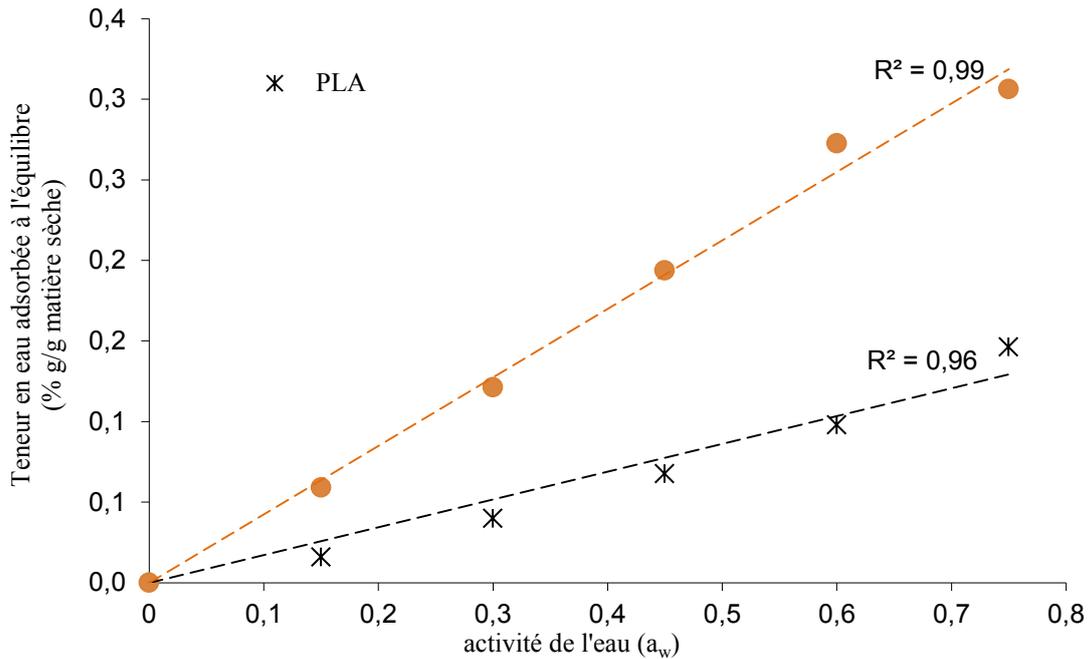


Figure II-12 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à 25°C du PLA et du PHB.

Le PLA semble être moins sensible à l'eau que le PHB comme l'ont également souligné Zhang et Thomas (2011). Nous pouvons cependant noter, que les teneurs en eau des deux polyesters sont sans commune mesure avec celle de la farine de blé (au moins 100 fois inférieurs). Ils peuvent ainsi contribuer à la diminution de la sensibilité à l'eau des mélanges à base d'amidon.

Dans les deux cas, la teneur en eau adsorbée à l'équilibre est faible et ne modifie pas les propriétés physiques des deux polyesters (pas d'interactions PLA (ou PHB)/eau). Par conséquent, seul le mode de Henry permet de décrire les isothermes de sorption de la vapeur d'eau comme l'ont également constaté Oliveira et al. (2006) pour la sorption de vapeur d'eau du poly(98 % L-lactide). Nous pouvons ainsi déduire les valeurs des constantes k_d de Henry pour le PLA et le PHB, qui sont respectivement de 0,05 et de 0,13 g/g.bar.

II.1.3 Conclusion sur les matières premières

Les caractérisations de la farine de blé choisie pour notre étude permettent de prévoir un comportement de cette matière première très proche de celui de l'amidon extrait. Cela augure que, lors de la plastification, les propriétés de la farine thermoplastifiée seront analogues à celles d'un amidon thermoplastique. La différence de granulométrie ne sera pas significative dès lors que le processus de thermoplastification en extrudeur baxis comprendra le broyage des granulés. Tout au plus, faudra-t-il fournir un peu plus d'énergie mécanique. Les températures de transition (gélatinisation) de la farine et de l'amidon de blé ainsi que leur taux d'adsorption d'eau sont très proches. Le seul impact peut être

sur la rhéologie en phase fondue des composés, notamment la présence de protéines (surtout leur dénaturation pendant l'extrusion) et de lipides qui influenceraient la viscosité de la farine lors de la plastification. Il a été démontré, dans la thèse d'Elodie Chabrat (Chabrat, 2012) que la présence de protéines (12,8 % de la farine), de lipides (1,3 % de la farine), et de fibres (1,7 % de la farine) ne pénalise pas la plastification de l'amidon par le glycérol, contribuant au contraire à une diminution de la viscosité du mélange par comparaison à l'amidon seul.

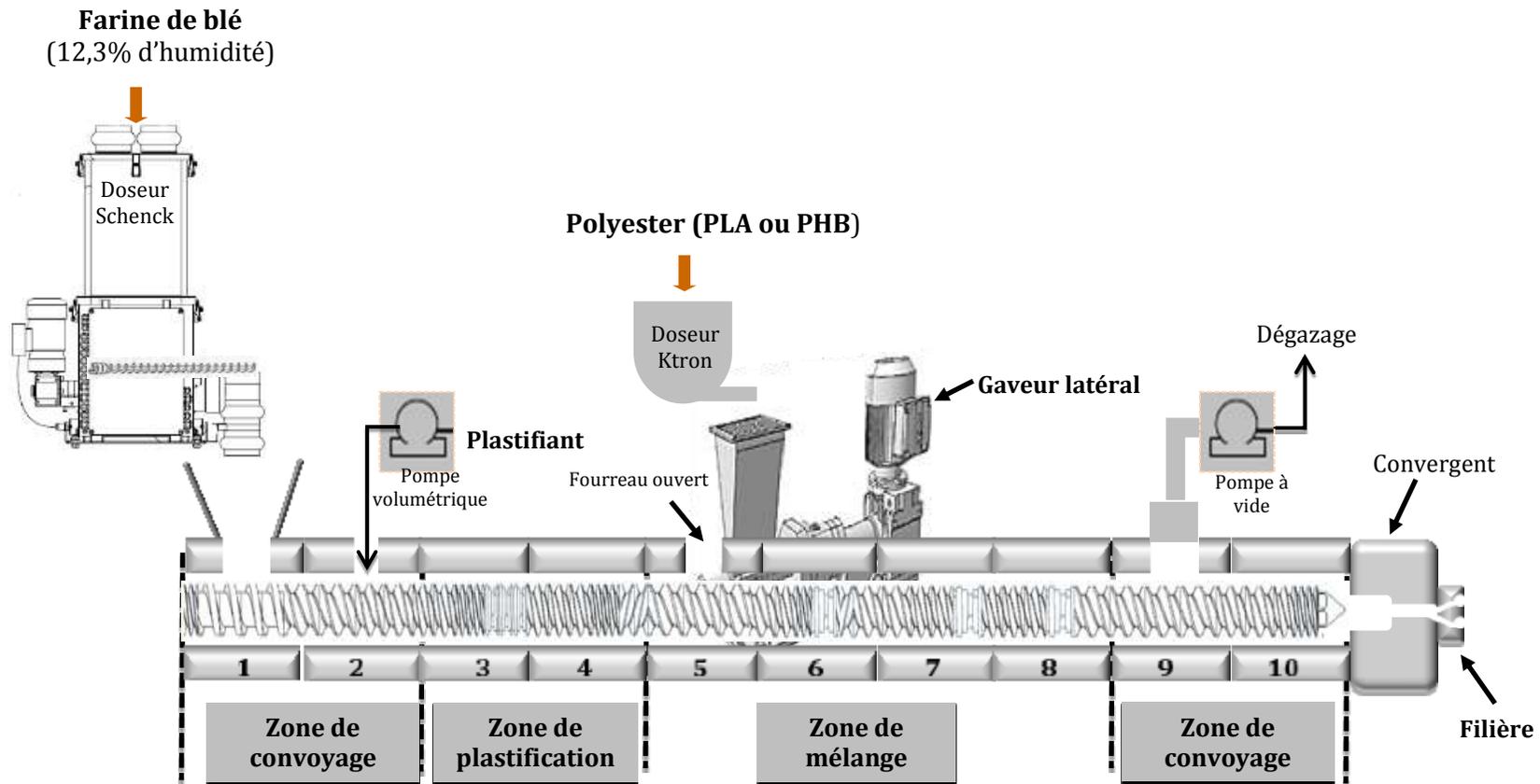
L'acide polylactique utilisé dans cette étude est pratiquement amorphe, alors que le PHB est un polymère semi-cristallin. Ces deux polyesters n'ont pratiquement aucune affinité avec l'eau.

Ces caractérisations vont nous permettre de choisir les conditions opératoires et en particulier le bon profil de température pour une complète transformation de la farine de blé native en farine de blé thermoplastique et son mélange avec les polyesters biodégradables.

II.2 Production des mélanges et mise en forme des matériaux

II.2.1 Plastification de la farine et compoundage avec les polyesters par extrusion baxis

L'extrudeur baxis mis en œuvre pour cette étude est du type Evolum HT25 (Clextral, France), dont les caractéristiques sont données en partie expérimentale n° VI.4.1. Sa configuration, ainsi que le profil de vis, élaboré à partir des études antérieures sur la transformation du maïs plante entière (Peyrat, 2000) et des travaux de thèse de Chabrat (2012), sont décrits dans la Figure II-13. D'une longueur de 1 m, le fourreau de l'extrudeur est constitué de 10 modules de 10 cm de longueur contenant les deux vis corotatives et copénétrantes d'un diamètre de 25 mm et d'entraxe de 21 mm.



Module	1	2	3			4		5	6			7			8		9	10							
Type de vis	T1F	C2F		C2F	BL22 90°	C2F	CF2C	C2F	C2F	BL22 90°	CF2C	C2F	BL22 90°	C2F	BL22 90°	C2F	C2F	C2F							
Pas (mm)	31,25	31,25	25	18,75	12,5	12,5	18,75	12,5	25	31,25	25	18,75	12,5	25	25	18,75	25	25	18,75	25	31,25	25	18,75	12,5	
Longueur (mm)	18,75	31,25	25	18,75	12,5	12,5	18,75	12,5	12,5	31,25	25	18,75	12,5	25	12,5	25	18,75	25	25	18,75	25	31,25	25	18,75	12,5

Figure II-13 : Configuration et profil de vis de l'extrudeur bavis Evolum HT25 pour la production de(s) mélange(s) farine thermoplastifiée/polyester(s) biodégradable(s).

La farine est introduite par l'intermédiaire d'un doseur pondéral à vis gravimétrique (Schenck type ProFlex C500 Disocont) et d'une goulotte d'alimentation, dans le premier module où sont installés les vis de convoyage à simple filet et large pas (T1F) assurant son avalement et son transport vers l'aval du fourreau (Figure II-14 (a)).



Figure II-14 : Photos illustratives de la configuration de l'extrudeur baxis.

Le plastifiant liquide de la farine est injecté dans le second module par l'intermédiaire d'une pompe volumétrique à piston (Milroyal Dosapro) (Figure II-14 (b)). Le mélange est convoyé par des vis double filet à pas direct décroissant (C2F) (Figure II-14 (c)) jusqu'aux éléments de malaxage bilobes (BL22 90°) (Figure II-14 (d)) installés en fin du troisième module, assurant une mise en contact intime du liquide et du solide. La matière est ensuite convoyée par des vis C2F à pas décroissant jusqu'aux éléments de vis à pas inverse (CF2C) ajourés (avec rainure, ouverture en demi-lune) où elle s'accumule et subit un fort cisaillement sous compression (Figure II-14 (e)). L'ensemble des quatre premiers modules définit la première partie de l'extrudeur en une zone d'introduction et de convoyage et une zone de mélange et plastification de la farine.

Le polyester solide sous forme de granules est introduit dans le cinquième module, par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique à vis (type K-Tron Soder KCL-KT20) d'une alimentation forcée latérale (gaveur à vis modèle E17) (Figure II-15 (a)). L'ouverture du fourreau au module 5 permet le dégazage de la vapeur d'eau (Figure II-15 (b)). Le mélange farine plastifiée/polyester est convoyé par des vis à pas direct décroissant (C2F) jusqu'au contrefilet installé en fin du sixième module, puis repris et convoyé dans les septième et huitième modules à travers deux séries de malaxeurs bilobes (BL22 90°) (Figure II-15 (c)). Les modules 5 à 8 définissent ainsi la zone de mélange, compoundage de la phase amidon thermoplastifié et du polyester.

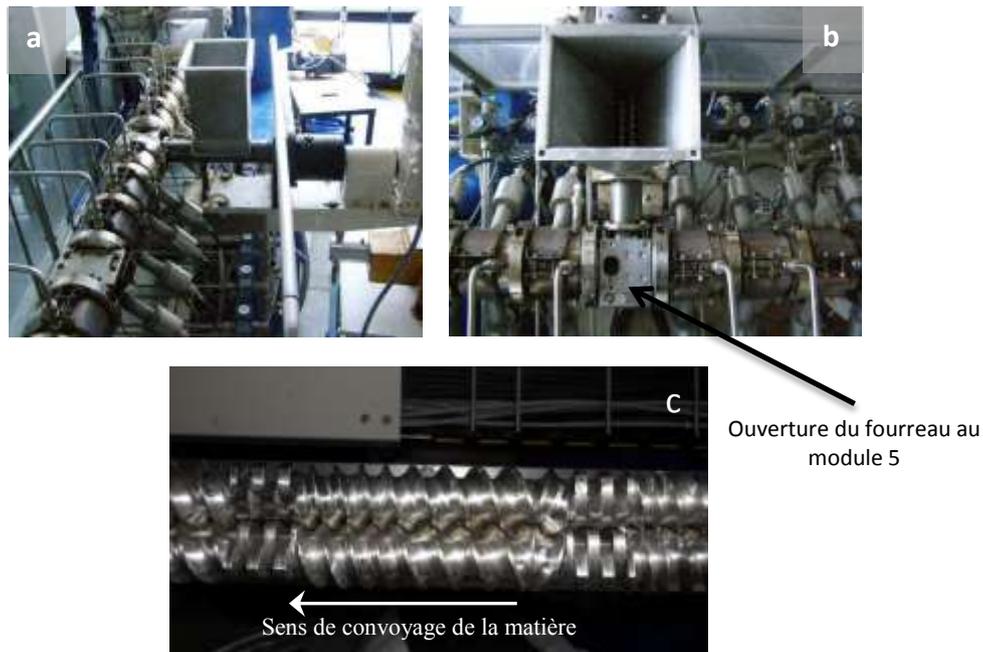


Figure II-15 : Photos illustratives de l'introduction du polyester par le gaveur latéral (a), l'ouverture du module 5 (b) et du mélange farine plastifiée/polyester avec les bilobes BL22 90° de 25mm de pas et de longueur (c).

Une pompe à vide à anneau liquide (Speck Pumpen) est installée sur le neuvième module (Figure II-16 (a)) pour assurer le dégazage du mélange convoyé par des vis à pas direct large (C2F). Le mélange dégazé est convoyé dans le dixième et dernier module par des vis à pas direct décroissants et vers le convergent installé dans la plaque avant et les filières (deux filières de 2 mm de diamètre) (Figure II-16 (b)). Tous les modules du fourreau sont thermostatés par des colliers chauffants et un système de recirculation d'eau refroidie (MTA modèle TAE evo31).

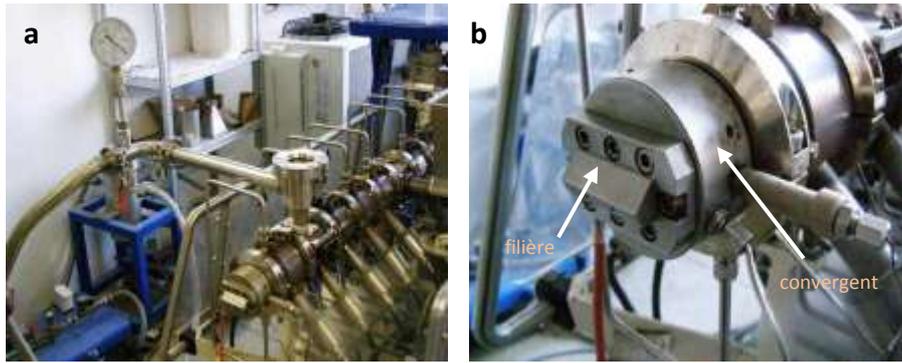


Figure II-16 : Pompe à vide installé au module 9 de l'extrudeur bivirus (a) et couple filière/convergent placé au bout de l'extrudeur (b).

L'ensemble des données de consigne du fonctionnement de l'extrudeur (variables opératoires : débits, températures, vitesse de rotation des vis) sont pilotées par un automate (Intouch FITSYS PLUS, version 2.00), permettant aussi l'affichage et le calcul des variables de sortie suivantes :

- le couple exercé sur les vis (%)
- l'énergie mécanique spécifique (EMS en W.h/kg) transmise à la matière, calculée à partir du couple, des débits et de la vitesse de rotation des vis :

$$EMS = \frac{\text{Puissance}}{\text{Débit}} = \frac{P_M \times \frac{C_{\text{moteur}}}{C_{\text{max}}} \times \frac{N}{N_{\text{max}}}}{\text{Débit}} = \frac{U \times I \times \sqrt{3} \times \cos\phi \times \frac{C_{\text{moteur}}}{C_{\text{max}}} \times \frac{N}{N_{\text{max}}}}{Q} \quad (\text{II-3})$$

avec P_M (35,5 MW) la puissance électrique du moteur, U la tension de fonctionnement du moteur (400 V), I l'ampérage du courant consommé par le moteur (57 A), C_{moteur} le couple du moteur pendant l'essai (%), C_{max} couple maximum du moteur (100 %), N vitesse de rotation des vis pendant l'essai (en rpm), N_{max} la vitesse maximale de rotation des vis (1200 rpm), $\cos \phi$ le rendement du réducteur (0,9), Q le débit massique total dans l'extrudeur (kg/h).

- l'énergie thermique spécifique (ETS en W.h/kg) fournie par le système de chauffe (colliers chauffants) et liée à la puissance de chauffage (P_C) pendant l'essai :

$$ETS = \frac{P_C}{\sum \text{Débits entrants}} \quad (\text{II-4})$$

P_C s'exprime en Watt (W).

- l'énergie spécifique délivrée à la matière (ESD en W.h/kg) obtenue par l'équation de bilan énergétique :

$$EMS + ETS = ESD + PT \quad (\text{II-5})$$

avec EMS, l'énergie mécanique fournie à la matière ; ETS, l'énergie thermique fournie par le système de chauffe ; ESD l'énergie spécifique délivrée à la matière et PT, les pertes thermiques au niveau du fourreau.

- la pression butée (bar) qui correspond à la pression axiale exercée par les vis sur les butées du groupe d'entraînement de l'extrudeur par réaction de la pression matière sur l'ensemble des vis.
- la température et la pression matière mesurées au moyen de sondes température-pression au niveau de la filière ou à des endroits stratégiques (zone des éléments restrictifs).

Le suivi de l'évolution des variables de sortie en fonction des variables opératoires permet de déterminer le domaine de fonctionnement stable de l'extrudeur pour la production des mélanges farine plastifiée/polyester à différents taux. Les conditions opératoires pour l'ensemble des essais réalisés pour notre étude ont été fixées de la façon suivante :

- le débit de farine, introduite à son humidité d'équilibre avec l'atmosphère ambiante (12,3 % d'eau), est fixé à 12 kg/h.
- le système plastifiant choisi est le mélange eau/glycérol, en proportion massique à 30/70 %. Ces proportions permettent une plastification efficace de la farine en extrusion (Peyrat, 2000; Leblanc and Dubois, 2003; Saiah, 2007). Le débit de plastifiant est fixé à 5,14 kg/h pour 12 kg/h de farine (L/S = 1/2,33), correspondant à une composition théorique du mélange de 61,4 % de farine sèche, 17,6 % d'eau et 21 % de glycérol.
- le débit de polyester est déterminé en fonction du taux de polymère biodégradable recherché dans le mélange avec la farine thermoplastifiée (FP) et la vitesse de rotation des vis est adaptée de façon à obtenir un taux de remplissage de l'extrudeur constant pour tous les essais (Tableau II-7).

Formulations	Farine de blé (12,3 % d'humidité)		Plastifiant (glycérol-eau)		PLA ou PHB		Vitesse de rotation	Q/N
	(parts)	(%)	(parts)	(%)	(parts)	(%)	rpm	kg/h/rpm
FP	70	70	30	30	0	0	200	0,086
FPolyester30	70	53,8	30	23,1	30	23,1	260	0,086
FPolyester40	70	50	30	21,4	40	28,6	280	0,086
FPolyester55	70	45,2	30	19,3	55	35,5	310	0,086
FPolyester70	70	41,2	30	17,6	70	41,2	340	0,086

Tableau II-7 : Compositions et variables d'entrées des différentes formulations FP/PLA.

- les profils de température de consigne des modules sont identiques pour la zone de mélange et de plastification de la farine de blé, et adaptés à la nature du polyester pour les zones de mélange/compoundage du polyester et d'extrusion en filière (Tableau II-8).

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T _{filière}
FP/PLA	60	80	100	100	120	135	135	135	140	140	145
FP/PHB	60	80	100	100	120	160	170	170	165	165	165

Tableau II-8 : Températures de consignes (en °C) des modules pour mélanges FP/PLA.

En sortie de filière, les deux joncs formés sont refroidis sur un banc de refroidissement à air et découpés sous forme de granules de 2-4 mm de diamètre et 4-8 mm de long en moyenne dans un couteau granulateur (Automatik type Primo 120 E) (Figure II-17).



Figure II-17 : Couple couteau granulateur/banc de refroidissement (a), vue en coupe de la tête du couteau granulateur (b) et granulés obtenus après découpage au couteau granulateur (c).

Les granulés obtenus sont stockés à 25°C et 60 % d'humidité relative pendant au moins trois semaines pour permettre la stabilisation de leur humidité à l'équilibre avant leur mise en forme par injection-moulage.

II.2.2 Mise en forme des mélanges par injection thermoplastique

Le procédé de moulage par injection, appelé couramment "injection thermoplastique" ou "injection-moulage" est un procédé plasturgique bien connu (Reyne, 1998; Pichon and Guichou, 2011). Cette technique de mise en forme permet d'obtenir des pièces plastiques multifonctions de formes complexes ou simples avec des cadences de fabrication très élevées (Tableau II-9).

	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	Unités
Injection					■	■	pièces
Extrusion					■	■	
Soufflage				■	■		pièces
Rotomoulage	■	■	■	■			
Calandrage						■	mètres
Enduction					■	■	
Thermoformage	■	■	■				pièces

Tableau II-9 : Séries types en fonction des procédés (Reyne, 1998).

La presse à injecter mise en œuvre pour nos essais est une Negri Bossi VE 160-720 (partie expérimentale n° VI.4.2) (Figure II-18).



Figure II-18 : Photo presse à injecter Negri Bossi VE 160-720.

Le moule comporte des empreintes d'éprouvettes normalisées sous forme haltère pour les tests de traction mécanique (partie expérimentale n° VI.3.6) et de disque d'épaisseur 1 mm et de 10 cm de diamètre pour les tests de perméabilité aux gaz (Figure II-19).



Figure II-19 : Photo empreintes moule vide (à gauche) et rempli (à droite).

Les conditions d'injection choisies sont rassemblées dans le Tableau II-10. Elles sont identiques pour toutes les formulations sauf le profil de température ainsi que la course de dosage qui a dû être adapté selon les formulations.

Paramètres	Conditions
	80-125-140-160 pour FP
Profil de température de l'alimentation à la buse (°C)	80-125-140-160 pour les mélanges FP/PLA et le PLA seul 130-160-170-180 pour les mélanges FP/PHB et le PHB seul.
Course de dosage (mm)	23-25
Position à la commutation (matelas) (mm)	7-8
Contre pression (bar)	10
Vitesse de rotation des vis (rpm)	150
Pression de maintien (bar)	800 pendant 0,5s puis 600 pendant 0,5s
Succion après dosage (mm)	5
Retard recul après dosage (s)	0,2
Course recul (mm)	10
Vitesse approche/recul (%)	100
Force de tenue (%)	90
Ralentissement final approche/recul (mm)	60
Vitesse d'injection (mm/s)	150
Température moule (°C)	25
Temps de refroidissement (s)	15-30
Temps d'un cycle (s)	45-90

Tableau II-10 : Conditions d'injection des formulations FP, FP/PLA et FP/PHB.

Les granulés obtenus par extrusion des mélanges ainsi que les pièces moulées par injection seront analysées pour en déterminer les caractéristiques physico-chimiques. Les résultats obtenus pour les mélanges avec le PLA puis le PHB seront présentés dans les chapitres suivants (Chapitre III et IV). Mais auparavant, la transformation de la farine en une phase amyliacée thermoplastique, dans laquelle seront incorporés les polyesters biodégradables, va être décrite.

II.3 Transformations structurales de la farine

II.3.1 Thermoplastification de la farine en extrudeur bivis

Pour étudier la thermoplastification de la farine dans l'extrudeur bivis que nous venons de décrire (Figure II-13), les essais sont menés sans introduction de polyester. Les conditions opératoires de la thermoplastification ainsi que les variables de sortie correspondantes sont rassemblées dans le Tableau II-11.

Débit farine (12,3 % d'humidité) (kg/h)		Débit plastifiant (glycérol 70 % - eau 30 %) (kg/h)		Vitesse de rotation des vis (rpm)		Matière sèche extrudat après équilibrage (% g/g matière sèche)			
12		5,14		200		91,7 ± 0,1			

Profil température (°C)										
T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T_{filière}
60	80	100	100	120	135	135	135	140	140	145

Couple (%)	Pression butée (bar)	Pression matière filière (bar)	Température matière (Mod4)	EMS (Wh/Kg)
42,3 ± 0,9	49,3 ± 1,4	69,9 ± 2,3	100,3 ± 1,2	145,6 ± 5,4

Tableau II-11 : Conditions opératoires et variables de sortie de la thermoplastification de la farine en extrudeur bivis Evolum HT25.

Le profil de température de consigne dans la zone de convoyage et de plastification de la farine (modules 1 à 5) est commun à tous les essais de production des mélanges. La température matière, mesurée par un capteur placé au module 4, dans la zone des contrefilets CF2C, est pratiquement la même que la température de consigne du fourreau, indiquant que le phénomène de thermoplastification est bien contrôlé, sans auto-échauffement excessif de la matière. Le couple, la pression en butée et l'EMS sont relativement élevés, témoignant de l'importante contribution du phénomène de plastification de l'amidon à la consommation en énergie.

La pression relevée au niveau du convergent en amont des filières (pression matière filière) est aussi relativement élevée, et les joncs en sortie de filière sont légèrement expansés, indiquant que le dégazage opéré par la pompe à vide installée au module 8 n'est pas total. Les conditions d'extrusion sont cependant suffisamment stables pour permettre la découpe, bien qu'irrégulière, au couteau granulateur.

Après refroidissement et équilibrage à 25°C sous atmosphère à 60 % d'humidité relative, la teneur en eau des granulats de farine thermoplastifiée est de 8,3 %, pour une teneur théorique en glycérol dans le mélange avec la farine de 21 % g/g de mélange farine/eau/glycérol. Après stabilisation du régime de fonctionnement de l'extrudeur pour la production des granulats de farine thermoplastifiée, l'arrêt brutal et l'ouverture rapide du fourreau de l'extrudeur permet d'accéder aux différentes zones de remplissage de l'extrudeur, en particulier dans les éléments restrictifs où la matière s'accumule. Les prélèvements effectués dans ces zones permettent de suivre la transformation structurale de la farine (Figure II-20).

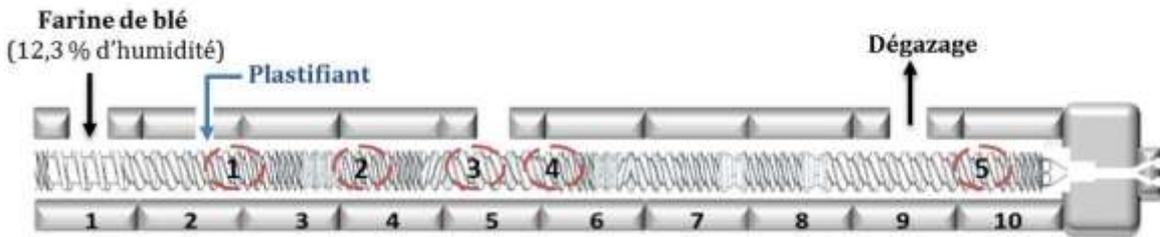
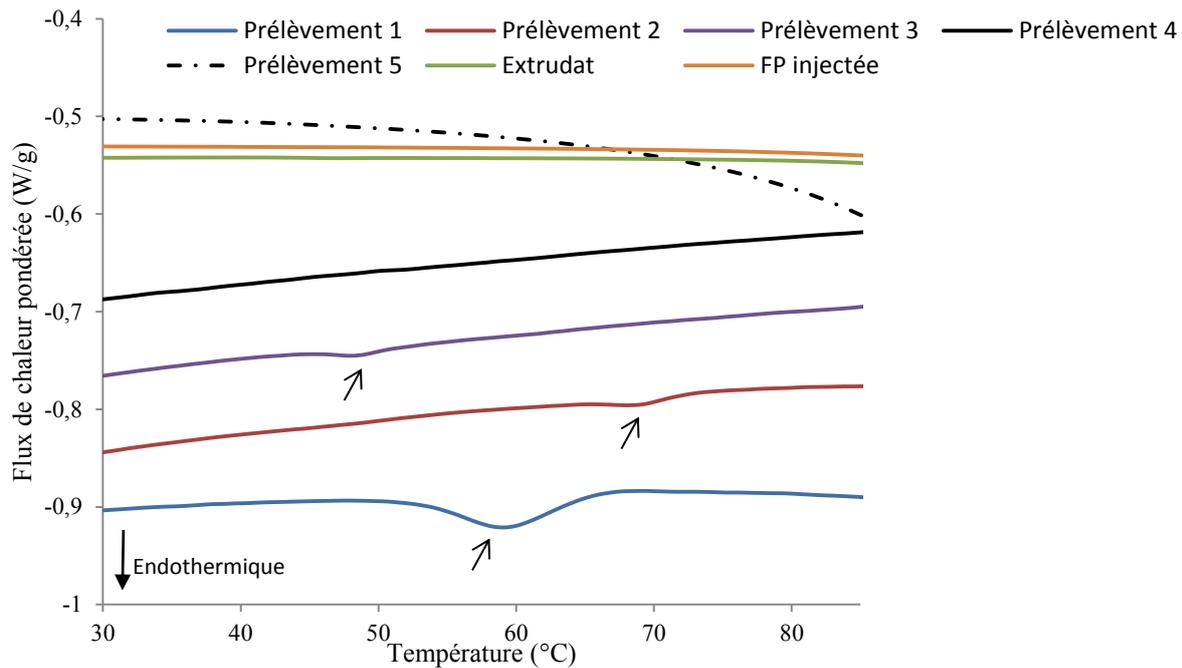


Figure II-20 : Localisation des prises d'échantillons sur le profil de vis : juste après l'introduction du plastifiant (prélèvement 1), après la zone des malaxeurs bilobes 90° (prélèvement 2), à la zone des contrefilets au module 5 (prélèvement 3), au module 6 à la zone des vis de convoyage à pas élevé (prélèvement 4) et au module 10 après le dégazage (5).

II.3.2 Caractérisations physico-chimiques de la farine thermoplastifiée

II.3.2.1 Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle des prélèvements effectués le long du profil de vis (Figure II-21) comparée à celle de l'extrudat et de la farine injectée montre :



Echantillons	Présence de pic endothermique	T_p (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
Prélèvement 1	Oui	59,2	6,0
Prélèvement 2	Oui	68,8	1,4
Prélèvement 3	Oui	48,0	0,7
Prélèvement 4	Non	-	0
Prélèvement 5	Non	-	0
Extrudat	Non	-	0
Farine injectée	Non	-	0

Figure II-21 : Evolution des thermogrammes AED des échantillons prélevés dans les vis lors de l'extrusion, de l'extrudat de farine thermoplastifiée et de la farine injectée, et valeur des enthalpies des pics de gélatinisation de l'amidon.

- au niveau du module 2 (prélèvement 1), juste après l'introduction du plastifiant, la présence d'un pic endothermique associé à la gélatinisation de la phase amylicée de la farine de blé. En effet, dans ce module, la matière ne subit pas de compression forte mais juste un peu de cisaillement dans les éléments de convoyage à pas de vis élevé et le plastifiant vient seulement de rentrer en contact avec la farine de blé. L'enthalpie mesurée est d'environ 6 J.g⁻¹ alors qu'elle était de 8,3 J.g⁻¹ pour la farine introduite.
- au niveau du module 4, juste après la zone des malaxeurs bilobes (prélèvement 2), une diminution drastique de l'enthalpie du signal endothermique ($\Delta H=1,4 \text{ J.g}^{-1}$), qui met en relief l'avancée manifeste, mais encore incomplète du processus de fusion de l'amidon dans l'extrudeur.
- au niveau des contrefilets (prélèvement 3), l'apparition d'un petit pic endothermique à 48°C ($\Delta H=0,7 \text{ J.g}^{-1}$). Il est important de noter que l'extrusion est non seulement capable de faire fondre l'amidon mais également de dénaturer les protéines végétales (Colonna and Della Valle, 1994). Srikaeo et al. (2005) ont étudié le processus de cuisson de grains de blé par analyse enthalpique différentielle modulée en imposant, simultanément à la vitesse de chauffe linéaire (AED classique), une oscillation (modulation) sinusoïdale en température. Ils ont observé un pic à 48°C et l'ont attribué à la relaxation endothermique, résultant du désordre de la structure moléculaire (dénaturation) de la phase amorphe des protéines contenues dans le grain de blé. Rappelons que dans l'amidon, ce sont les granules natifs, et dans les protéines, les corpuscules quaternaires qui subissent le phénomène de relaxation endothermique. Il est vraisemblable que l'on ne puisse pas voir, avec l'AED classique, le pic correspondant à la dénaturation des protéines et celui observé à 48°C correspondrait à la présence de fractions minimales de granules d'amidon encore non-gélatinisés.
- au niveau des modules 6 et 10 (prélèvements 4 et 5), de l'extrudat ainsi que pour la farine injectée, la déstructuration complète de l'amidon, se manifestant par la disparition totale du signal endothermique.

Le degré de déstructuration qui traduit le taux de transformation de la farine de blé est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Degré de déstructuration} = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{\Delta H_1} \quad \text{(II-6)}$$

avec ΔH_1 , l'enthalpie de gélatinisation de la farine de blé à l'état native (8,3 J.g⁻¹) et ΔH_2 , l'enthalpie de gélatinisation de la farine de blé plastifiée, mesurée en excès d'eau.

Il est de 28% pour le prélèvement effectué au module 2, au niveau des vis de convoyage, juste après le contact entre le plastifiant et la farine. Ce qui est normal car il faut appliquer un fort cisaillement à l'amidon pour qu'il puisse être déstructuré et plastifié. Ce taux est d'environ 83% pour le prélèvement au niveau des malaxeurs (BL22) et de 92% pour l'échantillon prélevé au niveau des

contrefilets. Après les dégazages au module 5 et 9 (prélèvements 4 et 5), le degré de déstructuration est pratiquement de 100 %. Cela indique que la perte de l'organisation native de l'amidon contenu dans la farine de blé est complète et qu'elle n'est pas défavorisée par l'élimination de la vapeur d'eau lors des dégazages.

II.3.2.2 Morphologie de la farine thermoplastifiée

Les images MEB de la Figure II-22 permettent d'illustrer une représentation plus imagée de la thermoplastification de la farine de blé.

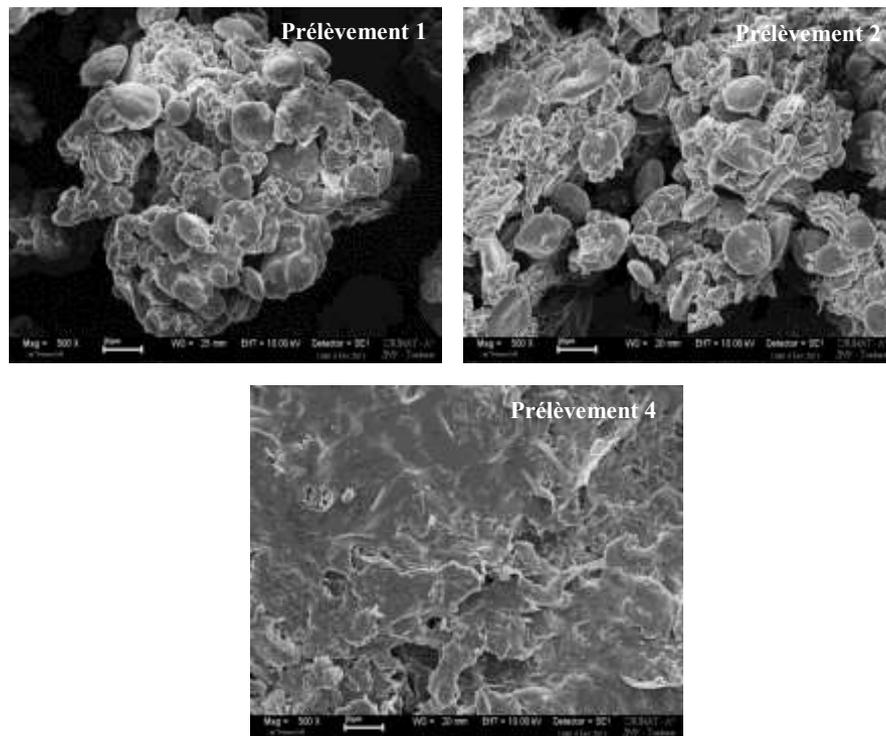


Figure II-22 : Images MEB des prélèvements 1, 2 et 4 effectués le long du profil de vis lors de la thermoplastification de la farine de blé.

Au niveau du prélèvement 1, correspondant au prélèvement effectué juste après l'introduction du plastifiant, nous pouvons constater la présence de granules d'amidon non déstructurés. La morphologie granulaire est encore présente au prélèvement 2 mais en moindre proportion. Elle ne disparaît qu'après le passage de la farine plastifiée dans les contrefilets (prélèvement 4).

II.3.2.3 Propriétés viscoélastiques

Les variations des caractéristiques viscoélastiques (E' , E'' et $\tan \delta$) de la farine de blé plastifiée (FP) en fonction de la température, mesurées par analyse mécanique dynamique (AMD) (partie expérimentale n° VI.3.5) sont présentées dans la Figure II-23. Les analyses sont effectuées sur les

poudres pour la farine native et la farine extrudée, et sur le matériau formé dans le cas de la farine injectée. Il est important de noter que seules les relaxations correspondants aux transitions α et β des trois composés (maximum du facteur de perte $\tan \delta$) peuvent être comparées. Le module de conservation E' et celui de perte E'' dépendent des protocoles spécifiques à chacune des formes. Les échantillons sous forme de poudres (farine native et farine extrudée) sont placés dans des pochettes métalliques de forme rectangulaire qui sont ensuite disposés sur les portes-échantillons (mors) alors que l'éprouvette de farine injectée est directement placée sur les portes-échantillons.

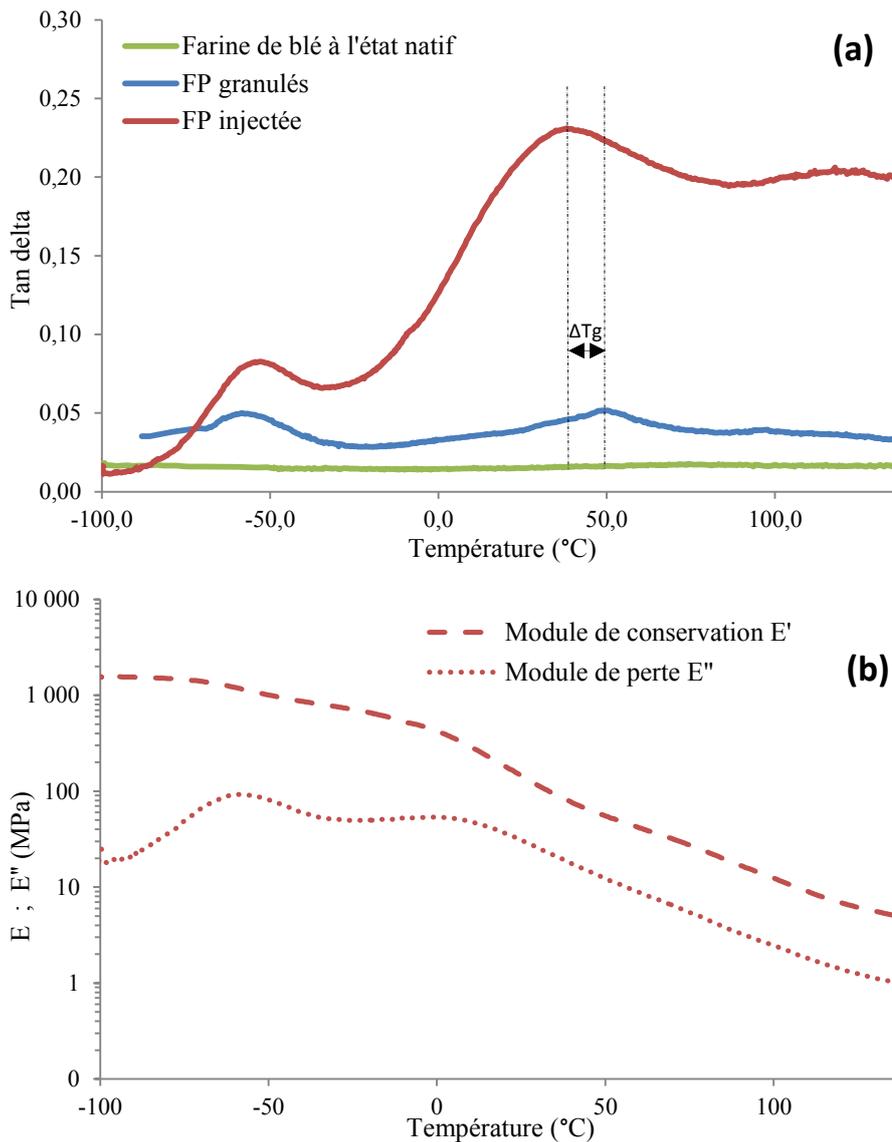


Figure II-23 : Analyse mécanique dynamique de la farine. (a) Facteur de perte pour les trois formes de farine (poudre, extrudée et injectée) et (b) modules de rigidité (E' et E'') de l'éprouvette de FP injectée.

Les thermogrammes obtenus pour la farine injectée (éprouvette sous forme d'haltère) présentent deux transitions thermiques qui sont caractérisées par une forte chute du module de conservation (E') et un maxima du facteur de perte $\tan \delta$ (E''/E'). La première transition (valeur du pic $\tan \delta$ faible)

observée au voisinage de $-52,8^{\circ}\text{C}$ correspond à une relaxation de type β associée à la transition vitreuse de la phase riche en glycérol. La seconde transition (valeur du pic $\tan \delta$ plus élevée) observée à $38,2^{\circ}\text{C}$ correspond quant à elle à la transition vitreuse (ou relaxation de type α) de la phase riche en amidon (Lourdin et al., 1997b).

Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure II-23 (a), aucune transition vitreuse de la farine de blé à l'état natif n'est visible en DMTA. La forme extrudée présente une relaxation de type β à une température quasi-similaire à celle de FP injectée. Par contre, s'agissant de la relaxation de type α , une différence d'environ 10°C est observée entre les deux formes ($T_{\alpha, \text{FP granulé}} = 48,6^{\circ}\text{C}$, $T_{\alpha, \text{FP injectée}} = 38,2^{\circ}\text{C}$). Cela pourrait être dû à la petite différence de teneur en eau entre les deux formes (8,30 pour FP granulés et 8,60 % g/g matière sèche). Cette différence de teneur en eau pourrait être attribuée à la moindre adsorption d'eau à l'équilibre des granulés de farine thermoplastifiée par rapport à la farine injectée, lors du stockage (Figure II-24). En effet comme l'ont souligné Forssell et al. (1997) et Lourdin et al. (1997a), pour une teneur constante en glycérol, la température de transition vitreuse de la phase riche en amidon diminue avec la teneur en eau.

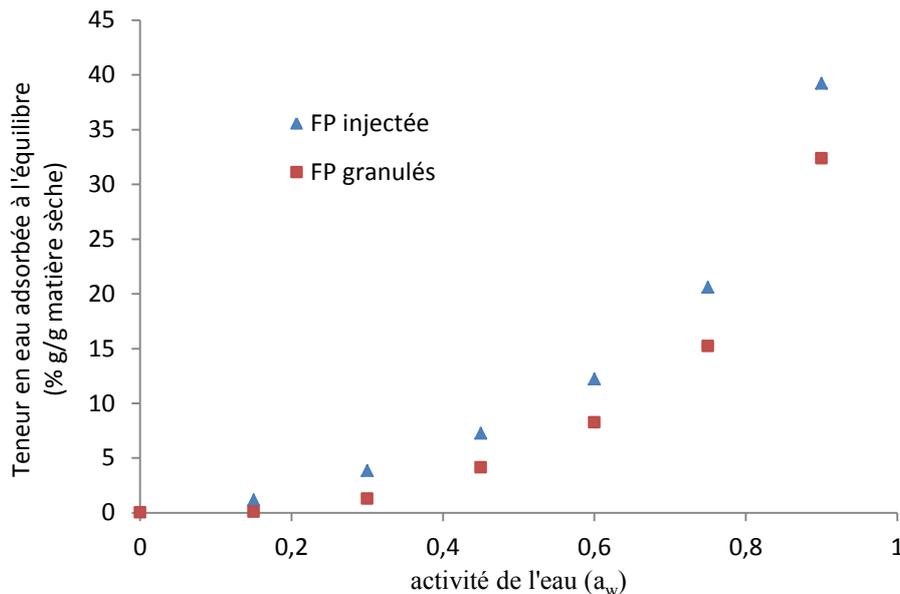


Figure II-24 : Isothermes d'adsorption à 25°C de la farine sous la forme granulée et sous la forme injectée.

II.3.2.4 Analyses structurales

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les granulés de farine de blé thermoplastique (FP granulés) et pour l'éprouvette de farine thermoplastique obtenue par injection-moulage (FP injectée) sont comparés dans la Figure II-25 et le Tableau II-12.

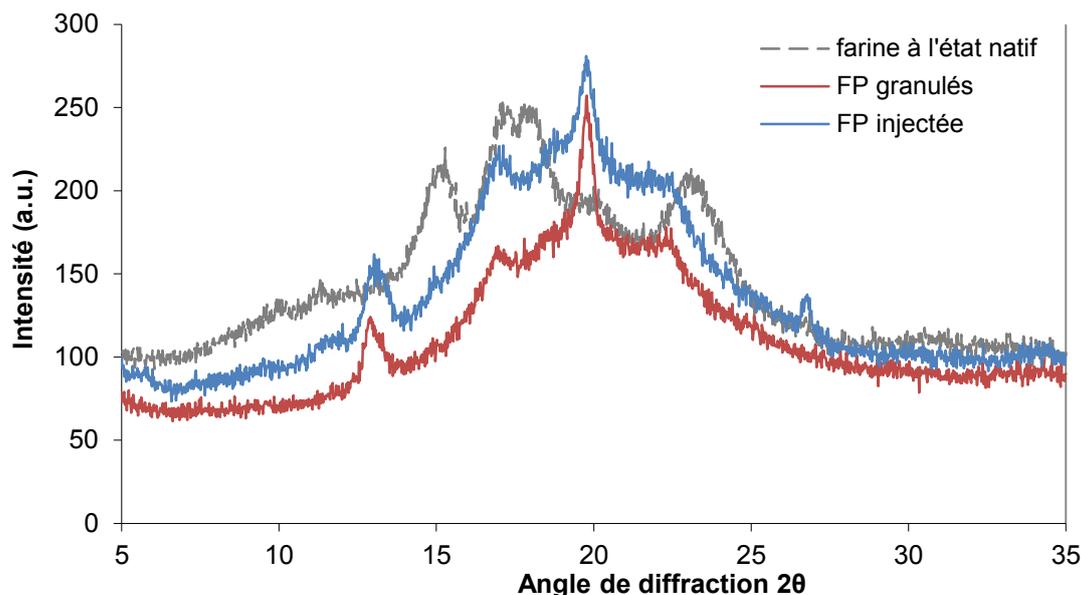


Figure II-25 : Diagrammes de diffraction des rayons X de farine de blé native, de farine thermoplastifiée sous la forme granulés (FP granulés) et sous la forme injectée (FP injectée).

	Angle de diffraction 2θ					Cristallinité (%)
Farine native	15,2	17,1	18,1	23,2	-	26
FP granulés	12,9°	17°	19,8°	22,3°	-	9
FP injecté	13°	17,1°	19,8°	21,7°	26,8°	8

Tableau II-12 : Angles 2θ des spectres de raies des diagrammes de diffraction des rayons X et cristallinité des composés.

Les deux diagrammes, de FP granulés et FP injectée, correspondent à ceux observés pour les structures cristallines de type Vh (Buléon et al., 1998; Leblanc et al., 2008). Cette structure est caractérisée par une maille orthorhombique ($a=1,37$ nm ; $b=2,37$; $c=0,805$) avec un groupe d'espace $P2_12_12_1$. Chaque maille est constituée de 16 molécules d'eau et 2 simples hélices gauches à 6 résidus par tour.

Ces deux diagrammes ont pratiquement la même allure, quand bien même ils révèlent un léger déplacement des quatrièmes réflexions (22,3 contre 21,7) et surtout l'apparition d'un pic de diffraction à $2\theta = 26,8^\circ$ pour FP injecté (Tableau II-12). Cela n'implique tout de même pas une transition polymorphique du type Vh vers le type Va, tel qu'ont pu l'observer (Van Soest et al., 1996b), pour d'autres types d'amidon thermoplastiques (riz et maïs). Néanmoins, l'observation du pic à environ $2\theta=17^\circ$, caractéristique de la structure cristalline de type A, indique :

- soit, comme l'ont rapporté Van Soest et al. (1996a) et Leblanc et al. (2008), la persistance de la forme cristalline initiale (type A) dans la farine thermoplastifiée. Ce qui implique de facto une déstructuration et une fusion incomplète d'une petite fraction du granule d'amidon, qui ne serait pas visible en AED classique.
- soit une forme de recristallisation due au fait qu'une fraction du granule d'amidon subit une transition polymorphique des chaînes en simples hélices vers un arrangement en double

hélices. En effet, le glycérol, lorsqu'il est employé comme agent plastifiant, conduit à la perte de la structure cristalline de l'amidon. En raison du fort caractère hygroscopique du glycérol, la teneur en eau du matériau thermoplastique augmente en général pendant le stockage, et ce d'autant plus que de l'eau a été utilisée comme agent déstructurant. Cela conduit ainsi à une augmentation de la cristallinité (Van Soest and Vliethart, 1997).

Après la transformation de la farine, le taux de cristallinité obtenu pour les deux formes de farine thermoplastifiée sont pratiquement similaires : il chute à 9% pour la farine sous forme granulés et à 8% pour la farine injectée. En raison du niveau d'hydratation plus élevé pour la farine injectée, nous nous attendions à obtenir un taux de cristallinité de FP injectée, plus élevé que celui de FP granulés. Notons néanmoins que le taux de cristallinité mesuré par l'analyse DRX pourrait être influencé, non seulement par la forme du matériau testé (poudre ou film) mais également par les conditions de transformation utilisées (extrusion et injection) et l'orientation de l'échantillon lors de l'analyse. Il est aussi important de noter que la réduction de cristallinité de la farine thermoplastifiée, par rapport à celle de la farine native, favorise l'augmentation de la phase amorphe qui permet l'apparition de relaxations moléculaires capable de changer les propriétés physiques des matériaux au cours du stockage (vieillessement).

L'analyse DRX est complétée par la RMN ^{13}C CP/MAS (Figure II-26), effectuée après stockage des granulés de farine de blé thermoplastifiée dans une enceinte climatique à 60% HR et 25°C pendant plusieurs semaines.

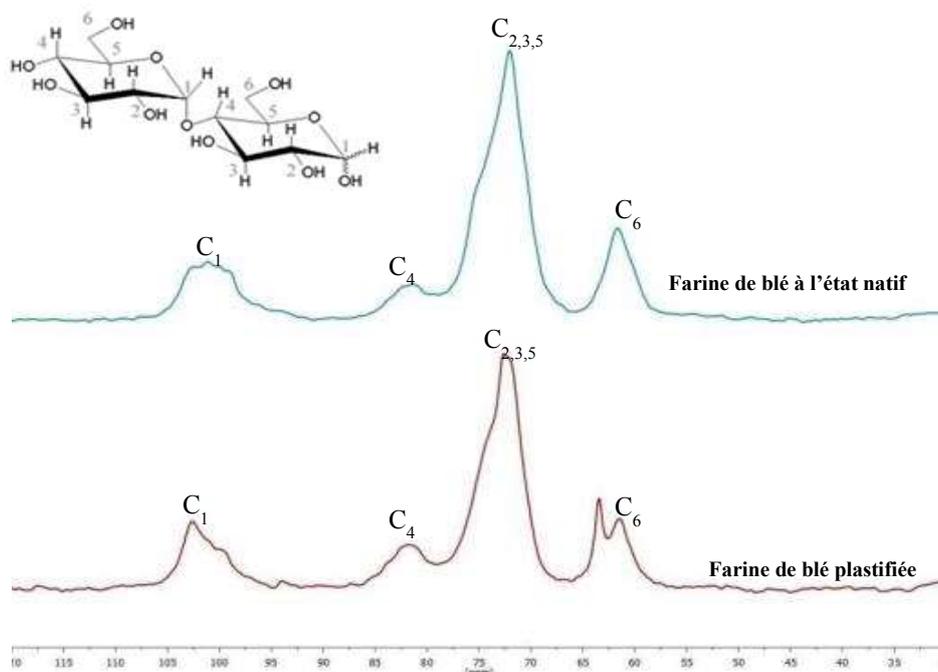


Figure II-26 : Spectres RMN ^{13}C CP/MAS de la farine de blé à l'état native et des granules de farine de blé plastifiée.

Cette analyse révèle l'apparition d'un nouveau pic attribué au glycérol ($\delta_c = 63,4$ ppm) dans la région du massif C_6 . La présence de ce pic indique une limitation de la conformation (immobilisation) du glycérol, et par conséquent l'existence d'une forte interaction moléculaire entre le glycérol et l'amidon (Smits et al., 1999; Smits, 2001). L'intense résonance observée à 103 ppm et l'absence de triplet de raies (caractéristiques du type cristallin A) pour les granulés de FP suggèrent qu'une partie des conformations des liaisons dans les zones amorphes sont similaires à celles des simples hélices de type V (Gidley and Bociek, 1988). La transition polymorphique du type A vers le type Vh, liée à la mobilité dans les régions amorphes et à la perte de l'ordre cristallin et moléculaire, résultant de la plastification de la farine par le glycérol et l'eau comme suggéré par les analyses DRX, s'est bien produite.

II.3.3 Conclusion

En conclusion, l'analyse AED, qui permet de suivre l'évolution de la transformation structurale de la farine de blé durant le procédé d'extrusion, met en évidence la déstructuration complète de la farine de blé. Cependant, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour FP sous la forme granulée et sous la forme injectée révèlent la persistance de la forme cristalline de type A, due soit à une déstructuration incomplète ou soit à une recristallisation de FP. Par analyse RMN du ^{13}C à l'état solide, l'immobilisation du glycérol, et par conséquent la stabilité structurale de FP, a été prouvée. Cette analyse nous a également montré la transition polymorphique du type A vers le type Vh, caractéristique de la forme plastifiée de la farine de blé.

Ces résultats nous permettent donc de considérer que le mélange avec le polyester dans la seconde partie de l'extrudeur baxis est bien réalisé avec une phase amylicée plastifiée. Ses caractérisations menées sur les matériaux obtenus à partir de ces mélanges nous permettront d'étudier l'évolution de leurs propriétés barrières en fonction du taux de polyester incorporé dans la farine thermoplastifiée (chapitre III et IV).

II.4 Dispositifs d'étude des propriétés barrières aux gaz des matériaux farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables

Au-delà de leur aptitude à la mise en forme pour la réalisation de conteneurs adaptés au conditionnement des denrées alimentaires et des résistances mécaniques requises pour leur manutention, les propriétés barrières des matériaux mis en œuvre pour l'emballage alimentaire sont au cœur de leur conservation. L'emballage doit bien sûr répondre aux impératifs de migration au contact des aliments, c'est-à-dire céder à l'aliment une quantité de matière inférieure à une certaine limite, et de n'autoriser, idéalement, aucune migration des substances non volatiles des constituants de

l'aliment. Les tests de compatibilité à un usage d'emballage alimentaire couramment pratiqués sont ceux de la migration globale dans les simulants aqueux (eau, acide acétique à 3 % d'eau, éthanol à 50 % dans l'eau, etc.) défini dans la norme NF EN 1186 et de l'imperméabilité aux graisses selon la norme ISO 16532 (partie expérimentale n°VI.3.10 et VI.3.11 et). Ces tests permettent d'apprécier l'aptitude au contact alimentaire des matériaux pour une mise en œuvre comme barquette alimentaire de conditionnement de viandes, charcuteries ou fromages par exemple.

Mais ce sont surtout les propriétés barrières aux gaz et aux composés volatils qui sont déterminantes pour la conservation des aliments. En effet, l'emballage peut être considéré comme un réacteur fermé, dans lequel les évolutions des aliments conditionnés, en fonction de la température, du rayonnement lumineux et de l'atmosphère gazeuse avec laquelle ils sont en contact, doivent être contrôlées pour conserver leur aspect et leur couleur, leur texture et leur qualité organoleptique, et bien sûr leur qualité bactériologique et fongiques. Les effets de température sur les produits thermosensibles, peuvent être contrôlés par la chaîne de froid et les effets de rayonnement lumineux pour les produits sensibles à la lumière peuvent être contrôlés par l'opacité des matériaux ou leur charge par des pigments. L'effet de la composition de l'atmosphère à l'équilibre avec l'aliment est très important sur la cinétique de dégradation, et donc leur durée de conservation et la date limite de consommation du produit commercialisé. Dans ces atmosphères gazeuses, l'eau et l'oxygène sont particulièrement impliquées dans les mécanismes de dégradation, à travers les réactions d'hydrolyse et d'oxydation des constituants des aliments que génèrent ces molécules (Leyral and Vierling, 2007; Vierling, 2008). Le contrôle de l'apport en eau et en oxygène de l'atmosphère ambiante extérieure vers l'intérieur de l'emballage est alors possible grâce à l'effet barrière à la diffusion de ces gaz à travers les matériaux qui le constituent.

II.4.1 Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau

II.4.1.1 Principe, matériels et protocole

La détermination des propriétés barrières à la vapeur d'eau des matériaux obtenus dans notre étude a été réalisée selon les recommandations de la norme ASTM E 96/E 96M (2012). Pour effectuer les mesures de perméabilité, des films ronds, de 8 cm de diamètre, obtenus par injection thermoplastique, sont utilisés. Avant toute mesure, ces films sont conditionnés à 25°C et 60% d'humidité relative dans une enceinte climatique.

Les cellules de mesure sont constituées d'une coupelle circulaire et d'une couronne de maintien en aluminium, d'un joint torique en caoutchouc, et de 6 vis de fermeture. La surface du film sur laquelle se produisent les échanges est un disque de 6cm de diamètre. 6 à 8 g de CaCl₂ anhydre sont déposés au fond de la coupelle, puis le film est disposé de manière à fermer la coupelle. Il est maintenu en place

par la couronne supérieure et les vis. Le système est alors pesé puis maintenu dans une atmosphère contrôlée (25°C, 60%HR) (Figure II-27).

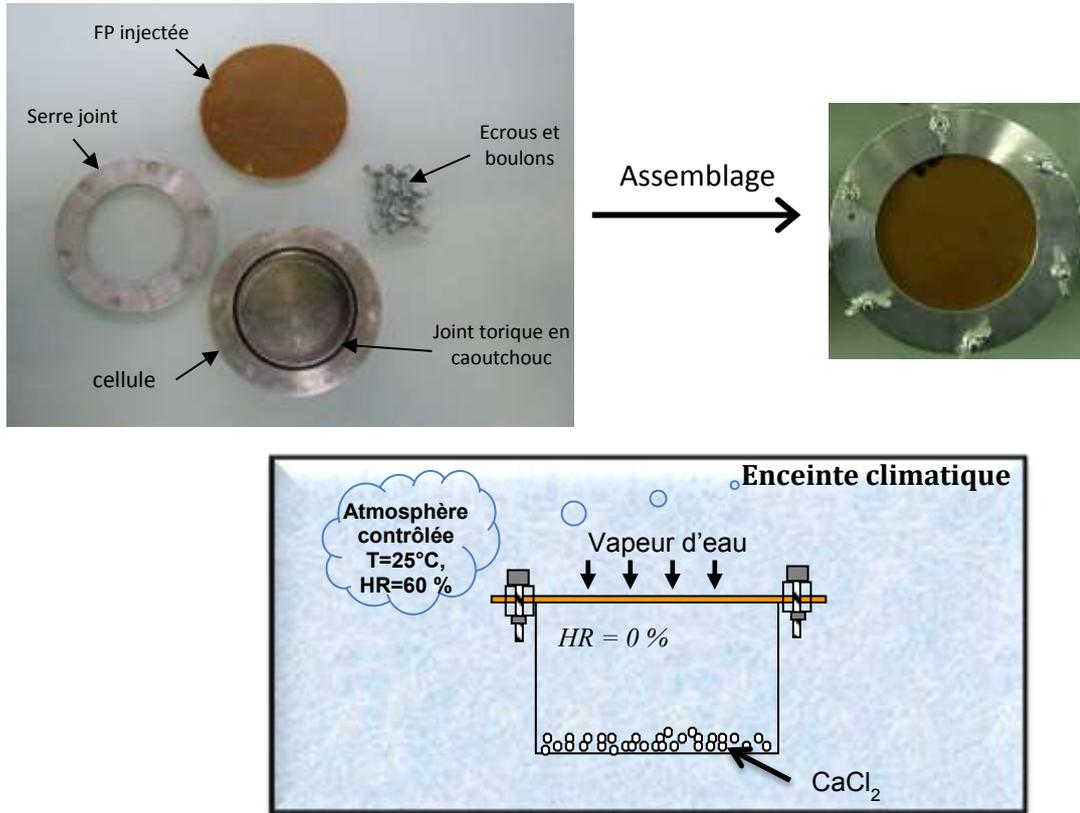


Figure II-27 : Photos de la cellule de perméation et schéma du principe de mesure statique de la perméabilité à la vapeur d'eau.

La pression partielle en vapeur d'eau à l'extérieur de la cellule est donc connue. A l'intérieur de la cellule, le CaCl_2 anhydre capte la vapeur d'eau et maintient une pression partielle proche de 0. La différence de pression partielle en vapeur d'eau entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule est donc de $\Delta P_{\text{vapeur d'eau}} = 1875 \text{ Pa}$. La vapeur d'eau va donc perméer à travers le film pour rétablir l'équilibre et être fixée au fur et à mesure par le chlorure de calcium, ce qui va entraîner une augmentation de la masse de la cellule de mesure, qui est pesée à intervalles de temps réguliers. Conformément à la norme, les mesures sont arrêtées lorsque le gain en masse de la coupelle dépasse 10 % de la masse initiale en CaCl_2 .

La perméabilité à la vapeur d'eau des éprouvettes est exprimée en fonction de la différence de pression partielle de vapeur d'eau et de la surface exposée, en tenant compte de l'épaisseur du film :

$$WVP = \frac{\Delta m \times x}{A \times t \times \Delta P} \quad (\text{II-7})$$

avec WVP ($\text{g.m.m}^{-2}.\text{s.Pa}^{-1}$) la perméabilité à la vapeur d'eau, Δm (g) la quantité de perméat qui diffuse à travers l'éprouvette, x (m) l'épaisseur de l'éprouvette, A (m^2) la surface de l'éprouvette, t (s)

le temps et ΔP (Pa) la différence de pression partielle de la vapeur d'eau de part et d'autre de l'éprouvette (1875 Pa dans notre cas).

II.4.1.2 Validation du protocole

Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau des éprouvettes de farine thermoplastifiée, de PLA et de PHB, obtenues par extrusion et moulées par injection, sont rassemblées dans le Tableau II-13. Les résultats sont obtenus sur une moyenne d'au moins trois mesures. Un film de polypropylène commercial est utilisé comme témoin.

Eprouvette	WVP statique à 25°C et 60 % HR (10^{11} g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
Farine thermoplastifiée	18,4 ± 0,7
PLA	1,5 ± 0,1
PHB	0,30 ± 0,03
PP	0,35 ± 0,01

Tableau II-13 : Perméabilité à la vapeur d'eau des éprouvettes obtenues par injection moulage et d'un film témoin (PP).

Les valeurs de perméabilité, obtenues pour les trois éprouvettes sont cohérentes avec celles relevées dans la littérature. Elles dépendent, outre la composition chimique des éprouvettes, de l'épaisseur du film testé, de la méthode de mesure de perméabilité utilisée (statique, dynamique, etc.) et des conditions d'obtention des éprouvettes (casting, extrusion, injection moulage, thermopressage, etc.) :

- pour les amidons plastifiés, les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau se situent entre 4 et 144.10^{-11} g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ (Arvanitoyannis et al., 1996; Rindlav-Westling et al., 1998). Ces valeurs sont non seulement liées à l'origine botanique (maïs, blé, fécule, etc.) et à la composition chimique (taux d'amylopectine, d'amylose, cristallinité, etc.) de l'amidon mais également à la nature et au taux de plastifiant utilisé (eau, glycérol, sorbitol, etc.).
- pour le PLA, les valeurs de perméabilité se situent entre 1,2 et 1,9 (Auras et al., 2003; Bao et al., 2006; Weber et al., 2002). La valeur obtenue ($1,5.10^{-11}$ g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹) est pratiquement similaire, malgré la différence d'épaisseur, à celle des films testés dans la littérature (50 μ m). Pareil constat peut être fait pour le PHB et le film témoin (PP) dont les valeurs relevées dans la littérature sont respectivement de $0,245.10^{-11}$ g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ (Erkskea et al., 2006; Sanchez-Garcia et al., 2007a) et $0,3.10^{-11}$ g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ (Bras et al., 2007).

En résumé, ce protocole mis en place par nos soins peut être validé. Il sera utilisé par la suite pour l'étude de la perméabilité à la vapeur des mélanges farine thermoplastifiée/polyester(s).

II.4.2 Mesure de la perméabilité aux gaz

Parmi les multiples méthodes de la perméabilité des films polymères aux gaz (chapitre I., § I.3.2), nous avons choisi de comparer la méthode statique de perméation intégrale à la méthode dynamique de perméation différentielle. Ces deux méthodes sont couplées à la chromatographie en phase gazeuse avec détection par conductibilité thermique (TCD) pour le dosage du gaz perméant. La conception et les équipements utilisés pour les deux méthodes sont similaires, et inspirés de dispositifs de mesure de la perméabilité aux gaz, décrits dans la littérature (Desobry and Hardy, 1997; Al-Ati et al., 2003; Poovarodom and Ngaowthong, 2010). Cette comparaison nous permettra de valider la mise en œuvre de l'appareillage de mesure de perméabilité à l'oxygène utilisé pour notre étude.

II.4.2.1 La cellule de perméation

La cellule de perméation utilisée pour la mesure de perméabilité aux gaz, fabriquée au laboratoire, est présentée dans la Figure II-28.

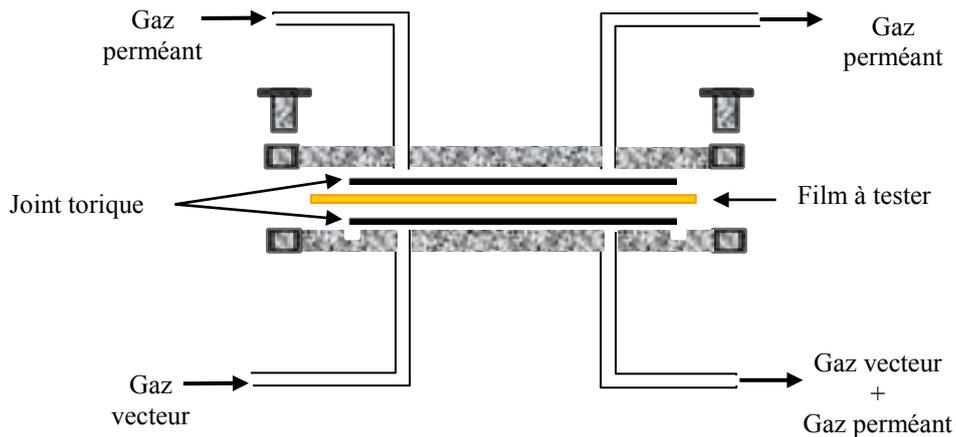


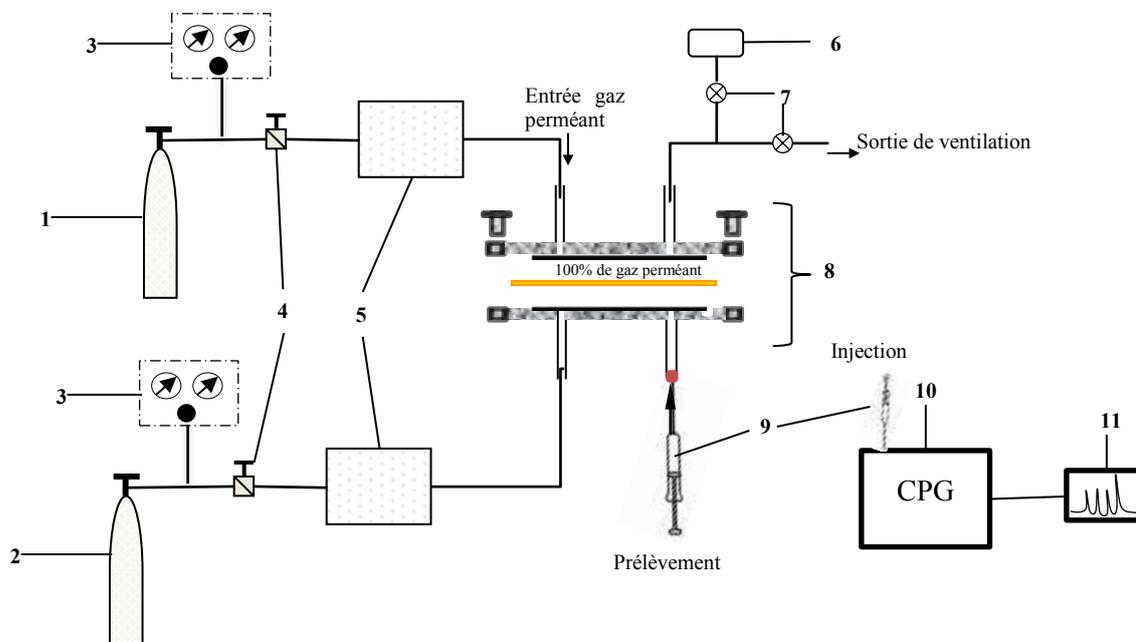
Figure II-28 : Cellule de perméation.

Elle est séparée en deux compartiments par le film à tester, tout passage de gaz d'un compartiment à l'autre ne pouvant se faire qu'au travers le film polymère. Le compartiment amont est balayé en continu par le gaz dont on veut mesurer le taux de transmission. Le compartiment aval est soit balayé en continu par un flux de gaz vecteur (perméation différentielle), soit rempli d'hélium (méthode statique).

Avant chaque mesure, le film à tester est maintenu dans une enceinte climatique régulée aux conditions du test. Il est ensuite placé entre les deux cavités dans la cellule de perméation. Après s'être assuré de l'étanchéité entre compartiment amont et compartiment aval, le test de perméation proprement dit peut commencer.

II.4.2.2 Mesure de la perméabilité par la méthode de la perméation intégrale

Un schéma simplifié de l'appareillage utilisé pour la détermination de la perméation statique aux gaz (O_2 , N_2 et CO_2) est présenté dans la Figure II-29. Cet appareillage a été installé dans une salle blanche, contrôlée en température et en humidité relative.



1. Réservoir d'alimentation en gaz perméant
2. Réservoir d'alimentation en hélium
3. Régulateur de pression
4. Régulateur de débit
5. Système d'humidification du gaz perméant
6. Jauge à membrane
7. Vannes à pointeau
8. Cellule de perméation
9. Seringue de prélèvement
10. Chromatographe en phase gazeuse (GC, HP5890 séries II) muni de colonnes remplies et d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD)
11. Acquisition et traitement de données

Figure II-29 : Schéma de l'appareil statique de mesure de la perméabilité aux gaz des films.

Le compartiment aval de la cellule est purgé avec de l'hélium et une pression d'environ 1 bar de ce gaz y est maintenue. L'étape suivante consiste à purger le compartiment amont de la cellule avec le gaz perméant. Ce dernier est introduit sous une pression constante d'environ 1 bar ; la ligne de sortie de ventilation étant ouverte, le gaz balaye cette cavité sans perméer et ressort de la cellule. Après une trentaine de minutes de purge, la sortie de ventilation est fermée de façon à forcer le gaz à perméer à travers le film. La pression dans le compartiment amont est contrôlée en continu, et ajustée au besoin grâce à la vanne à pointeau reliée à la sortie de ventilation.

A l'instant t_0 , la pression partielle de gaz perméant dans le compartiment amont est de 1 bar. La mesure de la perméabilité est réalisée par le suivi cinétique d'augmentation de la concentration en gaz perméant dans le compartiment aval qui comporte initialement que de l'hélium. Cette concentration est déterminée grâce à la chromatographie en phase gazeuse (GC, HP5890, séries II) ; 100 μl de gaz sont prélevés toutes les 10 minutes à l'aide d'une seringue étanche aux gaz et puis sont injectés dans le chromatographe dans les conditions décrites dans le Tableau II-14.

		O ₂ et N ₂	CO ₂
Volume de la boucle d'échantillonnage (utilisé seulement pour la perméation différentielle)		1 ml	1 ml
Gaz vecteur	Type	Hélium	Hélium
	Débit	20 ml/min	20 ml/min
	Pression	1 bar	1 bar
Température de l'injecteur		120°C	120°C
Température du four		50°C	70°C
Colonne	Composition	Tamis moléculaire 100 A	Porapak Q
	longueur	3 m	2 m
	Diamètre : externe-interne	1/8" pouce-2,1 mm	1/8" pouce - 2,1 mm
Détecteur	Type	TCD	TCD
	Température	170°C	170°C
	Débit hélium : sortie colonne-référence	20 ml/min – 10 ml/min	20 ml/min – 10 ml/min

Tableau II-14 : Conditions chromatographiques de mesure.

La quantité de gaz perméant ayant traversé le film, par unité de surface et de pression ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$), est calculée suivant la relation :

$$C_{tr} = \frac{C \times V}{A \times \Delta P} \quad \text{(II-8)}$$

avec C_{tr} ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$) le coefficient de transport de gaz perméant, C (m^3/m^3 de mélange gaz-hélium) la concentration du gaz perméant dans la chambre de mesure, V (m^3), le volume du compartiment aval ($14,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), A (m^2) l'aire du film, ΔP (Pa) la différence de pression partielle du gaz perméant entre les deux compartiments.

La pression partielle du perméat dans le compartiment aval étant nulle à l'instant t_0 , ΔP peut être considérée comme étant égale à $1 \cdot 10^5$ Pa. La valeur du coefficient de perméabilité P_e ($\text{m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) correspond ainsi à la pente de la droite $C_{tr} = f(t)$, multipliée par l'épaisseur du film, e (m). Le dosage par étalonnage externe, effectué sur des concentrations de gaz perméant connues,

nous permet d'accéder à celle en gaz perméant, présente à l'instant t dans le compartiment aval (Figure II-30), et par conséquent à la perméabilité des matériaux testés.

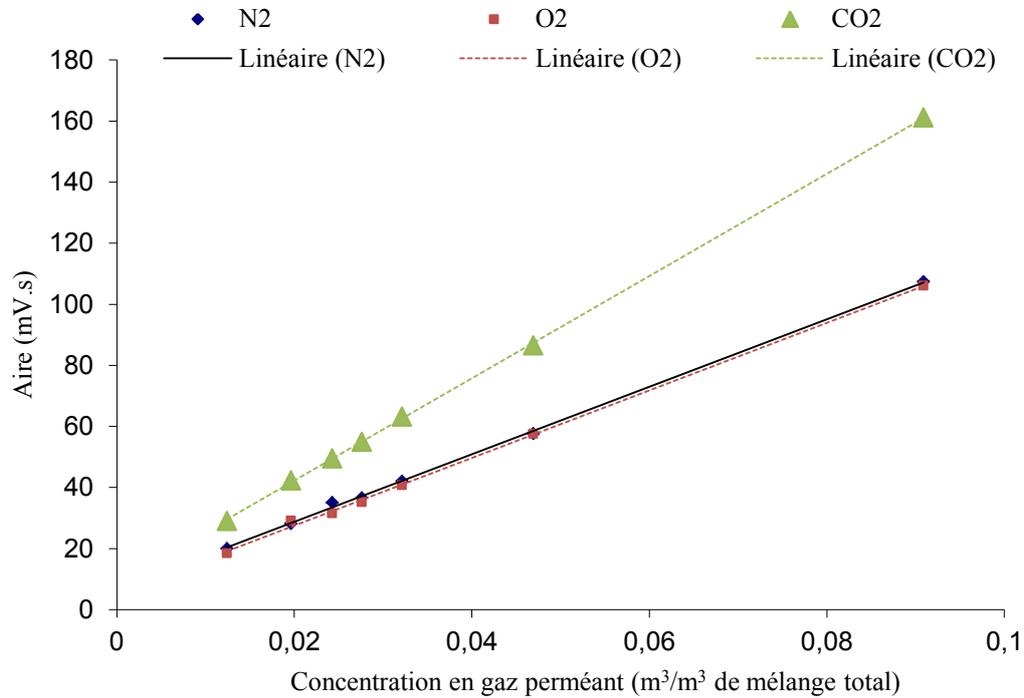


Figure II-30 : Courbes d'étalonnage pour la détermination de la concentration en gaz perméant dans le cas de la méthode de perméation intégrale.

II.4.2.3 Mesure de la perméabilité avec l'appareil de perméation différentielle

Le dispositif de mesure de la perméabilité en régime dynamique que nous avons conçu et réalisé, est schématisé sur la Figure II-31.

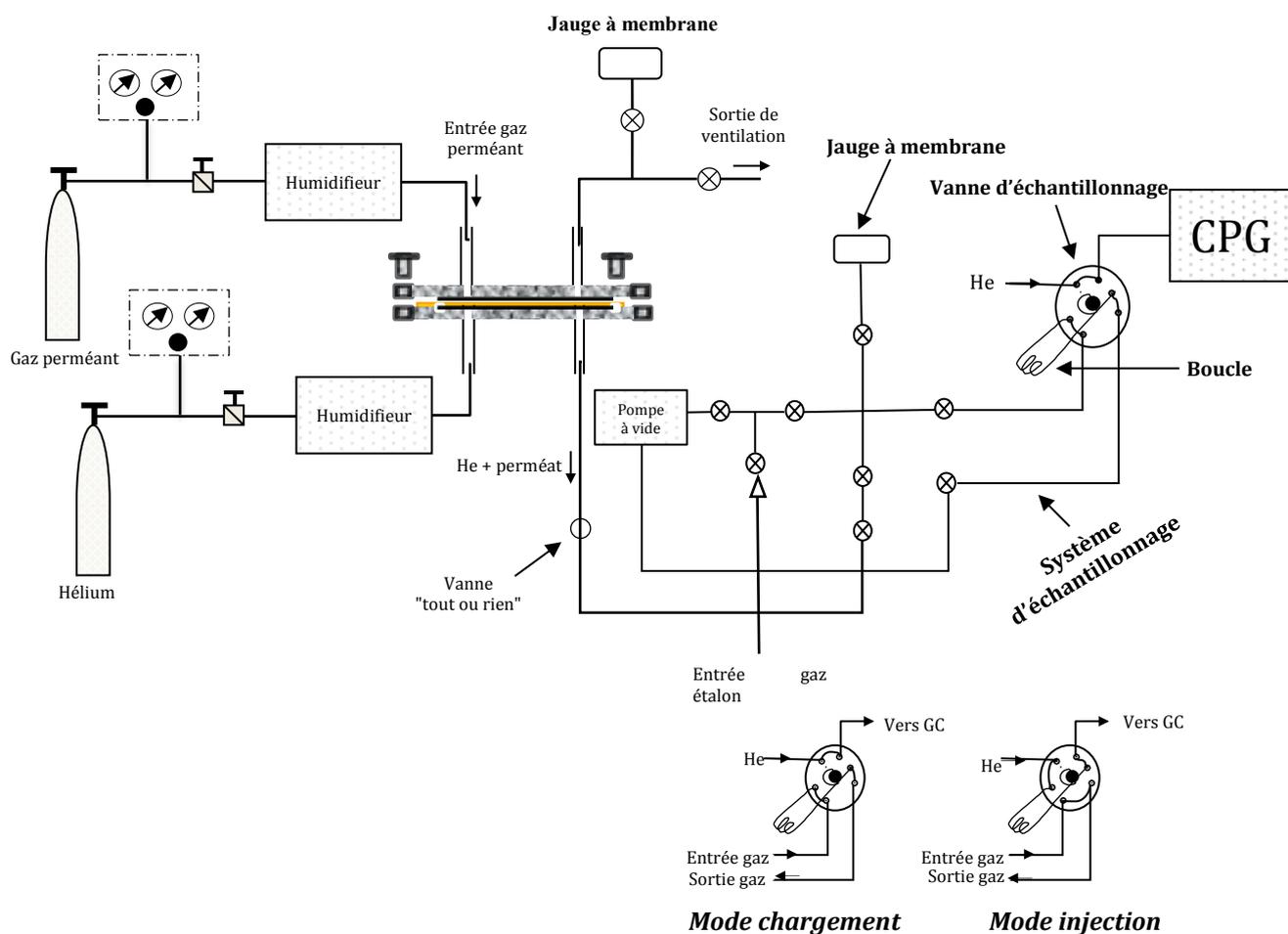


Figure II-31 : Dispositif de mesure de la perméabilité selon le principe de la perméation différentielle.

Il est constitué des mêmes éléments cités précédemment pour l'appareil statique, à la différence près qu'il contient en plus, un système d'échantillonnage associé au chromatographe. En effet, dans ce cas, le compartiment aval est parcouru par un courant d'hélium pur (gaz vecteur) qui va transporter le perméat en direction du système d'échantillonnage. Ce dernier permet d'échantillonner le mélange gazeux (perméat + gaz vecteur) qui se constitue peu à peu dans le compartiment aval, et de l'injecter dans le chromatographe à l'aide d'une vanne à gaz 6 voies munie d'une boucle d'échantillonnage de 1 ml. Dans les deux compartiments, les débits de gaz perméant et de gaz vecteur sont réglés à $30 - 50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ($5 \times 10^{-7} - 8,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$). Ils sont contrôlés et ajustés en continu de façon à avoir une pression partielle en gaz vecteur, négligeable par rapport à celle en gaz perméant ($\Delta P \approx 1 \text{ bar}$). Le coefficient de perméabilité est obtenu comme suit : après plusieurs injections successives, espacées d'au moins 5 min, du mélange contenu dans la boucle d'échantillonnage, le flux volumique de perméation stabilisé en régime permanent, J_{∞} ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), est déterminé grâce à l'aire de la surface, $S_{\text{gaz perméant}}$ du pic d'intégration du gaz perméant en utilisant une courbe d'étalonnage préalablement établie. Le coefficient de perméabilité est ainsi calculé selon la relation suivante :

$$pe = \frac{J_{\infty} \times e}{\Delta P} \quad (\text{II-9})$$

avec J_{∞} : le flux volumique volumique du perméat aux temps longs par unité d'aire ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), encore appelé flux volumique.

e : épaisseur du film de test (m)

ΔP : différence de pression partielle du gaz perméant entre les deux compartiments (Pa).

Le dosage par étalonnage externe, effectué sur des concentrations de gaz perméant connues, est illustré dans la Figure II-32.

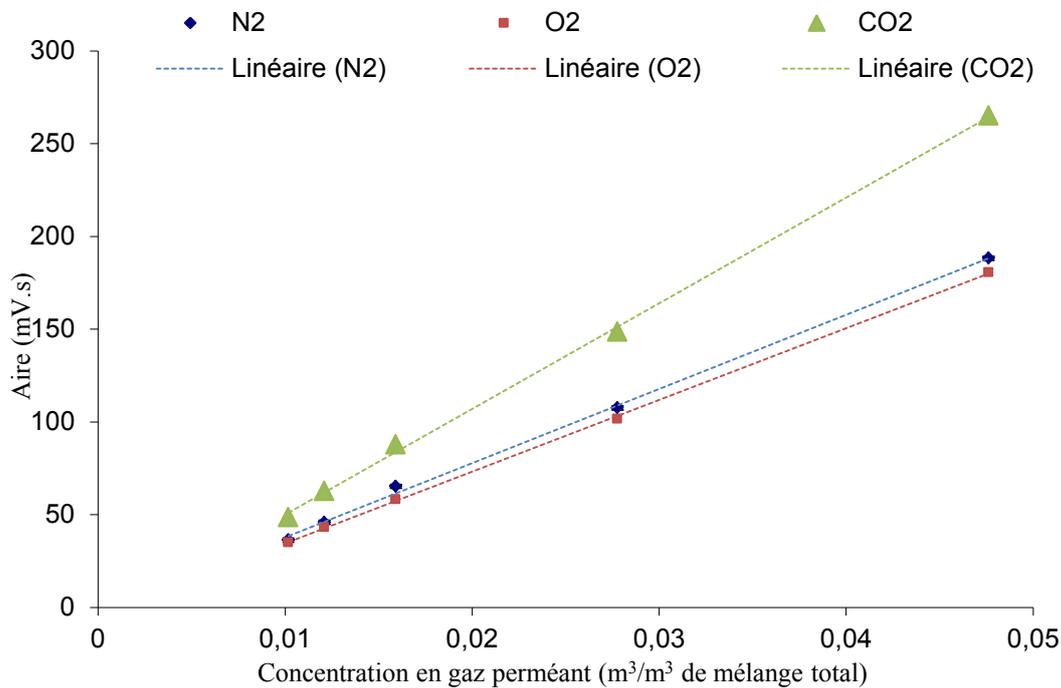


Figure II-32 : Courbes d'étalonnage pour la détermination de la concentration en gaz perméant dans le cas de la méthode de perméation différentielle.

II.4.2.4 Appareillage commercial de mesure de la perméabilité à l'oxygène

L'appareillage utilisé pour la mesure de la perméabilité à l'oxygène est un Systech 8001 (Systech Instruments, Angleterre) et commercialisé en France par la société Gruter et Marchand. Il est conçu pour être conforme à la norme ASTM D3985 (2005). Il comporte deux chambres de mesures et fonctionne selon la méthode de la perméation différentielle. Environ 20 cm³/min d'oxygène sont envoyés sur la face amont de l'échantillon et de l'azote pur ($\approx 10 \text{ cm}^3/\text{min}$) est utilisé comme gaz porteur et gaz de purge du système, sur la face aval de l'échantillon (Figure II-33). La fraction d'oxygène, ayant traversé le matériau à tester, est détectée par un capteur coulométrique insensible à l'humidité. Ce détecteur permet d'obtenir la vitesse de passage de l'oxygène à travers le matériau

(donnée par le logiciel Systech) et la perméabilité ($\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) est déduite en multipliant la valeur obtenue par l'épaisseur du matériau testé.

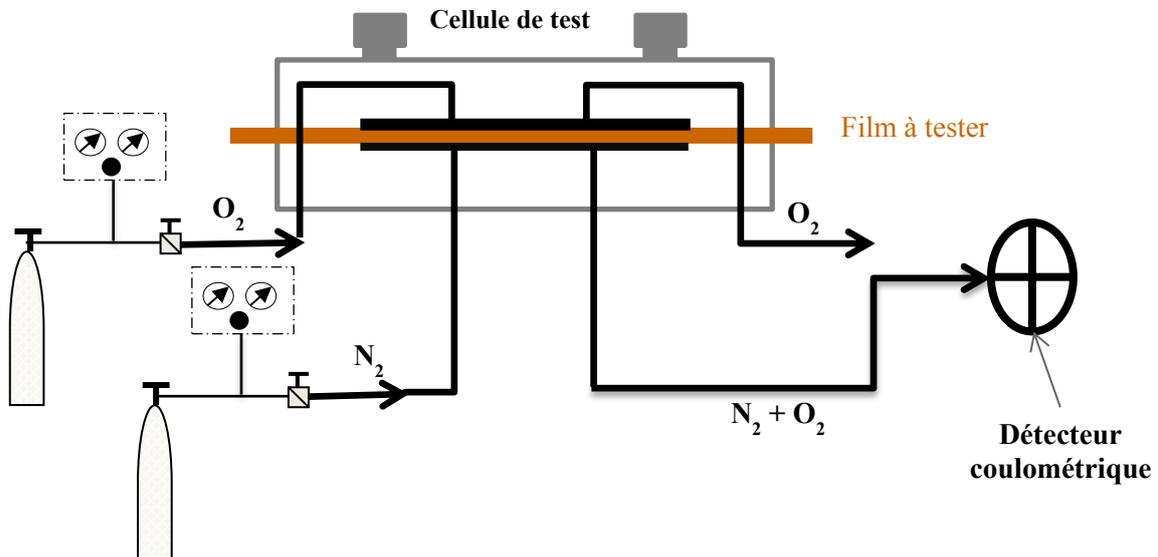


Figure II-33 : Schéma de l'appareillage commercial de mesure la perméabilité à l'oxygène.

Cet appareillage permet de tester la perméabilité à l'oxygène des matériaux ayant des épaisseurs inférieures à 1,27 mm dans des plages de température et d'humidité relative, allant respectivement, de 5 à 50°C et 0 à 90 %.

II.4.2.5 Comparaison des méthodes de mesure par perméation intégrale et différentielle

Les résultats des tests de perméabilité aux gaz, mesurés par les méthodes de perméation intégrale et différentielle avec les deux systèmes élaborés par nos soins, sont rapportés dans la Figure II-34 et dans le Tableau II-15, dans le cas de films polymères utilisés couramment dans l'emballage (PEBD et PP) et d'un film de papier Kraft (PK), développé par la société Gascogne pour le pelliplaquage de matériaux. Ces résultats sont obtenus sur une moyenne d'au moins trois mesures.

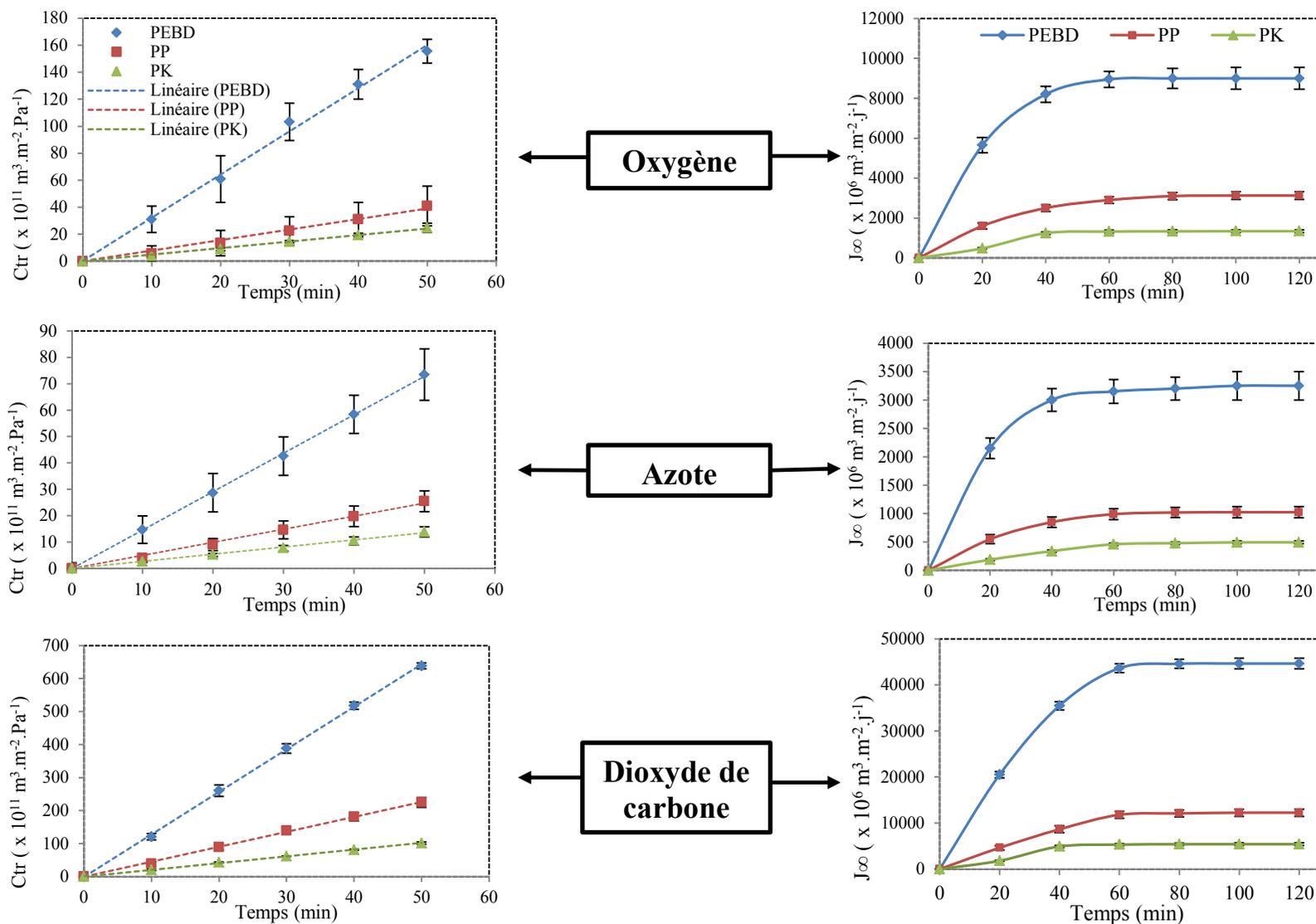


Figure II-34 : Coefficient de transport de gaz perméant (méthode de perméation intégrale, à gauche) et flux volumique de perméat (méthode de perméation différentielle, à droite) à 23°C et 50 % d'humidité relative.

Matériau	Perméabilité à l'oxygène (x 10 ¹⁹ m ³ .m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)			Perméabilité à l'azote (x 10 ¹⁹ m ³ .m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)			Perméabilité au CO ₂ (x 10 ¹⁹ m ³ .m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)		
	Prototype Perméation intégrale	Prototype Perméation différentielle	Références (Guisheng et al., 1995; Massey, 2003)	Prototype Perméation intégrale	Prototype Perméation différentielle	Références (Guisheng et al., 1995; Massey, 2003)	Prototype Perméation intégrale	Prototype Perméation différentielle	Références (Guisheng et al., 1995; Massey, 2003)
PEBD (20 µm)	106 ± 10	208 ± 12	231-290	49 ± 7	75 ± 6	82 - 94	428 ± 81	1034 ± 26	1000 - 1227
PP (40 µm)	59 ± 14	145 ± 9	171	32 ± 6	47 ± 5	40	301 ± 40	567 ± 36	300 – 544
Papier Kraft (85 µm)	68 ± 7	132 ± 7	-	38 ± 6	49 ± 2	-	289 ± 52	532 ± 29	-

Tableau II-15 : Tests de perméabilité aux gaz mesurée par les méthodes de perméation intégrale et différentielle à 23°C et 50 % HR.

Le dispositif de perméation différentielle donne des valeurs de perméabilité nettement plus élevées que celles données par le dispositif de perméation intégrale, et ce quel que soit le gaz utilisé. Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour la méthode de perméation intégrale, les résultats ont été obtenus en régime transitoire contrairement à ceux de la méthode de perméation différentielle, qui ont été obtenus à partir d'un régime permanent. Comme l'ont suggéré Graff et al. (2004), l'extrapolation des coefficients de diffusion, et par conséquent ceux de la perméabilité, au cours d'un régime transitoire donne une sous-estimation trompeuse de la perméabilité aux gaz à long terme (régime permanent).

Le dispositif de perméation différentielle donne des valeurs proches de celles observées dans la littérature. De ce fait, la méthode de perméation différentielle apparaît plus adaptée à une caractérisation pour un usage des matériaux plastiques sous la forme d'emballages alimentaires. Puisque jamais le matériau barrière ne sera exposé à une atmosphère pure en gaz perméant mais à l'air, agité ou en flux renouvelé ou à une atmosphère modifiée, il s'avère très important de connaître les valeurs relatives des perméabilités obtenues expérimentalement.

Les résultats obtenus avec ce prototype montrent que, pour les trois matériaux testés, la perméabilité à l'oxygène est 2,8 à 3 fois supérieure à celle à l'azote et 4 à 5 fois inférieure à celle au CO₂. Van Krevelen and Te Nijenhuis (2009) suggèrent que si l'on prend l'azote comme gaz de référence, la perméabilité à d'autres gaz, ainsi que les coefficients de diffusion et de solubilité, et les énergies d'activation de la perméabilité et de la diffusion peuvent être estimés suivant un facteur de conversion simple (Tableau II-16).

Gaz	Pe	Diffusion	Solubilité	E _p (énergie d'activation de la perméation)	E _D (énergie d'activation de la diffusion)
N ₂	1	1	1	1	1
O ₂	3,8	1,7	2,2	0,86	0,90
CO ₂	24	1	24	0,75	1,03

Tableau II-16 : Valeurs relatives des paramètres liées à la perméabilité (Van Krevelen and Te Nijenhuis, 2009).

Les valeurs relatives de la perméabilité expérimentale P_{O_2}/P_{N_2} des trois matériaux testés sont pratiquement similaires à celles données par Van Krevelen and Te Nijenhuis (2009). Il apparaît néanmoins que celle, théorique, donnée par P_{CO_2}/P_{N_2} (= 24) est loin de représenter les valeurs relatives expérimentales (P_{CO_2}/P_{N_2} = 13,7 pour PEBD, 12 pour PP et 11 PK). Il convient ainsi de noter que les données du Tableau II-16 permettent seulement d'indiquer une tendance entre les perméabilités des gaz et que les valeurs relatives données doivent être prises avec beaucoup de précaution. Nous pouvons ainsi citer les travaux de recherche sur les modélisations de la perméabilité des emballages pour l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone, noté $\alpha_{A/B}$ ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$) de Paul and Clarke (2002),

qui situent ces valeurs sur des gammes beaucoup plus larges : $2 < \alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} < 10$ et $2 < \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} < 6$. La perméabilité $\alpha_{A/B}$ peut théoriquement être exprimée par la relation suivante (Freeman, 2011) :

$$\begin{aligned} \ln \alpha_{A/B} &= \ln \left(\frac{S_A}{S_B} \right) + \ln \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \\ &= - \left[\left(\frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \right] \ln P_A \\ &\quad + \left\{ \ln \left(\frac{S_A}{S_B} \right) - \left[\left(\frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \right] \times \left(b - f \left(\frac{1-a}{RT} \right) - \ln S_A \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

avec S_i et D_i et P_i , respectivement les coefficients de solubilité, de diffusion et de perméabilité des des matériaux testés, d_i le diamètre cinétique du gaz perméant, a et b deux constantes indépendantes du gaz perméant ($a=0,64$ et $b=9,2$ pour les polymères caoutchoutiques et $11,5$ pour les polymères vitreux) et f , un paramètre d'ajustement.

Pour un matériau donné, les différences de perméabilité aux trois gaz peuvent être corrélées, non pas aux masses moléculaires des gaz testés mais plutôt aux diamètres moléculaires (pour les gaz diatomiques comme le O_2 et le N_2) et à d'autres paramètres comme les diamètres cinétiques (liés au coefficient de diffusion des gaz) et à la température de Lennard-Jones ϵ/k (liée au coefficient de solubilité) (Tableau II-17) (Freeman et al., 2006; Freeman, 2011).

Type de gaz perméant	Diamètre moléculaire (Å)	Diamètre cinétique (Å)	ϵ/k^1 (°C)
N_2	2,40-3,16	3,64	344
O_2	2,34-2,96	3,46	380
CO_2	3,5 - 5,1	3,87	468

1 : K est la constante de Boltzmann et ϵ , la profondeur du puit de potentiel de Lennard Jones.

Tableau II-17 : Diamètres moléculaires et cinétiques et paramètre de condensation ϵ/k (Freeman, 2011).

La raison pour laquelle la molécule de dioxygène, malgré une plus grande masse molaire (32 g/mol contre 28 g/mol pour le diazote), a un diamètre plus petit que la molécule de diazote, réside dans la structure électronique des molécules. En effet, comme indiqué par la théorie quantique des molécules, les électrons d'une molécule forment un "nuage diffus" qui entoure les noyaux des atomes. Chaque atome d'oxygène a 8 protons dans son noyau, tandis que chaque atome d'azote n'en a que 7. Par conséquent, le nuage d'électrons autour du noyau d'oxygène dans la molécule de O_2 est plus petit, plus compact, à cause des interactions électrostatiques attractives entre les électrons dans le nuage et la charge positive des atomes d'oxygène contenus dans le noyau. Ainsi, la taille globale du nuage d'électrons de la molécule de O_2 est plus faible que pour N_2 , en partie parce que son nuage d'électrons est appelé à se rapprocher du noyau de O_2 grâce à sa plus grande charge positive.

Les mesures des perméabilités des matériaux biodégradables de notre étude, notamment la farine thermoplastifiée injectée (FP injectée), le PLA et le PHB, avec l'appareil de perméation différentielle donnent des valeurs très aberrantes ($0 \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ pour ces trois matériaux). Cela pourrait être dû à la faible sensibilité (rapport signal/débit de gaz perméant) du détecteur TCD de la GC 5890 qui ne permet pas de détecter des faibles débits (les matériaux amylicés, le PLA et le PHB sont connus pour leurs faibles perméabilités aux gaz apolaires (Tableau I-15)), d'autant plus que les matériaux injectés ont une plus forte épaisseur (~1 mm) par rapport au PEBD, PP et PK.

Les valeurs de perméabilité à l'oxygène déterminées avec l'appareil commercial Systech 8001 (Tableau II-18) sont très voisines de celles mesurées par notre dispositif de mesure par perméation différentielle. C'est donc cet appareil qui sera utilisé pour la suite de notre étude, en raison de la plus grande sensibilité de son détecteur et de sa simplicité d'utilisation.

Matériau	Perméabilité à l'oxygène ($\times 10^{19} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
PEBD (20 μm)	222 ± 4
PP (40 μm)	152 ± 3
Papier Kraft (85 μm)	149 ± 4
FP (1mm)	$5,52 \pm 0,01$
PLA (1mm)	$10,0 \pm 0,1$
PHB (1mm)	$3,38 \pm 0,01$

Tableau II-18 : Perméabilités à l'oxygène des éprouvettes déterminées avec l'appareil commercial Systech 8001 à 23°C et 50 % d'humidité relative

Comme souligné dans le chapitre I (§ I.3.4), la farine thermoplastifiée comme l'amidon thermoplastique, le PLA et le PHB possèdent des bonnes propriétés barrières à l'oxygène bien meilleures que celles des matériaux couramment utilisés dans l'emballage alimentaire tels que le PEBD et le PP. Les réseaux macromoléculaires denses et peu mobiles de ces trois matériaux biodégradables peuvent expliquer cette faible perméabilité à l'oxygène.

Les matériaux amylicés étant connus pour leur forte sensibilité à l'eau et à la chaleur, des tests de perméabilité à l'oxygène, sous différentes conditions de température et d'humidité, sont effectués (Figure II-35).

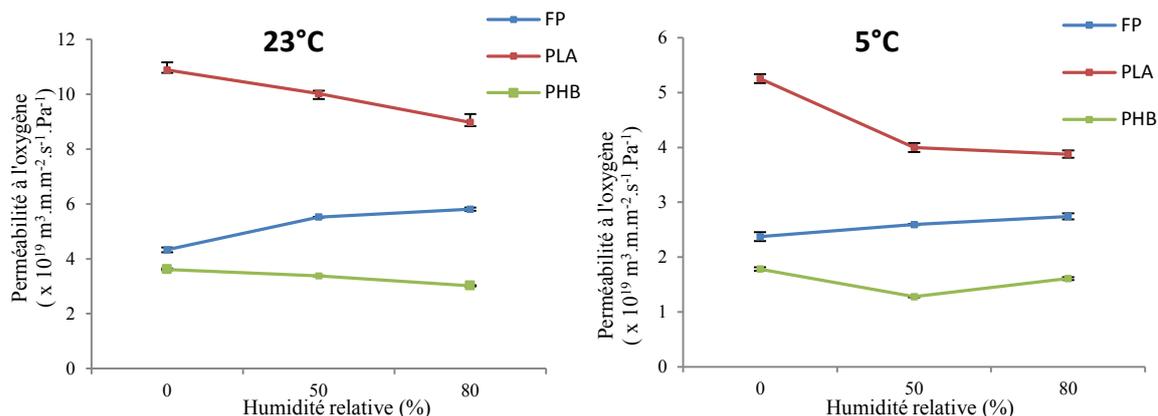


Figure II-35 : Perméabilités à l'oxygène des éprouvettes de FP, PLA et PHB sous différentes conditions de températures et d'humidités.

Quelque soient les conditions de température (5 et 23°C) et d'humidité (0, 50 et 80 %HR), la farine thermoplastifiée est plus barrière que le PLA. Cela pourrait être dû, d'une part à la forte densité d'énergie cohésive de la farine thermoplastifiée, qui va de pair avec la polarité du polymère, la rigidité des motifs structuraux et des phénomènes entropiques (Miller and Krochta, 1997). Cette densité d'énergie cohésive est améliorée dans le cas de formation de liaisons hydrogènes comme c'est le cas pour la farine thermoplastifiée. D'autre part, la faible perméabilité à l'oxygène de FP, par rapport à celle du PLA, pourrait être due à l'absence d'affinité avec l'oxygène. Le PHB, par sa cristallinité (60-65 %) beaucoup plus importante que celle de la farine thermoplastique (8 %) et le PLA (presque amorphe), possède les meilleures propriétés barrières à l'oxygène, et ce quel que soient les conditions de mesure. En effet, comme souligné dans le paragraphe I.3.3.1, la phase cristalline d'un polymère est considérée comme étant barrière au passage de gaz perméants ; elle permet, non seulement de modifier le chemin des molécules perméantes en améliorant la tortuosité de la matrice polymère, mais elle a également la capacité de réduire la mobilité segmentaire de la phase amorphe.

Quand la température passe de 5 à 23°C, quel que soit l'humidité relative, les perméabilités à l'oxygène de FP, PLA et PHB augmentent d'un facteur 2. Cela est dû, d'une part, à l'accentuation de la mobilité des chaînes polymères par réduction de leur cohésion, et d'autre part, à la facilité de déplacement des molécules d'oxygènes avec l'augmentation de la température.

A une température donnée, les perméabilités à l'oxygène des trois matériaux évoluent différemment avec l'humidité relative :

- à 23°C, la farine thermoplastique voit sa perméabilité s'accroître de 28% quand l'humidité relative passe de 0 à 50 %, et de 5 % quand HR passe de 50 à 80 %. Cette augmentation de perméabilité pourrait être due à l'effet plastifiant de l'eau, capable d'augmenter la mobilité segmentaire des chaînes polymères de la farine thermoplastique et par conséquent permet la facilité de déplacement des molécules d'oxygène dans le matériau. L'atténuation de l'augmentation de perméabilité quand HR passe de 50 à 80 % pourrait

être due à la formation de clusters d'eau sur la surface des matériaux, empêchant l'oxygène de perméer à travers celui-ci. A 5°C, l'accroissement de perméabilité à l'oxygène, quand l'humidité relative passe de 0 à 50%, est plus faible (10 %). A cette température, l'effet plastifiant de l'eau est minimisé à cause de la rigidification du matériau et l'augmentation de la perméabilité pourrait essentiellement être due à l'absorption d'eau, qui par cette action, crée un nouveau chemin de perméation des molécules d'oxygène.

- à 23°C, le PLA comme le PHB voient leurs perméabilités diminuer de 8 % quand l'humidité relative passe de 0 à 50%, puis de 10 % pour le passage de 50 à 80 % HR. Cet effet, contraire à celui observé pour la farine thermoplastique, est dû à l'absence d'affinité entre l'eau et ces deux matériaux à priori hydrophobes (§ II.1.2.4, Figure II-12). Par conséquent, avec l'augmentation de l'humidité relative, les molécules d'eau ne s'absorbant que très faiblement sur la surface des matériaux, s'accumulent et empêchent le passage de l'oxygène à travers le matériau. A 5°C, la baisse de perméabilité, par rapport à celle observée à 23°C, est beaucoup plus prononcée (25-30%) pour le passage de 50 à 80 %HR. Cela pourrait être due à la vitrification beaucoup plus prononcée des chaînes macromoléculaires des deux polyesters ($T_{g_{PLA}}=55,8^{\circ}C$ et $T_{g_{PHB}}=5,4^{\circ}C$).

II.4.3 Bilan sur les dispositifs de perméation aux gaz et à la vapeur d'eau

Le dispositif de mesure de la perméation à la vapeur d'eau, en accord avec les résultats obtenus pour les matériaux testés est validé. Pour la mesure des perméabilités aux gaz tels que l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone, c'est le dispositif de perméation différentielle qui donne des valeurs proches de celles relevées dans la littérature. De ce fait, la méthode de perméation différentielle apparaît plus adaptée à une caractérisation pour un usage des matériaux plastiques sous la forme d'emballages alimentaires. Néanmoins, du fait d'une faible sensibilité du système de détection utilisé et étant donné la forte épaisseur des matériaux utilisés pour notre étude, l'appareil de perméation différentielle donne des valeurs aberrantes pour la farine thermoplastifiée, le PLA et le PHB. Ainsi, l'appareil commercial (Systech 8001), beaucoup plus sensible que les deux systèmes élaborés par nos soins, est utilisé pour la mesure de la perméabilité à l'oxygène des matériaux de notre étude. C'est finalement cet appareil qui sera utilisé dans la suite de nos travaux, notamment pour les mélanges FP/PLA et FP/PHB. Quelque soient les conditions de température et d'humidité, la farine thermoplastifiée, du fait de sa forte densité d'énergie cohésive et de son manque d'affinité avec l'oxygène, est plus barrière que le PLA. Le PHB, grâce à sa forte cristallinité s'avère être plus barrière que la farine thermoplastique et le PLA. Pour les mélanges FP/PLA, les conditions de mesure à 23°C et 50 % HR ont été retenues pour la mesure de la perméabilité à l'oxygène.

II.5 Conclusion

La farine de blé, matière renouvelable, biodégradable et disponible en grande quantité, a été utilisée pour élaborer des matériaux thermoplastiques. Au niveau microscopique, elle est essentiellement constituée de granules d'amidon (65,3 %) et de protéines (12,8 %), et elle contient environ 12,3 % d'eau. Les différentes analyses effectuées ont montré que c'est la phase amylicée qui régissait les propriétés de la farine de blé, notamment en termes de transition thermique (gélatinisation), de sorption d'eau et d'organisations structurales (structures cristallines et amorphe). Des mélanges à base de farine de blé thermoplastifiée par de l'eau et du glycérol, et de polyesters biodégradables, le PLA (pratiquement amorphe) et le PHB (semi-cristallin) ont été produits grâce à un extrudeur de type Evolum HT25.

La thermoplastification de la farine de blé a été confirmée par les analyses AED, MEB, DRX et RMN ¹³C. Après granulation, et stockage à 25°C et 60 % d'humidité relative pendant au moins trois semaines, les granulés de mélanges FP/polyester(s) ont été mis en forme par injection-moulage sous forme d'éprouvettes (haltères et disques d'environ 1mm de diamètre) en vue de la détermination de leurs propriétés structurales, physico-chimiques, mécaniques et barrières, que nous verrons dans la suite de ce travail.

Dans un deuxième temps, afin d'étudier les propriétés barrières des mélanges FP/polyester(s) produits, des dispositifs de mesure de perméabilités à la vapeur d'eau et aux gaz ont été mis en place. Pour la mesure des perméabilités aux gaz tels que l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone, deux dispositifs ont été élaborés par nos soins. Les tests de perméation effectués sur certains des plastiques utilisés couramment dans le domaine de l'emballage alimentaire ont montré que c'est le dispositif de perméation différentielle qui donne les valeurs les plus proches de celles relevées dans la littérature. Néanmoins, cet appareil n'a pas pu être utilisé pour les tests de perméabilité de la farine thermoplastifiée, du PLA et du PHB (ces matériaux sont connus pour leurs bonnes propriétés barrières aux gaz) à cause d'une faible sensibilité du système de détection. C'est finalement un appareil commercial (Systech 8001), permettant de mesurer seulement la perméabilité à l'oxygène qui a été utilisé pour caractériser les éprouvettes de farine thermoplastifiée, de PLA et de PHB. Il sera également utilisé pour les mélanges FP/PLA qui vont être étudiés dans le chapitre suivant.



Chapitre III : Etude des mélanges farine thermoplastifiée/acide polylactique

III.1	Productions des mélanges farine thermoplastifiée/PLA	130
III.2	Caractérisations des mélanges FP/PLA.....	133
III.2.1	Propriétés thermiques, thermomécaniques dynamiques et morphologiques des mélanges FP/PLA	134
III.2.2	Humidité et densité des mélanges FP/PLA	140
III.2.3	Propriétés mécaniques des mélanges FP/PLA.....	143
III.2.4	Conclusion.....	146
III.3	Etude des propriétés barrières des mélanges FP/PLA.....	147
III.3.1	Evaluation des propriétés barrières à la vapeur d'eau des mélanges FP/PLA.....	147
III.3.2	Perméabilité à l'oxygène (PeO ₂)	154
III.3.3	Conclusion.....	156
III.4	Etude de l'influence de l'acide citrique sur les propriétés barrières des mélanges FP/PLA.....	156
III.4.1	Préparation des mélanges FP/PLA/Acide citrique	157
III.4.2	Caractérisation des mélanges FP/PLA/Acide citrique.....	159
III.4.3	Perméabilité des mélanges FP/PLA/Acide citrique.....	163
III.4.4	Bilan sur le rôle de l'acide citrique.....	166
III.5	Conclusion.....	167

III. Etude des mélanges farine thermoplastifiée/acide polylactique

L'acide polylactique est le polyester biodégradable et biosourcé qui a sans doute fait l'objet du plus grand nombre de travaux (chapitre I., § I.2.1), que ce soit sous forme polymère pur ou comme base de composite (Auras et al., 2004; Almenar and Auras, 2010). Les mélanges avec l'amidon thermoplastique ont été largement étudiés (Martin and Avérous, 2001; Wang et al., 2003; Schwach, 2004; Huneault and Li, 2007).

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier l'impact d'une proportion croissante de PLA sur les propriétés barrières des matériaux injectés à partir de ses mélanges avec la farine thermoplastifiée. Après avoir décrit les conditions de mélange en extrudeur baxis, et caractérisé les matériaux obtenus, nous étudierons leur perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Puis l'influence de l'acide citrique sur les propriétés barrières des mélanges farine thermoplastifiée/PLA sera discutée.

III.1 Productions des mélanges farine thermoplastifiée/PLA

Les mélanges farine thermoplastifiée/PLA en proportions croissante de PLA (0 à 70 parts, Tableau II-7) sont réalisés dans l'extrudeur baxis EV25 décrit précédemment (Figure II-13, § II.2.1). Les conditions opératoires d'extrusion (Tableau II-7, Tableau II-8) à taux croissant d'incorporation de PLA se traduisent par l'évolution des variables de sortie d'extrusion rapportée dans le Tableau III-1.

Formulations	T _{matière (Mod4)} (°C)	P _{butée} (bar)	Couple (%)	EMS (Wh/Kg)	P _{matière filière} (bar)	T _{matière filière} (°C)
FP	100,3 ± 1,2	49,3 ± 1,4	42,3 ± 0,9	145,6 ± 5,4	69,9 ± 2,3	-
FPLA30	100,4 ± 1,2	53,7 ± 1,6	46,0 ± 0,9	158,4 ± 3,7	70,9 ± 2,6	146,5 ± 0,6
FPLA40	100,3 ± 1,0	50,0 ± 1,0	45,8 ± 0,8	157,9 ± 3,2	65,2 ± 1,3	145,0 ± 0,1
FPLA55	100,3 ± 1,0	52,5 ± 1,4	47,6 ± 1,1	164,0 ± 4,5	66,8 ± 2,5	140,1 ± 0,4
FPLA70	100,2 ± 1,1	53,9 ± 0,9	48,7 ± 1,0	167,8 ± 4,3	68,6 ± 1,6	142,7 ± 1,7

Tableau III-1 : Evolution des variables d'extrusion des mélanges FP/PLA en fonction du taux de PLA.

La température de la matière relevée au module 4, dans les contrefilets de plastification de la farine, reste voisine de la température de consigne (100°C), révélant l'absence d'auto-échauffement du mélange farine-eau-glycérol, malgré l'augmentation de la vitesse de rotation des vis (200 à 340 t/min). La farine plastifiée à taux d'eau et de glycérol constant pour tous les essais s'écoule en phase fondue dans des conditions très voisines en sortie de la zone de plastification.

L'introduction de 30 parts de PLA dans la zone de mélange de l'extrudeur se traduit par une augmentation de moins de 10 % de la pression en butée, du couple et de l'EMS par rapport à celles de l'extrusion de la farine seule. L'augmentation de 40 à 70 parts de PLA pour 70 parts de farine introduite conduit à une augmentation quasi-linéaire de ces trois variables (Figure III-1) traduisant l'effort de l'extrudeur pour le mélange et son écoulement par la filière. Cette augmentation reste cependant limitée puisque la contribution du mélange au PLA dans la seconde partie de l'extrudeur est de 22 W.h/kg pour une proportion de farine et de PLA identique (70 parts chacun), soit 15 % de plus que pour l'extrusion de la farine seule.

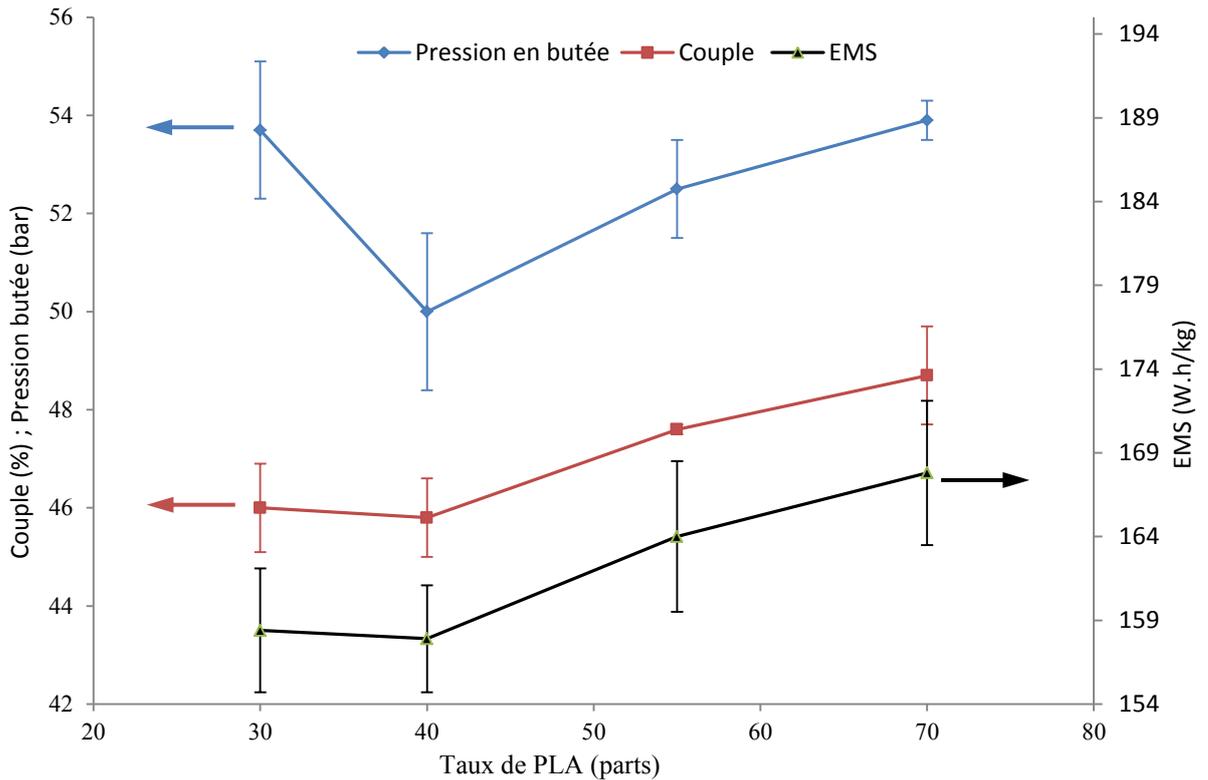


Figure III-1 : Evolution du couple, de la pression butée et de l'EMS en fonction du taux de PLA dans la farine thermoplastifiée.

L'évolution de la pression matière relevée à la filière pourrait apporter des indications sur l'écoulement des mélanges en sortie d'extrudeur. Remarquons cependant qu'une corrélation de cette pression relevée en amont de la filière, dans le convergent, avec la viscosité des mélanges doit être pondérée par le fait que les températures matières relevées sont différentes, malgré une consigne de 145°C, et que les vitesses de rotation des vis sont aussi différentes, imposant des taux de cisaillement croissants avec l'augmentation de la proportion de PLA introduite. Toutefois, à faible teneur de PLA (30 parts), le mélange semble se comporter comme la farine plastifiée seule, avec une pression à la filière quasi-identique compte tenu de l'écart type des mesures. Pour 40 parts de PLA dans le mélange, la diminution significative de la pression en amont de la filière pourrait s'interpréter comme résultant d'un effet fluidifiant du PLA fondu. En effet, la viscosité du PLA est plus faible que celle de la farine plastifiée, quel que soit le taux de cisaillement, comme le montrent les courbes d'écoulement de ces deux constituants des mélanges (Figure III-2).

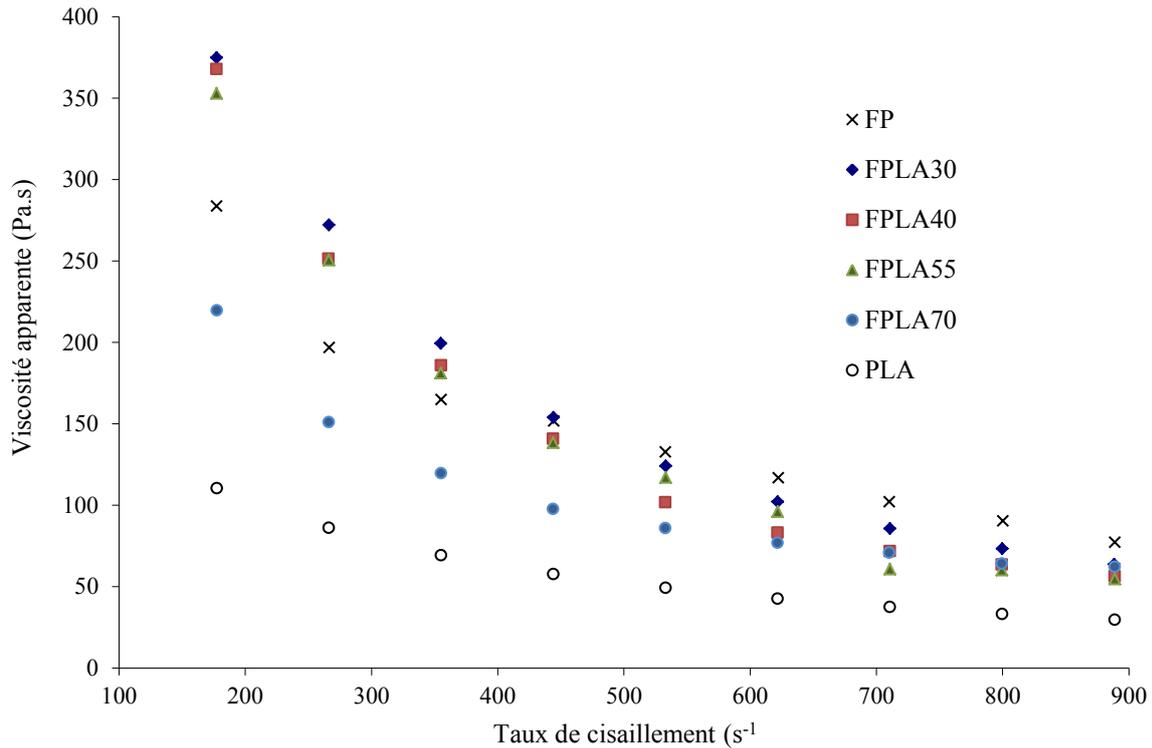


Figure III-2 : Viscosités des mélanges FP/PLA mesurées au rhéomètre Minilab en configuration de recirculation à $T = 140^{\circ}\text{C}$.

La viscosité du mélange extrudé à proportion équivalente de farine et de PLA (70 parts chacun), mesurée après équilibration à 60 % HR et 25°C , est bien intermédiaire entre celles du PLA et de la farine plastifiée. Elle est quasiment proportionnelle à chacune d'entre elles dans le rapport de composition dès lors que le taux de cisaillement atteint des valeurs supérieures à 400 s^{-1} . Les mélanges extrudés à plus faible taux de PLA (30, 40 et 55 parts pour 70 parts de farine) présentent, après équilibration à 60 % HR et 25°C , un comportement rhéofluidifiant plus marqué. Ils ont des viscosités, à faible taux de cisaillement (150 à 400 s^{-1}), supérieures à celles de la farine thermoplastifiée, mais qui deviennent plus faibles pour des taux de cisaillement plus élevés ($>500\text{ s}^{-1}$). Au passage dans la filière d'extrusion, les taux de cisaillements seraient supérieurs à 500 s^{-1} , ce qui expliquerait les faibles écarts de pression matière observés à la filière pour les différents taux de PLA. À 900 s^{-1} , les viscosités de tous les mélanges deviennent pratiquement identiques.

Un autre phénomène pourrait alors expliquer les écarts de pression matière à la filière : le taux d'hydratation du mélange. En effet, l'augmentation du taux de PLA dans le mélange pourrait favoriser l'élimination d'une plus forte proportion d'eau au module 9 de dégazage. Or la viscosité de la farine thermoplastifiée augmente avec la diminution du taux d'eau, ce qui contribuerait à une augmentation de celle du mélange. A l'appui de l'hypothèse d'une diminution du taux d'eau, remarquons que le taux de gonflement des joncs en sortie de filière, observée pour la farine thermoplastifiée seule, diminue avec une proportion croissante de PLA introduit (environ 6-7 mm de diamètre pour FP et 2-3 mm pour

les mélanges FP/PLA) (Figure III-3). Cette diminution du taux d'eau dans les mélanges expliquerait aussi l'augmentation du couple, de l'EMS et de la pression en butée observées pour les teneurs en PLA croissantes.

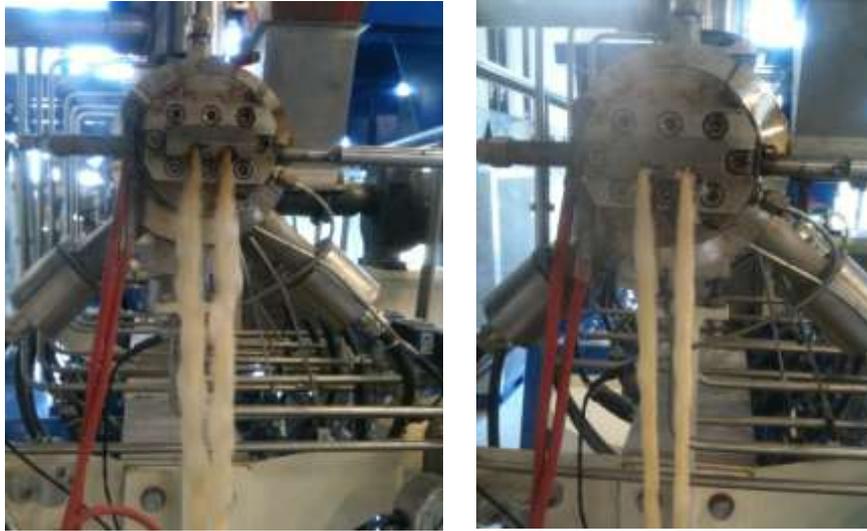


Figure III-3 : Joncs en sortie de filière de la farine plastifiée (à gauche) et des mélanges FP/PLA (à droite).

Au bilan, tous les mélanges de 30 à 70 parts de PLA pour 70 parts de farine peuvent être produits par extrusion bivi combinant la plastification de la farine au compoundage avec le PLA, avec un coût énergétique relativement modéré par rapport à la plastification de la phase amyliée. A fort taux de cisaillement, le comportement rhéologique des mélanges devient très proche, permettant leur mise en forme par injection-moulage dans les mêmes conditions opératoires (chapitre II, § II.2.2). Les matériaux ainsi obtenus peuvent alors être caractérisés pour étudier l'influence du taux de PLA incorporé dans la farine thermoplastique.

III.2 Caractérisations des mélanges FP/PLA

Pour leur mise en œuvre dans l'emballage, les matériaux sont mis en forme par une technique plasturgique qui représente une transformation supplémentaire susceptible d'agir sur l'organisation structurale du matériau. Dans notre cas, la technique plasturgique ciblée pour les applications de conteneur alimentaire est le moulage par injection. Les mélanges farine plastifiée (FP)-acide polylactique (PLA) seront donc caractérisés sous forme d'éprouvettes injectées.

Comme l'ont montré de nombreux auteurs (Martin et al., 2001; Schwach, 2004; Chabrat, 2012), l'amidon thermoplastique et le PLA ne sont pas miscibles. L'analyse des propriétés thermiques de nos mélanges farine thermoplastifiée/PLA confirme cette absence de miscibilité.

III.2.1 Propriétés thermiques, thermomécaniques dynamiques et morphologiques des mélanges FP/PLA

L'analyse enthalpique différentielle (AED) des mélanges permet de caractériser les transformations subies par le PLA au cours de l'extrusion et de l'injection-moulage (Tableau III-2).

Formulations	Forme de l'échantillon	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ (%)
PLA	<i>granulé</i>	55,8 ± 2,5	141,9 ± 1,8	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1
	<i>éprouvette</i>	54,6	142,5	1	1
FPLA30	extrudat	56,2	141,9	1,9	2,0
	éprouvette	55,6	142,0	2,2	2,4
FPLA40	extrudat	57,8	143,2	3,0	3,2
	éprouvette	56,6	142,2	4,3	4,6
FPLA55	extrudat	56,5	144,3	3,3	3,5
	éprouvette	55,7	142,1	3,8	4,1
FPLA70	extrudat	55,0	141,0	2,3	2,5
	éprouvette	55,5	142,1	2,7	2,9

Tableau III-2 : Propriétés thermiques mesurée en AED des mélanges FP/PLA en comparaison avec celle du PLA seul.

La température de fusion (T_f) du PLA n'est pas modifiée par les deux étapes mise en œuvre (extrusion et injection-moulage). Les valeurs de ΔH_f, et par conséquent celles du degré de cristallinité des mélanges, quel que soit leur forme (granulés ou injectés), sont plus élevées que celles du PLA seul. Elles augmentent avec la quantité de PLA présent dans les mélanges (de FPLA30 à FPLA55) puis diminuent légèrement pour la formulation FPLA70. Puisque l'injection moulage ne semble pas permettre une quelconque réorganisation structurale du PLA dans les conditions de mise en œuvre employées comme le montre les diagrammes de diffraction RX de l'éprouvette de PLA injectée (Figure III-4), le regain en cristallinité, bien que très mineur, est forcément dû :

- soit à l'influence du glycérol sur la phase polyester. Martin et Avérous (2001), qui ont travaillé sur des mélanges amidon thermoplastique/PLA semi-cristallin, ont montré que le glycérol occasionne, pour une concentration de 10 %, une diminution de la température de fusion de 10°C, ainsi qu'une augmentation de la cristallinité de 24 %. Ces auteurs ont également considéré que le glycérol était un mauvais plastifiant du PLA au vu de son faible effet sur la T_g du PLA, mais que son rôle sur la cristallisation du PLA ne devait pas être écarté.
- soit à la réorganisation moléculaire (cristallisation) du PLA, qui serait favorisé par la présence de la farine thermoplastique pendant la mise en œuvre, comme l'a déjà rapporté Schwach (2004). Aucune cristallisation à froid n'est observée en AED pour la phase PLA, qui présente à l'origine une cinétique de cristallisation faible (chapitre II, § II.1.2.1).

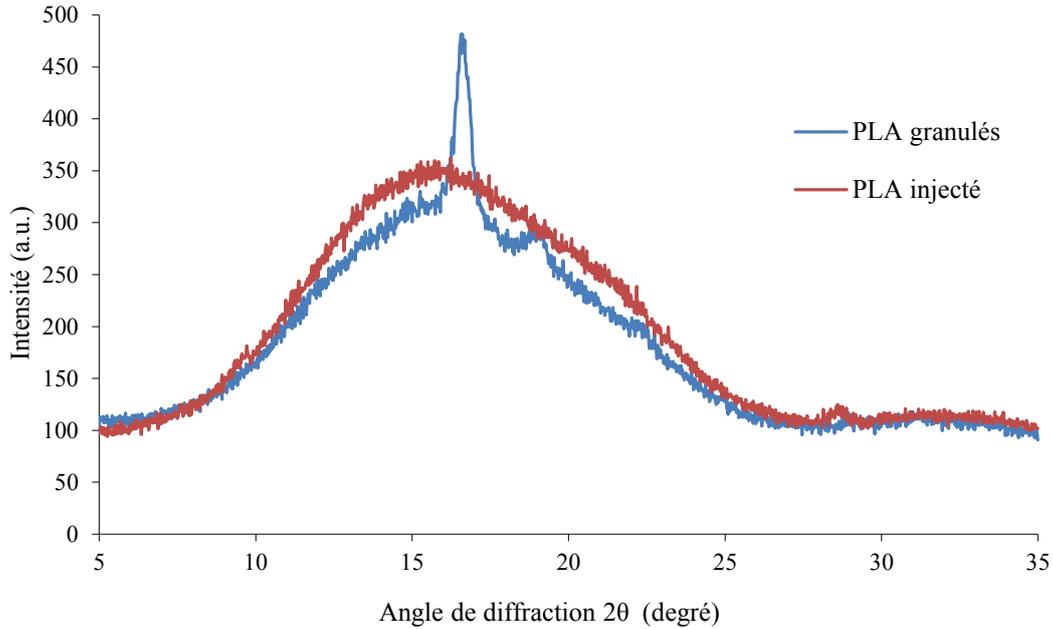


Figure III-4 : Diagrammes de diffraction RX des granulés et d'éprouvette injectée de PLA.

Pour tous les mélanges, cette tendance d'augmentation de la cristallinité et du ΔH_f quand on passe d'une forme extrudée à une forme injectée est observée. Cette observation est en accord avec les conclusions des travaux de Zhang et al. (2012) qui ont montré qu'une forte pression sur le PLA, à haute température, pouvait faciliter la formation de cristallites, et ainsi améliorer son taux de cristallinité sans pour autant qu'une cristallisation à froid soit observable en AED.

La température de transition vitreuse (T_g) est liée à la masse molaire du polyester selon la relation établit par Fox-Flory :

$$T_g = T_g^* - \frac{k}{M_w} \quad \text{(III-1)}$$

Comme T_g reste pratiquement constante compte tenu de l'écart type de la mesure, cela suppose qu'aucune dégradation du PLA n'a lieu pendant la transformation. L'évolution des masses molaires du PLA après son extraction au Soxhlet par le tétrahydrofurane (THF), analysée par chromatographie d'exclusion stérique (partie expérimentale n°VI.3.7) (Figure III-5) montre que le temps de rétention du PLA reste constant et donc que sa masse moléculaire ne varie pas dans les différents mélanges.

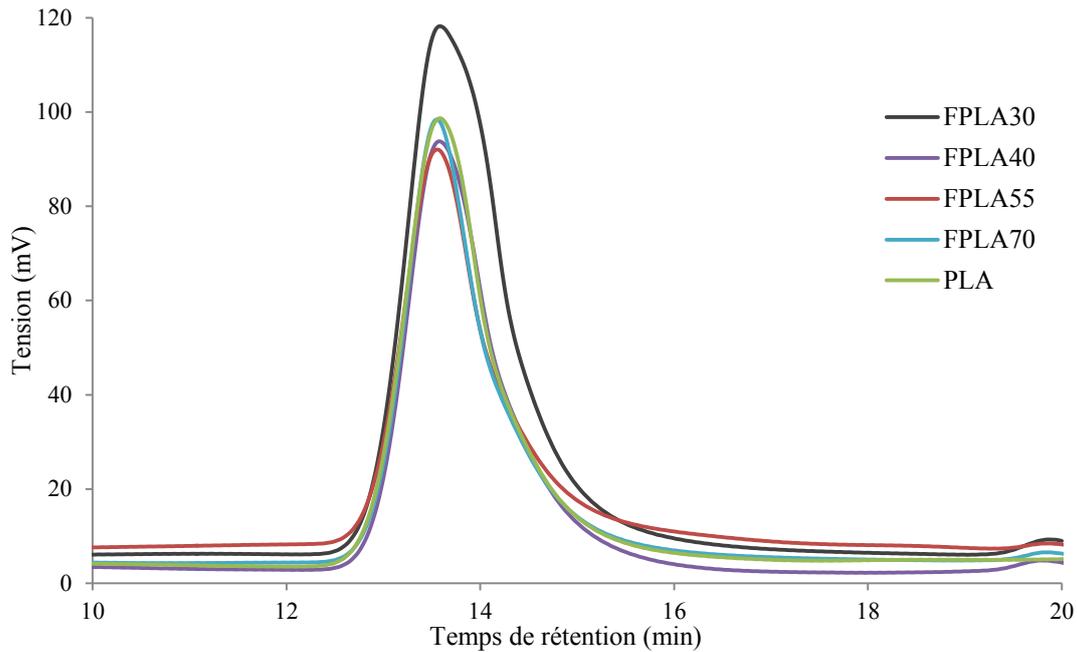


Figure III-5 : Chromatogrammes d'exclusion stérique du PLA seul et des extraits de mélanges FP/PLA.

Aucune dégradation significative de la chaîne polyester n'a lieu pendant l'extrusion et l'injection-moulage, contrairement à ce qui a été suggéré dans les travaux antérieurs (Dubois and Narayan, 2003; Schwach, 2004). La cause peut résider dans le fait que le PLA utilisé dans cette étude est pratiquement amorphe, et que les dégradations de la plupart des chaînes macromoléculaires pendant l'extrusion se produisent essentiellement dans la phase cristalline des polymères.

L'analyse mécanique dynamique (AMD) permet de caractériser les transitions des deux phases du mélange. Ainsi, les spectres AMD des éprouvettes obtenus pour les mélanges FP/PLA présentent des profils pratiquement similaires (Figure III-6, Figure III-7). Ils révèlent tous trois relaxations : deux transitions correspondant aux relaxations de la phase amyliacée (chapitre II, § II.3.2.3) et une dernière, observée aux alentours de 64°C (correspond à la T_g du PLA). La remontée du module de conservation E' ainsi que l'épaule visible du facteur de perte ($\tan \delta$) aux alentours de 100°C correspondent au regain en cristallinité du PLA, comme observé en AED, même si, rappelons-le, aucune cristallisation à froid n'y est visible. La fusion de la phase PLA aux alentours de 140°C est mise en évidence par la chute de E' et la remontée du facteur de perte.

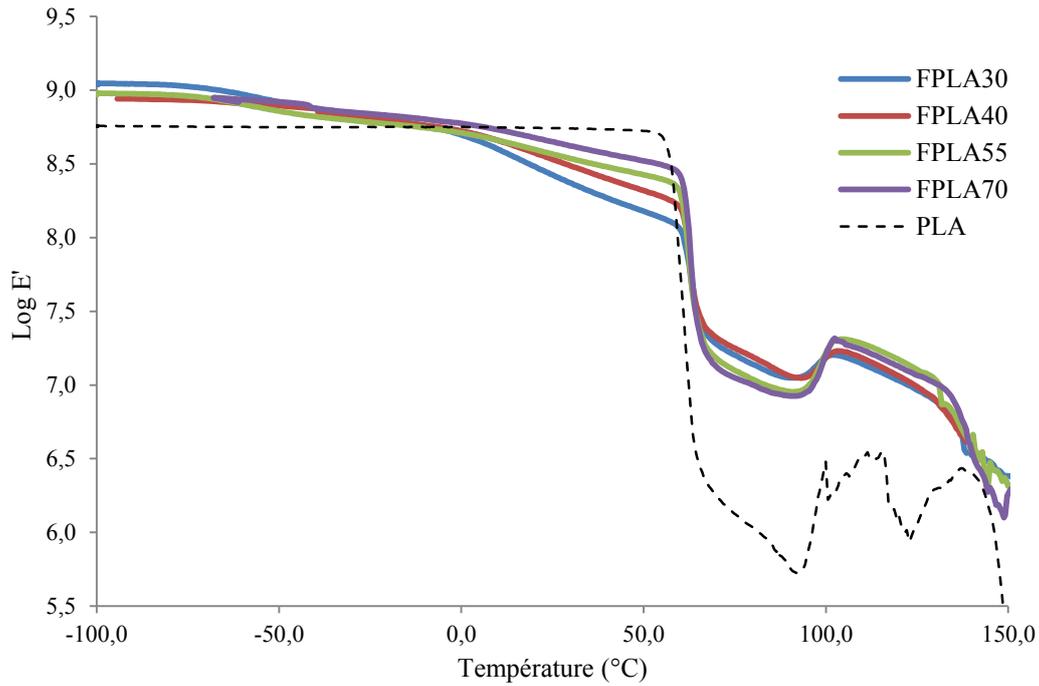


Figure III-6 : Evolution du module de conservation E' en fonction de la température des éprouvettes de PLA et des mélanges FP/PLA.

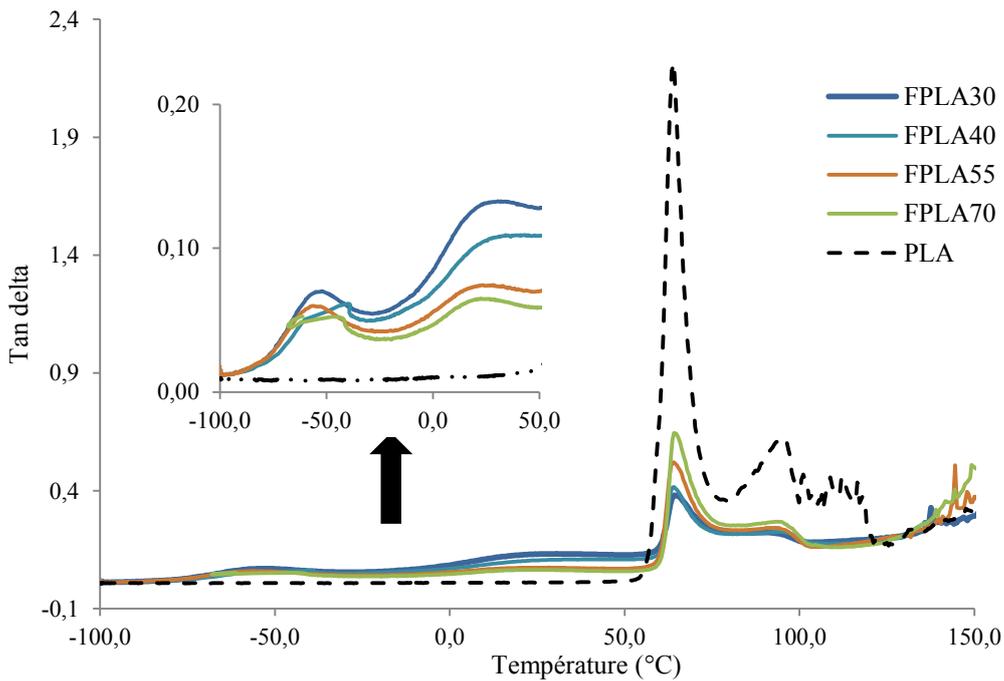


Figure III-7 : Facteur de perte des éprouvettes de PLA et des mélanges FP/PLA.

A 25°C, E' augmente avec la teneur en PLA (Tableau III-3). Cette température correspond à la plage de la relaxation vitreuse de la phase riche en amidon, et comme le PLA est dans son état vitreux à cette température, c'est lui qui dicte les propriétés viscoélastiques des matériaux. La T_g du PLA reste constante confirmant ainsi les résultats de l'AED. Cela indique qu'aucune interaction de type Van der Waals et/ou liaison hydrogène n'a lieu entre le PLA et la phase amylicée, et que ces deux produits sont

bien totalement immiscibles. La diminution de l'intensité de $\tan \delta$ pour la relaxation du PLA à 64°C avec la teneur en farine de blé (Figure III-7) est non seulement liée à la quantité de PLA dans les mélanges mais également à l'affaiblissement de la mobilité des chaînes macromoléculaires du PLA résultant de l'encombrement stérique provoqué par la présence de FP (Wang et al., 2008; Nyambo et al., 2010). Cette deuxième hypothèse est suggérée parce que, en rapportant l'intensité du facteur de perte à la proportion massique du PLA dans les mélanges, nous remarquons des différences entre l'intensité mesurée et celle que nous devrions obtenir si la baisse était essentiellement due à la proportion en PLA. Il est également possible que cette diminution soit due au faible regain en cristallinité du PLA.

Formulations	E' à 25°C (10 ⁸ Pa)	E'' à 25°C (10 ⁷ Pa)	T _β (glycérol)	T _α (amidon)	T _g (PLA)
FP	1,5	3,1	-52,8	38,2	-
FPLA30	2,7	3,4	-52,9	22	64,2
FPLA40	3,4	3,5	-49,6	24,9	64,1
FPLA55	3,7	2,7	-55,9	23,1	63,7
FPLA70	4,5	2,9	-54,4	22,2	64,1
PLA	5,5	0,6	-	-	64,1

Tableau III-3 : Données des analyses DMTA pour les éprouvettes des mélanges FP/PLA.

L'immiscibilité des phases polymères se traduit par une structure multiphasée des mélanges, évoluant d'une dispersion de la phase minoritaire, le PLA dans notre cas, dans la phase majoritaire, la farine thermoplastique, vers une morphologie de type co-continue lorsque l'augmentation de la proportion de phase minoritaire autorise sa coalescence (Landreau, 2008). L'observation au microscope électronique des coupes transversales d'éprouvettes injectées à partir des mélanges, après extraction au chloroforme (partie expérimentale n° VI.3.1) révèle bien cette structure multiphasée à l'échelle microscopique (Figure III-8).

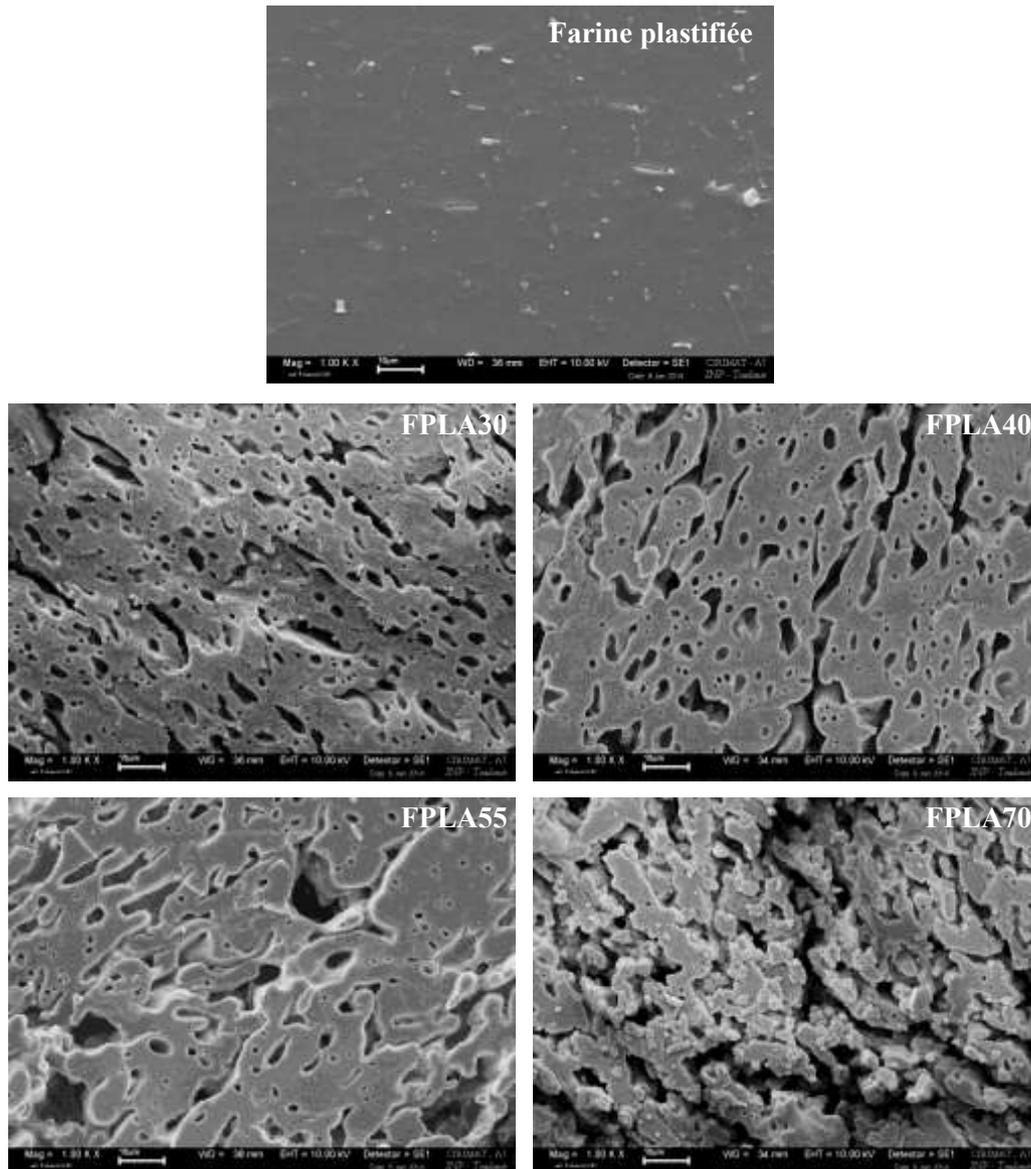


Figure III-8 : Images MEB de la section d'éprouvettes (après extraction du PLA) des mélanges FP/PLA (résolution spatiale de 10 μm et grossissement x1000).

Les zones occupées par le PLA, apparaissant en sombre sur les clichés, forment des trous et des canaux dans la matrice de farine, totalement plastifiée comme en témoigne l'absence de granules d'amidon. L'analyse d'images réalisée grâce au logiciel ImageJ sur ces clichés permet la mesure des surfaces des zones noires, correspondant aux orifices laissés par le PLA extrait au chloroforme. Pour le mélange FPLA30, les zones de PLA ont une surface comprise entre 2 et 40 μm^2 (2-5 μm^2 pour les trous et 8-40 μm^2 pour les canaux). Les trous et les canaux sont plus ou moins isolés les uns des autres : le PLA serait donc bien en phase dispersée dans la farine thermoplastifiée et il ne semblerait pas uniformément réparti dans l'éprouvette.

Pour les mélanges FPLA40 et FPLA55, la surface des domaines de PLA est encore plus disparate (4-90 μm^2) ; la forme des trous circulaires est de moins en moins présente, elle semble laisser peu à peu la place à la forme de canaux morphologiquement anisotropes. Ces canaux sont plus tortueux et ils

forment, à quelques endroits, des régions interconnectées entre elles (régions de continuité), ce qui traduirait une morphologie partiellement co-continue (intermédiaire),

L'échantillon FPLA70 montre en revanche une région de continuité plus répandue : les domaines de PLA (représentés par la forme de canaux) sont pratiquement tous liés entre eux sur la quasi-totalité de la surface de la section de l'éprouvette. Ce qui correspond à une morphologie co-continue complète.

Comme l'a souligné Schwach (2004) dans ses travaux sur l'étude de la morphologie des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable, ce genre de mélange (phase amylicée/PLA) appartient à la catégorie II (systèmes binaires non miscibles, tension interfaciale élevée et faibles interactions) de la classification de morphologie établi par Li et al. (2002). Il est néanmoins très important de rappeler qu'il n'est pas facile de juger de l'état de la morphologie dans un volume par une observation de surface. Des domaines qui peuvent sembler connectés en surface peuvent être dispersés dans le volume et au contraire, des domaines dispersés à priori en surface peuvent être connectés plus en profondeur et appartenir en réalité à une phase continue (Landreau, 2008).

III.2.2 Humidité et densité des mélanges FP/PLA

Les mesures de l'humidité et de densité (partie expérimentale n° VI.1.1 et VI.3.3) des éprouvettes injectées à partir des mélanges FP/PLA obtenus en extrusion et équilibrés pendant au moins trois semaines à 60 % HR et à 25°C sont rapportées dans Tableau III-4.

Formulations	Humidité (g eau/100g de matière humide)	Densité (g/cm ³)
FPLA30	6,25 ± 0,11 ^d	1,369 ± 0,006 ^b
FPLA40	6,02 ± 0,10 ^c	1,362 ± 0,001 ^b
FPLA55	5,43 ± 0,05 ^b	1,334 ± 0,005 ^c
FPLA70	4,55 ± 0,11 ^b	1,337 ± 0,004 ^c
PLA	0,02 ± 0,00 ^e	1,251 ± 0,006 ^d
FP	8,60 ± 0,06 ^a	1,416 ± 0,008 ^a

Tableau III-4 : Humidité et densité des éprouvettes des mélanges FP/PLA.

L'humidité de la farine thermoplastique injectée est la plus élevée (8,6 %), ce qui est conforme au caractère hygroscopique de ce type de matériau amylicée (Yew et al., 2005; Muller et al., 2012), alors que celle de l'éprouvette de PLA reste très faible (0,02 % d'eau). La teneur en eau des éprouvettes de mélanges diminue avec le taux de PLA croissant. Sous l'hypothèse d'une absence de perte en glycérol lors de l'extrusion, la composition théorique des éprouvettes peut être calculée à partir de la composition des mélanges introduits dans l'extrudeur et de l'humidité à l'équilibre des éprouvettes injectées (Tableau III-5).

Matériau	Farine sèche (kg/h)	Plastifiant (kg/h)		PLA	Humidité mesurée (%)	Eau (kg/h)	Eau /phase FP ⁽¹⁾ (%)	Composition théorique des éprouvettes (% massique)			
		Glycérol	Eau					Farine sèche	Glycérol	PLA	Eau
FP	10,524	3,6	1,54	0	8,60	1,35	8,71	68,0	23,3	0,0	8,7
FPLA30	10,524	3,6	1,54	5,14	6,25	1,30	8,43	51,2	17,5	25,0	6,3
FPLA40	10,524	3,6	1,54	6,86	6,02	1,36	8,76	47,1	16,1	30,7	6,1
FPLA55	10,524	3,6	1,54	9,43	5,43	1,36	8,79	42,2	14,4	37,9	5,5
FPLA70	10,524	3,6	1,54	12,00	4,55	1,26	8,18	38,4	13,2	43,8	4,6

(1) : farine sèche + glycérol + eau

Tableau III-5 : Composition théorique des éprouvettes de mélange FP/PLA à l'équilibre à 60 %HR et 25°C.

Il apparaît donc que la diminution de l'humidité des éprouvettes est directement proportionnelle au taux de PLA qu'elles contiennent (Figure III-9) et que la teneur en eau rapportée à la phase amyliacée thermoplastifiée (farine + glycérol + eau) reste voisine de celle mesurée pour l'éprouvette injectée à partir de la farine thermoplastifiée seule (Tableau III-5). Les matériaux injectés seraient donc bien constitués d'un mélange d'une phase polyester acide polylactique, très peu hydratée, et d'une phase farine thermoplastifiée par le glycérol et l'eau, contenant quasiment toute l'eau de l'éprouvette.

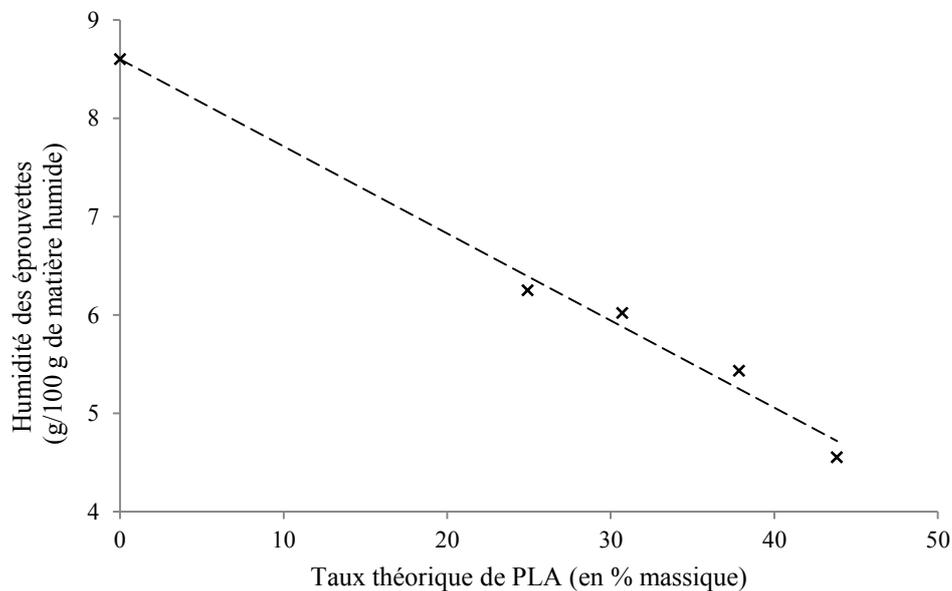


Figure III-9 : Humidité des éprouvettes en fonction du taux de PLA.

L'analyse des densités mesurées sur les éprouvettes injectées montre que la phase farine thermoplastifiée et la phase PLA se comportent comme deux phases non-miscibles, dont la densité des mélanges suit une loi d'additivité proportionnelle au pourcentage massique de chacune d'entre elles (Tableau III-6).

Echantillon	Composition théorique des mélanges (% massique)		Densité calculée ⁽¹⁾ (g/cm ³)	Densité mesurée (g/cm ³)
	Phase PLA	Phase FP		
FP	0	100	-	1,41
PLA	100	0	-	1,25
FPLA30	25,0	75,0	1,37	1,37
FPLA40	30,7	69,3	1,36	1,36
FPLA55	37,9	62,1	1,35	1,34
FPLA70	43,8	56,2	1,34	1,34

(1) : $\rho_{théorique} = w_{PLA} \times \rho_{PLA} + w_{FP} \times \rho_{FP}$ avec w_i , la proportion massique de PLA et de FP dans le mélange et ρ_i la densité mesurée de PLA et FP.

Tableau III-6 : Comparaison des densités calculées et mesurées des éprouvettes des mélanges FP/PLA.

Aux plus faibles taux de PLA (FPLA30 et FPLA40), la fraction volumique de PLA est minoritaire (27,3 à 33,4 % du volume de l'éprouvette) (Tableau III-7). Aux plus fort taux de PLA (FPLA70), le volume occupé de chacune des deux phases devient pratiquement équivalent (47 % de volume de PLA pour 53 % de volume de FP).

Echantillon	Composition théorique des mélanges (% volumique)	
	$\Phi_{PLA}^{(1)}$	$\Phi_{FP}^{(1)}$
FP	0	100
PLA	100	0
FPLA30	27,3	72,7
FPLA40	33,4	66,6
FPLA55	40,4	59,6
FPLA70	47,0	53,0

(1) : $\phi_i = \frac{w_i}{w_i + \left(\frac{\rho_i}{\rho_j}\right) \times (1-w_i)}$ avec w_i et ρ_i , respectivement la proportion massique et la densité de PLA ou de FP.

Tableau III-7 : Composition théorique des mélanges FP/PLA en pourcentage volumique.

Le fait que la densité des mélanges suit une loi simple d'additivité de la densité du PLA et de FP dans les mélanges indiquerait que ces deux phases non miscibles ne présentent pas d'interaction interfaciale significative, ne conduisant ni à un gonflement du mélange par création de vide aux interfaces par répulsion des phases, ni à une rétraction du mélange par interpénétration des phases aux interfaces. De ce point de vue, les deux phases peuvent apparaitre compatibles, mais neutres l'une par rapport à l'autre, ce qui devrait se traduire sur les propriétés mécaniques des mélanges.

III.2.3 Propriétés mécaniques des mélanges FP/PLA

Les caractéristiques mécaniques des éprouvettes des mélanges FP/PLA déterminées à partir des tests de résistance à la traction (partie expérimentale n° VI.3.6) sont rassemblées dans le Tableau III-8.

Formulation	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ_{\max} (MPa)	Allongement à la rupture ε_r (%)
FP	$5,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$128,4 \pm 20$
PLA	1402 ± 52	$50,4 \pm 7,5$	$4,1 \pm 1,0$
FPLA30	$257,6 \pm 10,4$	$5,3 \pm 0,4$	$17,5 \pm 2,6$
FPLA40	$349,8 \pm 4,0$	$6,5 \pm 1,4$	$16,6 \pm 3,0$
FPLA55	$504,2 \pm 4,5$	$10,5 \pm 0,3$	$11,5 \pm 0,9$
FPLA70	$565,6 \pm 9,3$	$11,3 \pm 0,7$	$13,4 \pm 2,6$

Tableau III-8 : Caractéristiques mécaniques de résistance en traction des éprouvettes de mélange FP/PLA.

Il apparaît que l'augmentation du taux de PLA dans le domaine considéré (30 à 70 parts de PLA pour 100 parts de farine thermoplastifiée : 25 à 44 % massique de PLA théoriquement dans le mélange) multiplie par un facteur proche de 100 le module d'Young et proche de 10 la contrainte maximale par rapport à ceux de l'éprouvette farine thermoplastique seule. L'allongement à la rupture est amélioré d'un facteur 3 à fort taux de PLA (FPLA55 et FPLA70) et d'un facteur 4 à plus faible taux (FPLA30 et FPLA40) par rapport à celui de l'éprouvette de PLA.

Les valeurs expérimentales du module d'Young des mélanges FP/PLA sont situées entre les deux limites, inférieures (Reuss) et supérieure (Voigt) décrites par Nielsen (Nielsen and Landel, 1994) (Figure III-10) (δ I.2.4.1, Tableau I-7).

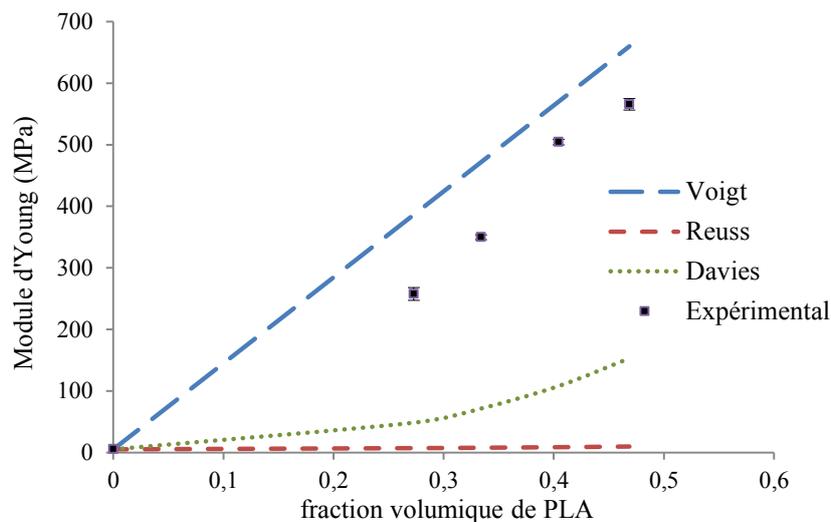


Figure III-10 : Valeurs expérimentales du module d'Young pour les mélanges FP/PLA comparées au modèle de Voigt, de Reuss et de Davies.

Le modèle de Davies ne conduit pas non plus à des valeurs calculées cohérentes avec les valeurs expérimentales. Ces dernières sont plutôt proches de la limite supérieure (modèle de Voigt) et leur évolution paraît proportionnelle à la fraction volumique de PLA. Les domaines dispersés de PLA seraient donc connectés en volume et leur structure s'apparenterait à une phase continue, partielle ou complète selon la proportion de PLA.

Néanmoins, aucun des trois modèles cités ne permet de décrire parfaitement le comportement mécanique des mélanges FP/PLA. Rappelons que ces trois modèles, basés sur la composition, ont été établis pour des inclusions sphériques dispersées dans une matrice qui est morphologiquement et mécaniquement isotrope et ne sont donc adaptés qu'à des systèmes simples et idéaux. De plus, des études sur les propriétés en traction de mélanges de polymères hétérogènes ont montré que le module d'Young ne reflète pas les changements morphologiques (Schwach, 2004).

Le modèle de Takayanagi (Takayanagi et al., 1967), basé sur le concept de la percolation et celui de Kerner (Psomiadou et al., 1997) qui illustre le niveau d'adhésion d'une phase dispersée dans une matrice (§ I.2.4.1) ont été appliqués avec succès dans le cas de la description du comportement élastique de mélanges amidon thermoplastique/polyester biodégradables (Schwach, 2004). La Figure III-11 montre l'évolution des valeurs expérimentales du module d'Young comparées à celles données par les modèles de Takayanagi et de Kerner.

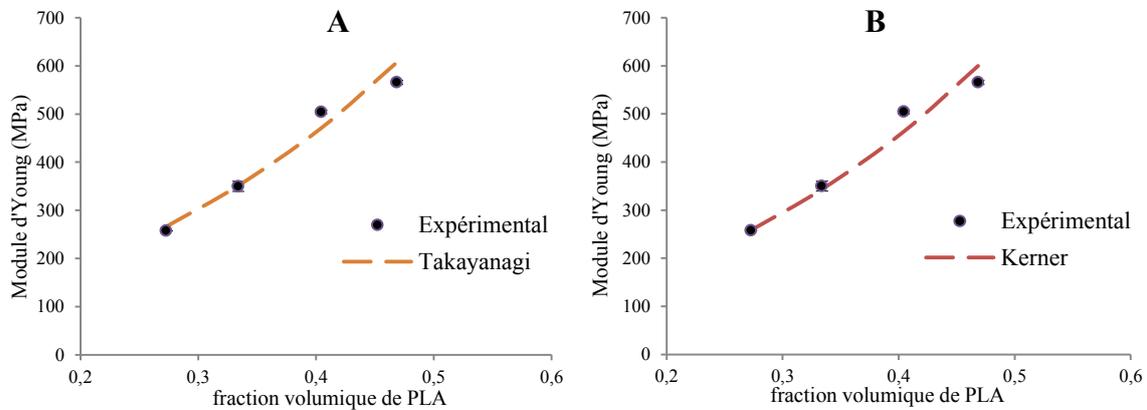


Figure III-11 : Valeurs expérimentales du module d'Young pour les mélanges FP/PLA comparées aux modèles de Takayanagi (A) et de Kerner (B).

Le paramètre d'ajustement λ du modèle de Takayanagi tout comme celui du modèle de Kerner ν_1 (coefficient de Poisson) sont déterminés à l'aide du logiciel Minitab, version 16.0, en utilisant le programme de la régression non linéaire et l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La valeur du paramètre d'ajustement λ , déterminée pour les mélanges FP/PLA ($R^2 > 0,99$) et pouvant être associée au seuil de percolation est de 48. Cela suggère que la percolation complète et large pour les mélanges FP/PLA serait établit à 48 % v/v de PLA. Ce que confirme aussi la structure co-continue complète observée sur les images MEB (Figure III-8) du mélange FPLA70, correspondant à des volumes des

deux phases en présence pratiquement équivalentes (47 % v/v de PLA et 53 % v/v de FP). La valeur du paramètre ν_1 est de 0,80. Elle est plus élevée que les valeurs typiques du coefficient de Poisson pour les matériaux plastiques dont la gamme est comprise entre 0,43 et 0,5 (Psomiadou et al., 1997). Par conséquent, ce paramètre ne peut être considéré comme étant le coefficient de Poisson mais comme un paramètre associé à ce dernier, pouvant intégrer un facteur lié à la compatibilité entre phases. Plus il sera élevé, plus les polymères seront incompatibles. Il est, par exemple, de 0,6 dans le cas de mélanges amidon thermoplastique/PEA, considérés comme étant plus compatibles que des mélanges amidon thermoplastique/PLA (Martin et al., 2001; Schwach, 2004).

L'adhésion interfaciale influence directement la contrainte maximale et de nombreux modèles permettent d'analyser l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la composition (§ I.2.4). Les valeurs des paramètres S et S' du modèle de Nielsen (Nielsen, 1966; Psomiadou et al., 1997), qui rappelons le, traduisent la concentration de contraintes à l'interface, ne sont pas constantes (Figure III-12-A). Ce modèle ne permet donc pas de décrire l'évolution de la contrainte maximale des mélanges, mais nous pouvons néanmoins noter que les valeurs obtenues sont toutes supérieures à 1, signe d'une forte concentration de contraintes provoquée par l'hétérogénéité des mélanges, et donc d'une mauvaise adhésion interfaciale entre le PLA et la farine thermoplastifiée.

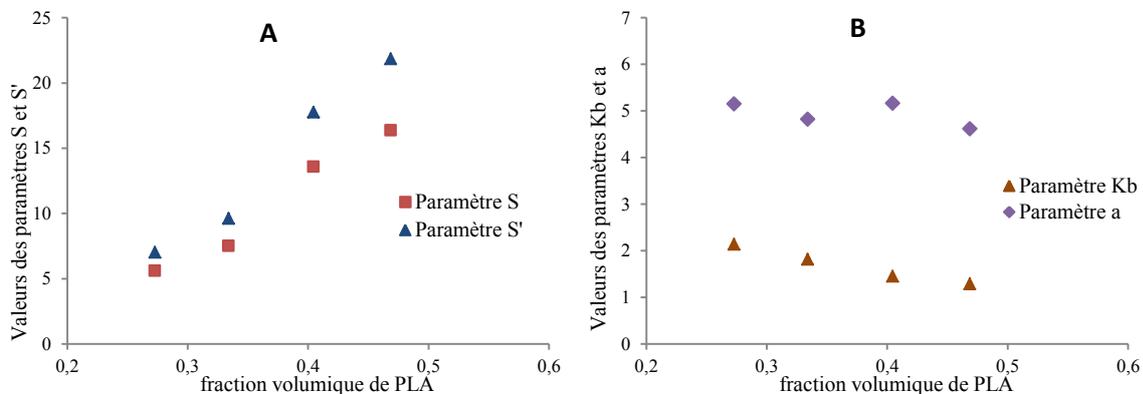


Figure III-12 : Evolutions des paramètres d'ajustement avec la fraction volumique de PLA.

Le paramètre K_b du modèle de Nicolais-Narkis (1971) qui illustre l'adhésion entre la matrice et les inclusions, n'est pas non plus constant et sa valeur est supérieur à 1,21 (valeur maximale pour les mélanges dans lesquels l'adhésion est nulle) quel que soit la fraction de PLA dans les mélanges (Figure III-12-B). Seul le paramètre "a" du modèle de porosité, relatif à une concentration de contraintes (Bliznakov et al., 2000) semble être constant et sa valeur moyenne est de 4,93. En accord avec la théorie du modèle de porosité (Bliznakov et al., 2000), les mélanges FP/PLA peuvent ainsi être assimilés à des systèmes biphasés dont la phase dispersée (PLA) occupe des vides présentées par la matrice (FP). La valeur du paramètre "a" est proche de celle calculée par Schwach (2004) pour des mélanges amidon thermoplastique/PLA ($\approx 4,44$). Elle est deux fois plus élevée que celle des mélanges

amidon thermoplastique/PEA ($\approx 2,12$) considérés comme étant plus compatibles que des mélanges amidon thermoplastique/PLA (Martin et al., 2001; Schwach, 2004). La concentration de contraintes générée par la discontinuité structurelle des mélanges FP/PLA due à l'absence d'adhésion entre le PLA et la farine thermoplastifiée peut ainsi être confirmée.

III.2.4 Conclusion

En conclusion, les mélanges FP/PLA étudiés, obtenus par extrusion, conduisent à des matériaux moulés par injection présentant les caractéristiques suivantes :

- les deux phases en présence sont la farine thermoplastifiée par l'eau et le glycérol, et le PLA, peu dépolymérisé. Elles sont non miscibles.
- la quasi-totalité de l'eau adsorbée à l'équilibre est contenue dans la phase farine thermoplastique et l'humidité du matériau est directement proportionnelle à sa teneur dans le mélange. La densité des mélanges est intermédiaire entre celle du PLA et celle de la farine thermoplastifiée, directement proportionnelle à leur taux.
- la morphologie du mélange FPLA30 s'apparenterait, d'après les images MEB de la section des éprouvettes, à une structure particulière où le PLA semble être sous forme dispersé dans la farine thermoplastifiée et celles des mélanges FPLA40 et FPLA55 à une structure partiellement co-continue. Celle du mélange FPLA70 correspond à une structure co-continue (en surface et en volume) dans laquelle les 47 % de PLA (en volume) sont organisés en canaux interconnectés dans la farine thermoplastifiée.
- les propriétés mécaniques de module d'Young et de résistance maximale sont largement améliorées par rapport à celles de la farine thermoplastifiée à 21 % de glycérol, et l'allongement à la rupture est meilleur que celui du PLA. Au vu des résultats obtenus en utilisant les modèles théoriques classiques (Reuss, Voigt, Davies pour le module d'Young et Nielsen, Nicolais-Narkis, porosité pour la contrainte maximale), les deux phases en présence peuvent être considérées comme peu compatibles. Les écarts de module et de résistance maximale par rapport à ces modèles pourraient être interprétés comme résultantes d'une mauvaise adhésion interfaciale. Seule l'application des modèles de Takayanagi et de Kerner permet d'illustrer un bon ajustement entre les valeurs théoriques et les mesures de module d'Young. Le paramètre ajustable de Takayanagi λ , pouvant être lié au seuil de percolation confirme bien l'étude morphologique, réalisée sur les mélanges FP/PLA, qui a révélé la structure co-continue complète pour le mélange FPLA70.

Les propriétés barrières de ces matériaux vont donc être analysées à la lumière de ces caractéristiques, et en particulier de la compatibilité entre les deux phases en présence et de leur répartition.

III.3 Etude des propriétés barrières des mélanges FP/PLA

L'une des limitations connues pour la mise en œuvre des amidons thermoplastiques dans l'emballage alimentaire est leur sensibilité à l'eau et leur relativement forte perméabilité à la vapeur d'eau par comparaison aux plastiques synthétiques. Muller et al. (2012) ont établi que la présence de PLA dans une matrice d'amidon thermoplastique réduit de 30 % la perméabilité à la vapeur d'eau du matériau obtenu par extrusion et thermopressage. En dehors de ces travaux, aucune étude systématique de l'influence du taux de PLA sur les propriétés barrières des matériaux moulés par injection n'a été publiée, à notre connaissance.

III.3.1 Evaluation des propriétés barrières à la vapeur d'eau des mélanges FP/PLA

III.3.1.1 Perméabilité à la vapeur d'eau et sorption de vapeur d'eau

Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des éprouvettes de mélange FP/PLA mesurées en mode statique (perméation intégrale) selon le protocole défini au paragraphe II.4.1 sont regroupées dans le Tableau III-9.

Formulations	WVP ($\times 10^{11}$ g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
FP	18,4 \pm 0,7 ^a
FPLA30	6,4 \pm 0,4 ^b
FPLA40	5,4 \pm 0,2 ^b
FPLA55	3,4 \pm 0,1 ^c
FPLA70	5,5 \pm 0,2 ^b
PLA	1,5 \pm 0,1 ^d

Tableau III-9 : Perméabilité à la vapeur d'eau des éprouvettes FP/PLA.

Il apparaît que pour tous les taux de PLA incorporé, les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau sont significativement plus faibles que celle de la matrice de farine thermoplastifiée. Sa diminution, de 65 % dès 30 parts de PLA pour 100 parts de farine thermoplastifiée dans le mélange, est quasi-linéaire par rapport à la fraction volumique de PLA dans le mélange entre 30 et 55 parts de PLA (27,3 à 40,4 % en volume) (Figure III-13).

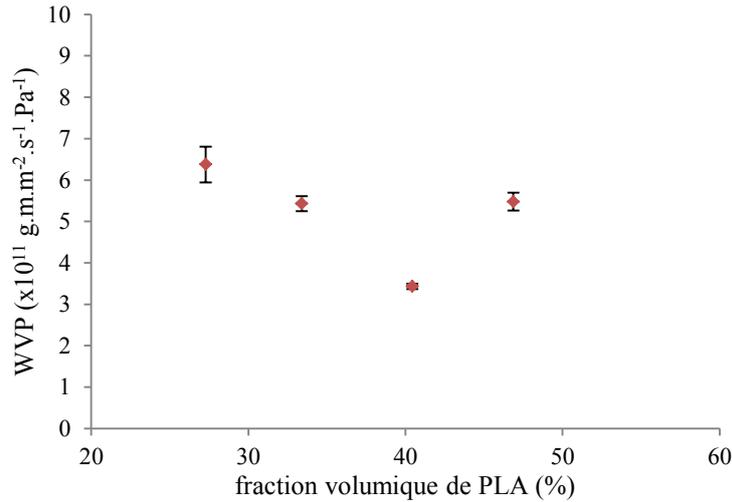


Figure III-13 : Perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la fraction volumique de PLA.

Par contre, pour FPLA70, correspondant à des volumes des deux phases en présence pratiquement équivalentes (47 % de PLA et 53 % de FP) et à une structure co-continue complète (Figure III-8), la perméabilité à la vapeur d'eau réaugmente, atteignant une valeur équivalente à celle mesurée pour le mélange FPLA40 (33,4 % de PLA et 66,6 % de FP en volume).

Les isothermes de sorption des mélanges FP/PLA déterminées en mode dynamique (partie expérimentale n° VI.3.2) mettent en évidence le même phénomène Figure III-14.

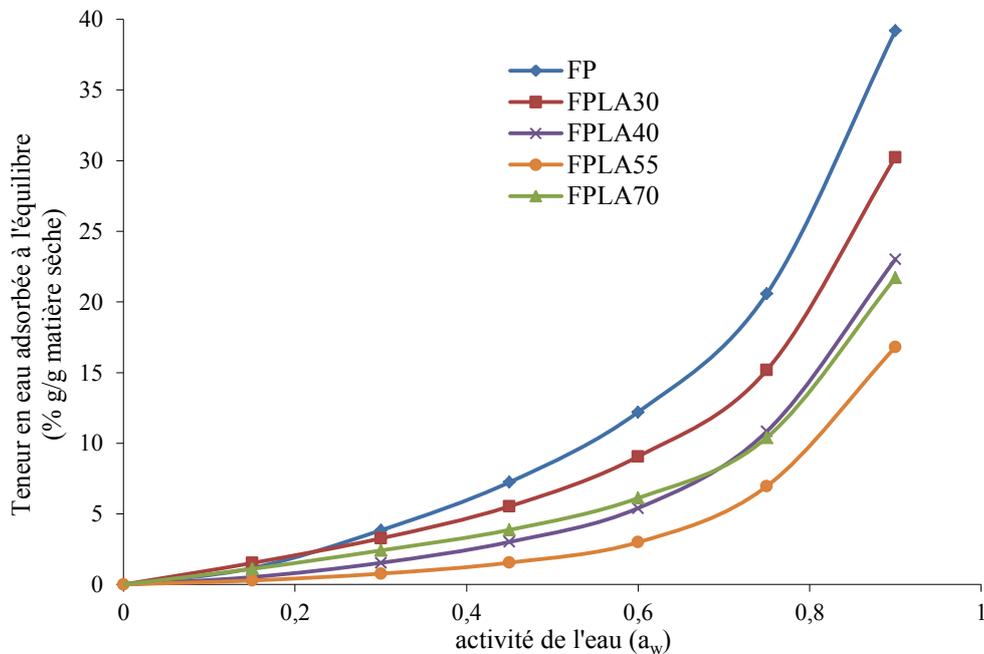


Figure III-14 : Isothermes de sorption des éprouvettes des mélanges FP/PLA à 25°C.

La teneur en eau adsorbée à l'équilibre des mélanges diminue avec les taux de PLA croissant de 30 à 55 parts de PLA, mais celle du mélange à 70 parts de PLA est équivalente à celle mesurée pour

40 parts de PLA. Ces isothermes de sorption sont typiques de celles des biopolymères (Barbosa-Cánovas et al., 2008) et sont parfaitement décrites par le modèle GAB (chapitre I, § I.3.1.1) permettant de calculer les paramètres X_0 , C et k pour chaque taux de PLA incorporé (Tableau III-10).

Echantillons	Paramètres GAB			R^2
	X_0 (g eau/g matière sèche)	C	k	
FP	0,12	0,91	0,86	>0,99
FPLA30	0,06	1,68	0,91	>0,99
FPLA40	0,15	0,25	0,82	>0,99
FPLA55	0,13	0,13	0,85	>0,99
FPLA70	0,04	2,17	0,94	>0,99

Tableau III-10 : Paramètres GAB des mélanges FP/PLA.

Ce qui tendrait à montrer que le phénomène de perméation de la vapeur d'eau se produit essentiellement dans la phase farine thermoplastifiée des mélanges FP/PLA, en cohérence avec la très faible perméabilité du PLA. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des coefficients de diffusion calculés pour ces mélanges.

III.3.1.1.1 Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans les mélanges FP/PLA

Les coefficients de diffusion de la vapeur d'eau dans les mélanges FP/PLA sont déterminés à partir des cinétiques de sorption de l'eau aux différentes activités (chapitre I, § I.3.2.1, équation I.17, Figure I-31). Remarquons que le modèle utilisé pour calculer ces coefficients, basé sur la résolution de la seconde loi de Fick (Comyn, 1985; Crank, 1979; Neogi, 1996) suppose une membrane d'épaisseur constante. Or les matériaux étudiés gonflent sous l'effet de l'eau adsorbée. Le coefficient de diffusion calculé sans tenir compte de ce gonflement sera donc considéré comme un coefficient de diffusion apparent (D_{app}).

Les valeurs obtenues pour chaque éprouvette (Figure III-15) sont dans la gamme de celles relevées dans la littérature pour les coefficients de diffusion de la vapeur d'eau dans des amidons de pomme de terre thermoplastiques (Masclaux et al., 2010; Olsson et al., 2013).

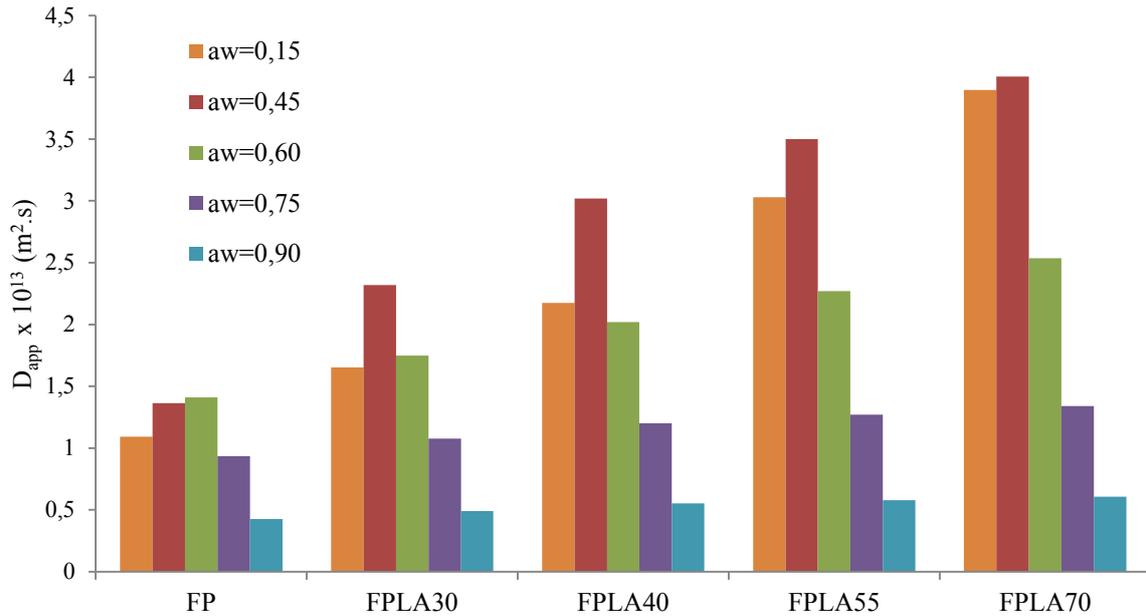


Figure III-15 : Coefficients de diffusion des mélanges FP/PLA à différentes activités d'eau ($T=25^{\circ}$).

Dans le cas de la farine thermoplastifiée seule, le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau passe par un maximum pour une activité de l'eau située entre 0,45 et 0,6. Un comportement analogue a été observé pour d'autres matériaux à base d'amidon, le maximum de D_{app} étant situé à 0,5 dans le cas d'un amidon de maïs (Yu et al., 2008) et à 0,7 dans le cas d'un nanocomposite amidon/montmorillonite (Chivrac et al., 2010). Pour tous les mélanges FP/PLA, l'évolution du coefficient de diffusion apparent est la même, avec un maximum pour une activité de l'eau de 0,45. Ce qui confirme que le phénomène de diffusion de l'eau se déroule essentiellement dans la phase de farine thermoplastifiée des mélanges.

A la température d'analyse (25°C), la phase amyliacée de ces matériaux est en pleine relaxation vitreuse, d'autant plus qu'elle est plastifiée par le glycérol, favorisant ainsi la diffusion de la vapeur d'eau à travers les chaînes de polymère en mouvement. Les interactions entre le PLA et la farine thermoplastifiée étant faibles, la forte valeur du coefficient de diffusion apparent dans les mélanges pour une activité de l'eau à 0,45 pourrait être liée à l'effet plastifiant de l'eau. Cette dernière favorise les mouvements des chaînes macromoléculaires d'hydrate de carbone, et par conséquent la diffusion de la vapeur d'eau. Mais la diminution du coefficient de diffusion aux plus fortes activités de l'eau n'est pas cohérente avec le modèle dit de "gaz à matrice polymère" (chapitre I, § I.3.3.2). En effet, ce modèle considère le processus de perméation comme se produisant à travers un système de matrice "polymère-gaz" dont les propriétés changent avec la composition (Raucher and Sefcik, 1983) et devrait conduire à l'augmentation de D_{app} avec l'augmentation de la concentration en gaz perméant (a_w augmente).

Aux faibles activités de l'eau ($a_w \leq 0,45$), l'augmentation du coefficient de diffusion pourrait s'expliquer par un mode de sorption du type "dual-mode" (Gouanvé et al., 2007; Masclaux et al., 2010). Ce mode de sorption suggère que la vapeur d'eau se dissout en deux populations distinctes : la première population d'eau absorbée est bloquée et immobilisée dans les sites d'adsorption et suit la loi de Langmuir alors que la seconde population d'eau se dissout dans le polymère et est libre de se déplacer, suivant la loi de Henry. Ainsi la diffusion augmente avec l'augmentation de la mobilité moléculaire provoquée par la présence d'eau qui peut jouer le rôle de plastifiant sur un matériau sec, même à faible humidité. La diminution de D_{app} pour les plus fortes valeurs de a_w ($>0,45$) pourrait alors s'expliquer par deux phénomènes :

- la plastification des chaînes d'hydrate de carbone est à son maximum.
- la première population d'eau qui s'est adsorbée à la surface forme des clusters d'eau liée par des liaisons hydrogènes qui bloqueraient l'autre population d'eau, gêneraient leur diffusion à travers le matériau (Gouanvé et al., 2007), ce qui conduirait à un changement du mécanisme de diffusion (Enrione et al., 2007).

L'excès d'eau libre adsorbée sur le solide pour les activités d'eau supérieures à 0,6 ne contribuerait plus à la diffusion d'eau dans la farine thermoplastifiée.

L'augmentation de D_{app} en fonction du taux de PLA croissant n'est observée que pour les activités d'eau inférieures à 0,6, c'est-à-dire pour les activités d'eau pour lesquelles le phénomène de plastification est prépondérant sur la diffusion. Aux valeurs élevées d'activité de l'eau, c'est-à-dire en excès d'eau libre adsorbée, le coefficient de diffusion apparent ne varie pratiquement pas quelle que soit la proportion de farine thermoplastifiée dans le mélange. Remarquons cependant que l'augmentation de D_{app} avec le taux de PLA croissant, pour des activités d'eau inférieures à 0,6 peut apparaître contradictoire avec celle d'une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, observée expérimentalement pour les mélanges à taux croissant de PLA (Tableau III-9). Cette contradiction peut être levée si l'on considère que l'essentiel du processus de diffusion se produit dans la phase de farine thermoplastifiée, dont la proportion massique et volumique diminue avec l'augmentation du taux de PLA. Or le modèle utilisé pour le calcul de D_{app} considère une membrane d'épaisseur constante, ce qui est bien le cas pour la farine thermoplastifiée seule (au phénomène de gonflement par l'eau près). Mais dans le cas des mélanges FP/PLA, sous l'hypothèse que la diffusion se produit essentiellement dans la farine thermoplastifiée, l'épaisseur équivalente de la membrane considérée pour le calcul diminuera à proportion du volume de cette phase dans le mélange. Pondéré par la fraction volumique de farine thermoplastifiée dans le mélange, le produit $D_{app} \times \Phi_{FP}$ ne varie plus dans les mêmes proportions avec le taux de PLA (Tableau III-11).

Formulations	Φ_{PLA} (%)	$D_{app} \times \Phi_{FP}$ ($\times 10^{13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
		$a_w = 0,15$	$a_w = 0,45$	$a_w = 0,6$
FPLA30	27,3	1,20	1,69	1,27
FPLA40	33,4	1,45	2,01	1,35
FPLA55	40,4	1,80	2,08	1,35
FPLA70	47	2,07	2,13	1,35

Tableau III-11 : Coefficient de diffusion apparent des mélanges FP/PLA pondéré par la fraction volumique de farine thermoplastifiée.

Cependant, même pondérée par la fraction volumique de farine thermoplastifiée, l'évolution du coefficient de diffusion apparent n'explique pas l'inversion d'ordre de perméabilités et des isothermes de sorption observée pour le mélange FPLA70.

III.3.1.1.2 Coefficient de solubilité de la vapeur d'eau dans les mélanges FP/PLA

A partir des isothermes de sorption et des valeurs X_0 , C et k calculées pour le modèle GAB (Tableau III-10), l'adsorptivité β de chaque mélange, qui caractérise leur hydrophilie (Larotonda et al., 2005; Rocha Plácido Moore et al., 2006) peut être calculée (chapitre I, équation I.19, § I.3.2.1) :

$$\beta = CkX_0a_w \times \left[\frac{1}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)^2]} \times [-k(1 - ka_w + Cka_w) + (1 - ka_w)(-k + Ck)] \right]$$

L'évolution de l'adsorptivité en fonction de l'activité de l'eau (Figure III-16) présente la même allure que les isothermes de sorption.

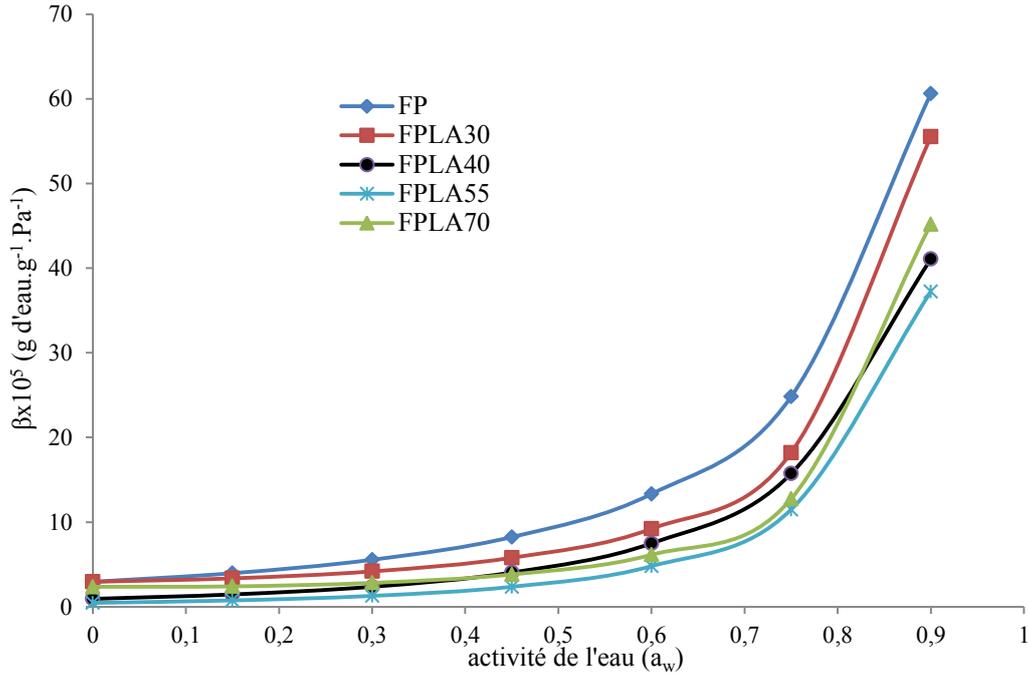


Figure III-16 : Adsorptivité à l'eau des mélanges FP/PLA en fonction de l'activité de l'eau à 25°C.

Aux faibles activités d'eau, β est faible et très proche pour toutes les formulations. Aux fortes activités d'eau ($a_w > 0,6$), β augmente considérablement, montrant sa forte dépendance avec l'humidité avoisinante des matériaux. L'hydrophilie des matériaux diminue bien avec l'augmentation du taux de PLA (FPLA30 à FPLA55), mais celle du mélange FPLA70 est intermédiaire entre celle des mélanges FPLA40 et FPLA55. Le coefficient de solubilité ($S = \frac{M \times \rho}{M_0 \times P_i}$, équation I.18, § I.3.2.1) bien que dépendant de la masse volumique du matériau, devrait suivre le même type d'évolution en fonction du taux de PLA. Ce que confirme le calcul des coefficients de solubilité des mélanges FP/PLA à $a_w = 0,6$ et $T = 25^\circ\text{C}$ (Figure III-17), pour lesquels les masses volumiques des matériaux ont été déterminées expérimentalement (Tableau III-4).

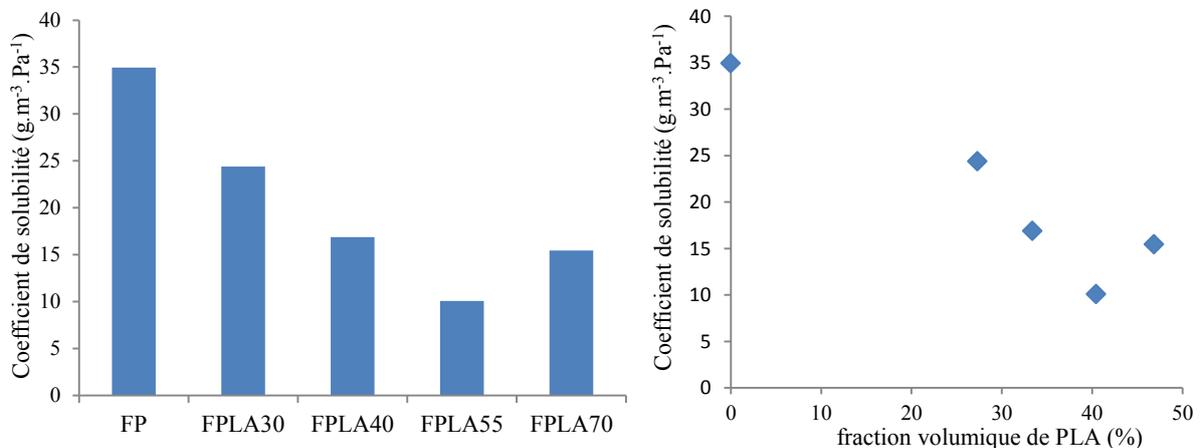


Figure III-17 : Coefficients de solubilité des mélanges FP/PLA à $a_w = 0,6$ et à $T = 25^\circ\text{C}$.

Le coefficient de solubilité décroît avec une proportion croissante de PLA, de façon quasi linéaire avec l'augmentation de la fraction volumique de PLA de 27,3 à 40,4 %. Celui du mélange FPLA70, correspondant à un mélange en proportion équivalente de FP et de PLA, est plus élevé, proche de celui du mélange FPLA40 (33,4 % v/v de PLA et 66,6 % v/v de FP). Cette évolution est la même que celle observée pour la perméabilité à la vapeur d'eau mesurée expérimentalement (Tableau III-9, Figure III-13). Rappelons que la perméabilité, décrite par son coefficient de perméabilité P_e , est le produit du coefficient de diffusion D et du coefficient de solubilité S . Il apparaîtrait donc que l'évolution de WVP en fonction du taux de PLA incorporé, en proportion minoritaire dans la phase FP, est dirigée par le phénomène d'absorption (condensation et dissolution) de la vapeur d'eau à la surface du matériau, caractérisé par le coefficient de solubilité.

L'évolution de la perméabilité des mélanges avec le PLA est cohérente avec le fait que ce sont les forces d'attraction membrane-perméat qui sont les seules responsables de la cohésion des phases condensées, la vapeur d'eau dans notre cas, sur le substrat solide. La dispersion du PLA dans la farine thermoplastifiée diminue l'hydrophilie du mélange et donc du coefficient de solubilité S . Mais lorsque la proportion de PLA devient équivalente à celle de farine thermoplastifiée, la morphologie phase dispersée dans la matrice disparaît complètement au profit d'une morphologie co-continue, par percolation complète et large du PLA (Li et al., 2002; Rodriguez-Gonzalez, 2003). Ce qui se traduirait par une plus forte accessibilité des surfaces de la phase amylicée pour une condensation et une dissolution de la vapeur d'eau, par comparaison à la morphologie phase dispersée, et expliquerait ainsi la remontée du coefficient de solubilité.

III.3.2 Perméabilité à l'oxygène (P_{eO_2})

Les mesures de perméabilité à l'oxygène, sur les éprouvettes des mélanges FP/PLA sont effectuées à 23°C et 50 % d'humidité relative (Figure III-18). Les valeurs obtenues sont comparées à celle du polyéthylène téréphtalate amorphe (APET), plastique utilisé pour l'emballage des denrées alimentaires (fruits, salades, charcuterie, etc.) et qui se caractérise par des bonnes résistances mécaniques et une très bonne qualité barrière aux gaz, aux UV et à l'eau.

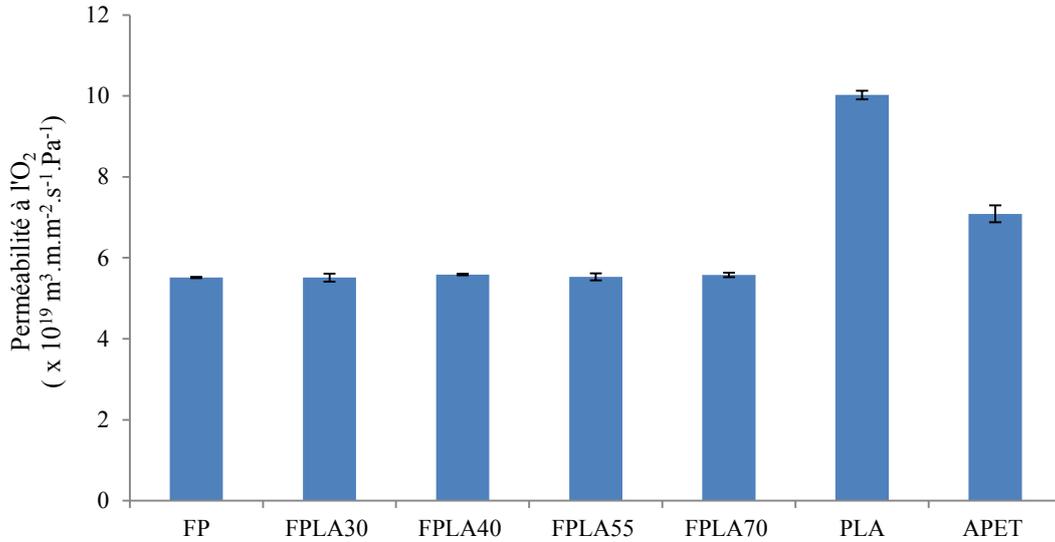


Figure III-18 : Perméabilité à l'oxygène des éprouvettes de mélanges FP/PLA à 25°C et 50 % HR.

Comme souligné dans le chapitre II (§ II.4.2.5), la farine thermoplastifiée est plus barrière que le PLA, cela étant due à sa forte densité d'énergie cohésive et à l'absence d'affinité avec l'oxygène. Les valeurs de perméabilité à l'oxygène obtenues pour FP, à 23°C et 50 %HR, sont cohérentes avec celles relevées dans la littérature pour l'amidon thermoplastique (Tableau I-15) : la farine thermoplastique comme l'amidon thermoplastique sont plus barrières que certains plastiques conventionnels comme le PET, le PE et certains polymères biosourcés biodégradables comme le PLA (Petersen et al., 2001; Sanchez-Garcia et al., 2007b; Avérous, 2012).

Les valeurs de perméabilité des mélanges FP/PLA n'augmentent pas malgré l'accroissement de la quantité de PLA dans la phase de farine thermoplastifiée. Elles restent quasiment équivalentes à celle de la farine thermoplastifiée. Cela suggère que la perméabilité à l'oxygène des mélanges FP/PLA est essentiellement liée à la structure multiphasée des mélanges. En effet, bien que les deux phases apparaissent neutres l'une par rapport à l'autre (pas de répulsion des phases ni de rétraction du mélange par interpénétration des phases aux interfaces, § III.2.2), il n'en demeure pas moins que, comme en témoigne les clichés MEB (Figure III-8), la dispersion du PLA (amorphe) dans la phase amyliacée est de très mauvaise qualité et son orientation n'est pas bien définie. Nous pouvons donc estimer que le phénomène de perméation des molécules d'oxygènes à travers le matériau se produit essentiellement à travers la phase continue de farine thermoplastifiée, à taux de glycérol et d'eau constants. Il se pourrait également que l'humidité relative dans la cellule de mesure (50 %) entraîne les molécules d'oxygènes vers la phase avec laquelle elle a plus d'affinité, à savoir la phase de farine thermoplastifiée qui d'ailleurs contient toute l'eau des éprouvettes. Notons également qu'à 50 % d'humidité relative, les molécules d'oxygènes perméantes à travers la phase minoritaire de PLA sous forme dispersée ou continue pourraient être ralenties par la formation de clusters d'eau s'étant formés sur sa surface, étant donné sa très faible capacité d'adsorption d'eau (Figure II-12).

III.3.3 Conclusion

La perméabilité à la vapeur d'eau des éprouvettes de mélanges FP/PLA diminue avec le taux de PLA dans le mélange entre 30 et 55 parts de PLA et réaugmente légèrement pour le mélange contenant 70 parts de PLA, correspondant à des volumes des deux phases en présence pratiquement équivalentes et à une structure co-continue complète. Le même comportement est révélé sur les isothermes de sorption des mélanges : la teneur en eau adsorbée à l'équilibre des mélanges diminue avec les taux de PLA croissant de 30 à 55 parts de PLA, mais celle du mélange à 70 parts de PLA est équivalente à celle mesurée pour 40 parts de PLA. L'évolution de WVP en fonction du taux de PLA incorporé, en proportion minoritaire dans la phase FP, est gouvernée par la condensation et la dissolution de la vapeur d'eau à la surface du matériau, caractérisé par le coefficient de solubilité. Cette évolution est cohérente avec le fait que c'est le caractère hydrophile de la phase amylacée, qui rappelons-le concentre toute l'humidité des éprouvettes, qui est le seul responsable de la cohésion des phases condensées, la vapeur d'eau dans notre cas, sur le substrat solide.

La perméabilité à l'oxygène des éprouvettes de mélanges FP/PLA reste constante malgré l'accroissement du taux de PLA dans les mélanges. Ce qui suggère que c'est la phase de farine thermoplastifiée, plus barrière que le PLA, qui régit le phénomène de transport de molécules d'oxygène à travers les éprouvettes.

Force est donc de constater que l'addition de fortes quantités de PLA n'améliore nullement les perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène des mélanges. Une des solutions pouvant permettre l'amélioration des propriétés barrières, notamment la diminution de la capacité d'adsorption d'eau de la phase continue de farine thermoplastifiée et atténuer la tension interfaciale des mélanges FP/PLA pourrait être l'incorporation d'un agent de compatibilisation, par exemple l'acide citrique.

III.4 Etude de l'influence de l'acide citrique sur les propriétés barrières des mélanges FP/PLA

L'acide citrique est un composé biodégradable, non-toxique pour l'homme ni pour l'environnement. C'est un acide organique tricarboxylique de formule $C_6H_8O_7$. Utilisé en tant qu'additif dans les matériaux amylacés, il permet une meilleure stabilité des mélanges en empêchant la rétrogradation de l'amidon plastifié (Jiugao et al., 2005). Plusieurs travaux de recherche ont également rapporté qu'une réaction d'estérification peut avoir lieu entre les groupements hydroxyles de l'amidon et les groupements carboxyles de l'acide citrique (Shi et al., 2007; Wang et al., 2007). Mais même en l'absence d'estérification, l'acide citrique peut former des fortes liaisons hydrogènes avec l'amidon

(Jiugao et al., 2005). L'ajout d'acide citrique diminue la sensibilité à l'eau de l'amidon thermoplastique (Shi et al., 2007; Ma et al., 2008; Ghanbarzadeh et al., 2011) et modifie les propriétés rhéologiques de l'amidon thermoplastique, la diminution de viscosité pouvant être alors due à une hydrolyse acide de l'amidon (Shi et al., 2007).

Dans les mélanges amidon thermoplastique/PLA, la présence d'acide citrique en faible proportion permettrait d'améliorer la compatibilité entre la phase PLA et la phase amidon thermoplastique (Wang Ning et al., 2010). L'augmentation de l'allongement à la rupture et les diminutions de la contrainte maximale et du module d'Young des matériaux sont ainsi observées (Ke and Sun, 2003).

Dans le cadre de l'étude du développement de nouvelles formulations d'agro-matériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bivi de céréales et de polymères issus de ressources renouvelables (Chabrat, 2012), l'influence de l'acide citrique sur les propriétés thermiques, morphologiques et mécaniques des mélanges farine thermoplastique/PLA a été étudié (Chabrat et al., 2012). Les propriétés barrières des matériaux ainsi obtenus vont donc être caractérisées.

III.4.1 Préparation des mélanges FP/PLA/Acide citrique

Les mélanges FP/PLA en présence d'acide citrique sont préparés dans le cadre d'une campagne de production pilote sur l'extrudeur bivi Evolum HT53 de la Halle Agromat (partie expérimentale n° VI.4.1) dont la configuration et le profil de vis, similaires à ceux mis en œuvre pour les mélanges FP/PLA, sont rapportées dans l'étude sus-citée (Chabrat, 2012). La farine, pré-mélangée à l'acide citrique, a été introduite à son humidité d'équilibre (12,3 % d'eau) au premier module de l'extrudeur et thermoplastifiée avec uniquement du glycérol. Le PLA est introduit dans le cinquième module et aucun dégazage sous vide n'a été effectué durant l'extrusion. Le profil de température des modules (60-140°C), la vitesse de rotation de vis (250 rpm) ainsi que les débits matières sont maintenus constants.

Le mélange FP/PLA est maintenu constant (75 parts de farine à 12,3 % d'humidité, 15 parts de glycérol et 25 parts de PLA) et le taux d'acide citrique ajouté varie de 0 à 20 parts) (Tableau III-12).

Formulations	Farine de blé	PLA	Glycérol	Acide citrique
CA0	75	25	15	0
CA2	75	25	15	2
CA5	75	25	15	5
CA10	75	25	15	10
CA20	75	25	15	20

Tableau III-12 : Composition des formulations FP/PLA/Acide citrique.

En l'absence d'acide citrique, la température de plastification de la farine relevée au contrefilet du module 4 du fourreau de l'extrudeur bivirus Evolum HT53 (Figure III-19) est nettement plus élevée (125°C) que celles relevées lors de l'extrusion des mélanges FP/PLA sur l'Evolum HT25 (§ III.1, Tableau III-1), indiquant un fort auto-échauffement du mélange.

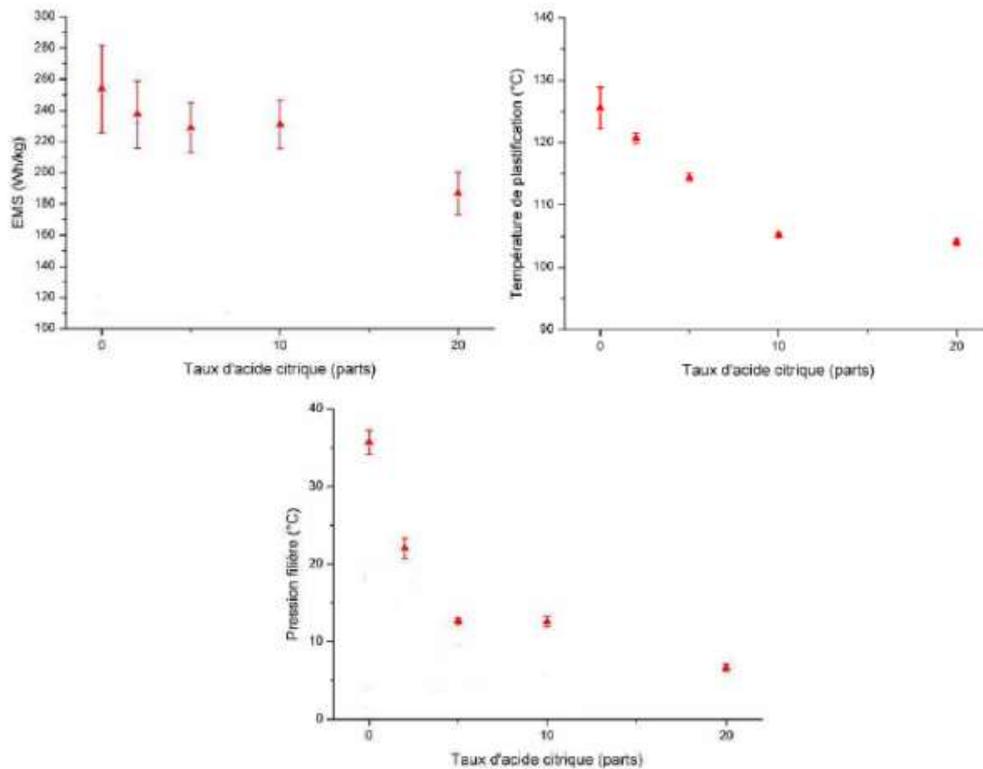


Figure III-19 : Variables de sorties de l'extrusion en fonction du taux d'acide citrique (Chabrat et al., 2012).

Cette différence est liée d'une part à l'absence d'eau ajoutée avec le glycérol, et d'autre part au moindre taux de glycérol introduit avec la farine (FPLA30 : 70 parts de farine pour 21 parts de glycérol et 9 parts d'eau ; CA0 : 75 parts de farine pour 15 parts de glycérol). De la même façon, l'EMS est nettement plus élevée dans le cas du mélange CA0 (245 Wh/kg) que dans le cas des mélanges FPLA ou de la farine plastifiée FP, réalisés dans l'Evolum HT25 (145 à 168 Wh/kg). L'ajout d'acide citrique en proportion croissante fait chuter la température de plastification, indiquant le rôle plastifiant et/ou destructurant joué par cet additif, en complément de celui de l'eau qu'elle contient naturellement (12,3 % d'eau dans la farine). L'EMS diminue globalement avec le taux d'acide citrique. La pression matière relevée à la filière pour le mélange CA0, en l'absence d'acide citrique (35 bars) ne peut être directement comparée avec celles, plus élevées (65 à 70 bars), enregistrées pour les mélanges FPLA réalisés dans l'extrudeur EV25, compte tenu de la différence entre les filières d'extrusion (trou de 2 mm de diamètre pour EV25 et 5 mm de diamètre pour EV53) et de celle des débits matière (22 kg/h sur l'EV325 et 50kg/h sur l'EV53). Elle diminue très significativement avec

l'ajout d'acide citrique en proportion croissante, traduisant la baisse de viscosité du mélange avec le PLA.

Les mélanges extrudés et granulés sont équilibrés à 60 % HR et 25°C avant d'être moulés sous forme d'éprouvettes par injection (§ II.2.2).

III.4.2 Caractérisation des mélanges FP/PLA/Acide citrique

III.4.2.1 Densité, humidité et propriétés mécaniques

Les caractéristiques des éprouvettes injectées de mélange FP/PLA/Acide citrique sont rassemblées dans le Tableau III-13.

	Humidité ⁽¹⁾ (% g/g ms)	Composition théorique ⁽²⁾ (% massique)					Densité (g/cm ³)	Résistance mécanique en traction ⁽³⁾		
		Farine sèche	Eau	Glycérol	PLA	Acide citrique		E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_r (%)
CA0	6,70 ± 0,01 ^c	58,0	6,8	13,2	22,0	0,0	1,386 ± 0,004 ^b	709 ± 33	9,6 ± 0,3	7 ± 1
CA2	7,60 ± 0,03 ^b	56,4	7,6	12,9	21,4	1,7	1,377 ± 0,004 ^b	189 ± 26	3,1 ± 0,2	34 ± 6
CA5	7,61 ± 0,05 ^b	54,9	7,6	12,5	20,8	4,2	1,318 ± 0,007 ^d	46 ± 9	1,0 ± 0,1	69 ± 17
CA10	7,51 ± 0,17 ^b	52,5	7,5	12,0	20,0	8,0	1,332 ± 0,008 ^c	29 ± 5	0,4 ± 0,1	109 ± 20
CA20	8,53 ± 0,06 ^a	47,9	8,4	10,9	18,2	14,6	1,406 ± 0,003 ^a	3 ± 1	0,2 ± 0,1	57 ± 11

(1) : équilibré à 60 %HR et 25°C

(2) : calculé sous l'hypothèse de l'absence de perte en glycérol et en acide citrique lors de l'extrusion

(3) : d'après Chabrat et al. (2012)

Tableau III-13 : Caractéristiques des éprouvettes de mélange FP/PLA/Acide citrique.

En l'absence d'acide citrique ajouté, la composition calculée des éprouvettes du mélange CA0, sous l'hypothèse raisonnable que toute l'eau et le glycérol se trouvent dans la phase farine plastifiée, conduit à un taux de PLA dans le mélange (22%) un peu plus faible que celui obtenu pour le mélange FPLA30, précédemment étudié (§ III.2.2, Tableau III-5). Notons néanmoins que, pour le mélange CA0, le taux de plastifiant dans la phase de farine thermoplastifiée est plus faible que celui de du mélange FPLA30 (eau + glycérol = 20% dans CA0 et 32% dans FPLA30). Ce qui explique la plus grande rigidité observée pour les éprouvettes CA0 par comparaison au mélange FPLA30. Par contre, l'humidité et la densité des éprouvettes restent très proches (6,7 et 6,25 % g/g ms ; 1,38 et 1,37 g/cm³ respectivement pour CA0 et FPLA30).

L'ajout d'acide citrique dans la formulation CA0 modifie ses caractéristiques : l'augmentation de son taux contribue à une élévation de la teneur en eau des éprouvettes à l'équilibre, à une diminution puis à une réaugmentation de leur densité. Les contraintes maximales comme les modules d'Young chutent, pour une augmentation des allongements à la rupture. La ténacité des éprouvettes, qui traduit

l'énergie nécessaire pour rompre les éprouvettes, plus élevée pour 2 parts d'acide citrique ajoutée, chute drastiquement pour les taux d'incorporation d'acide citrique plus élevés (Figure III-20).

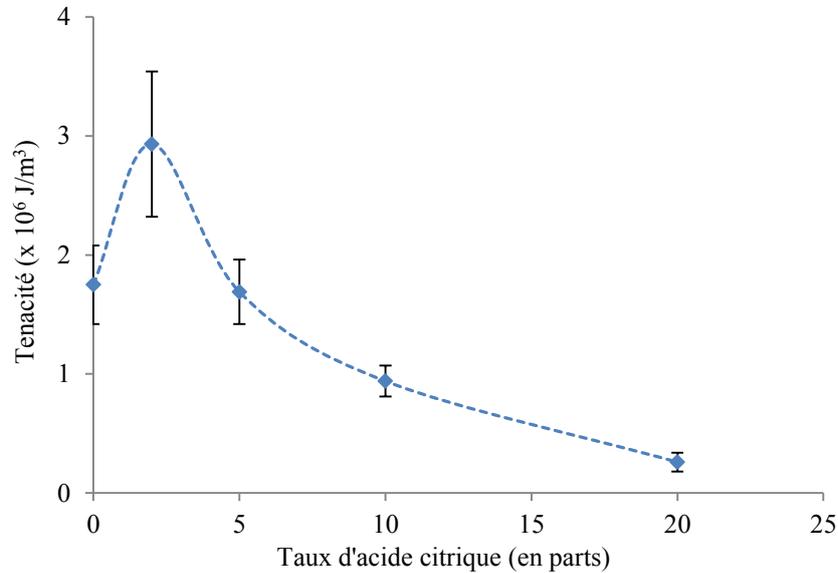


Figure III-20 : Evolution de la ténacité des éprouvettes de mélange FP/PLA/CA (Chabrat et al., 2012).

III.4.2.2 Isothermes de sorption des éprouvettes FP/PLA/Acide citrique

Les isothermes d'adsorption des éprouvettes de mélanges à taux croissant d'acide citrique sont présentées dans la Figure III-21.

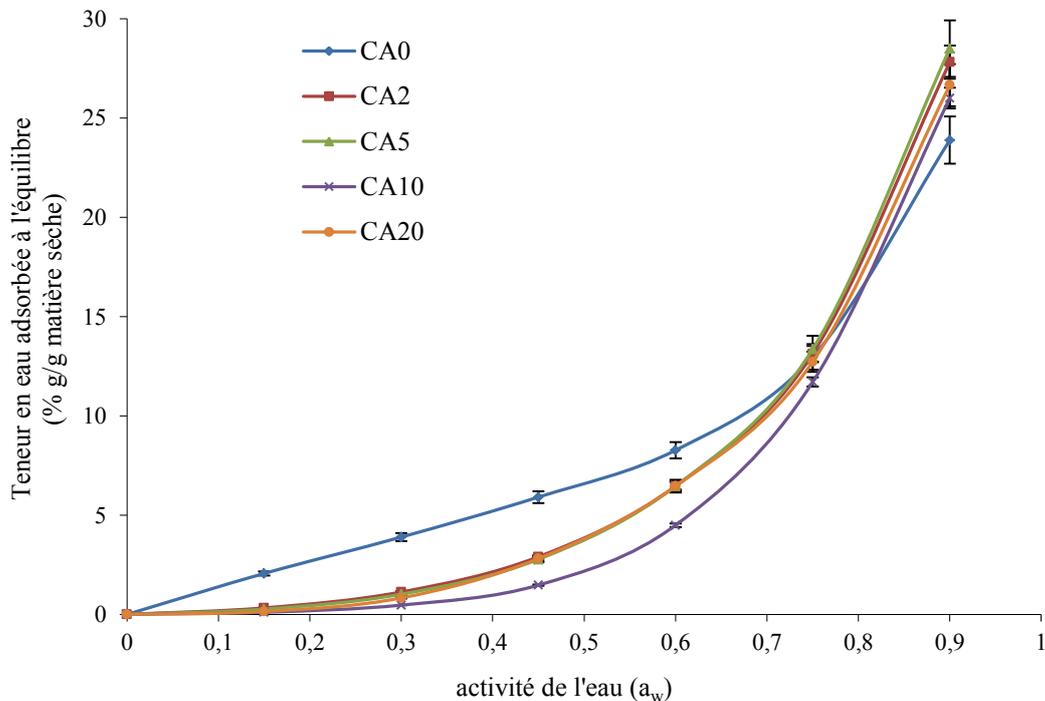


Figure III-21 : Isothermes d'adsorption à 25°C des éprouvettes des mélanges FP/PLA/CA.

Les faibles interactions entre l'eau et les éprouvettes des mélanges contenant de l'acide citrique (CA2-CA20) conduisent à des adsorptions d'eau moindres, dans la plage des faibles activités d'eau ($a_w < 0,6$). Cependant, une fois la molécule d'eau adsorbée sur les sites d'adsorption primaires, les interactions fortes entre les molécules d'eau deviennent la force motrice du processus d'adsorption, ce qui entraîne une absorption d'eau plus importante aux activités de l'eau supérieures à 0,6. L'ajout d'une faible proportion d'acide citrique (2 parts) réduit fortement la capacité d'adsorption d'eau des formulations ; cette baisse est plus prononcée dans la gamme de l'activité de l'eau comprise entre 0,15 et 0,45. Le même comportement est observé pour les autres formulations (CA5, CA10 et CA20). Dans la gamme d'activité de l'eau $0,3 < a_w < 0,75$, la teneur en eau adsorbée la plus faible est obtenue pour CA10. Cette observation est en accord avec les travaux antérieurs rapportés par Ghanbarzadeh et al. (2011) sur des mélanges amidon de maïs/acide citrique.

Le modèle de GAB décrit parfaitement les isothermes de sorption obtenus pour les formulations sur une large plage des valeurs de a_w (Tableau III-14).

Formulations	Paramètres GAB			R^2
	X_0 (g eau/g de matière sèche)	C	K	
CA0	0,05	2,77	0,92	>0,99
CA2	0,06	0,98	0,92	>0,99
CA5	0,09	0,56	0,87	>0,99
CA10	0,07	0,40	0,91	>0,99
CA20	0,08	0,38	0,90	0,99

Tableau III-14 : Paramètres GAB des éprouvettes des mélanges FP/PLA/Acide citrique.

Les valeurs de la teneur en eau de la couche mono-moléculaire (X_0) sont très proches pour toutes les formulations, indiquant que tous les matériaux ont pratiquement le même comportement hygroscopique. Ces valeurs sont dans la même gamme de grandeur que celles données par la littérature pour les films à base d'amidon (Mali et al., 2005; Muller et al., 2012). Le paramètre C chute drastiquement dès l'ajout d'une faible quantité d'acide citrique et continue progressivement de diminuer avec l'augmentation de la teneur en acide citrique. Cela pourrait être attribué aux faibles interactions eau-amidon en présence d'acide citrique, celui-ci diminuant la quantité de molécules d'eau liées. Le paramètre k n'est pas affecté par la teneur en acide citrique.

L'évolution de l'adsorptivité β des différentes formulations, calculée aux différentes taux d'acide citrique à partir des paramètres GAB (§ I.3.2.1, équation I.19) en fonction de l'activité de l'eau confirme leur hydrophilicité très proches (Figure III-22). Dans la plage d'activité de l'eau comprise entre 0 et 0,5, β est pratiquement constant, mais augmente très rapidement avec l'augmentation de

l'activité de l'eau lorsque a_w devient supérieur à 0,6. Ce qui est en accord avec les résultats observés pour les matériaux à base d'amidon (Cova et al., 2010; Müller et al., 2008, 2009). Notons juste qu'une adsorptivité (ou hydrophilicité) équivalente des matériaux ne veut pas dire que les éprouvettes absorbent exactement la même quantité d'eau.

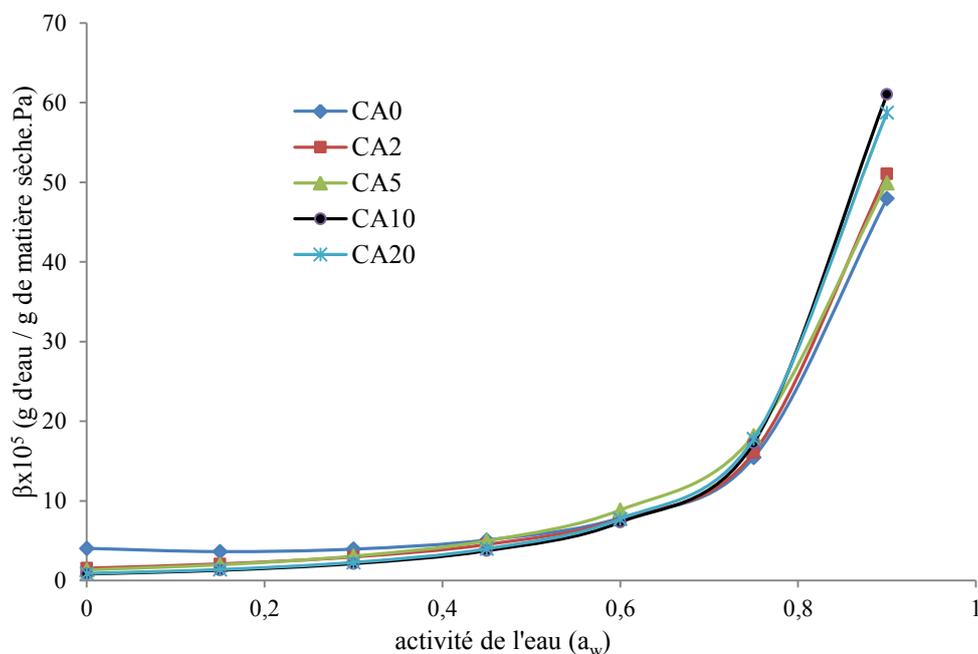


Figure III-22 : Adsorptivité à l'eau des mélanges FP/PLA/Acide citrique en fonction de l'activité de l'eau.

Il est cependant important de noter que la variation d'absorption de l'eau se produit dès l'ajout de 2 parts d'acide citrique dans les mélanges FP/PLA (Figure III-21). La faible réduction de l'absorption d'humidité avec la teneur croissante de CA dans la plage d'activité de l'eau comprise entre 0,6 et 0,9 pourrait être liée à la présence de clusters d'eau (Müller et al., 2009; Zeppa et al., 2009). Comme décrit par Zeppa et al. (2009), ce phénomène est favorisé, d'une part, par la grande mobilité des chaînes polymères en présence de plastifiant, et d'autre part, par la présence d'agents hydrophiles et hygroscopiques tels le glycérol et l'acide citrique. D'ailleurs comme suggéré par Godbillot et al. (2006), les sites d'interactions de l'amidon sont théoriquement remplis de molécules de plastifiant et d'eau et l'eau supplémentaire est principalement absorbée par la phase riche en plastifiant. La diminution de la teneur en eau adsorbée à l'équilibre pour CA10 (très prononcée pour a_w comprise entre 0,15 et 0,45) pourrait être attribué à une diminution de la concentration de sites polaires disponibles en présence de plastifiant et d'acide citrique (Mali et al., 2005; Zeppa et al., 2009). En outre, il a été rapporté que le recouvrement de la couche mono-moléculaire est atteint pour un rapport massique entre l'amidon et l'acide citrique d'environ 8 pour 1 (comme pour CA10) (Olsson et al., 2013). A ce rapport, l'acide citrique peut effectivement agir comme un agent réticulant et renforce les liaisons intermoléculaires des macromolécules d'amidon en formant des fortes liaisons hydrogènes

avec l'amidon, ce qui permet ainsi d'améliorer la résistance à l'eau des mélanges (Krumova et al., 2000; Park et al., 2005; Reddy and Yang, 2010). Néanmoins, lorsque la teneur en acide citrique des films atteint les 20 parts, l'absorption d'eau augmente légèrement. Ce phénomène pourrait être attribué à un effet de plastification et/ou d'hydrolyse des mélanges, provoqué par la présence d'acide citrique.

III.4.3 Perméabilité des mélanges FP/PLA/Acide citrique

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) et à l'oxygène des éprouvettes des mélanges FP/PLA à taux croissant d'acide citrique sont rassemblées dans le Tableau III-15.

Formulations	WVP statique à 25°C et 60 % HR (x 10 ¹¹ g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Perméabilité à l'oxygène 23°C et 50 % HR (x 10 ¹⁹ m ³ .m. m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
CA0	16,72 ± 2,3 ^a	5,52 ± 0,01 ^b
CA2	4,94 ± 0,2 ^b	0,36 ± 0,01 ^d
CA5	2,84 ± 0,3 ^c	0,39 ± 0,02 ^d
CA10	3,34 ± 0,7 ^{bc}	1,60 ± 0,03 ^c
CA20	14,59 ± 1,6 ^a	1,42 ± 0,23 ^c

Tableau III-15 : WVP et perméabilité à l'oxygène des éprouvettes de mélanges FP/PLA/Acide citrique.

Remarquons que la WVP du CA0 est proche de celle de FP (18,4.10⁻¹¹ g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹) et beaucoup plus élevée que celle du FPLA30 (6,4.10⁻¹¹ g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹). Cela pourrait être dû, non seulement au taux de PLA dans le mélange CA0, plus faible que celui obtenu pour le mélange FPLA30 (Tableau III-5 et Tableau III-13) mais également à la différence de configuration des deux extrudeurs utilisés (filrière, débits matières, pompe à vide).

Il apparaît que l'introduction d'une faible proportion d'acide citrique (2 à 5 parts) dans le mélange fait chuter significativement la perméabilité à la vapeur d'eau (3 à 6 fois plus faible) et à l'oxygène (14 à 15 fois plus faible) des éprouvettes de mélanges injectés. L'augmentation du taux d'acide citrique (10 à 20 parts) fait réaugmenter la perméabilité, qui redevient équivalente à celle du mélange sans acide citrique pour la vapeur d'eau, mais reste près de 4 fois plus faible pour l'oxygène.

Ces résultats traduisent le rôle complexe joué par l'acide citrique sur les mélanges farine thermoplastifiée/PLA, en relation avec son taux d'incorporation :

➤ Comme compatibilisant entre la phase amyliacée et le PLA. En effet, d'après les images MEB des éprouvettes (Figure III-23), l'augmentation de la teneur en acide citrique dans les mélanges provoque une répartition du PLA complètement différente de celle CA0, passant d'une forme de canaux à des trous circulaires.

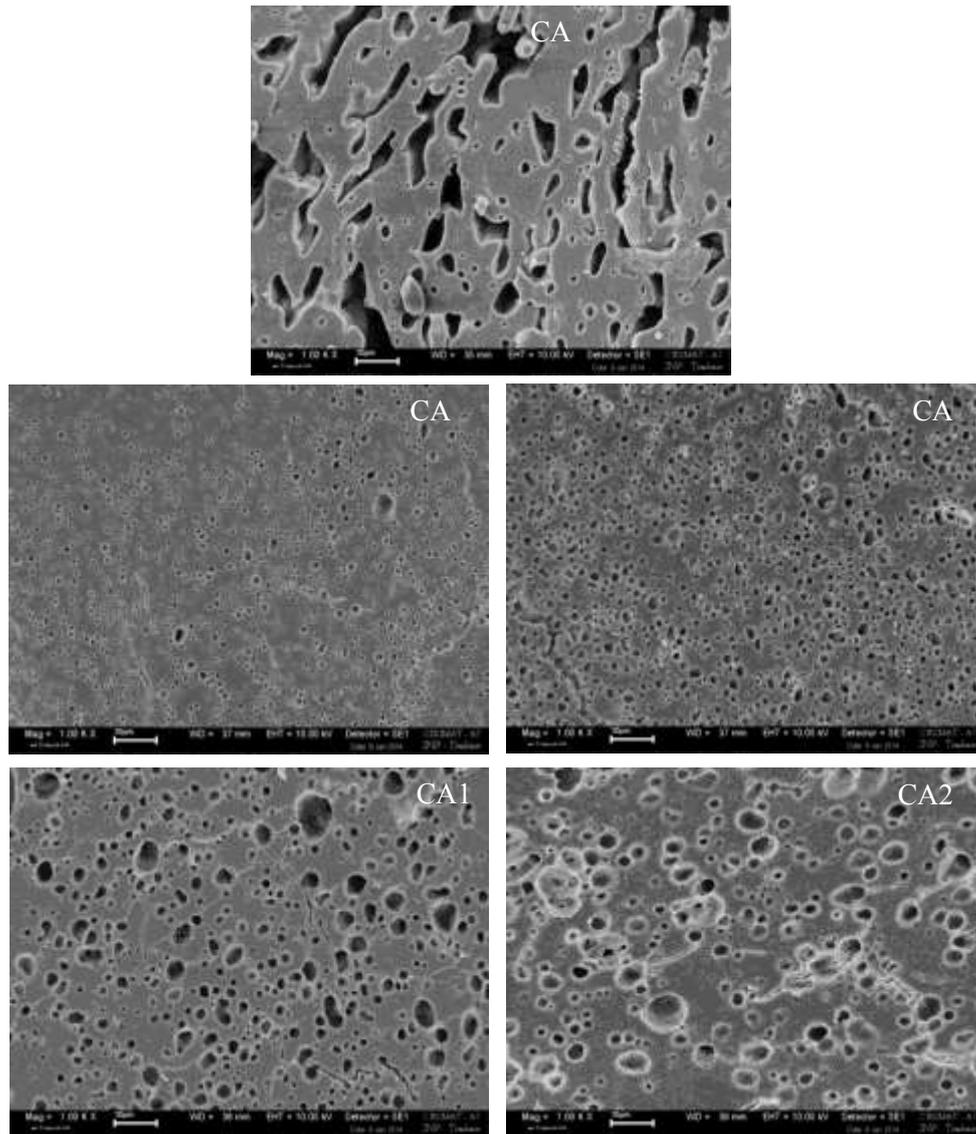


Figure III-23 : Images MEB de la section des éprouvettes des mélanges FP/PLA/Acide citrique après extraction du PLA au chloroforme (grossissement x 1000).

Avec l'ajout 2 parts d'acide citrique, la répartition du PLA au sein de la matrice de farine thermoplastique est nettement améliorée. Le matériau CA2 présente une multitude de petits trous de 2-5 μm^2 de surface. Elle est de 6-10 μm^2 pour le mélange CA5. Dans les deux cas, la répartition et les dimensions des trous semblent être homogènes. Cette bonne répartition du PLA pourrait ainsi être interprétée comme une diminution de la tension interfaciale entre le PLA et la farine thermoplastique, et par conséquent à une meilleure affinité entre le PLA et la farine thermoplastifiée. Cela est également visible sur la ténacité des matériaux (Figure III-20) pour laquelle on obtient la valeur la plus élevée pour CA2. Ce qui pourrait expliquer les baisses significatives de la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène des éprouvettes de mélanges injectés dès l'introduction de faibles proportions d'acide citrique (2 et 5 parts). L'effet des faibles parts d'acide citrique sur les mélanges FP/PLA peut aussi être interprété comme un agent de dépolymérisation et/ou d'hydrolyse des deux phases en présence.

➤ comme agent de dépolymérisation et/ou d'hydrolyse des deux phases en présence. La baisse des variables de sorties de l'extrusion (Figure III-19) avec l'ajout d'acide citrique dans les mélanges pourrait donc être attribuée à une dégradation partielle des chaînes macromoléculaires de la phase amylacée, se traduisant par la diminution de la viscosité des mélanges qui indique que la phase amylacée est hydrolysée (Hirashima et al., 2004; Shi et al., 2007). D'ailleurs, les analyses de chromatographie d'exclusion stérique menées sur phase amylacée (extraite au DMSO) et sur la phase PLA (extraite au chloroforme) confirment une dégradation des polymères résultant de l'ajout de l'acide citrique dans les mélanges (Figure II-23).

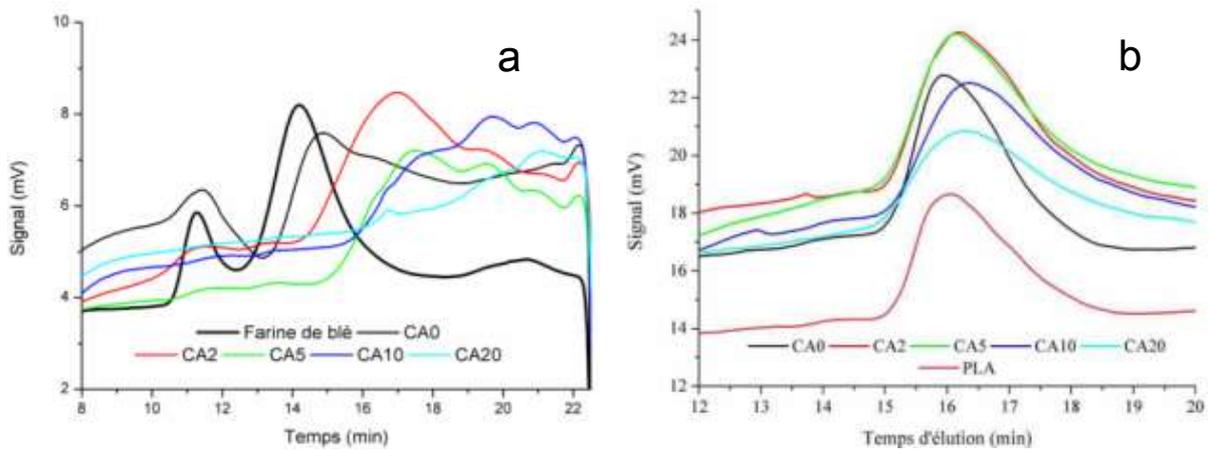


Figure III-24 : Chromatographie d'exclusion stérique de la phase amylacée (a) et de la phase PLA (b) des mélanges FP/PLA/acide citrique (Chabrat et al., 2012).

Les deux pics majeurs observés pour la Figure III-24 (a) correspondent à l'amylopectine (pic sortant en premier) et à l'amylose (pic sortant en dernier) bien que l'intensité des pics ne corresponde pas au ratio amylopectine/amylose de l'amidon de blé à cause de la faible solubilité et de la grande taille de l'amylopectine (Chen et al., 1997). Il s'avère ainsi que pour des faibles quantités d'acide citrique (<5 parts) l'amidon est préférentiellement hydrolysé tandis que pour les fortes quantités d'acide citrique, le PLA et l'amidon sont tous les deux hydrolysés (diminution de leur masse moléculaire).

➤ Comme agent plastifiant de la phase amylacée. En effet, comme le montrent les images MEB (Figure III-23), dès lors que la quantité d'acide citrique dépasse les 5 parts, la répartition la phase PLA dans la matrice de farine thermoplastifiée n'est plus assez homogène. Les domaines deviennent plus gros ($6-30 \mu\text{m}^2$) bien que des trous de petites dimensions soient toujours présents. Cela traduirait l'effet plastifiant de l'acide citrique lorsqu'il est incorporé en grande proportions dans les mélanges. L'analyse AMD des éprouvettes des mélanges montre que la température du pic de facteur de perte, correspondant à la transition vitreuse du PLA ne varie pas de façon significative (65 à 67°C) (Figure III-25) aux différents taux d'acide citrique, ce qui montre l'absence de plastification de cette phase par cet acide.

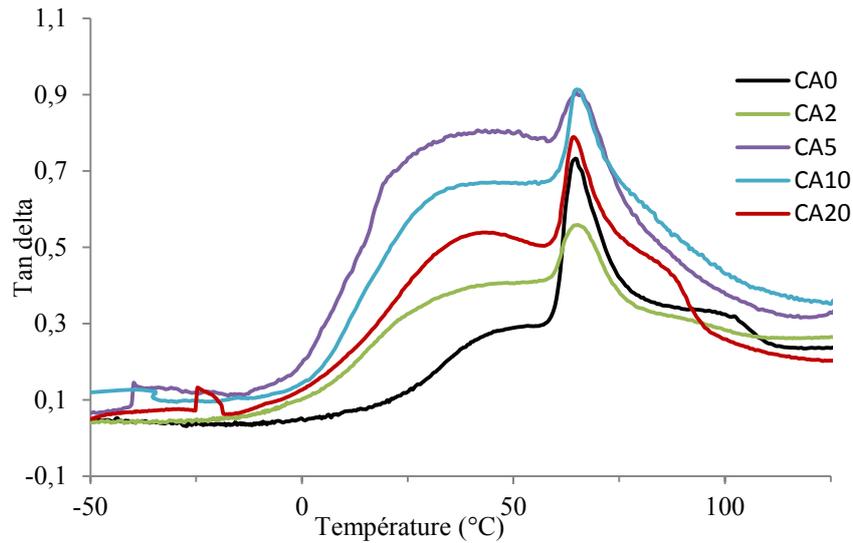


Figure III-25 : Analyses AMD des éprouvettes des mélanges FP/PLA/Acide citrique (Chabrat et al., 2012).

Par contre, l'épaulement des courbes correspondant à la température de transition vitreuse de la phase riche en amidon se déplace, avec l'ajout d'acide citrique pour les taux supérieurs à 2 parts, vers des valeurs de température plus faibles, mais la valeur reste constante quel que soit le taux d'acide citrique (>2 parts) (35-37°C). Ce décalage pourrait être attribué à un effet plastifiant de l'acide citrique sur la phase amylicée. L'effet plastifiant et/ou destructurant de l'acide citrique, lorsqu'il est utilisé en quantité importante (10 et 20 parts) dans les mélanges FP/PLA pourrait être une des causes de la réaugmentation des perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

III.4.4 Bilan sur le rôle de l'acide citrique

En résumé, à faible taux dans les mélanges, l'acide citrique favorise la compatibilité entre la phase amylicée et le PLA. Les interactions entre ces deux phases sont améliorées et il en résulte une répartition plus homogène du PLA dans la phase amylicée. Cela permet la limitation de la diffusion des molécules de gaz au sein de l'interface et également, la diminution de la capacité d'adsorption des molécules d'eau sur les matériaux. Ce qui conduit ainsi à une amélioration des propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Quand le taux d'acide citrique est augmenté, le PLA et la phase amylicée sont plus fortement dépolymérisés. Combiné à l'effet plastifiant de l'acide citrique, la mobilité des chaînes de polymères est améliorée, ce qui explique les réaugmentations de WVP et de la perméabilité à l'oxygène.

Au vu de l'ensemble des caractérisations effectuées sur les mélanges contenant l'acide citrique, CA2 semble être la meilleure formulation et constitue un bon compromis entre les propriétés barrières et les propriétés mécaniques.

III.5 Conclusion

A l'issue de ce chapitre, nous constatons que les mélanges FP/PLA étudiés, obtenus par extrusion bivis, conduisent à des matériaux moulés par injection dont les deux phases en présence (farine thermoplastifiée par l'eau et le glycérol et le PLA) sont peu dépolymérisées et non miscibles. La quasi-totalité de l'eau adsorbée à l'équilibre par ces mélanges est contenue dans la phase farine thermoplastique et l'humidité du matériau est directement proportionnelle à la teneur en FP dans le mélange.

La morphologie des mélanges FP/PLA s'apparenterait, d'après les images MEB de la section des éprouvettes, à une structure particulière où le PLA semble être sous forme dispersée dans la farine thermoplastifiée pour le mélange à 30 parts de PLA, et sous forme partiellement co-continue pour les mélanges FPLA40 et FPLA55. Celle du mélange FPLA70 semble correspondre à une structure co-continue dans laquelle les 47 % de PLA (en volume) sont organisés en canaux interconnectés dans la farine thermoplastifiée. La densité des mélanges est intermédiaire entre celle du PLA et celle de la farine thermoplastifiée, et elle est directement proportionnelle à leur taux.

Les propriétés mécaniques de module d'Young et de résistance maximale sont largement améliorées par rapport à celles de la farine thermoplastifiée et l'allongement à la rupture est meilleur que celui du PLA seul. Les valeurs expérimentales de module d'Young se situent entre les limites inférieure (Reuss) et supérieure (Voigt). L'application des modèles de Takanayagi et de kerner sur les mélanges FP/PLA, par l'introduction de deux paramètres d'ajustement, respectivement λ et ν_1 , révèle un bon ajustement de l'évolution du module d'Young en fonction de la composition. Le paramètre d'ajustement de Takanayagi λ , pouvant être assimilé au seuil de percolation des mélanges, confirme bien le changement de morphologie qui s'opère sur les mélanges, notamment la manifestation de la structure co-continue complète et large, observée pour le mélange FPLA70. La mauvaise adhésion interfaciale entre le PLA et la farine thermoplastifiée est confirmée par les calculs des paramètres d'ajustements des modèles prédictifs utilisés pour analyser la contrainte maximale des mélanges.

L'évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau et les isothermes de sorption d'eau montrent que c'est le phénomène de dissolution-condensation qui régit la perméation de la vapeur d'eau dans les mélanges FP/PLA. Les mesures de perméabilité à l'oxygène de ces mélanges montrent que le processus de transport des molécules d'oxygène s'effectue essentiellement à travers la phase continue de farine thermoplastifiée.

L'acide citrique agit comme un agent compatibilisant lorsqu'il est incorporé en faibles proportions dans les mélanges FP/PLA (2 et 5 parts) et permet d'améliorer les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène de ces mélanges. Par contre, son excès au-delà de 5 parts dans les mélanges est préjudiciable dans la mesure où il peut favoriser, non seulement la dégradation des phases en présence

(FP et PLA) mais également la plastification de la phase amylicée, entraînant ainsi l'augmentation des perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène des mélanges.

Dans le chapitre suivant, l'influence d'un autre polyester biodégradable et biosourcé, le polyhydroxybutyrate, sur les propriétés des mélanges à base de farine thermoplastifiée, sera étudiée.



Chapitre IV : Etude des mélanges farine thermoplastifiée/polyhydroxybutyrate

IV.1	Productions des mélanges farine thermoplastifiée/PHB	172
IV.2	Caractérisations des mélanges farine thermoplastifiée/PHB	173
IV.2.1	Propriétés thermiques, physico-chimiques, thermomécaniques dynamiques et morphologiques des mélanges FP/PHB.....	173
IV.2.2	Humidité et densité des mélanges FP/PHB	181
IV.2.3	Propriétés mécaniques des mélanges FP/PHB	183
IV.2.4	Conclusion.....	186
IV.3	Etude des propriétés barrières des mélanges FP/PHB.....	187
IV.3.1	Perméabilité à la vapeur d'eau	187
IV.3.2	Perméabilité à l'oxygène	192
IV.3.3	Conclusion sur les propriétés barrières des mélanges FP/PHB	194
IV.4	Conclusion.....	195

IV. Etude des mélanges farine thermoplastifiée/polyhydroxybutyrate

Parmi les nombreux polyhydroxyalcanoates connus, le polyhydroxybutyrate (PHB) est le polyester biodégradable biosynthétisé le plus développé, disponible sur le marché de la production industrielle (chapitre I., § I.2.2). Malgré ses propriétés barrières prometteuses pour l'emballage alimentaire, ses mélanges avec l'amidon ont été moins étudiés que dans le cas du PLA.

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier l'impact d'une proportion croissante de PHB sur les propriétés mécaniques et barrières des matériaux injectés à partir de ses mélanges avec la farine thermoplastifiée. Après avoir décrit les conditions de mélange en extrudeur baxis et caractérisé les matériaux obtenus, nous étudierons leurs perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

IV.1 Productions des mélanges farine thermoplastifiée/PHB

Les mélanges farine thermoplastifiée/PHB en proportion croissante de PHB (0 à 70 parts, Tableau II-7) sont réalisés dans l'extrudeur baxis Evolum HT25 décrit précédemment (Figure II-13, § II.2.1). Le Tableau IV-1 rassemble les variables de sorties de l'extrusion des différents mélanges.

Formulations	T _{matière (Mod4)} (°C)	P _{butée} (bar)	Couple (%)	EMS (Wh/Kg)	P _{filière} (bar)	T _{matière filière} (°C)
FP	100,3 ± 1,2	49,3 ± 1,4	42,3 ± 0,9	145,6 ± 5,4	69,9 ± 2,3	-
FPHB30	100,8 ± 1,0	31,6 ± 1,6	38,0 ± 0,7	130,8 ± 3,2	40,5 ± 0,8	164,0 ± 0,7
FPHB40	100,5 ± 0,9	29,1 ± 0,6	37,8 ± 0,8	130,1 ± 3,4	38,6 ± 0,8	165,3 ± 0,5
FPHB55	100,3 ± 1,0	30,2 ± 0,6	38,1 ± 0,6	131,4 ± 2,7	38,2 ± 1,1	165,2 ± 0,2
FPHB70	100,2 ± 1,0	33,5 ± 1,4	42,5 ± 1,3	146,2 ± 5,6	43,6 ± 2,9	165,2 ± 0,2

Tableau IV-1 : Evolution des variables d'extrusion des mélanges FP/PHB en fonction du taux de PHB.

Comme observé pour les mélanges FP/PLA (§ III.1), la température de la matière relevée au module 4 dans les contrefilets de plastification de la farine reste voisine de la température de consigne (100°C) confirmant l'absence d'auto-échauffement du mélange farine-eau-glycérol, quel que soit la vitesse de rotation des vis. La farine thermoplastifiée s'écoule en phase fondue dans les mêmes conditions en sortie de la zone de plastification avant l'introduction du PHB. Par contre, à la différence du cas du PLA, l'introduction de 30 parts de PHB dans la zone de mélange de l'extrudeur se traduit par une diminution du couple et de l'EMS (de l'ordre de -10 %), et surtout de la pression butée (35 %) et de la pression matière à la filière d'extrusion (40 %), par comparaison avec celles de l'extrusion de la farine seule. L'augmentation du taux de PHB incorporé agit peu sur ces variables de sortie, avec cependant une légère augmentation lorsque le taux de PHB est équivalent au taux de farine introduite (FPHB70). Cette différence par rapport au cas du PLA est imputable au fait que la température de consigne du fourreau de l'extrudeur dans la zone de mélange est nettement plus élevée pour le PHB (165 à 170°C) que pour le PLA (135 à 140°C), et qu'à 165°C à la filière, la viscosité des mélanges FP/PHB est pratiquement la même que celle du PHB, quel que soit le taux d'incorporation (Figure IV-1).

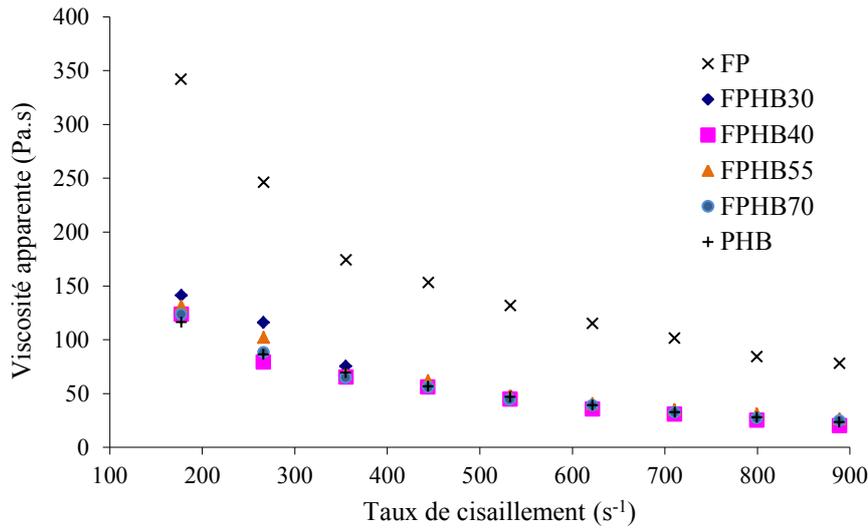


Figure IV-1 : Viscosités des mélanges FP/PHB mesurées au rhéomètre Minilab en configuration de recirculation à T = 165°C.

Remarquons de plus qu'à une telle température d'extrusion, le dégazage de la vapeur d'eau est très efficace, limitant le phénomène d'expansion des joncs en sortie de filière et son impact sur les variables de sortie quel que soit le taux de PHB incorporé et donc le taux d'hydratation initial théorique dans le mélange.

IV.2 Caractérisations des mélanges farine thermoplastifiée/PHB

Les mélanges extrudés à différents taux de PHB sont moulés par injection dans les conditions opératoire indiquées dans le Tableau II-10 du chapitre II et les éprouvettes sont stabilisées à 60 % HR et 25°C avant leurs caractérisations.

IV.2.1 Propriétés thermiques, physico-chimiques, thermomécaniques dynamiques et morphologiques des mélanges FP/PHB

Le Tableau IV-2 regroupe les propriétés thermiques des mélanges FP/PHB. Pour rappel, l'enthalpie de fusion du PHB 100% cristallin, utilisé pour la détermination du taux de cristallinité est de 146 J.g⁻¹ (Barham and Keller, 1986).

Formulations	T _g (°C)	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	Cristallinité (%)
PHB	5,4 ± 0,5	169,5 ± 0,6	118,3 ± 1,8	86,9 ± 1,1	59,5 ± 0,7
FPHB30	Invisible	166,4	102,8	59,8	40,9
FPHB40	Invisible	164,0	104,0	75,6	51,8
FPHB55	Invisible	167,2	100,8	72,2	49,5
FPHB70	Invisible	165,0	105,6	79,2	54,2

Tableau IV-2 : Propriétés thermiques des mélanges FP/PHB en comparaison avec celles du PHB seul.

Nous pouvons ainsi remarquer que les températures de cristallisation et de fusion du PHB contenu dans les mélanges FP/PHB se décalent vers les plus basses températures, comme l'ont déjà observé Godbole et al. (2003) et Reis et al. (2008). Les enthalpies de fusion ΔH_f et les taux de cristallinité sont plus bas que ceux du PHB seul. Le ΔH_f , et donc le degré de cristallinité les plus faibles sont obtenus pour le mélange FPHB30.

Contrairement aux mélanges FP/PLA, la présence de farine thermoplastifiée ne favorise en aucun cas la cristallinité de la phase polyester. Les diminutions des caractéristiques thermiques, bien qu'elles soient modérées dans notre cas, sont typiquement observées pour les mélanges partiellement ou totalement miscibles. Zhang and Thomas (2010), dans le cas des mélanges PHB/amidon, ont observé la création de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les groupements carbonyles du PHB et les fonctions hydroxyles de l'amidon. Ils ont constaté, par des analyses structurales fonctionnelles de type spectroscopie infrarouge, que les interactions (liaisons hydrogènes) PHB-amidon se produisent dans la phase amorphe du PHB. Dans notre cas, les spectres infrarouges obtenus pour les mélanges FPHB30 et FPHB70 ne nous permettent pas une telle conclusion (Figure IV-2).

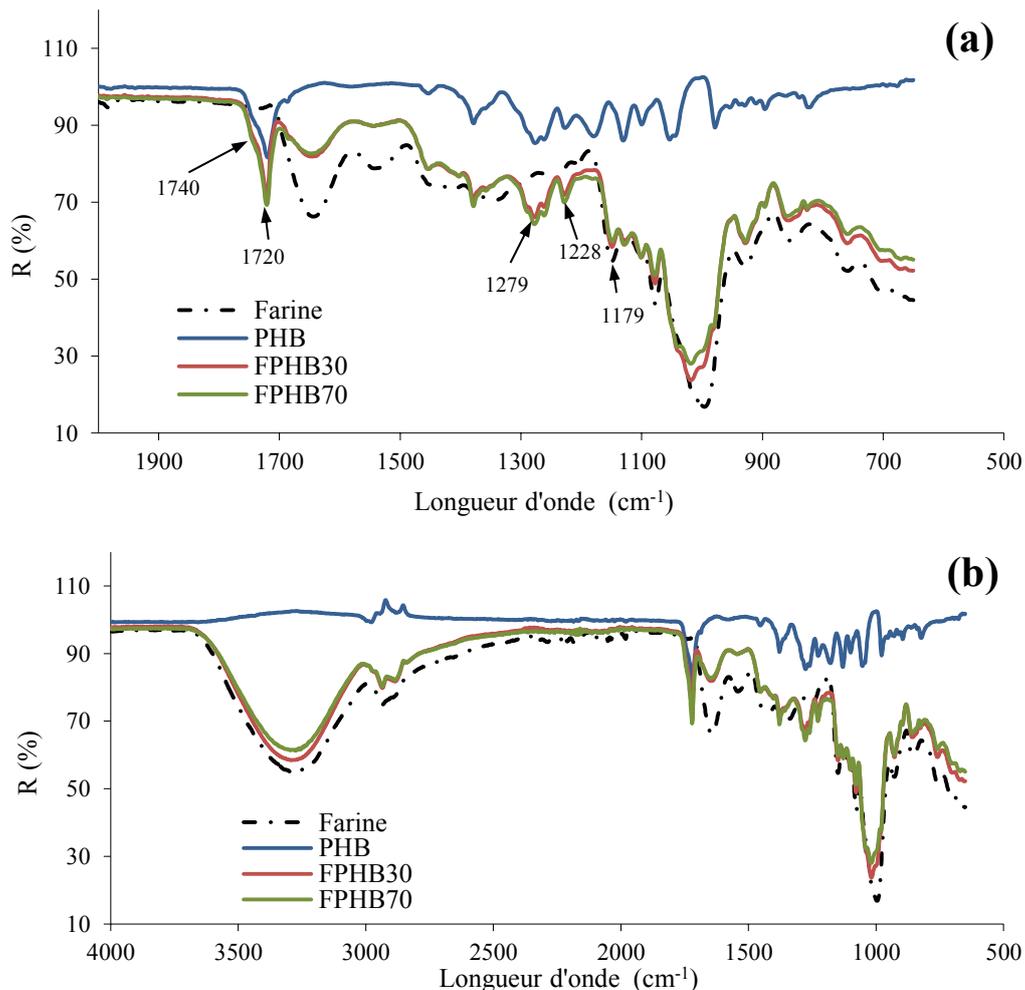


Figure IV-2 : Comparaison des spectres IR-TF entre le PHB, la farine et les mélanges FP/PHB. (a) correspond au zoom de (b) dans la plage de longueur d'onde 500-1900 cm⁻¹.

En effet, contrairement aux observations de Zhang and Thomas (2010), l'épaulement observé à 1740 cm^{-1} (apparenté au groupement carbonyle de la fonction ester du PHB) est toujours présent dans les mélanges FP/PHB et aucun élargissement de la bande à 1720 cm^{-1} (assigné à la phase amorphe du PHB) n'est observé. Ce qui implique que l'extrusion ne perturbe pas la partie amorphe du PHB. Nous constatons seulement un décalage, à des longueurs d'ondes plus faibles, des bandes à 1279 , 1228 et 1179 cm^{-1} attribuées à la phase cristalline du PHB.

La diffraction des rayons X permet de comparer les structures cristallines du PHB seul, de la farine thermoplastifiée (FP) et des mélanges FPHB30 et FPHB70 (Figure IV-3).

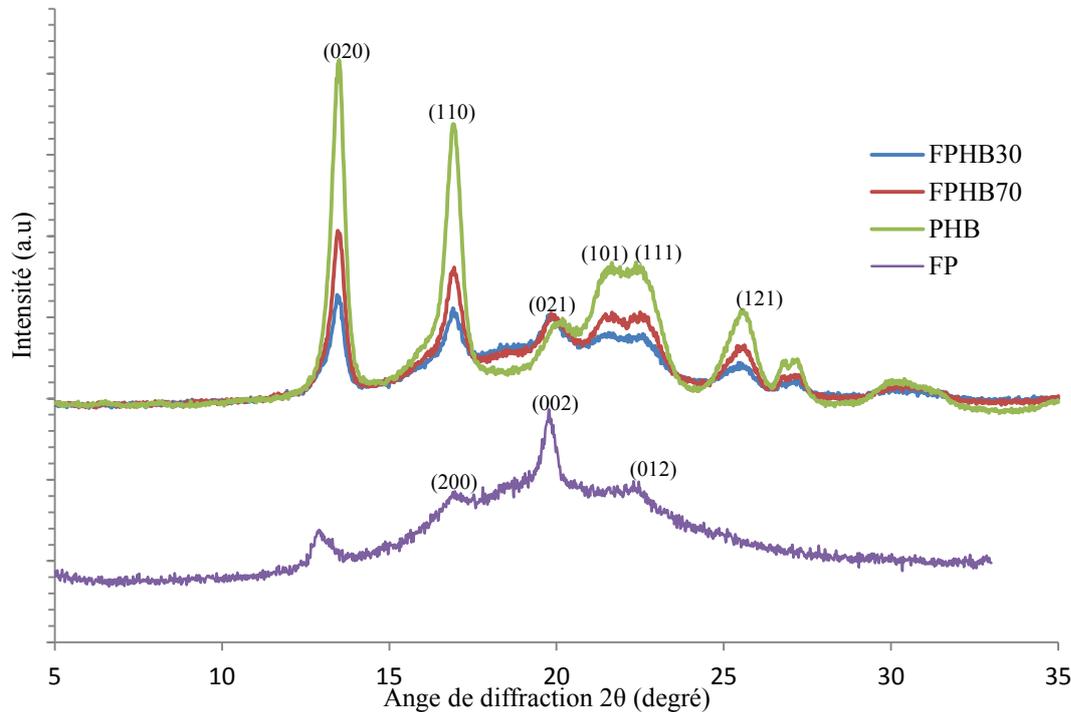


Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction RX du PHB, de FP et des mélanges FPHB-1 et FPHB-2. Les chiffres représentés sur les pics correspondent aux différents plans de diffraction (Chen et al., 2005; Saiah, 2007).

En raison de la similitude des positions des pics de diffraction de PHB et de FP (chevauchement), il n'est pas possible d'établir une relation entre l'intensité des principaux pics du PHB et la teneur en farine thermoplastifiée. Nous pouvons néanmoins observer qu'aucun pic de diffraction supplémentaire, par rapport au diagramme de PHB, n'apparaît dans les mélanges FP/PHB. Cela suggère que le réseau cristallin du PHB n'est pas perturbé par la présence de la farine thermoplastifiée. Les diminutions d'intensités des pics de PHB peuvent être reliées à la quantité de PHB présente dans les mélanges. Une augmentation du rapport d'intensité $I_{(020)}/I_{(110)}$ des pics localisés à $13,5^\circ$ (raie de type 020) et à $16,9^\circ$ (raie de type 110), serait révélatrice d'une perturbation du réseau cristallin du PHB et de la création de liaisons hydrogènes entre les composés (PHB et FP) (Chen et al., 2005; Zhang and Thomas, 2010). Dans notre cas, ce rapport reste pratiquement constant. Il est d'environ 1,2

pour le PHB ; 1,1 pour le FPHB30 et 1,2 pour le FPHB70. Ce qui montre qu'aucune interaction moléculaire de type liaisons hydrogènes n'est établi entre le PHB et la farine thermoplastifiée.

Une autre hypothèse pouvant expliquer les diminutions de viscosité et de propriétés thermiques observées serait la dégradation macromoléculaire du PHB. La Figure IV-4 présente les chromatogrammes du PHB obtenus après extraction au Soxhlet par du THF (partie expérimentale n° VI.3.7).

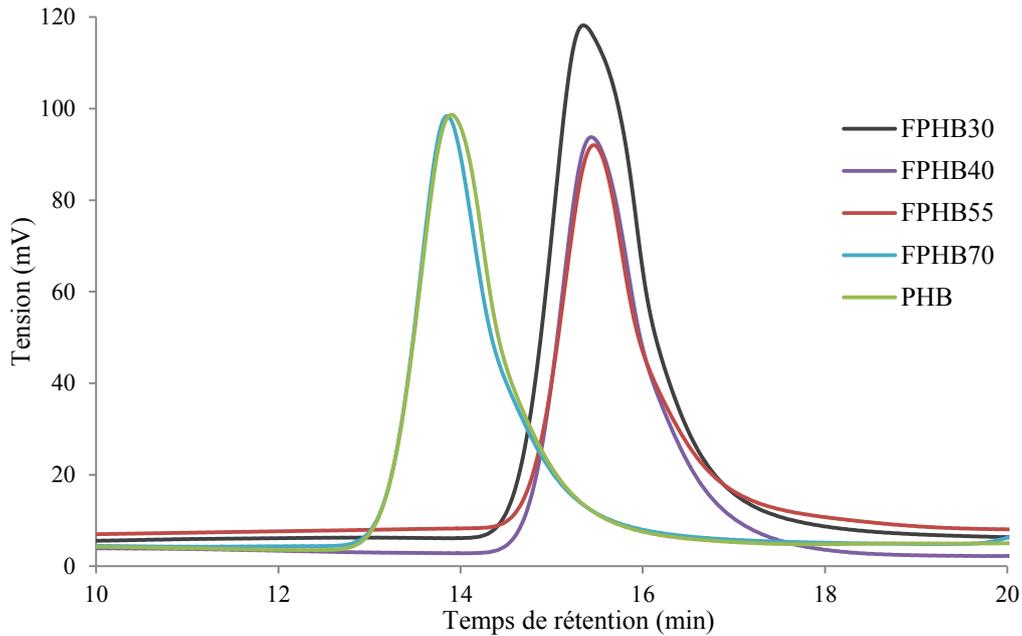


Figure IV-4 : Chromatogrammes du PHB seul et des extraits des mélanges FP/PHB.

Contrairement à ce qui a été observé pour les mélanges FP/PLA (§ III.2.1, Figure III-5), il apparaît une forte diminution de la masse molaire du PHB pour les mélanges FPHB30, FPHB40 et FPHB55, ce qui traduit une dégradation du PHB lors de sa mise en œuvre. Cela pourrait être dû à la présence d'eau, responsable d'une hydrolyse de la phase PHB des mélanges, comme déjà suggéré dans la littérature (Bonartsev et al., 2012; Martelli et al., 2013). La dégradation du PHB est beaucoup moins importante pour la formulation FPHB70 qui contient moins d'eau en proportions lors du mélange. Ces résultats sont en accord avec les diminutions des viscosités et des variables d'extrusion (couple, EMS et $P_{\text{filière}}$). Il en résulterait ainsi une répartition plus homogène du PHB dans la matrice thermoplastique de farine de blé, ainsi qu'une diminution de la tension interfaciale entre la phase polyester et la phase de farine thermoplastifiée, avec des chaînes macromoléculaires qui deviennent de plus en plus mobiles.

Cette dernière hypothèse est confirmée par les analyses thermomécaniques dynamiques (AMD) des mélanges FP/PHB (Figure IV-5).

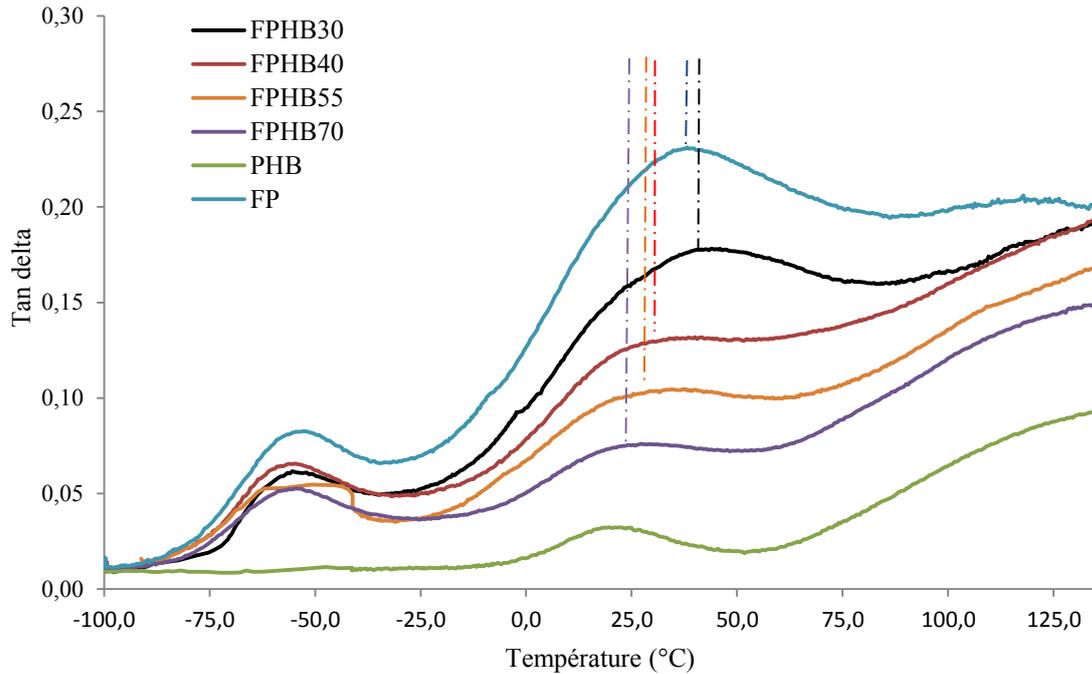


Figure IV-5 : Facteur de perte des éprouvettes de PHB, de farine thermoplastifiée et des mélanges FP/PHB.

La transition vitreuse du PHB est confondue avec celle de la phase riche en amidon. Contrairement à ce qui a été observé pour les mélanges FP/PLA, les transitions vitreuses de la phase riche en amidon (30-35°C) révèlent un léger décalage, signe d'une diminution de la tension interfaciale entre la farine thermoplastifiée et le PHB.

La meilleure dispersion de la phase polyester au sein de la matrice de farine thermoplastifiée, résultant de la dégradation qu'il subit lors de l'extrusion est aussi confirmée par l'observation au MEB des coupes transversales d'éprouvettes injectées et dont la phase polyester est extraite au chloroforme (partie expérimentale n° VI.3.1) (Figure IV-6).

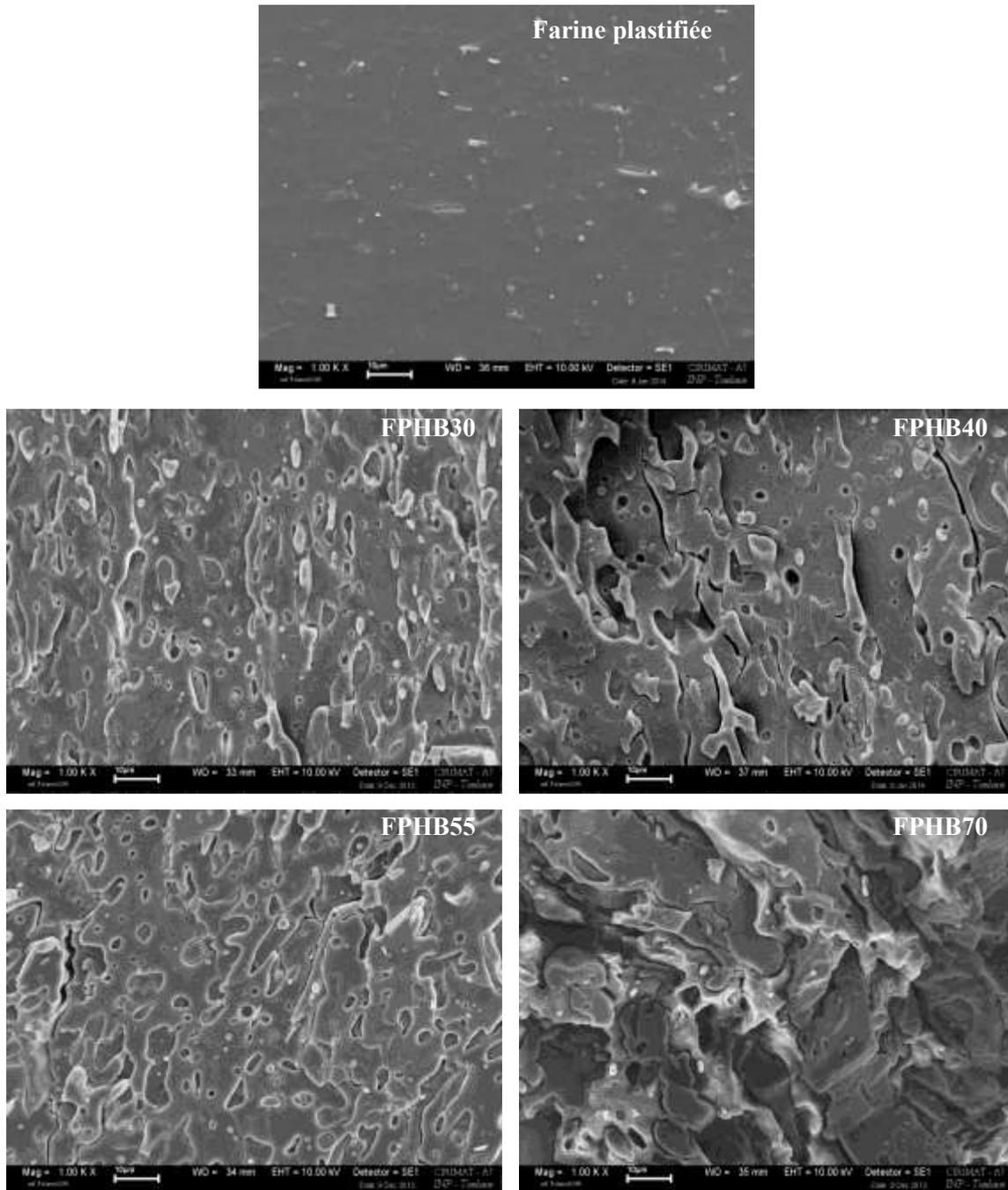


Figure IV-6 : Images MEB de la section d'éprouvettes (après extraction du PHB) des mélanges FP/PHB (résolution spatiale de 10 μm et grossissement x1000).

Les images MEB des mélanges FPHB30 et FPHB40 révèlent des zones noires correspondant à l'emplacement du PHB dissous, dont la forme irrégulière s'apparente à des trous circulaires. La dispersion du PHB, malgré une certaine hétérogénéité au niveau local, semble être homogène sur la toute la surface de la matrice de farine thermoplastifiée de morphologie continue : la phase PHB est sous une forme dispersée dans la matrice FP. Pour le mélange FPHB55, nous pouvons noter la présence de canaux interconnectés entre eux et de trous circulaires, signe d'une morphologie partiellement co-continue. Il n'est pas exclu non plus, compte tenu du faible contraste entre les vides

laissés par le PHB et la phase continue de farine thermoplastifiée, que le PHB n'ait pas été entièrement extrait des éprouvettes, soit à cause d'une solubilisation imparfaite dans le chloroforme, soit à cause d'une éventuelle interaction entre le PHB et FP. D'ailleurs, nous pouvons remarquer une interface, entre le PHB et la farine thermoplastifiée, beaucoup plus imprécise pour le mélange FPHB70 où il semblerait qu'à certains endroits, des décollements interfaciaux, pouvant correspondre à une séparation de phases inachevée, soient visibles.

En outre, étant donné qu'il n'est pas facile de juger de l'état de la morphologie dans un volume par une observation de surface, ces observations ne permettent pas de conclure formellement sur la portée de l'adhésion interfaciale entre le PHB et la farine thermoplastifiée par rapport à celle du PLA et de FP. Cependant, il n'en demeure pas moins que la qualité des mélanges FP/PHB semble être bien meilleure que celle observée pour les mélanges FP/PLA où les zones de PLA formaient des canaux qui n'étaient pas uniformément repartis dans la phase continue de farine thermoplastifiée (§ III.2.1, Figure III-8).

Il est important de noter que, plus des matériaux sont compatibles, plus leur tension interfaciale est faible et plus le travail théorique d'adhésion est important. Une interface est conditionnée par les propriétés de chacun des deux milieux qu'elle sépare, dans notre cas, la farine thermoplastifiée et les polyesters. D'un point de vue théorique, elle peut être caractérisée par une tension dite interfaciale notée γ_{ij} . Le modèle utilisé pour estimer la tension interfaciale des mélanges de polymères à l'état solide est basé sur les énergies de surfaces des constituants du mélange (Wu, 1982). Le modèle de Wu à deux composantes est généralement utilisé pour estimer la tension interfaciale des mélanges de polymères à l'état solide. Ce modèle consiste à mesurer les angles de contact entre deux liquides d'énergie de surface différente, en général l'eau et l'iodure de méthylène (diiodométhane), sur la surface du solide. L'énergie de surface du polymère est calculée par résolution d'un système de deux équations de Wu, une pour chacun des liquides (équation de la moyenne harmonique) :

$$\gamma_L \times \cos\theta = 4 \times \frac{\gamma_L^d \times \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + 4 \times \frac{\gamma_L^p \times \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \quad (\text{IV-1})$$

avec γ^d , la composante dispersive (ou non polaire) qui exprime la contribution des interactions moléculaire qui ont lieu entre des molécules similaires et γ^p , la composante polaire, qui provient de la différence d'électronégativité entre les différents atomes dans une même molécule. La somme de ces deux composantes correspond à l'énergie de surface du polymère (γ_i). Le travail théorique d'adhésion W_{12} (J.m^2), pour deux polymères (1 et 2) est obtenu à partir de l'équation :

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{IV-2})$$

où γ_{12} représente la tension interfaciale théorique du mélange de polymères. Elle est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \times \frac{\gamma_1^d \times \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - 4 \times \frac{\gamma_1^p \times \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (\text{IV-3})$$

γ_1^d et γ_1^p correspondent aux composantes du polymère 1 et γ_2^d et γ_2^p , aux composantes du polymère 2.

Le Tableau IV-3 regroupe les valeurs expérimentales mesurées pour les angles de contact moyens (partie expérimentale n° VI.3.8) ainsi que les tensions de surface déterminées pour les trois matériaux purs, à savoir le PLA, le PHB et la farine thermoplastifiée.

		Farine thermoplastifiée	PLA	PHB
θ moyen (°)	eau distillée	64,2 ± 2,0	82,0 ± 1,2	75,3 ± 1,5
	diiodométhane	78,5 ± 2,1	39,5 ± 0,7	45 ± 1,4
γ^p (mJ.m ⁻²)		26,4 ± 0,6	8,3 ± 0,6	12,8 ± 0,6
γ^d (mJ.m ⁻²)		12,9 ± 0,2	35,8 ± 0,2	30,0 ± 0,5
γ (mJ.m ⁻²) = $\gamma^p + \gamma^d$		39,3 ± 0,6	44,1 ± 0,8	42,8 ± 1,2

Tableau IV-3 : Angles de contact moyens et tensions de surface des matériaux purs.

A parti de ces données, nous pouvons estimer le travail théorique d'adhésion entre les trois couples de matériaux FP/PLA, FP/PHB et PLA/PHB (Figure IV-7).

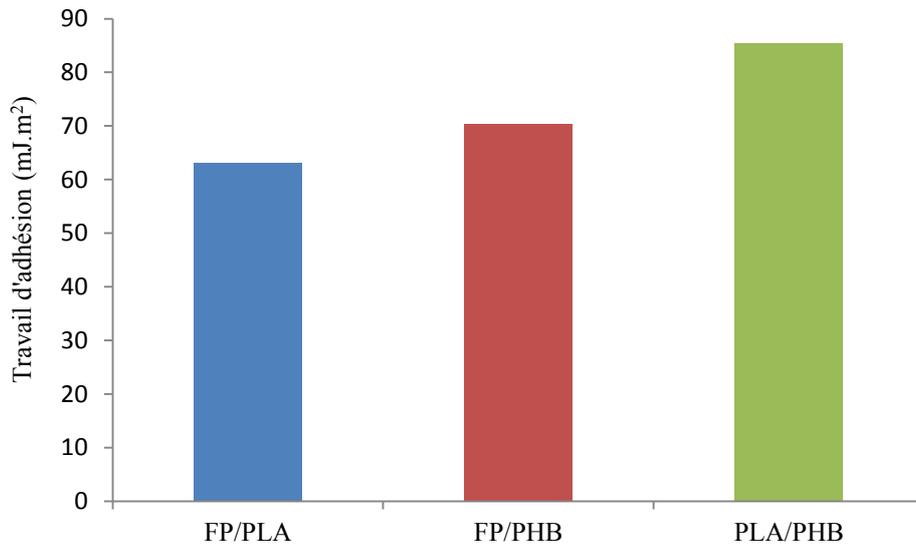


Figure IV-7 : Travail théorique d'adhésion entre les trois couples de matériaux FP/PLA, FP/PHB et PLA/PHB.

Le travail théorique d'adhésion entre le PHB et la farine thermoplastifiée est 12% plus élevé que celui du couple FP/PLA et 21 % plus faible que celui du couple PLA/PHB, à priori plus compatibles. Il apparait donc bien que la farine thermoplastifiée est plus compatible avec le PHB qu'avec le PLA.

IV.2.2 Humidité et densité des mélanges FP/PHB

Les mesures de l'humidité et la densité des éprouvettes injectées à partir des mélanges FP/PHB obtenus en extrusion et équilibrés à 60 % HR et 25°C sont rapportées dans le Tableau IV-4.

Formulations	Humidité (g eau/ 100g de matière humide)	Densité mesurée (g/m ³)
FPHB30	6,14 ± 0,09 ^d	1,362 ± 0,011 ^b
FPHB40	5,64 ± 0,07 ^c	1,361 ± 0,000 ^b
FPHB55	5,20 ± 0,09 ^c	1,351 ± 0,003 ^b
FPHB70	4,25 ± 0,10 ^b	1,323 ± 0,016 ^c
PHB	0,03 ± 0,00 ^e	1,195 ± 0,018 ^d
FP	8,60 ± 0,06 ^a	1,416 ± 0,008 ^a

Tableau IV-4 : Humidité et densité des éprouvettes des mélanges FP/PHB.

Sous l'hypothèse d'une absence de perte en glycérol lors de l'extrusion, la composition théorique des éprouvettes peut être calculée à partir de la composition des mélanges introduits dans l'extrudeur et de l'humidité à l'équilibre des éprouvettes injectées (Tableau IV-5).

Matériau	Farine sèche (kg/h)	Plastifiant (kg/h)		PHB	Humidité mesurée (%)	Eau (kg/h)	Eau /phase FP ⁽¹⁾ (%)	Composition théorique des éprouvettes (% massique)			
		Glycérol	Eau					Farine sèche	Glycérol	PHB	Eau
FP	10,524	3,6	1,54	0	8,60	1,35	8,71	68,0	23,3	0,0	8,7
FPHB30	10,524	3,6	1,54	5,14	6,14	1,30	8,30	51,3	17,5	25,0	6,2
FPHB40	10,524	3,6	1,54	6,86	5,64	1,36	8,25	47,3	16,2	30,8	5,7
FPHB55	10,524	3,6	1,54	9,43	5,20	1,36	8,46	42,3	14,5	37,9	5,3
FPHB70	10,524	3,6	1,54	12,00	4,25	1,26	8,1	38,5	13,2	44,0	4,3

(1) : farine sèche + glycérol + eau

Tableau IV-5 : Composition théorique des éprouvettes de mélange FP/PHB à l'équilibre à 60 %HR et 25°C.

La diminution de l'humidité des éprouvettes est directement proportionnelle au taux de PHB qu'elles contiennent (Figure IV-8), et la teneur en eau apportée à la phase amyliacée thermoplastifiée (farine + eau + glycérol) reste voisine de celle mesurée pour l'éprouvette injectée à partir d'une farine thermoplastifiée seule. Comme dans le cas des mélanges avec le PLA, les matériaux seraient donc bien constitués d'un mélange d'une phase polyester PHB très peu hydratée et d'une phase thermoplastifiée par le glycérol et l'eau, contenant quasiment toute l'eau de l'éprouvette.

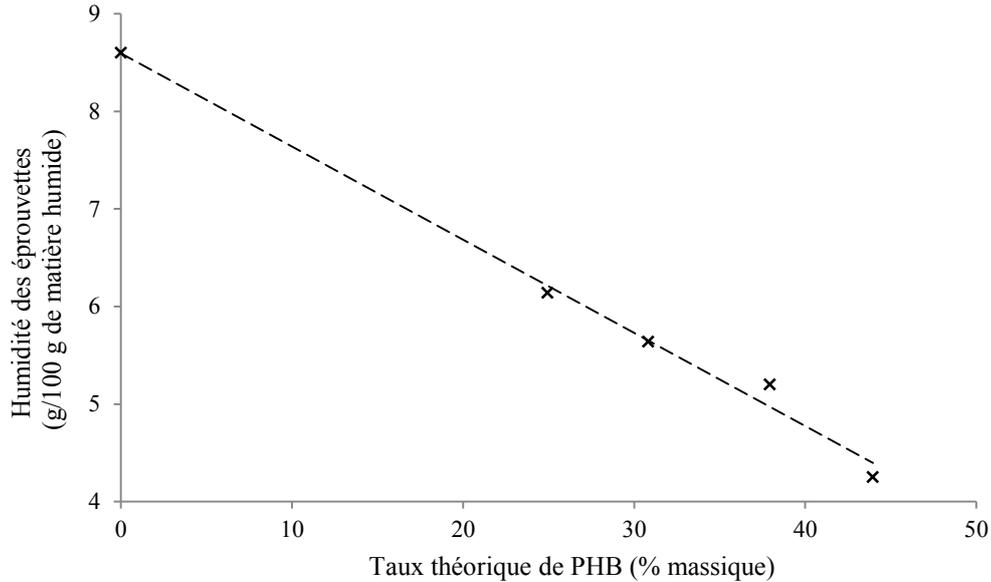


Figure IV-8 : Humidité des éprouvettes en fonction du taux de PHB.

Et comme dans le cas du PLA, la phase de farine thermoplastifiée et la phase PHB se comportent comme deux phases non miscibles, dont la densité des mélanges, malgré des petites déviations, suit une loi d'additivité proportionnelle au pourcentage massique de chacune d'entre elles (Tableau IV-6).

Echantillon	Composition théorique des mélanges (% massique)		Densité calculée ⁽¹⁾ (g/cm ³)	Densité mesurée (g/cm ³)
	Phase PHB	Phase FP		
FP	0	100	-	1,41
PHB	100	0	-	1,20
FPHB30	25,0	75,0	1,36	1,36
FPHB40	30,8	69,2	1,38	1,36
FPHB55	37,9	62,1	1,37	1,35
FPHB70	44,0	56	1,36	1,32

(1) : $\rho_{théorique} = w_{PHB} \times \rho_{PHB} + w_{FP} \times \rho_{FP}$ avec w_i la proportion massique de PHB et de FP dans le mélange et ρ_i la densité mesurée de PHB et FP.

Tableau IV-6 : Comparaison des densités calculées et mesurées des éprouvettes des mélanges FP/PHB.

Les petites déviations observées pour les mélanges FPHB55 et FPHB70, contrairement aux mélanges FP/PLA, pourraient être dues au fait que le PHB serait plus compatible avec la farine thermoplastifiée que le PLA.

La fraction volumique de PHB dans les mélanges évolue d'un peu plus du tiers à près de la moitié du volume de l'éprouvette (Tableau IV-7).

Echantillon	Composition théorique des mélanges (% volumique)	
	$\Phi_{\text{PHB}}^{(1)}$	$\Phi_{\text{FP}}^{(1)}$
FP	0	100
PHB	100	0
FPHB30	28,3	71,7
FPHB40	34,6	65,4
FPHB55	42,0	58,0
FPHB70	48,2	51,8

(1) : $\phi_i = \frac{w_i}{w_i + \left(\frac{\rho_i}{\rho_j}\right) \times (1-w_i)}$ avec w_i et ρ_i , respectivement la proportion massique et la densité de PHB ou de FP.

Tableau IV-7 : Composition théorique des mélanges FP/PHB en pourcentage volumique.

IV.2.3 Propriétés mécaniques des mélanges FP/PHB

Les caractéristiques mécaniques des éprouvettes des mélanges FP/PHB déterminées à partir des tests de résistance à la traction (partie expérimentale n° VI.3.6) sont rassemblées dans le Tableau IV-8.

Formulation	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ_{max} (MPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)
FP	5,2 ± 0,2	1,3 ± 0,1	128,4 ± 20
PHB	1706 ± 64	35,0 ± 3,5	5,2 ± 0,5
FPHB30	305,0 ± 9,1	4,5 ± 0,5	10,7 ± 1,9
FPHB40	300,2 ± 14,0	4,3 ± 0,4	10,8 ± 0,2
FPHB55	383 ± 5,0	5,6 ± 0,6	5,8 ± 2,3
FPHB70	567,3 ± 35,2	8,1 ± 1,1	3,4 ± 1

Tableau IV-8 : Caractéristiques mécaniques de résistance en traction des éprouvettes de mélange FP/PHB.

Le PHB possède un module d'Young 22 % plus élevée que celui du PLA du fait de sa plus forte cristallinité, et ce, bien qu'il soit à l'état caoutchouteux ($T_g > T_{\text{ambiante}}$) alors que le PLA est à l'état vitreux ($T_g > T_{\text{ambiante}}$). Sa contrainte maximale est 44 % plus faible que celle du PLA et son allongement à la rupture est très proche de celui du PLA.

Il apparait, comme dans le cas du PLA (Tableau III-8), dans le même domaine considéré (30 à 70 parts de PHB pour 100 parts de farine thermoplastifiée : 25 à 44 % massique de PHB théoriquement dans le mélange), que l'augmentation du taux de PHB multiplie par un facteur proche de 100 le module d'Young et proche de 6 la contrainte maximale par rapport à ceux de l'éprouvette farine thermoplastique seule. L'allongement à la rupture est doublé à faible taux de PHB (FPHB30 et

FPHB40) par comparaison à celui de l'éprouvette de PHB. Par contre, à plus fort taux de PHB (FPHB70), il diminue pour devenir plus faible que celui du PHB.

Comme pour les mélanges FP/PLA, les valeurs expérimentales du module d'Young des mélanges FP/PHB sont situées entre les limites, inférieures et supérieure décrites par Nielsen (Nielsen and Landel, 1994) (Figure IV-9) et le modèle de Davies ne conduit pas à des valeurs calculées cohérentes avec les valeurs expérimentales.

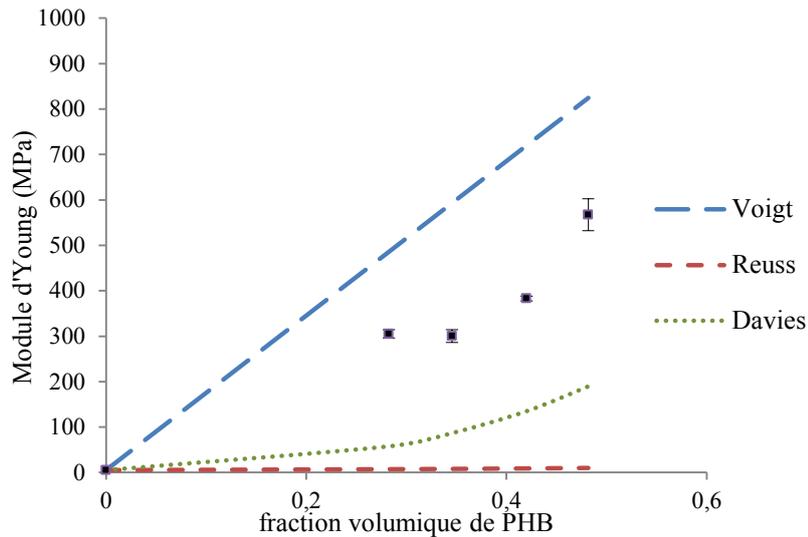


Figure IV-9 : Valeurs expérimentales du module d'Young pour les mélanges FP/PHB comparées aux modèles de Voigt, Reuss et de Davies.

Les modèles de Takayanagi (Takayanagi et al., 1967) et celui de Kerner décrivent mieux l'évolution du module d'Young des mélanges en fonction de la composition (Figure IV-10).

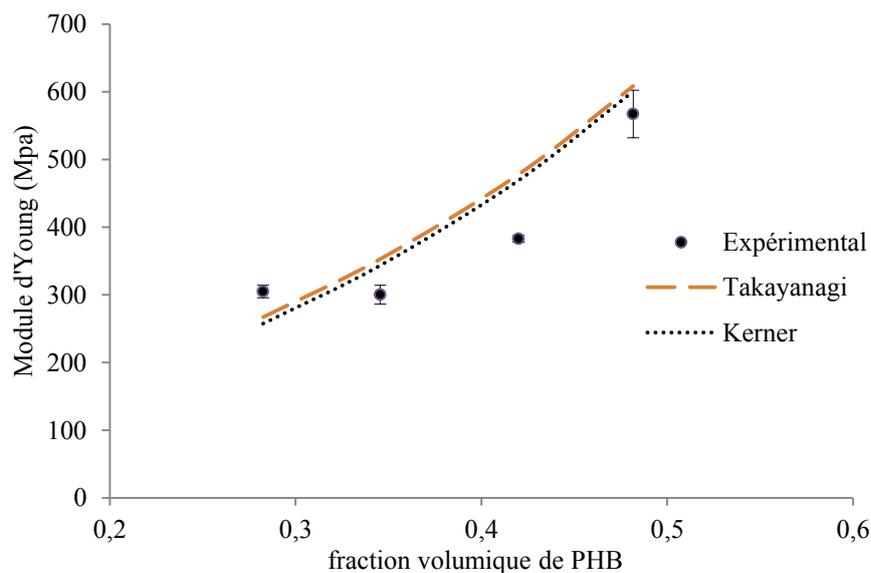


Figure IV-10 : Valeurs expérimentales du module d'Young pour les mélanges FP/PHB comparées aux modèles de Takayanagi et de Kerner.

La valeur du paramètre d'ajustement λ du modèle de Takayanagi, associé au seuil de percolation est de 46. Le seuil de percolation apparaîtrait donc à 46% de PHB pour les mélanges FP/PHB, ce qui est cohérent avec l'observation de la structure co-continue pour le mélange FPHB70 (images MEB de la Figure IV-6), correspondant à des volumes des deux phases en présence pratiquement équivalentes (48 % v/v de PHB et 52 % v/v de FP). La valeur du paramètre d'ajustement v_1 du modèle de Kerner est de 0,79. Elle est plus élevée que la valeur limite de coefficient de Poisson (0,5) pour les matériaux plastiques. Elle est pratiquement similaire à celle obtenue pour les mélanges FP/PLA, considérés comme non-miscibles (§ III.2.3).

Les modèles de Nielsen (Nielsen, 1966; Psomiadou et al., 1997) et de Nicolais-Narkis (1971), qui rappelons-le, permettent d'évaluer l'adhésion interfaciale en comparant les valeurs expérimentales de la contrainte maximale à celles prédites par ces modèles, ne permettent pas de décrire l'évolution de la contrainte maximale avec la fraction volumique du PHB. Les valeurs calculées des paramètres d'ajustements S et S' du modèle de Nielsen et K_b du modèle de Nicolais-Narkis ne sont pas constantes et varient dans les mêmes proportions que celles des mélanges FP/PLA (Figure III-12). Seul le modèle de porosité permet de prédire parfaitement le comportement de la contrainte maximale à la traction des mélanges FP/PHB.

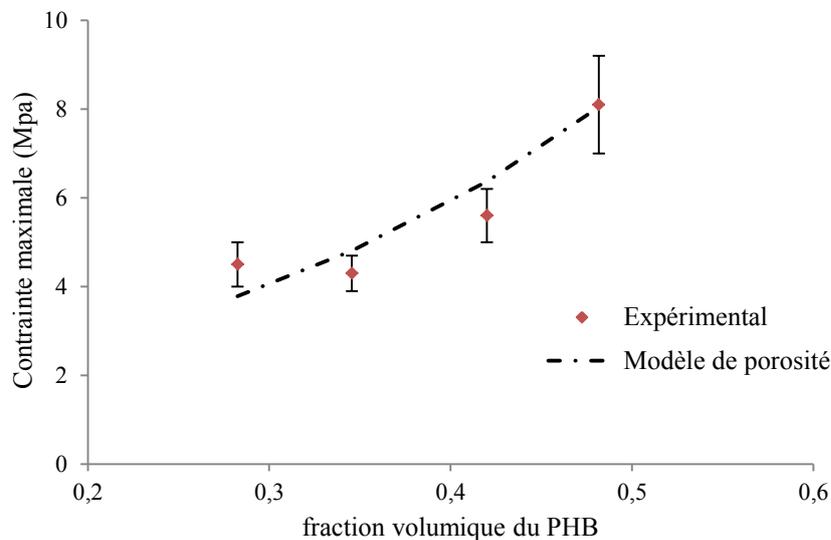


Figure IV-11 : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour les mélanges FP/PHB comparées au modèle de porosité.

La valeur du paramètre d'ajustement "a" du modèle de porosité est estimée à 3,8. Elle est inférieure à celle des mélanges FP/PLA ($\approx 4,93$) traduisant ainsi une bien meilleure adhésion entre les phases FP-PHB par rapport aux phases FP-PLA. Notons toutefois que cette valeur reste supérieure à celles de certains couples de polymères considérés plus compatibles comme les mélanges amidon

plastifié/PBAT ($\approx 2,31$), amidon plastifié/PBSA ($\approx 2,29$), amidon plastifié/PEA ($\approx 2,12$) et amidon plastifié/PA ($\approx 2,01$) (Landreau, 2008; Schwach, 2004).

IV.2.4 Conclusion

Les mélanges FP/PHB obtenus par extrusion, conduisent à des matériaux moulés par injection dont les deux phases en présence sont la farine thermoplastifiée par l'eau et le glycérol, et le PHB dépolymérisé durant l'extrusion. Les diminutions de viscosité et de propriétés thermiques seraient dû à une dégradation partielle de la phase de PHB dans les mélanges.

Le PHB semble posséder une meilleure compatibilité avec la farine thermoplastifiée par rapport au PLA. Mais cette hypothétique compatibilité n'apparaît pas ou peu dans les propriétés mécaniques, notamment au niveau des contraintes maximales où le niveau d'adhésion interfaciale exprimé par le paramètre d'ajustement "a" du modèle de porosité est plutôt faible. Malgré tout, les propriétés mécaniques de module d'Young et de résistance maximale sont largement améliorées par rapport à celles de la farine thermoplastifiée.

Au niveau macroscopique, la morphologie des mélanges FPHB30 et FPHB40 s'apparente à une structure particulaire où le PHB semble être sous forme dispersé dans la farine thermoplastifiée. Celle du mélange FPHB55 semble correspondre à une structure partiellement co-continue et celle du mélange FPHB70 apparaît comme une structure dans laquelle les 48 % de PHB (en volume) sont organisés en canaux interconnectés dans la farine thermoplastifiée. Ceci est en accord avec la valeur du paramètre d'ajustement λ de Takayanagi (utilisé pour la modélisation du module d'Young) lié au seuil de percolation dont la valeur calculée est de 46.

Sur le même registre que pour les mélanges avec le PLA, les propriétés barrières de mélanges FP/PHB vont donc être analysées à la lumière de ces caractéristiques.

IV.3 Etude des propriétés barrières des mélanges FP/PHB

En dépit d'une densité plus faible et d'une moindre hydrophobicité, le PHB est plus barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène que le PLA (Tableau IV-9).

Echantillon	Densité (g/cm ³)	Angle de contact à l'eau (°)	WVP statique à 25°C et 60 % HR (x10 ¹¹ g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Perméabilité à l'oxygène 23°C et 50 % HR (x10 ¹⁹ m ³ .m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
PHB	1,195 ± 0,018	75,3 ± 1,5	0,30 ± 0,03	3,38 ± 0,01
PLA	1,251 ± 0,006	82,0 ± 1,2	1,5 ± 0,1	10,0 ± 0,1

Tableau IV-9 : Densité, angle de contact et perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène des éprouvettes injectées de PLA et de PHB.

Comme souligné dans le paragraphe II.4.2.5, cette différence peut être imputée à la différence de cristallinité de ces deux polyesters : le PLA est pratiquement amorphe alors que le PHB est semi-cristallin (59-65 %). En effet, la zone cristalline modifie le chemin des molécules perméantes en augmentant la tortuosité de la matrice polymère. Et ces différences de perméabilité se retrouveront dans les mélanges avec la farine thermoplastifiée car les zones cristallines ont également la capacité de réduire la mobilité segmentaire de la phase amorphe (Choudalakis and Gotsis, 2009; Le Corre et al., 2010; Klopffer and Flaconnèche, 2001; Lu and Mai, 2007).

IV.3.1 Perméabilité à la vapeur d'eau

Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau des éprouvettes de mélange FP/PHB mesurées en mode statique (§ II.4.1) sont rassemblées dans le Tableau IV-10.

Formulations	WVP (x 10 ¹¹ g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
FP	18,4 ± 0,7 ^a
FPHB30	5,2 ± 0,2 ^b
FPHB40	3,2 ± 0,2 ^c
FPHB55	2,9 ± 0,2 ^c
FPHB70	1,7 ± 0,2 ^c
PHB	0,30 ± 0,03 ^d

Tableau IV-10 : Perméabilité statique à la vapeur d'eau des éprouvettes FP/PHB.

L'incorporation de 30 parts de PHB pour 100 parts de farine introduite diminue d'un facteur 3,5 la perméabilité à la vapeur d'eau par rapport à celle de la farine thermoplastifiée seule. L'augmentation du taux de PHB dans les mélanges en toute proportions (30 à 70 parts ou 28,3 à 48,2 % en volume)

provoque une diminution quasi-linéaire de la perméabilité à la vapeur d'eau (Figure IV-12), contrairement aux mélanges FP/PLA où WVP réaugmente pour le mélange FPLA70.

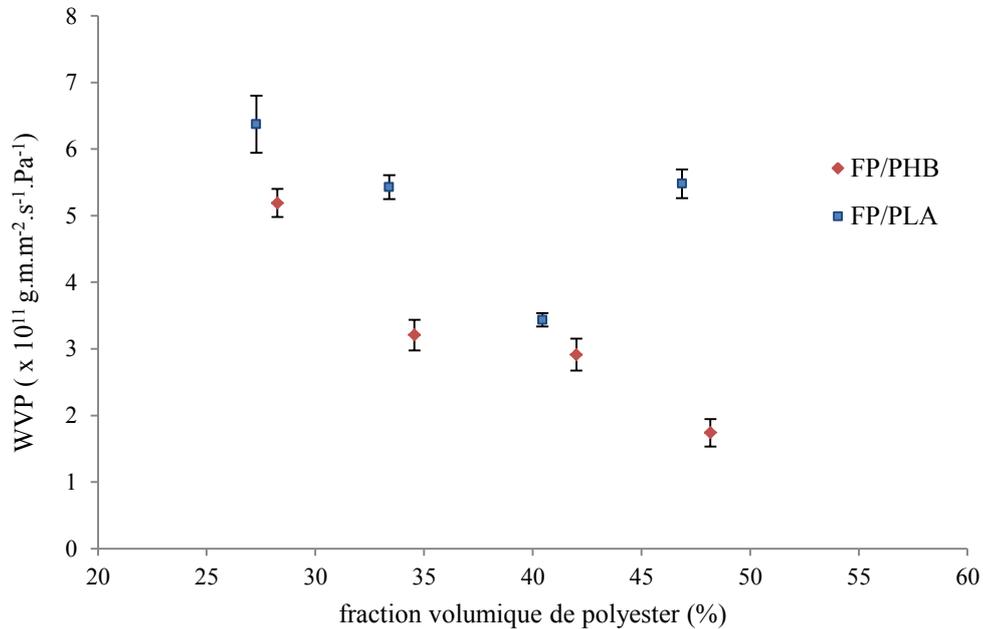


Figure IV-12 : Perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la fraction volumique de PHB.

Nous pouvons également noter que pour un même taux en polyester, la barrière à la vapeur d'eau est plus forte pour les mélanges FP/PHB que pour les mélanges FP/PLA. Cela pourrait être dû à l'effet de la structure cristalline du PHB, qui aurait une influence beaucoup plus prononcée sur la diffusion de la vapeur d'eau et qui permettrait de compenser l'éventuelle réaugmentation du coefficient de solubilité pour le mélange FPHB70 (comme pour FPLA70) à cause de sa morphologie co-continue. C'est ce que nous allons vérifier avec les calculs des coefficients de diffusion et de solubilité obtenus à partir des isothermes de sorptions de vapeur d'eau.

Les isothermes de sorption des mélanges FP/PHB déterminées en mode dynamique (partie expérimentale n° VI.3.2) sont présentées dans la Figure IV-13.

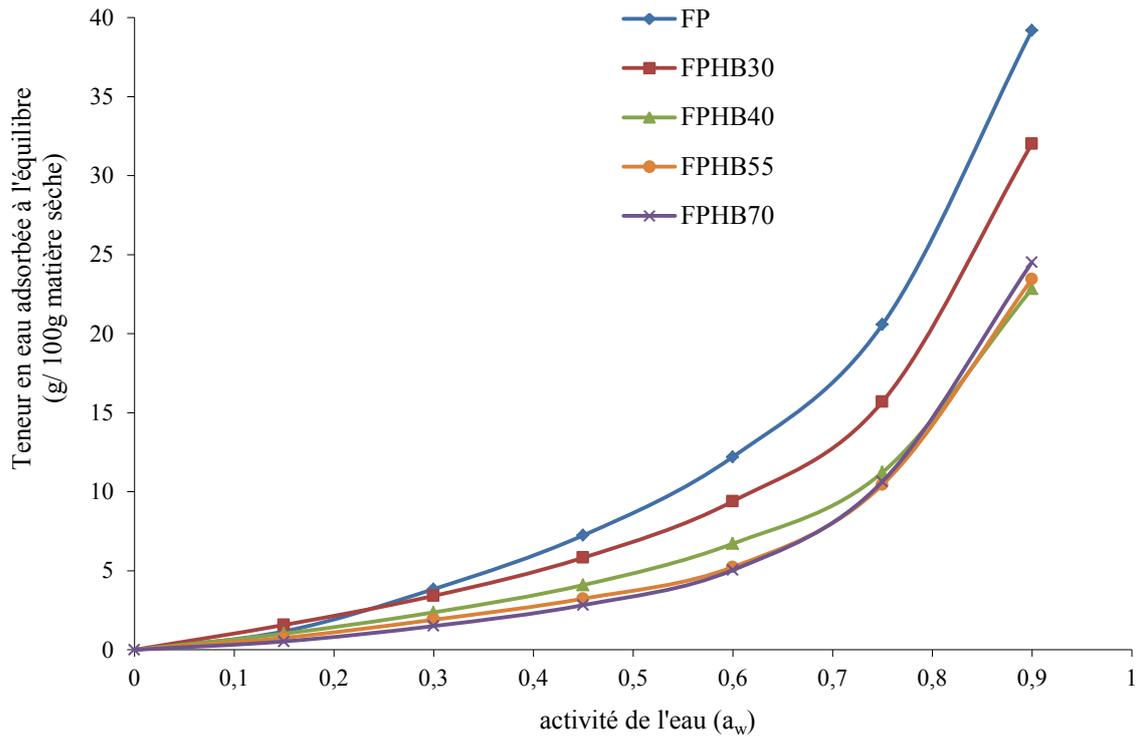


Figure IV-13 : Isothermes de sorption des éprouvettes des mélanges FP/PHB à 25°C.

Comme pour les mélanges FP/PLA, ces isothermes de sorption sont parfaitement décrites par le modèle GAB (chapitre I, § I.3.1.1) permettant de calculer les paramètres X_0 , C et k pour chaque taux de PHB incorporé (Tableau IV-11).

Echantillons	Paramètres GAB			R^2
	X_0 (g eau/g matière sèche)	C	k	
FPHB30	0,06	1,85	0,92	>0,99
FPLA40	0,05	0,85	0,94	0,99
FPLA55	0,04	1,00	0,92	>0,99
FPLA70	0,04	1,00	0,95	>0,99

Tableau IV-11 : Paramètres GAB des mélanges FP/PHB.

La teneur en eau adsorbée à l'équilibre des mélanges FP/PHB diminue avec les taux de PHB croissant de 30 à 55 parts de PHB et celle du mélange à 70 parts de PHB est équivalente à celle mesurée pour 55 parts de PHB, cela pouvant être dû à sa morphologie co-continue.

Contrairement au PLA, polymère pratiquement amorphe, le PHB a une structure semi-cristalline qui pourrait modifier le processus de diffusion de la vapeur d'eau à travers les matériaux, qui, rappelons-le, se produisait essentiellement dans la phase de farine thermoplastifiée pour les mélanges FP/PLA, ce processus étant gouverné par le phénomène de condensation (solubilité) de la vapeur d'eau.

IV.3.1.1 Coefficients de diffusion de la vapeur d'eau dans les mélanges FP/PHB

L'analyse des coefficients de diffusion de la vapeur d'eau dans les mélanges FPHB70, déterminés à partir des cinétiques de sorption de la vapeur d'eau aux différentes activités sont présentées dans la Figure IV-14.

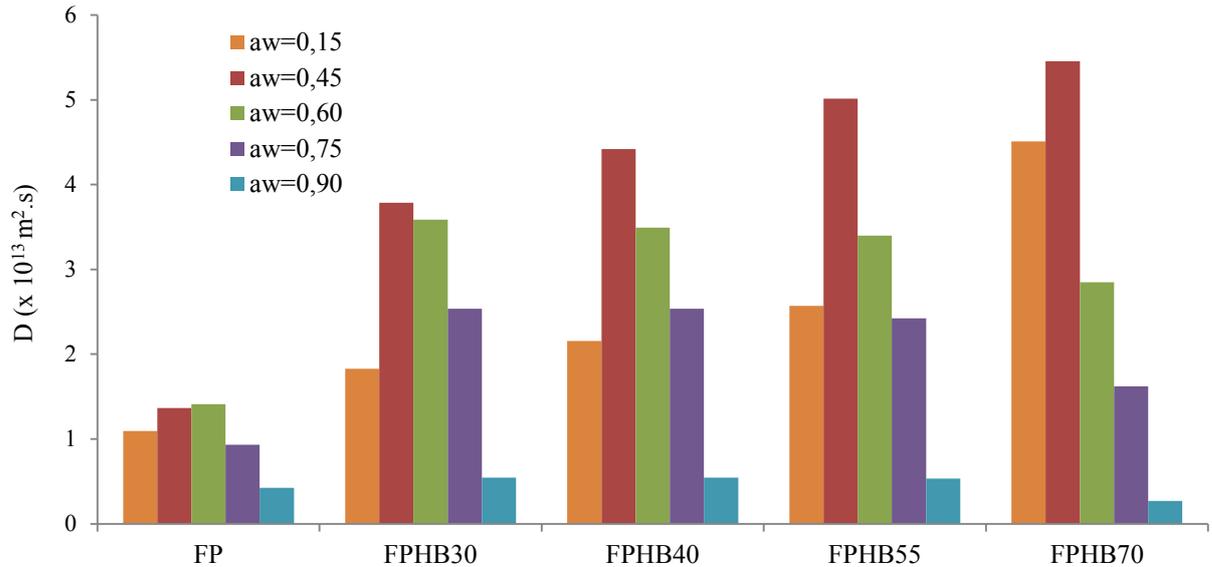


Figure IV-14 : Coefficients de diffusion des mélanges FP/PHB à différentes activités d'eau ($T=25^\circ$).

Les interactions entre le PHB et la farine thermoplastifiée, bien que meilleures que celles entre le PLA et la farine thermoplastifiée sont cependant beaucoup plus faibles que celles entre la phase amyliacée et l'eau. La forte valeur du coefficient de diffusion apparent dans les mélanges pour une activité de l'eau à 0,45 est donc essentiellement liée à l'effet plastifiant de l'eau, cette dernière étant capable de favoriser les mouvements des chaînes macromoléculaires d'hydrate de carbones, et par conséquent la diffusion de la vapeur d'eau. Comme pour les mélanges FP/PLA, l'augmentation du coefficient de diffusion apparent, aux faibles activités de l'eau ($a_w \leq 0,45$), pourrait s'expliquer par le mode de sorption du type "dual-mode" (Gouanvé et al., 2007; Masclaux et al., 2010) (§ III.3.1.1.1).

Aux valeurs d'activité de l'eau plus élevées ($a_w \geq 0,6$), c'est-à-dire en excès d'eau libre, le coefficient de diffusion apparent ne varie pratiquement pas pour les mélanges à taux de PHB croissant de 30 à 55 parts et diminue pour le mélange à 70 parts de PHB. Pondéré par la fraction volumique de farine thermoplastifiée, le produit $D_{app} \times \Phi_{FP}$ diminue avec le taux de PHB pour $a_w = 0,6$ (Tableau IV-12). Ce qui suggère qu'à cette activité de l'eau, la diffusion de la vapeur d'eau se produisant à travers la phase de farine thermoplastifiée serait affaiblie par la présence du PHB, notamment par ses

multiples zones cristallines qui sont capables, non seulement de réduire la mobilité segmentaire de la phase amorphe, mais d'empêcher également le passage de la vapeur d'eau.

Formulations	Φ_{PHB} (%)	$D_{app} \times \Phi_{FP}$ ($\times 10^{13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
		$a_w = 0,15$	$a_w = 0,45$	$a_w = 0,6$
FPHB30	28,3	1,31	2,71	2,57
FPHB40	34,6	1,41	2,89	2,28
FPHB55	42,0	1,49	2,91	1,97
FPHB70	48,2	2,33	2,83	1,48

Tableau IV-12 : Coefficient de diffusion apparent des mélanges FP/PHB pondéré par la fraction volumique de farine thermoplastifiée.

IV.3.1.2 Coefficient de solubilité de la vapeur d'eau dans les mélanges FP/PHB

L'évolution de l'adsorptivité d'eau en fonction de l'activité de l'eau (Figure IV-15) présente la même allure que les isothermes de sorption : aux faibles activités d'eau, β est faible et très proche pour toutes les formulations tandis qu'aux fortes activités de l'eau, β augmente considérablement.

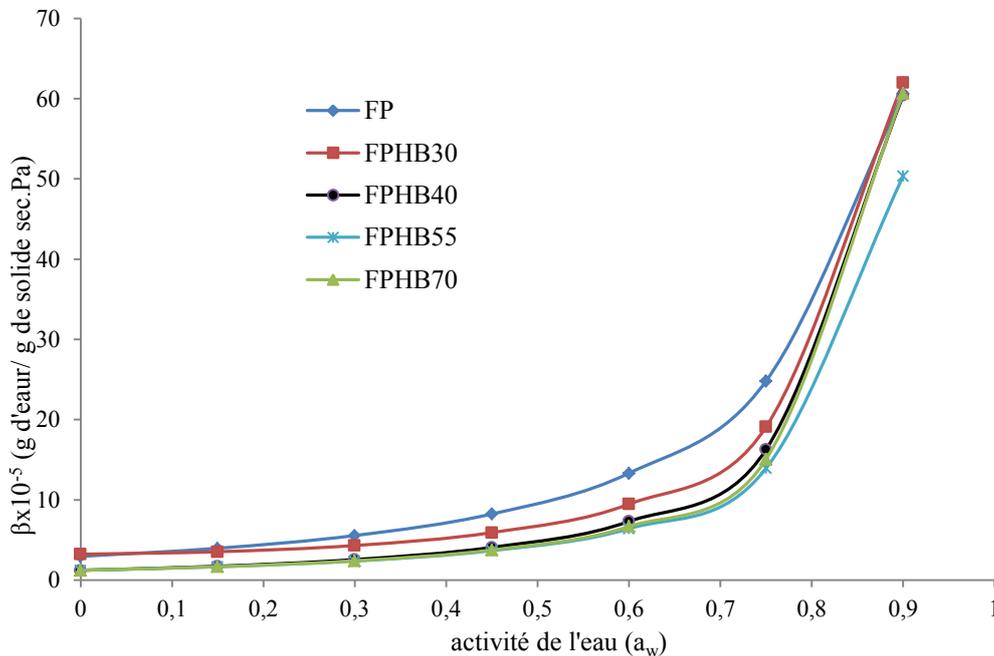


Figure IV-15 : Adsorptivité à l'eau des mélanges FP/PHB en fonction de l'activité de l'eau à 25°C.

Le coefficient de solubilité S , déterminé à $a_w = 0,6$ (Figure IV-16), décroît avec la proportion croissante de PHB entre 30 et 55 parts. Le coefficient de solubilité du mélange FPHB70, correspondant à un mélange en proportion équivalente de farine thermoplastifiée et de PHB, est proche de celui du mélange FPLA55 (42 % v/v de PHB pour 58 % v/v de farine thermoplastifiée).

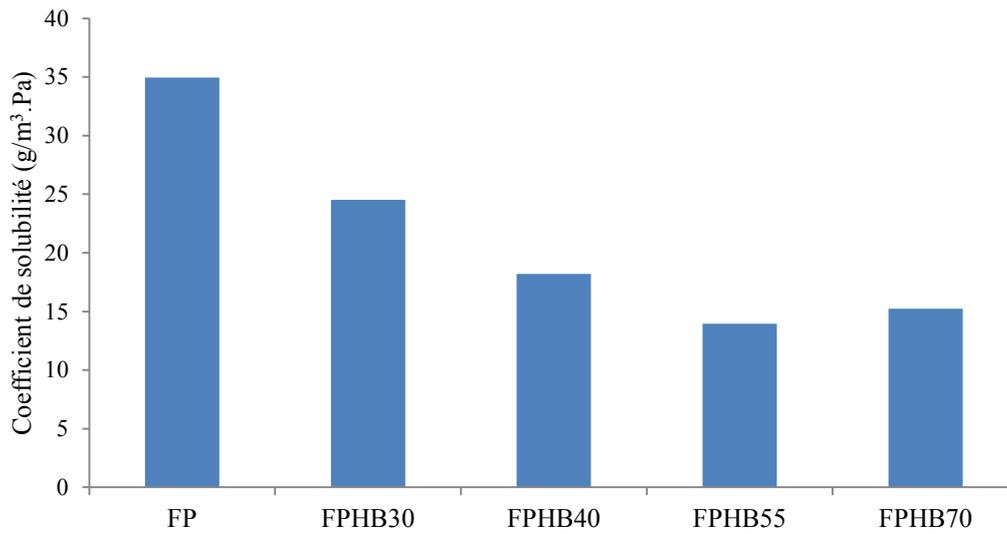


Figure IV-16 : Coefficients de solubilité des mélanges FP/PHB à $a_w = 0,6$ et à $T = 25^\circ\text{C}$.

Pour les taux de PHB croissant de 30 à 55 parts, l'évolution du coefficient de solubilité est la même que celle observée pour la perméabilité à la vapeur d'eau mesurée expérimentalement (Tableau IV-10). Il apparaîtrait donc que la perméabilité à la vapeur d'eau est dirigée par le phénomène de condensation-dissolution de la vapeur d'eau à la surface du matériau : le PHB, par sa dispersion dans la phase de farine thermoplastifiée, diminue l'hydrophilie des mélanges et donc du coefficient de solubilité. Par contre, pour le mélange FPHB70, la réaugmentation du coefficient de solubilité n'est pas cohérente avec la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, la plus faible valeur étant obtenue pour ce mélange. Nous pouvons supposer qu'à ce taux de PHB, sa percolation complète au sein de la matrice de farine thermoplastifiée (Figure IV-6) entraîne une plus grande accessibilité de la phase amylacée à une condensation et une dissolution de la vapeur d'eau. La diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau pour le mélange FPHB70 ne serait donc pas liée au coefficient de solubilité mais au coefficient de diffusion. En effet, pour ce mélange, bien que les forces d'attraction-membrane-perméat soient toujours présentes, la morphologie co-continue du mélange fait que les zones cristallines forment également des régions de continuité très large pour réduire le processus de diffusion de la vapeur d'eau à travers les matériaux (Figure IV-14).

IV.3.2 Perméabilité à l'oxygène

Les mesures de perméabilité à l'oxygène sur les éprouvettes des mélanges FP/PHB sont effectuées à 23°C et 50 % d'humidité relative (Figure IV-17). Comme pour les mélanges FP/PLA, Les valeurs obtenues sont comparées à celle du polyéthylène téréphtalate amorphe (APET), plastique utilisé pour l'emballage des denrées alimentaires (fruits, salades, charcuterie, etc.).

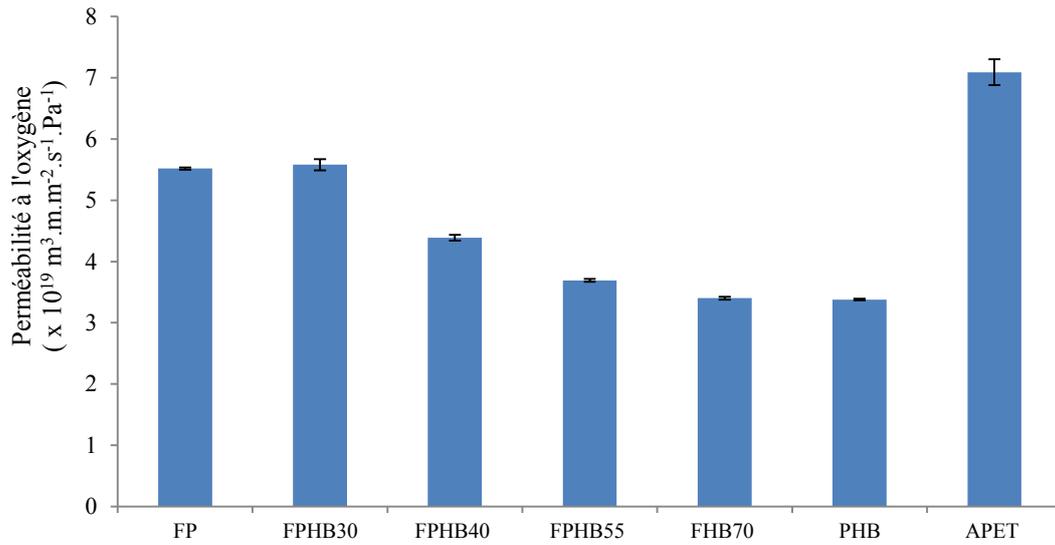


Figure IV-17 : Perméabilité à l'oxygène des éprouvettes de mélanges FP/PHB à 23°C et 50 %HR.

Le mélange à 30 parts de PHB a une perméabilité à l'oxygène pratiquement similaire à celle de la farine thermoplastifiée. L'augmentation de 40 à 70 parts de PHB pour 70 parts de farine introduite conduit à une diminution quasi-linéaire de la perméabilité à l'oxygène (Figure IV-18). Cela traduit l'effet de la cristallinité du PHB, qui empêche ou ralentit le passage des molécules d'oxygènes à travers les éprouvettes.

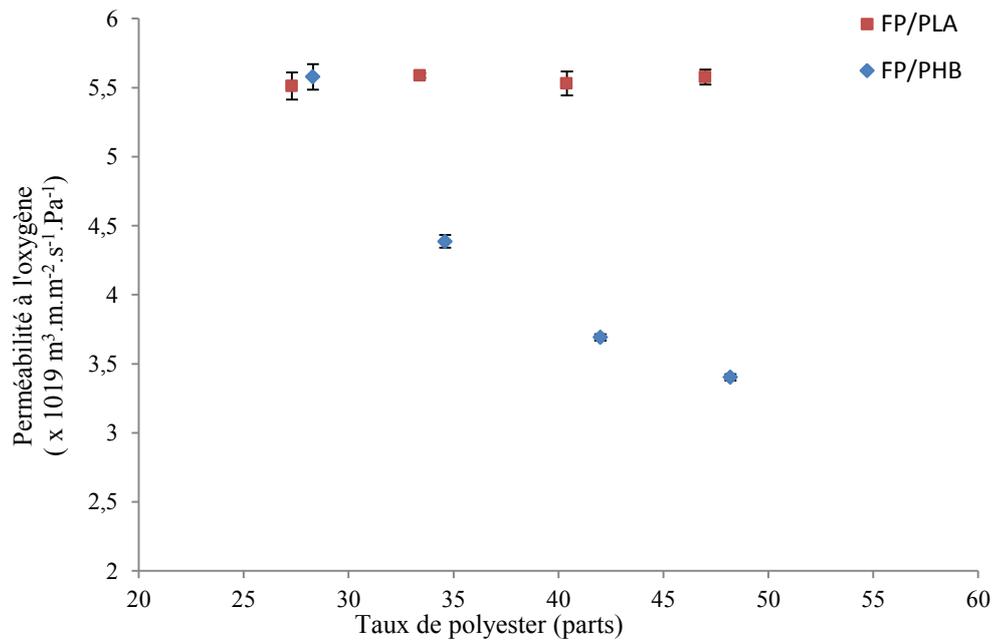


Figure IV-18 : Variations de la perméabilité à l'oxygène des éprouvettes des mélanges en fonction de la fraction volumique de polyester (PLA et PHB).

Le petit écart par rapport à la linéarité de la diminution de la perméabilité à l'oxygène pour le mélange à 48 % v/v de PHB (FPHB70) pourrait être dû à l'établissement de la région de continuité du PHB. En effet, ce type de morphologie pourrait entraîner une plus forte accessibilité de la phase de farine thermoplastifiée pour une condensation et une dissolution de l'humidité relative (50 %), cette dernière pouvant provoquer soit l'augmentation du volume de libre de la phase amylicée accessible et par conséquent la facilité de passage des molécules d'oxygène, ou soit la dissolution des molécules d'oxygènes et leur passage sous forme dissous dans l'éprouvette.

IV.3.3 Conclusion sur les propriétés barrières des mélanges FP/PHB

En résumé, la perméabilité à la vapeur d'eau est dirigée par le processus de solubilité de la vapeur d'eau sur les mélanges entre 30 et 55 parts de PHB (phase PHB dispersée dans la phase FP). Dès lors que le volume des deux phases en présence (PHB et FP) sont pratiquement équivalents et que la percolation du PHB est atteinte, c'est le processus de diffusion qui régit le phénomène de perméation de la vapeur d'eau. La perméabilité à l'oxygène pour les mélanges entre 30 et 70 part de PHB diminue quasi-linéairement, une petite remontée étant observée pour le mélange FPHB70, cela pouvant être dû à sa morphologie co-continue.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'influence du PHB sur une base thermoplastique de farine de blé. Son incorporation durant l'extrusion se traduit par une diminution du couple et de l'énergie mécanique spécifique de l'ordre de 10 % pour les taux de PHB croissant de 30 à 55 parts. Quel que soit le taux de PHB, la pression butée et la pression matière à la filière d'extrusion subissent des diminutions drastiques (de l'ordre de 30 à 40 % pour $P_{\text{butée}}$ et 37 à 45 % pour $P_{\text{filière}}$) par comparaison avec celles de l'extrusion de la farine seule.

Les caractéristiques thermiques, notamment les températures de cristallisation et de fusion du PHB contenu dans les mélanges FP/PHB diminuent légèrement. Cela pourrait être dû à une dégradation partielle du PHB mise en évidence par la chromatographie d'exclusion stérique effectuée sur la phase de PHB extrait des mélanges. La présence d'eau lors de l'extrusion, capable d'hydrolyser les chaînes de PHB contenu dans les mélanges pourrait être responsable de cette dégradation. Une autre hypothèse pouvant expliquer cette dégradation serait la faible résistance du PHB face au cisaillement plus ou moins intense qu'il subit lors de l'extrusion des mélanges.

Les propriétés mécaniques de module d'Young et de résistance maximale sont largement améliorées par rapport à celles de la farine thermoplastifiée et l'allongement à la rupture pour les mélanges FPHB30, FPHB40 et FPHB55 est meilleur que celui du PHB seul.

Les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène des éprouvettes de mélange FP/PHB sont largement améliorées par rapport à celles de la farine thermoplastifiée. Pour un même taux en polyester, la barrière à la vapeur d'eau et celle à l'oxygène (à l'exception du mélange FPHB30) sont plus fortes dans les mélanges FP/PHB que dans les mélanges FP/PLA alors que c'est l'inverse qui prévaut en ce qui concerne les résistances maximales en traction.

C'est à la lumière de ces résultats et dans l'optique de trouver un compromis raisonnable entre propriétés barrières et propriétés mécaniques qu'une étude de l'incorporation des deux polyesters dans la phase de farine thermoplastifiée va être effectuée, avec pour objectif ultime, la fabrication de barquettes plastiques alimentaires.



Chapitre V : Optimisation des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour la fabrication de barquettes alimentaires

V.1	Formulation des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour le moulage de barquettes alimentaires	200
V.1.1	Préparation des mélanges FP/PLA/PHB	200
V.1.2	Résistance mécanique et perméabilité des mélanges FP/PLA/PHB.....	207
V.1.3	Bilan sur l'influence simultanée des deux polyesters sur la matrice de farine thermoplastifiée	213
V.2	Aptitude au contact alimentaire des matériaux mélanges farine thermoplastifiée/polyester biodégradable	214
V.2.1	Migration globale dans les simulants aqueux.....	214
V.2.2	Imperméabilité aux graisses	215
V.3	Biodégradabilité des matériaux mélanges FP/polyester biodégradable	216
V.3.1	Conditions de mesure de la biodégradation.....	216
V.3.2	Validation du test de biodégradabilité selon la norme NF EN ISO14855.....	216
V.3.3	Evaluation de la biodégradabilité ultime des mélanges FP/polyester.....	217
V.4	Conclusion.....	219

V. Optimisation des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour la fabrication de barquettes alimentaires

Notre objectif dans ce chapitre est de valider la mise en œuvre des mélanges farine thermoplastifiée-polyesters biodégradables pour la fabrication de corps de barquettes d'emballage alimentaire de denrées périssables comme la viande ou les fromages. Cette validation portera sur trois points essentiels :

- les limites de résistance mécanique et de perméabilité à la vapeur d'eau atteignables pour ces matériaux mélange moulés par injection
- leur aptitude au contact alimentaire
- et l'impact de l'incorporation des polyesters biodégradables dans la farine thermoplastifiée sur la biodégradabilité des matériaux.

V.1 Formulation des mélanges farine thermoplastifiée/polyesters biodégradables pour le moulage de barquettes alimentaires

Dans cette partie, nous allons nous atteler à l'étude de l'influence simultanée des deux polyesters dans la matrice thermoplastique de farine de blé au travers d'un plan d'expériences. L'objectif de ce plan d'expériences (PEX) est de déterminer les liens existants entre les facteurs comme les taux en PHB et PLA et des réponses tels que les variables d'extrusion, les propriétés mécaniques et la perméabilité à la vapeur d'eau des mélanges formulés.

V.1.1 Préparation des mélanges FP/PLA/PHB

Les mélanges farine thermoplastifiée-polyesters sont préparés en extrudeur bivis avec la même configuration et profil de vis que précédemment (Figure II-13). Le profil de température de consigne du fourreau est le même que celui adopté pour les mélanges FP/PHB (Tableau II-8), et la vitesse de rotation des vis est adaptée pour maintenir un rapport Q/N (débit/vitesse) constant et donc un taux de remplissage de l'extrudeur identique. Le PLA et le PHB, de granulométrie et de masse volumique voisines, sont prémélangés avant introduction dans le module 5 du fourreau de l'extrudeur, après plastification de la farine par l'eau et le glycérol dans la première partie de l'extrudeur.

La réalisation des points d'expériences s'est faite au moyen d'une matrice de Doehlert. C'est un plan d'expérience qui permet une répartition de manière régulière des points dans l'espace expérimental et également une introduction facile d'éventuels nouveaux facteurs, qui pourraient venir compléter les premières expériences.

La répartition des points expérimentaux dans le domaine de variation des deux facteurs, le nombre de parts de PLA et le nombre de parts de PHB, pour 75 parts de farine thermoplastifiée qui correspond à une composition théorique de 61,4 % de farine sèche, 17,6 % d'eau et 21 % de glycérol, définit la matrice d'expérience de Doehlert (Tableau V-1).

Facteur	Variable codée X_i	Niveau minimal ($X_i = -1$)	Niveau maximal ($X_i = +1$)	Centre du domaine ($X_i = 0$)	Pas de variation ΔU_i théorique
U_1 : PLA (en parts)	X_1	0	50	25	25
U_2 : PHB (en parts)	X_2	0	50	25	28,87
Farine thermoplastifiée			75 parts		

Tableau V-1 : Coordonnées codées et réelles des points expérimentaux du plan d'expérience de Doehlert.

X_i est la variable codée associée à la variable réelle U_i selon l'équation :

$$X_i = \frac{U_i - U_i^0}{\Delta U_i} \quad (\text{V-1})$$

avec U_i^0 , la valeur de U_i au centre du domaine expérimental et ΔU_i , le pas de variation de U_i dans le domaine expérimental.

Cette matrice de Doehlert permet de calculer les coefficients d'un modèle polynomial du second degré :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^2 b_i X_i + \sum_{i=1}^2 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i,j=1, i \neq j}^2 b_{ij} X_i X_j \quad (\text{V-2})$$

avec Y la réponse étudiée, b_0 un coefficient constant correspondant à la valeur de la réponse au point central du domaine d'étude, b_i coefficient exprimant l'effet du facteur i , b_{ij} coefficient exprimant l'effet des interactions entre les facteurs i et j et b_{ii} les coefficients des termes carrés.

V.1.1.1 Exploitation des réponses du plan d'expériences

La matrice d'expériences en coordonnées codées et réelles est donnée dans le Tableau V-2. Le point au centre du domaine expérimental est répété trois fois pour apporter une estimation indépendante de la variance expérimentale.

N° Exp.	Variables codées		Variable réelles			Vitesse de rotation des vis (rpm)	Q/N
	X_{PLA}	X_{PHB}	PLA (en parts)	PHB (en parts)	Farine thermoplastique (en parts)		
1	1	0	50	25	75	330	0,086
2	-1	0	0	25	75	220	0,086
3	0,5	0,866	37,5	50	75	360	0,086
4	-0,5	-0,866	12,5	0	75	195	0,085
5	0,5	-0,866	37,5	0	75	250	0,086
6	-0,5	0,866	12,5	50	75	300	0,087
7	0	0	25	25	75	275	0,086
8	0	0	25	25	75	275	0,086
9	0	0	25	25	75	275	0,086

Tableau V-2 : Plan d'expérimentation en coordonnées codées et réelles pour l'étude des mélanges FP/PLA/PHB.

Toutes les réponses sont analysées grâce au logiciel NemrodW afin de générer une équation polynomiale du second degré qui modélise au mieux les réponses en fonction des deux facteurs et de leurs interactions. La validité des modèles polynomiaux du second degré pour chacune des réponses est représentée par la valeur du R^2_A (coefficient de régression ajusté) et de la valeur F_{obs} de Fisher-Snedecor.

La valeur F_{obs} de Fisher est obtenue à partir du test de Fisher, test d'hypothèse statistique qui permet de déterminer s'il existe une relation significative entre la réponse Y_i et l'ensemble des variables indépendantes. La méthode de Fisher suppose que les erreurs sur les réponses mesurées sont distribuées selon une loi de Laplace-Gauss. On l'utilise pour comparer la variance d'ajustement à celle expérimentale :

$$F_{obs} = \frac{\text{Variance d'ajustement}}{\text{Variance expérimentale}} = \frac{\frac{SS_{rés} - SS_{exp}}{v_{rés} - v_{exp}}}{\frac{SS_{exp}}{v_{exp}}} \quad (\text{V-3})$$

$$v_{rés} = p - 1 \quad (\text{V-4})$$

$$v_{exp} = N - n \quad (\text{V-5})$$

avec $SS_{rés}$: somme des carrés des écarts des résidus (écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales),

SS_{exp} : la somme des carrés des écarts expérimentaux (écarts calculés à partir des points répétés au centre du domaine expérimental)

$v_{rés}$: le nombre de degré de liberté des écarts des résidus

v_{exp} : le nombre de degré de liberté des écarts expérimentaux

p : le nombre de coefficients calculés (y compris la constante)

N : le nombre d'expériences réalisés

n : le nombre d'expériences dans le plan.

A partir de la valeur de F_{obs} , on peut affecter une probabilité P de rejeter à tort l'hypothèse nulle (H_0) qui postule l'absence de différence entre la variance d'ajustement et celle expérimentale. Si le rapport F_{obs} est inférieur à une valeur seuil statistique tirée de la table de Fisher-Snedecor (pour un risque α de 0,05 en général) aux différents degrés de libertés, l'hypothèse nulle H_0 est vérifiée : le modèle sera donc bien ajusté. En d'autres termes, si $F_{obs} \leq F_\alpha$ (ou si $P \geq \alpha$), le modèle peut être validé.

Le coefficient de régression ajusté R^2_A permet de juger de la qualité descriptive du modèle. Sa valeur est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\frac{SS_{rés}}{v_{rés}}}{\frac{SS_{tot}}{v_{tot}}} \quad (\text{V-6})$$

avec SS_{tot} la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne et v_{tot} le nombre de degré de liberté des écarts totaux ($v_{tot} = N - 1$). Les valeurs de R^2_A sont des indicateurs a posteriori de la qualité de la modélisation qui ne sont pertinents que si la matrice d'expériences est de bonne qualité.

Les coefficients du modèle sont calculés par le logiciel NemrodW grâce à l'écriture matricielle de la méthode de régression par les moindres carrés. En comparant la probabilité associée à chaque coefficient, il est possible de conclure quant à la pertinence de la présence de ces coefficients dans le modèle. Le test utilisé pour l'analyse de la pertinence des coefficients est le test t de Student. L'effet d'un coefficient sera dit significatif (c'est-à-dire que la variable ou l'interaction qui lui est associée a une influence sur la réponse), s'il est, pour un risque α donné (le plus souvent 5%), significativement différent de 0. L'hypothèse H_0 qui postule que $b_i = 0$ est testée pour contrer l'hypothèse H_1 qui postule que $b_i \neq 0$. Pour cela, on calcul pour chaque coefficient la statistique t_{obs} à partir de l'équation suivante :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{s(a_i)} \quad (V-7)$$

avec a_i la valeur du coefficient et $s(a_i)$ l'incertitude associée à la détermination de a_i (traduit l'écart-type du coefficient). Comme pour le F de Fisher, le t_{obs} est comparé à une valeur seuil critique t_{crit} , à $N-p$ degré de liberté, obtenue à partir de la table de Student (partie relative à un test bilatéral). La règle du test est alors la suivante :

- si $t_i > t_{crit}(\alpha, N-p)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- si $t_i < t_{crit}(\alpha, N-p)$, on accepte H_0 au risque accepté

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question, au risque α , n'est pas, significativement différent de 0 et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

Une fois le modèle mathématique validé, des courbes d'iso-réponses sont tracées pour prédire la réponse mesurée en fonction de toutes les combinaisons possibles des X variables. Elles constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal et s'interprètent comme les courbes de niveaux dessinées sur une carte topographique.

V.1.1.2 Variables de sorties de l'extrudeur

Les résultats expérimentaux obtenus pour le couple et la pression matière à la filière, en chaque point défini par la matrice d'expériences, sont rassemblées dans le Tableau V-3.

N° exp.	Couple (%)	P _{filière} (bar)
1	46,50	45,00
2	37,00	40,10
3	48,00	48,00
4	46,00	53,71
5	47,60	52,50
6	50,00	42,00
7	50,00	56,00
8	49,00	57,60
9	51,00	57,00

Tableau V-3 : Variables d'extrusion de mélanges FP/PLA/PHB obtenus dans les conditions du plan d'expériences de Doehlert.

Le modèle polynomial de second degré associé au couple d'extrusion, qui traduit l'effort de la machine lors de la plastification de la farine et du mélange avec les polyesters est moyennement ajusté (Tableau V-4) : la valeur F_{obs} de Fisher de 16,335 est inférieure à la valeur seuil de Fisher $F_{0,05;1;2}$ qui est de 18,51 (table de Fisher-Snedecor) mais reste tout de même élevée. Le R^2 ajusté est de 0,651, ce qui traduit la mauvaise qualité descriptive du modèle (Tableau V-5).

Origine des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance	F_{obs} ($F_{0,05;3;2} = 18,51$)	Probabilité (%)
Écart résiduel	18,3350	N-p = 3	6,1117		
Ecart d'ajustement	16,3350	n-p = 1	16,3350	16,3350	5,6
Ecart expérimental pur	2	N-n = 2	1		
Ecart total	140,12	N-1 = 8			

Tableau V-4 : Analyse des variances pour le modèle affecté au couple d'extrusion.

Les coefficients du modèle reliant le couple d'extrusion (réponse Y_1) avec les variables traduisant les proportions de PLA et de PHB introduites sont présentées dans le Tableau V-5.

Ecart type de la réponse	2,472
R^2	0,869
R^2 ajusté	0,651
Nombre de degré de liberté (N-p)	3

Coefficient	Valeurs des coefficients	Ecart-Type	t_{obs} ($t_{crit(0,05;3)} = 3,182$)	Probabilité %
b_0	50,0	1,427	35,03	< 0,01 ***
b_1 (PLA)	3,1	1,427	2,17	11,8
b_2 (PHB)	1,27	1,427	0,89	43,9
b_{11} (PLA ²)	-8,25	2,257	-3,66	3,54 *
b_{22} (PHB ²)	-0,05	2,257	-0,02	98,4
b_{12} (PLA.PHB)	-2,08	2,855	-0,73	51,9

Tableau V-5 : Analyse statistique des coefficients affecté au couple d'extrusion.
 (* : $1 < P < 5$; ** : $0,1 < P < 1$; *** : $0,01 < P < 0,1$).

Il apparaît que dans le domaine expérimental envisagé pour les proportions de PLA et de PHB, le couple varie peu. Au regard de l'écart type (2,472) relativement élevé sur cette réponse, seul le coefficient b_{22} associé à la variable codée X^2_{PLA} apparaît significatif ($t_{obs} < t_{crit}$), traduisant l'effet prépondérant du nombre de parts de PLA sur cette réponse. Les courbes d'iso-réponses tracées grâce à ce modèle polynomial (Figure V-1) illustrent bien l'augmentation significative du couple de 37 à près de 50 % lorsque le nombre de parts de PLA passe de 0 à 25 alors que les variations du nombre de parts de PHB n'a pas d'effet significatif sur ce couple.

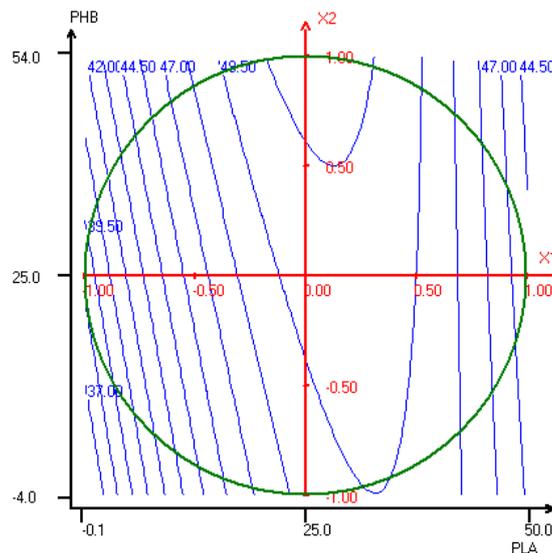


Figure V-1 : Courbes d'iso-réponses du couple d'extrusion (en %) du couple PLA/PHB.

Le modèle polynomial du second degré est nettement beaucoup mieux ajusté pour décrire les variations de la pression matière à la filière (Tableau V-6). Le F de Fisher calculé (0,0031) correspond à une probabilité de 96,1 % pour que l'erreur d'ajustement du modèle soit négligeable si on la

compare à l'erreur aléatoire des réponses mesurées. La valeur du R^2_A (0,99) traduit l'excellente qualité descriptive du modèle (Tableau V-7).

Origine des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance	F_{obs} ($F_{0,05;3;2} = 18,51$)	Probabilité (%)
Ecart résiduel	1,309	3	0,4362		
Ecart d'ajustement	0,002	1	0,0020		
Erreur expérimentale pur	1,307	2	0,6533	0,0031	96,1
Total	353,38	8			

Tableau V-6 : Analyse des variances pour le modèle affecté à la pression matière à la filière.

Ecart type de la réponse	0,660
R^2	0,996
R^2 ajusté	0,990
Nombre de degré de liberté (N-p)	3

Coefficient	Valeurs des coefficients	Ecart-Type	t_{obs} ($t_{crit(0,05;3)} = 3,182$)	Probabilité %
b_0	56,867	0,381	149,13	< 0,01 ***
b_1 (PLA)	2,432	0,381	6,38	0,781 **
b_2 (PHB)	-4,680	0,381	-12,27	0,117 **
b_{11} (PLA ²)	-14,317	0,603	-23,75	0,0164 ***
b_{22} (PHB ²)	-5,647	0,603	-9,37	0,258 **
b_{12} (PLA.PHB)	4,163	0,763	5,46	1,21 *

Tableau V-7 : Analyse statistique des coefficients affecté à la pression matière à la filière.

L'effet du nombre de parts de PLA est prépondérant sur la viscosité du mélange au passage de la filière, avec un maximum de la pression à la filière situé au voisinage de 25 parts de PLA, l'augmentation du nombre de parts de PHB ayant tendance à diminuer cette réponse et donc la viscosité du mélange (Figure V-2).

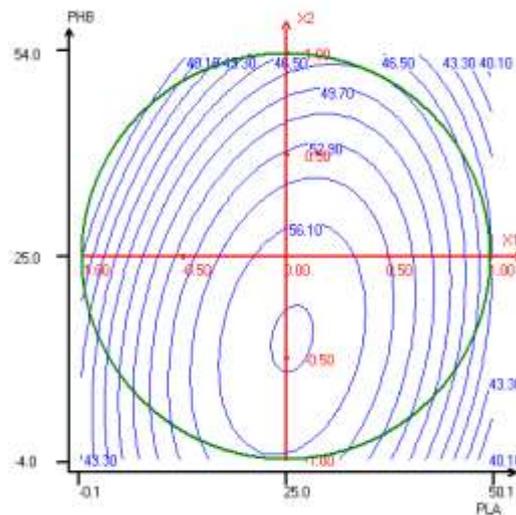


Figure V-2 : Courbes d'iso-réponses de la pression à la filière (bar) du couple PLA/PHB.

En conclusion, avec la configuration et le profil de vis choisi, la préparation d'une large gamme de mélange farine thermoplastifiée/PLA/PHB peut être réalisée avec une bonne efficacité de mélange à un coût d'énergie mécanique équivalent (126 à 174 Wh/kg correspondant à des couples de 37 à 51 %). L'augmentation de viscosité du mélange avec une plus grande proportion de PLA ne pénalisera pas significativement les conditions du moulage par injection. Les mélanges obtenus grâce à la réalisation de ce plan d'expériences sont moulés par injection dans les mêmes conditions que précédemment (§ II.2.2). Les caractérisations sont effectuées sur les éprouvettes après stockage à 25°C et 60 % d'humidité relative pendant au moins trois semaines pour permettre la stabilisation de leur humidité à l'équilibre.

V.1.2 Résistance mécanique et perméabilité des mélanges FP/PLA/PHB

Les caractéristiques de résistance à la traction (contrainte maximale σ_{\max} , allongement à la rupture ε_r et module d'Young E) et de perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des éprouvettes moulées par injection des mélanges issus du plan d'expérience de Doehlert sont rassemblées dans le Tableau V-8.

N° exp.	Résistance à la traction			WVP ($\times 10^{11}$ g.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
	σ_{\max} (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)	
1	4,19	2,03	359,90	2,40
2	4,50	10,70	318,20	5,19
3	5,20	1,60	493,45	1,71
4	5,30	17,53	257,60	6,38
5	10,50	11,53	504,20	3,44
6	5,87	2,10	460,35	1,68
7	11,25	3,40	856,00	1,66
8	11,70	3,30	843,00	1,80
9	13,68	2,10	793	1,00

Tableau V-8 : Résistance à la traction et perméabilité des éprouvettes injectées de mélanges FP/PLA/PHB obtenus dans les conditions du plan d'expériences de Doehlert.

Comme pour les variables d'extrusion, les coefficients d'un modèle polynomial du second degré reliant ces réponses aux variables d'entrée, nombre de part de PLA et nombre de parts de PHB pour 75 parts de farine thermoplastifiée introduite, peuvent être calculées (Tableau V-9 à Tableau V-16) :

➤ Contrainte maximale

Origine des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance	F_{obs} ($F_{0,05;3;2} = 18,51$)	Probabilité (%)
Ecart résiduel	7,2469	3	2,4156		
Ecart d'ajustement	3,9043	1	3,9043	2,3361	26,6
Erreur expérimental pur	3,3426	2	1,6713		
Total	109,1939	8			

Tableau V-9 : Analyse des variances pour le modèle affecté à la contrainte maximale.

Ecart type de la réponse	1,554
R ²	0,934
R ² ajusté	0,823
Nombre de degré de liberté (N-p)	3

Coefficient	Valeurs des coefficients	Ecart-Type	t _{obs} (t _{crit(0,05 ; 3) = 3,182})	Probabilité %
b ₀	12,210	0,897	13,61	0,0859 ***
b ₁ (PLA)	0,652	0,897	0,73	52,0
b ₂ (PHB)	-1,365	0,897	-1,52	22,5
b ₁₁ (PLA ²)	-7,865	1,419	-5,54	1,16 *
b ₂₂ (PHB ²)	-4,702	1,419	-3,31	4,53 *
b ₁₂ (PLA.PHB)	-3,389	1,795	-1,89	15,5

Tableau V-10 : Analyse statistique des coefficients pour la contrainte maximale.

➤ **Allongement à la rupture**

Origine des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance	F _{obs} (F _{0,05 ; 3 ; 2 = 18,51})	Probabilité (%)
Ecart résiduel	1,8315	3	0,6105		
Ecart d'ajustement	0,7848	1	0,7848		
Erreur expérimental pur	1,0467	2	0,5233	1,4996	34,5
Total	265,1934	8			

Tableau V-11 : Analyse des variances pour le modèle affecté à l'allongement à la rupture.

Ecart type de la réponse	0,781
R ²	0,993
R ² ajusté	0,982
Nombre de degré de liberté (N-p)	3

Coefficient	Valeurs des coefficients	Ecart-Type	t _{obs} (t _{crit(0,05 ; 3) = 3,182})	Probabilité %
b ₀	2,933	0,451	6,50	0,739 **
b ₁ (PLA)	-3,973	0,451	-8,81	0,308 **
b ₂ (PHB)	-7,321	0,451	-16,23	0,0509 ***
b ₁₁ (PLA ²)	3,432	0,713	4,81	1,71 *
b ₂₂ (PHB ²)	5,865	0,713	8,22	0,376 **
b ₁₂ (PLA.PHB)	3,176	0,902	3,52	3,89 *

Tableau V-12 : Analyse statistique des coefficients pour l'allongement à la rupture.

➤ **Module d'Young**

Origine des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance	F _{obs} (F _{0,05 ; 3 ; 2 = 18,51})	Probabilité (%)
Ecart résiduel	1,1653x10 ⁴	3	3,8844x10 ³		
Ecart d'ajustement	9,44 x10 ³	1	9,44 x10 ³		
Erreur expérimental pur	2,1267x10 ³	2	1,10633 x10 ³	8,533	10
Total	4,2677x10 ⁵	8			

Tableau V-13 : Analyse des variances pour le modèle affecté au module d'Young.

Ecart type de la réponse	62,325
R ²	0,973
R ² ajusté	0,927
Nombre de degré de liberté (N-p)	3

Coefficient	Valeurs des coefficients	Ecart-Type	t _{obs} (t _{crit(0,05 ; 3) = 3,182})	Probabilité %
b ₀	830,667	35,984	23,08	0,0178 ***
b ₁ (PLA)	60,517	35,984	1,68	19,1
b ₂ (PHB)	55,427	35,985	1,54	22,1
b ₁₁ (PLA ²)	-491,617	56,895	-8,64	0,326 **
b ₂₂ (PHB ²)	-371,838	56,898	-6,54	0,728 **
b ₁₂ (PLA.PHB)	-123,268	71,969	-1,71	18,5

Tableau V-14 : Analyse statistique des coefficients pour le module d'Young.

➤ Perméabilité à la vapeur d'eau

Origine des variations	Somme des carrés	Degrés de liberté	Variance	F _{obs} (F _{0,05 ; 3 ; 2 = 18,51})	Probabilité (%)
Ecart résiduel	0,3675	3	0,1225		
Ecart d'ajustement	0,0024	1	0,0024		
Erreur expérimental pur	0,3651	2	0,1825	0,00131	91,9
Total	27,0798	8			

Tableau V-15 : Analyse des variances pour le modèle affecté à la perméabilité à la vapeur d'eau.

Ecart type de la réponse	0,350
R ²	0,986
R ² ajusté	0,964
Nombre de degré de liberté (N-p)	3

Coefficient	Valeurs des coefficients	Ecart-Type	t _{obs} (t _{crit(0,05 ; 3) = 3,182})	Probabilité %
b ₀	1,487	0,202	7,36	0,519 **
b ₁ (PLA)	-1,415	0,202	-7,00	0,598 **
b ₂ (PHB)	-1,856	0,202	-9,19	0,273 **
b ₁₁ (PLA ²)	2,308	0,319	7,23	0,547 **
b ₂₂ (PHB ²)	1,652	0,320	5,17	1,40 *
b ₁₂ (PLA.PHB)	1,715	0,404	4,24	2,40 *

Tableau V-16 : Analyse statistique des coefficients pour la perméabilité à la vapeur d'eau.

Pour toutes réponses, l'ajustement des modèles polynomiaux du second degré apparaissent satisfaisants au regard des écarts types expérimentaux et les courbes d'iso-réponses tracées grâce à ces modèles de bonne qualité descriptive conduisent aux prévisions suivantes :

- l'augmentation simultanée, en proportion équivalente, du nombre de parts de PLA et de PHB de 0 à 25 conduit à celle de la contrainte maximale (Figure V-3) et du module d'Young (Figure V-4) au détriment de l'allongement à la rupture qui diminue de façon quasi-linéaire avec la proportion des polyesters (Figure V-5).

Une valeur maximum supérieure à 800 MPa pour le module est atteinte pour 25 parts de PLA et 25 parts de PHB, soit au total 50 parts de polyesters pour 75 parts de farine thermoplastifiée. Au-delà de ces proportions, l'augmentation du PLA et/ou du PHB n'améliore pas le module d'Young, voire le diminue. L'effet du nombre de parts de PLA sur la contrainte maximale est cependant prépondérant sur celui du nombre de parts de PHB, et des valeurs supérieures à 11 MPa seront obtenues pour 25 parts de PLA et une plus large gamme de PHB (12,5 à 37,5 parts). Ce qui permettra de conserver des allongements à la rupture voisins de 10 à 15 % aux plus faibles valeurs de PHB. L'augmentation du nombre de parts de PLA au-delà de 25 parts agit moins sur l'allongement à la rupture que celle du nombre de parts de PHB qui s'avère ainsi le polyester le plus rigidifiant ; alors que le PLA contribue plus fortement à la résistance à la rupture, les deux polyesters auront des contributions voisines pour le module d'Young.

- l'équivalence des effets du nombre de parts de PLA et de PHB sur la perméabilité à la vapeur d'eau se retrouve lorsque le nombre de parts de ces deux polyesters augmente dans les mêmes proportions entre 0 et 25 parts (Figure V-6).

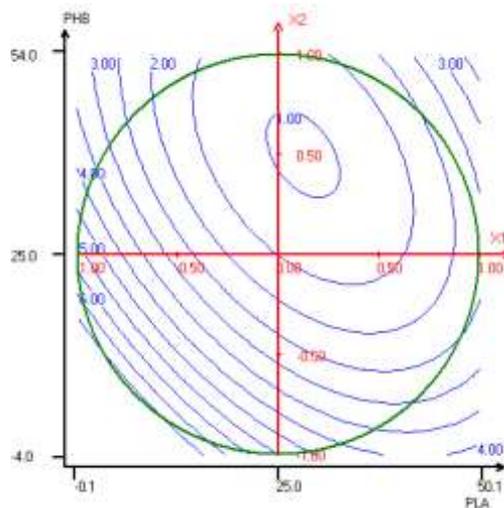


Figure V-6 : Courbes d'iso-réponses de la perméabilité à la vapeur d'eau ($\times 10^{11}$ g.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹) du couple PLA/PHB.

Mais c'est aux valeurs supérieures à 25 parts de PHB que les perméabilités à la vapeur d'eau minimales seront atteintes ($WVP < 2 \times 10^{-11}$ g.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹) pour 25 parts (ou plus) de PLA. La contribution du PHB à la limitation de la perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux apparaît donc plus importante que celle du PLA.

Ces différences de contribution des deux polyesters aux propriétés des mélanges avec la farine thermoplastifiée, équivalentes lorsque les proportions restent inférieures à 25 parts de chaque, soit 50 parts de polyesters pour 75 parts de farine thermoplastifiée, et différentes au-delà, peuvent s'interpréter

au regard de la structure du mélange généré en extrusion bivis puis en injection thermoplastique. En effet, comme le montre la Figure V-7, nous pouvons remarquer que, dès lors que la quantité de polyesters devient supérieure à celle de la farine thermoplastifiée, le module d'Young ainsi que la contrainte maximale chutent pour atteindre des valeurs similaires à celles des mélanges à faible proportions en polyesters.

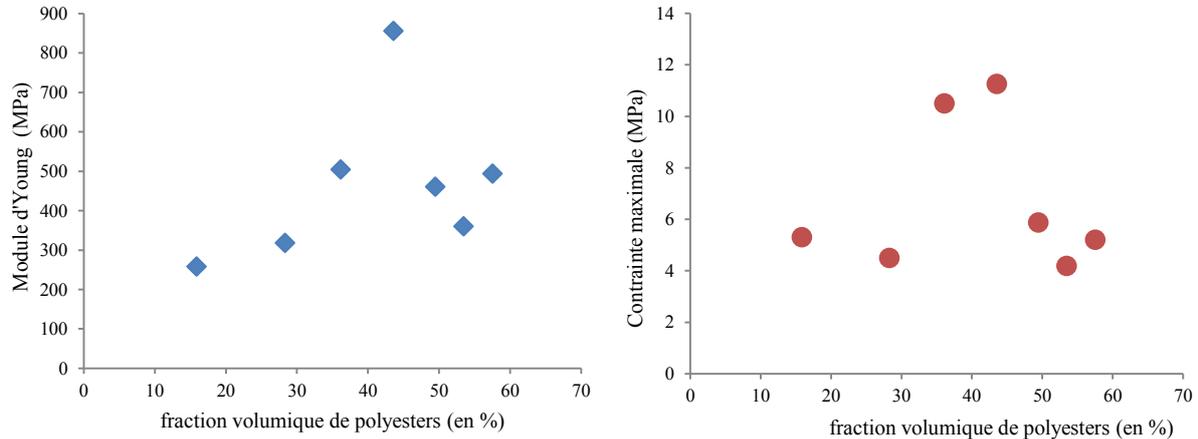


Figure V-7 : Evolution du module d'Young et de la contrainte des mélanges FP/PLA/PHB en fonction de la fraction volumique totale des polyesters.

Cela va à l'encontre de ce qui a été observé dans la littérature pour des mélanges phase amyliacée/polyester (Schwach, 2004) où les propriétés mécaniques sont améliorées même à taux de polyester supérieur à celui de la phase amyliacée (Figure I-25). Cette contradiction peut être levée si l'on prend en compte l'efficacité du mélange en extrudeur bivis. En effet, lorsque la fraction de polyesters (PLA+PHB) devient supérieure à celle de la farine thermoplastifiée, et sachant que le PLA est plus compatible avec le PHB, les deux phases en présence (polyester et FP), non miscibles, présenteraient une importante interface conduisant à une répulsion des phases pouvant mener à un glissement à l'interface lors de leur passage dans la filière. Les deux phases ne seraient donc plus neutres l'une par rapport à l'autre. La création de vide aux interfaces par répulsion des phases lors du mélange en extrudeur bivis dans la seconde partie de l'extrudeur (phase farine thermoplastifiée dispersée dans une phase polyester fondu majoritaire) conduirait ainsi à des matériaux moulés dont la fragilité de leur structure serait générée par une forte concentration des contraintes à l'interface engendrée par la séparation des phases. L'efficacité des mélanges en fraction minoritaire de farine thermoplastifiée pourrait être améliorée avec une configuration et un profil de vis adéquat. Il est évident qu'une introduction des polyesters, en proportion majoritaire, dans le premier module de l'extrudeur et une incorporation de la farine pré-thermoplastifiée dans le cinquième module se traduiraient par des caractéristiques mécaniques bien différentes que celles observées dans le plan d'expériences pour les mélanges en fraction minoritaire de farine thermoplastifiée.

V.1.3 Bilan sur l'influence simultanée des deux polyesters sur la matrice de farine thermoplastifiée

L'incorporation de 20 à 25 % massique de PLA et 10 à 20 % de PHB dans une matrice de farine thermoplastifiée à 23,3 % de glycérol permet de produire des mélanges moulables par injection thermoplastique sous forme de pièces de faible épaisseur (~ 1 mm). La résistance mécanique en traction de tels mélanges (11 à 12 MPa de contrainte maximale, 675 à 815 MPa de module d'Young et 5 à 10 % d'élongation à rupture) apparaît suffisante pour un usage de conteneur alimentaire, par comparaison avec les matériaux plastiques couramment mis en œuvre (Tableau V-17).

Caractéristiques	Issus du plan d'expérience	PEHD*	PVC*	PEBD*	PS expansé**	PS cristal*
Module d'Young (GPa)	0,7 – 0,8	0,5 – 1,1	2,4 – 4	0,13 – 0,3	0,001 – 0,0025	2,5 – 3,5
Contrainte maximale (MPa)	11 – 12	25 – 30	35 – 50	10 – 15	0,15 – 0,45	35 – 60
Allongement à la rupture (%)	5 – 10	500 – 700	25 – 80	200 – 600	2 – 4	1 – 4

* : (Trotignon et al., 2006; Pothet, 2008; Carrega, 2009; Omnexus, 2013)

** : (Trotignon et al., 2006; Matbase, 2014)

Tableau V-17 : Propriétés mécaniques des matériaux issus du plan d'expérience comparées à celles des plastiques conventionnels.

Nous pouvons ainsi remarquer que les matériaux issus du plan d'expériences ont un module d'Young pratiquement similaire à ceux du PEHD et du PEBD. Ils présentent un couple contrainte maximale/allongement à la rupture assez faible par rapport à ces deux polymères mais possède néanmoins des propriétés mécaniques beaucoup plus intéressantes que celles du PS expansé.

Rappelons que la présence de polyester (PLA ou PHB), en proportion inférieure à 55 parts (42 % en volume), suffit à rendre ces matériaux beaucoup moins sensible à l'eau, en minimisant leur adsorption à moins de 3 % g/g pour les mélanges FP/PLA et moins 5 % g/g pour les mélanges FP/PHB pour une humidité relative de 60% (§ III.3.1.1 et § IV.3.1). Notons également que la perméabilité à la vapeur d'eau des mélanges issus du plan d'expériences, inférieure à $10 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ($\sim 6,2 \times 10^{11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), autorise l'usage comme emballage de viandes ou de fromages (Figure I-1). Le moulage par injection de barquettes alimentaires prototype (Figure V-8) s'est avéré possible et les mesures de perméabilité à l'oxygène effectuées sur des échantillons découpés dans la barquette situent leur performance à l'équivalent des barquettes actuellement mise en œuvre pour la distribution de viandes ou de fromages.



Figure V-8 : Exemples de barquettes, de dimensions 15 x 23 x 4,5 cm moulées à partir des mélanges formulés au cours du projet VEGEPACK®.

Ces matériaux mélanges FP/PLA/PHB atteignent donc les requis en termes de propriétés barrières et de résistances mécaniques pour un corps barquette comme conteneur alimentaire, sans requérir au pelliplaquage ou au traitement de surface. Les tests de migration dans les simulants aqueux et d'imperméabilité aux graisses vont confirmer cette compatibilité pour les usages en emballage alimentaire.

V.2 Aptitude au contact alimentaire des matériaux mélanges farine thermoplastifiée/polyester biodégradable

L'aptitude au contact alimentaire des matériaux plastiques pour l'emballage est couramment mesurée par la migration globale de ses constituants dans les simulants aqueux et par son imperméabilité aux graisses.

V.2.1 Migration globale dans les simulants aqueux

Les tests de migration globale sont destinés à déterminer la quantité de matière sèche extractible du matériau lors d'un contact prolongé avec un simulant aqueux représentatif des compositions liquides susceptibles d'être présentes dans le contenu de l'emballage. La norme NF EN 1186 définit les simulants aqueux et les conditions de mise en contact (partie expérimentale n° VI.3.10). Une éprouvette de 1 dm² de surface est immergée dans 100 ml de simulant aqueux pendant 10j à 40°C. Le simulant récupéré après avoir retiré l'éprouvette est évaporé à un faible volume grâce à un évaporateur rotatif puis séché à 105°C jusqu'à l'évaporation complète du simulant.

Le Tableau V-18 rassemble les résultats obtenus pour les matériaux mélange FP/PLA et FP/PHB.

		FPLA30	FPLA70	FPHB30	FPHB70
Compositions massique réelle (en %) des mélanges injectés	FP	75,0	56,2	75,0	56,0
	PLA	25,0	43,8	25,0	44,0
Migration globale (mg/dm ²)					
Simulant aqueux	Eau	10,75 ± 0,35	8,55 ± 0,30	10,20 ± 0,40	8,20 ± 0,30
	Acide acétique (3% m/v)	10,00 ± 0,50	8,1 ± 0,5	9,80 ± 0,35	7,90 ± 0,35
	Ethanol (50% v/v)	9,20 ± 0,40	8,35 ± 0,50	9,00 ± 0,50	8,65 ± 0,45

Tableau V-18 : Tests de migration globale des matériaux mélange FP/Polyester biodégradable dans les simulants aqueux.

Il apparaît que c'est dans l'eau que le maximum de matière sèche extractible est obtenu dans les conditions du test (10 jours de contact à 40°C), bien que les différences avec les deux autres simulants aqueux soient peu significatives. La quantité de matière sèche extraite apparaît quasi proportionnelle à la proportion de farine thermoplastifiée (voire même à la quantité de glycérol théoriquement contenue dans le mélange qui représente environ 30 % de FP). Ce qui pourrait indiquer que l'essentiel des composés qui migrent est constitué par le glycérol. Et pour tous les mélanges contenant au moins 25 % de polyesters biodégradables, la quantité de matière sèche migrant dans le simulant aqueux reste inférieure ou égale à la limite maximale autorisée qui est de 10 mg/dm² avec un écart type de 2 mg/dm². Ces matériaux peuvent donc être considérés comme aptes au contact avec les aliments d'après ce test de migration globale.

V.2.2 Imperméabilité aux graisses

Les tests d'imperméabilité aux graisses sont destinés à évaluer le risque de migration de matières grasses contenues dans l'aliment au contact de l'emballage, conduisant à la formation de tâches à sa surface. La norme ISO 16532 définit les conditions de test visant à établir un niveau d'imperméabilité aux graisses. Un film d'huile de palme colorée est appliqué à la surface supérieure d'une éprouvette du matériau d'emballage de 1 mm d'épaisseur (partie expérimentale n° VI.3.11), dont la face inférieure est maintenue en contact avec un papier absorbant sous l'effet d'un poids de 50 à 55 g. L'apparition d'auréoles de graisses est suivie par observation visuelle du papier absorbant.

Pour tous les matériaux mélange testés (FPLA30, FPLA70, FPHB30 et FPHB70), aucun transperçement d'huile de palme n'a été observé au bout d'un mois de contact, ce qui permet de conclure que ces matériaux sont compatibles pour l'emballage d'aliments riches en matières grasses comme par exemple certaines viandes ou les fromages.

V.3 Biodégradabilité des matériaux mélanges FP/polyester biodégradable

Les constituants des mélanges farine thermoplastifiée/PLA ou PHB sont connus individuellement pour leur biodégradabilité (§ I.2, Tableau I-4), respectant en particulier la norme EN 13432 de compostabilité. Il est apparu cependant nécessaire de valider cette caractéristique pour les mélanges formés par extrusion bivis en étudiant l'impact de la présence de polyesters sur la cinétique de biodégradation en milieu compost.

V.3.1 Conditions de mesure de la biodégradation

La norme NF EN ISO 14855 définit les conditions de mesure de biodégradabilité des matériaux plastiques pour les essais en laboratoires (partie expérimentale n° VI.3.9). Les matériaux préparés par extrusion bivis sous forme de granulés sont exposés à un inoculum de compost 100 % végétale (100 g de matériaux mélangés à 600 g en matière sèche d'inoculum) dans un fermenteur aérobie où la température (58 ± 2 °C), l'aération initiée en utilisant de l'air saturé en eau, l'humidité (≈ 50 %) et le pH (7 à 9) sont contrôlés.

Le banc de test mis en œuvre (partie expérimentale n° VI.3.9) permet de tester en parallèle sept matériaux : FP, PLA, PHB, FPLA30, FPLA70, FPHB30, FPHB70. Les résultats obtenus permettent de calculer la quantité de CO₂ théoriquement produite par dégradation totale du carbone organique total (COT).

V.3.2 Validation du test de biodégradabilité selon la norme NF EN ISO14855

Le Tableau V-19 rassemble les critères de validation des tests de biodégradabilité effectués sur les matériaux mélanges FP/polyester biodégradable.

Critères de Validation	Résultats de l'étude
Production des blancs entre 50 mg et 150 mg de CO ₂ par g de solides volatils au bout de 10 jours d'essai	Production moyenne de 70,40 mg/g de solides volatils
Référence cellulose dégradé en CO ₂ à 70 g par 100 g du carbone théorique au bout de 45 jours	Production moyenne de 73,9 g par 100 g de carbone théorique
Moins de 20 % d'écart entre les trois réacteurs contenant la référence cellulose	17,32 % d'écart au maximum entre le plus faible et le plus fort

Tableau V-19 : Validation des critères de la norme ISO 14855 pour l'essai de biodégradabilité des matériaux FP/PLA(ou PHB).

Le blanc a bien produit entre 50 et 150 mg de CO₂ par gramme de solides volatils contenus dans le compost au cours des 10 premiers jours de test, comme préconisé par la norme ISO 14855. Les deux autres critères de validité du test sont également démontrés. Le seuil des 70 % de biodégradation de la référence cellulose au bout de 45 jours est dépassé (73,9 %) et il existe moins de 20 % d'écart entre le réacteur contenant la référence cellulose et ayant produit le plus de CO₂ et celui ayant produit le moins de CO₂.

Le taux de biodégradation de la cellulose, en deçà des 100 %, peut s'expliquer de plusieurs manières. Les réacteurs sont ouverts deux fois par semaine pour ré-homogénéisation, ce qui a pour effet de laisser s'échapper une partie du CO₂ produit au cours de la biodégradation du matériau testé. De même, au cours de cette ré-homogénéisation, une partie de la matière (même infime) pourrait être perdue à chaque fois.

V.3.3 Evaluation de la biodégradabilité ultime des mélanges FP/polyester

Les résultats de biodégradation obtenus pour les différents mélanges FP/polyester et les matériaux purs seuls sont rassemblés dans la Figure V-9.

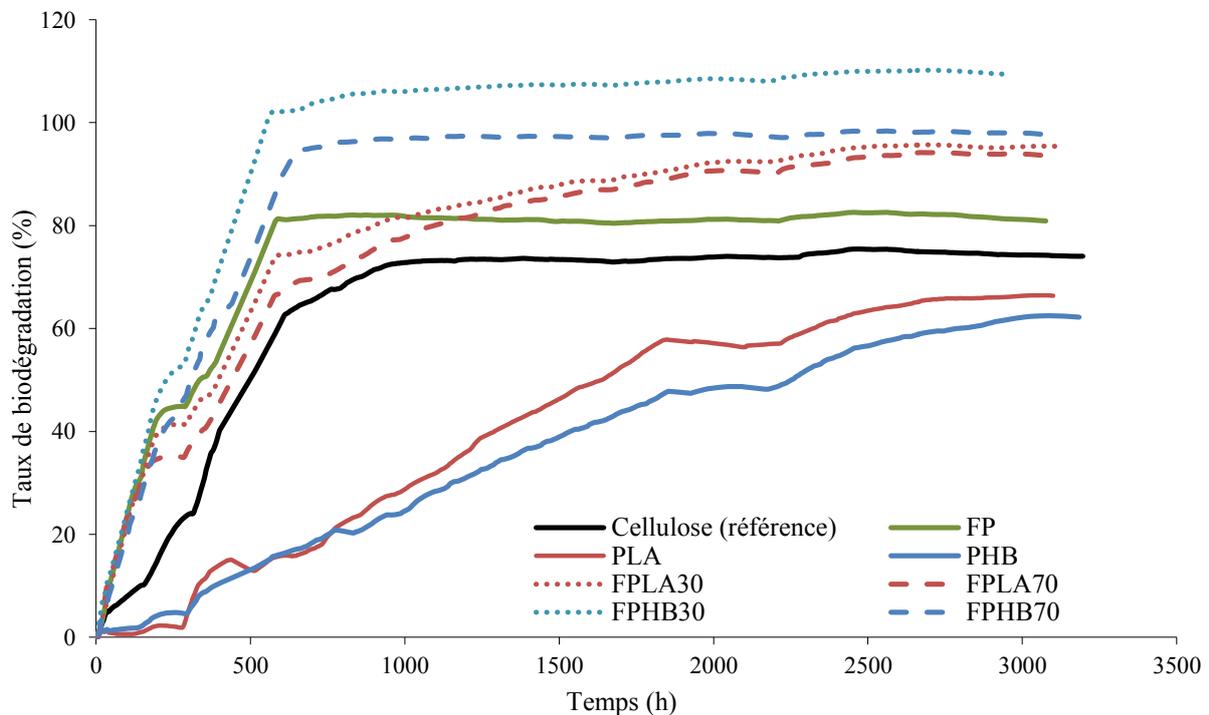


Figure V-9 : Evolution du taux de biodégradation des mélanges FP/polyester biodégradable.

Pour la farine thermoplastique, un plateau est atteint au bout de 600 heures de test. Ce matériau répond donc aux exigences de la norme ISO 14855 et est donc considéré comme biodégradable. Le

fait que le taux moyen de biodégradation n'atteint pas 100 % peut être expliqué par un phénomène de saturation de l'analyseur infrarouge. En effet, la farine thermoplastifiée peut être considérée comme étant "trop" biodégradable pour le système de mesure utilisé au laboratoire. L'analyseur infrarouge n'a pas pu quantifier la totalité du CO₂ dégagé au cours de la biodégradation du matériau dans la mesure où l'échelle de quantification n'était pas adaptée à la trop grande quantité de CO₂ dégagée en début d'étude. Une partie du CO₂ produite par la biodégradation du matériau par les microorganismes n'a donc pas pu être mesurée, ce qui explique le fait que les 100 % de biodégradation n'aient pas été atteints. Le taux de biodégradation de la farine thermoplastifiée reste néanmoins plus élevée que celui de la cellulose et son taux de biodégradation par rapport à la référence cellulose (Tableau V-20) est élevé (107,9 %).

Matériau testé	Taux moyen de biodégradation (% g/g de carbone théorique)	Taux moyen de biodégradation rapporté à la référence (%)
Cellulose	73,9 ± 7,0 (>70%)	100,0
FP	80,9 ± 12,0	107,9
PLA	66,40 ± 3,0	88,5
PHB	62,2 ± 5,0	82,9
FPLA30	95,4 ± 4,0	127,2
FPHB70	93,4 ± 9,0	124,6
FPHB30	109,6 ± 10	146,1
FPHB70	97,8 ± 7,0	130,4

Tableau V-20 : Taux de biodégradation des mélanges FP/polyester biodégradable.

La dégradation du PLA et du PHB est plus lente que celle de la farine thermoplastifiée. Les plateaux sont atteints respectivement à 2500 et 3000 heures de test. Les tests ont été arrêtés au bout de 3500 heures (ils auraient pu se poursuivre jusqu'à 4300 heures équivalent des 6 mois). Ces matériaux peuvent être considérés comme biodégradables compte tenu de leurs taux moyens de biodégradation, par rapport à la cellulose, proches des 90% requis pour répondre aux exigences de la norme ISO 14855.

L'incorporation de polyester (PLA ou PHB) ne pénalise pas la biodégradabilité des mélanges et ne modifie pratiquement pas la cinétique de biodégradation des mélanges, ce qui s'avère très intéressant pour leur usage en tant que barquettes alimentaires (pas besoin de trier pour le compostage).

Un léger dépassement de la limite des 100 % de biodégradation est observé pour le mélange FPHB30. Il est fréquent de rencontrer ce genre de situation au cours des tests de biodégradabilité. Cela se justifie par le fait que la biodégradation du matériau peut engendrer parfois une suractivation des bactéries du compost qui peuvent alors dégrader des composés présents (le compost lui-même la plupart du temps) qui auraient pu être utilisés en temps normal comme source de carbone.

V.4 Conclusion

Les résultats de l'étude des mélanges FP/PLA/PHB réalisés en extrudeur bivis et moulés par injection thermoplastique ont permis de mettre en évidence plusieurs points :

- en ce qui concerne les variables d'extrusion, le PLA a un effet prépondérant sur le couple et sur la pression matière à la filière. Son augmentation dans les mélanges provoque celle de la viscosité au passage de la filière, l'augmentation du nombre de parts de PHB ayant tendance à affaiblir la viscosité des mélanges, ce qui est cohérence avec les conclusions tirées du chapitre IV.
- l'augmentation simultanée de la quantité de PLA et de PHB, en proportion équivalente, jusqu'à 25 parts de chaque, conduit à celle de la contrainte maximale et du module d'Young au détriment de l'allongement à la rupture qui diminue de façon quasi-linéaire avec la proportion des polyesters. Les diminutions de module d'Young et de contrainte maximale lorsque la fraction totale de polyester dépasse les 50 parts peuvent s'interpréter au regard de la structure du mélange généré lors de la mise en œuvre. La répulsion des deux phases lors du mélange en extrudeur bivis pourrait générer des structures pouvant présenter d'importantes concentration de contraintes au niveau local et conduire donc à une mauvaise répartition des contraintes lors de la sollicitation du éprouvettes moulées.
- les perméabilités à la vapeur d'eau minimums sont atteintes pour les valeurs supérieures à 25 parts de chaque polyester, mais le PHB contribue plus fortement à la limitation de la perméabilité à la vapeur d'eau par rapport au PLA.

Les tests de migration dans les simulants aqueux et d'imperméabilité aux graisses ont bien confirmé la compatibilité pour les usages en emballage alimentaire des matériaux formulés. Les tests de biodégradabilité effectués confirment leur dégradation par les microorganismes naturels responsables de la décomposition des matières organiques, l'incorporation de polyester ne pénalisant pas la biodégradabilité des mélanges.



Conclusion générale

Ce travail de thèse fait suite à deux travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle qui ont porté sur le fractionnement et la transformation thermomécanique du maïs plante entière d'une part, et d'autre part sur la mise en œuvre de nouvelles formulations d'agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé.

Les résultats présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du projet VEGEPACK. L'objectif premier de ce projet était de développer des nouveaux biomatériaux rigides sous forme de barquette alimentaire biodégradable et compostable, d'origine renouvelable, à propriétés barrières spéciales pour la conservation des denrées alimentaires.

La farine de blé, source industrielle d'amidons natifs, abondamment disponible à un coût nettement plus faible que celui des amidons purifiés a été choisie comme matrice principale dans des mélanges avec des polyesters biosourcés et biodégradables : l'acide polylactique (PLA) et le polyhydroxybutyrate (PHB). Issue de la catégorie des blés tendres, cette farine de blé contient une quantité importante d'amidon (74,5 % g/g matière sèche), des protéines (14,6 % g/g matière sèche), de l'eau (12,3 % g/g matière sèche) et une faible quantité de fibres et de lipides (respectivement 1,7 et 1,3 % g/g matière sèche). Les caractérisations structurales de cette matière ont mis en évidence un comportement, en termes de propriétés thermiques, de sorption de la vapeur d'eau et de structures cristallines, très proche de celui de l'amidon extrait.

Des mélanges farine/plastifiant/polyester(s), pouvant être mis en forme par injection-moulage, ont été effectués au moyen d'un extrudeur bivi de type Evolum HT25, avec une configuration et un profil de vis adapté, combinant la plastification de la farine et le compoundage avec le(s) polyester(s).

La thermoplastification de la farine de blé, sans auto-échauffement de la matière, a été réalisée avec un système plastifiant correspondant à 30 % du mélange ; ce système étant constitué d'un mélange eau/glycérol (en proportion massique de 30/70 %). Le suivi de l'évolution de la déstructuration et de la plastification de la farine de blé le long du profil de vis, en analyse AED et MEB, a montré la perte de l'organisation native de l'amidon de la farine. Au niveau structural, la transition polymorphique du type A vers le type Vh, liée à la mobilité dans les régions amorphes et à la perte de l'ordre cristallin et moléculaire de l'amidon contenu dans la farine a été montrée par les analyses DRX et RMN du ^{13}C . Cette transition résultait de la plastification de la farine par le mélange glycéro/eau.

Les mélanges farine thermoplastifiée/PLA (presque amorphe), avec une proportion croissante de PLA (de 0 à 70 parts pour 70 parts de farine thermoplastifiée), ont pu être produits sans difficulté par extrusion bivi, avec un coût énergétique relativement modéré par rapport à la thermoplastification de la phase amyliée, et ensuite mis en forme par injection-moulage.

L'étude des mélanges FP/PLA a fait ressortir les points suivants :

- aucune dégradation significative de la phase de PLA n'a eu lieu pendant les deux procédés de mise en œuvre, à savoir l'extrusion et l'injection-moulage.
- l'absence de miscibilité entre la phase amylacée et la phase PLA a été confirmée par les analyses AED et AMD. Les relaxations correspondant aux deux transitions vitreuses de la phase amylacée (phase riche en amidon et phase riche en plastifiant) et à celle du PLA n'ont pas bougé.
- l'observation au MEB de la section des éprouvettes de mélange FP/PLA a mis en évidence une morphologie "phase dispersée dans matrice" ou "partiellement co-continue" pour les taux de PLA croissant de 30 à 55 parts, et une morphologie "co-continue" complète pour le mélange à 70 parts de PLA.
- les modèles prévisionnels classiques (Reuss, Voigt et Davies) ont été utilisés pour analyser la contribution de la fraction de PLA sur le module d'Young des mélanges. Ces modèles ne tenant pas compte de la morphologie des mélanges, le modèle de Takayanagi introduisant un paramètre ajustable assimilable au seuil de percolation et celui de Kerner ont montré de bien meilleurs ajustements par rapport aux modèles classiques. La valeur du paramètre d'ajustement de Takayanagi a permis de confirmer l'observation microscopique, notamment la percolation complète du PLA pour le mélange à 70 parts de PLA.
- l'essentiel du processus de diffusion et de solubilité de la vapeur d'eau se produit dans la phase de farine thermoplastifiée, dont la proportion massique et volumique diminue avec le taux de PLA. L'évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction du taux de PLA incorporé, en proportion minoritaire dans la phase farine thermoplastifiée, est dirigée par le phénomène d'absorption (condensation et dissolution) de la vapeur d'eau à la surface du matériau, caractérisé par le coefficient de solubilité.
- les valeurs des perméabilités à l'oxygène obtenues pour les mélanges FP/PLA sont quasi-équivalentes à celles de la farine thermoplastifiée, suggérant ainsi que la perméation des molécules d'oxygène à travers les matériaux se produit essentiellement à travers la phase continue de farine thermoplastifiée.

Ayant constaté que l'incorporation de fortes quantités de PLA n'améliore pas les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène, nous avons opté pour l'addition d'un agent de compatibilisation non toxique et d'origine renouvelable, l'acide citrique. A faible taux d'acide citrique, du fait de l'amélioration des interactions FP-PLA, nous avons observé la limitation de la diffusion des molécules de gaz et la diminution de la capacité d'adsorption des molécules d'eau sur les matériaux. Ce qui s'est traduit par une nette amélioration des propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

Dans un deuxième temps, du PHB a été incorporé dans la farine thermoplastifiée, dans les mêmes conditions d'extrusion bivas que les mélanges FP/PLA. Des diminutions de variables d'extrusion,

notamment du couple et de l'EMS, de la pression butée et de la pression matière à la filière, ont été observées, cela pouvant être imputables, pour partie, à la dépolymérisation du PHB durant l'extrusion. Comme pour les mélanges FP/PLA, les images MEB ont montré une morphologie "phase dispersée dans matrice" pour les taux de PHB croissant de 30 à 55 parts et une morphologie "co-continue" pour le mélange à 70 parts de PHB. Par mesure de tension interfaciale à l'état solide par la méthode de l'angle de contact, il s'est avéré que le PHB était plus compatible que le PLA avec la farine thermoplastifiée. La modélisation de la résistance maximale en traction, en fonction de la composition en PHB, n'a pas permis de confirmer cela. Le modèle de Takayanagi appliqué au module d'Young de ces mélanges a permis de confirmer le niveau du seuil de percolation, constaté par l'observation au MEB. Contrairement aux mélanges FP/PLA, les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène des mélanges FP/PHB sont améliorées avec le taux croissant de PHB. Cela pourrait être attribué au fait que les zones cristallines du PHB participeraient à la limitation de la diffusion et de la solubilité des molécules d'oxygène et de vapeur d'eau.

La dernière approche de ce travail de thèse a porté sur l'impact de l'incorporation des deux polyesters, le PLA et le PHB, dans la matrice de farine thermoplastifiée afin d'approfondir les limites de résistance mécanique et de perméabilité à la vapeur d'eau atteignables pour ces matériaux en vue de la fabrication de corps de barquettes d'emballage alimentaire de denrées périssables. Il s'est avéré que l'incorporation de 20 à 25 % massique de PLA et 10 à 20 % de PHB dans une matrice de farine thermoplastifiée à 23,3 % de glycérol permet de produire des mélanges moulables par injection thermoplastique, avec des propriétés mécaniques et barrières satisfaisantes pour une application en emballage alimentaire.

L'aptitude au contact alimentaire des matériaux farine thermoplastifiée/polyester et l'impact de l'incorporation de ces polyesters sur la biodégradabilité de ces matériaux ont été confirmées.

Perspectives

Plusieurs points abordés au cours de cette étude mériteraient d'être approfondis :

- une étude systématique de la distribution des masses molaires de la farine de blé le long du profil de vis, lors de sa thermoplastification, aurait été pertinente pour aller plus loin dans l'analyse structurale et la quantification de la phase amyliacée en mélange, notamment dans le cadre d'un contrôle des transferts de contraintes entre les phases. Elle demeure toutefois compliquée à mener par chromatographie d'exclusion stérique en raison des difficultés rencontrées pour dissoudre les polysaccharides sans les modifier. Une des solutions pouvant être envisagée serait l'utilisation de la technique RMN PGSE (PGSE, pour Pulsed Gradient Spin Echo) à l'état solide.

- le procédé de moulage par injection a été utilisé comme un moyen de mise en forme plutôt que comme un levier de mise en œuvre pouvant impacter la structure des biopolymères. Une étude plus poussée des conditions d'injection des granulés des mélanges FP/polyesters permettrait sans doute l'obtention des pièces de meilleures qualités et de très faibles épaisseurs. Ce genre d'étude pourrait aussi permettre l'utilisation de ces mélanges dans d'autres secteurs de niche, voire de masse comme celui des équipements électroniques pour détrôner les composants métalliques écotoxiques utilisés.
- une étude de l'analyse d'éco-conception des matériaux formulés, sur la base d'une analyse de cycle de vie (ACV), comme outil d'aide à la décision en parallèle des choix technologiques et économiques aurait été très intéressante.
- l'inconvénient majeur de ce genre de matériaux réside dans le prix de revient qui est parfois peu attrayant. Une étude économique du coût de revient de ces emballages, une fois la démonstration pilote industriel validée, aurait pu être envisagée afin de pouvoir faire des choix technologiques pour satisfaire les contraintes économiques du marché des emballages alimentaires.

Actuellement, différents types de barquettes aux constituants et compositions demeurant à la discrétion du développeur et fabricant des barquettes (VEGEPLAST) et répondant à toutes les caractéristiques et performances du cahier des charges des industriels utilisateurs (Arcadie Sud-Ouest et 3A) ont été fabriqués. Une insertion sensible et rapide du nouveau produit VEGEPACK® dans le marché des barquettes alimentaires plastiques est prévue.



Partie expérimentale

VI.1	Caractérisations chimiques des matières premières	230
VI.1.1	Détermination de la teneur en eau	230
VI.1.2	Détermination du taux de matières minérales	230
VI.1.3	Détermination de la teneur en lipides	230
VI.1.4	Détermination de la teneur en fibres.....	231
VI.1.5	Détermination de la teneur en amidon.....	232
VI.1.6	Détermination de la teneur en protéines	233
VI.1.7	Granulométrie.....	234
VI.2	Analyses physico-chimiques	235
VI.2.1	Spectroscopie infrarouge	235
VI.2.2	Diffraction des rayons X	235
VI.2.3	Résonance Magnétique Nucléaire	236
VI.2.4	Analyse enthalpique différentielle.....	236
VI.3	Mesure des propriétés fonctionnelles et morphologiques	238
VI.3.1	Microscopie électronique à balayage	238
VI.3.2	Isothermes d'adsorption	238
VI.3.3	Mesure de densité	239
VI.3.4	Rhéologie.....	240
VI.3.5	Analyse Mécanique Dynamique.....	241
VI.3.6	Traction mécanique	242
VI.3.7	Chromatographie d'exclusion stérique.....	243
VI.3.8	Mesure de l'angle de contact.....	244
VI.3.9	Test de biodégradabilité	245
VI.3.10	Migration globale dans les simulants aqueux.....	249
VI.3.11	Imperméabilité aux graisses	249

VI.4	Mise en œuvre et mise en forme	250
VI.4.1	Extrusion biva.....	250
VI.4.2	Injection moulage	252

VI. Partie expérimentale

VI.1 Caractérisations chimiques des matières premières

VI.1.1 Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau est déterminée par la perte de masse d'un échantillon d'environ 1g de matière, sous forme de poudre ou d'éprouvette, ayant subi un séchage de 12h dans une étuve chauffée à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ (NF V 03-921).

Dans le cas où une valeur est rapidement nécessaire, par exemple pour les granulés des mélanges lors de l'extrusion, la teneur en eau est obtenue par séchage à 105°C pendant une trentaine de minutes, dans une balance à infrarouge Mettler Sartorius MA30.

Dans les deux cas, le calcul de la teneur en eau de l'échantillon est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$MH(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{VI-1})$$

avec m_i (g), la masse initiale du creuset et de son contenu, m_f (g) la masse finale du creuset et de son contenu sec et MH (%) la teneur en eau de l'échantillon. Chaque mesure est réalisée en triplicat.

La teneur en matière s sèche est déterminée comme suit :

$$MS (\%) = 100 - MH(\%) \quad (\text{VI-2})$$

VI.1.2 Détermination du taux de matières minérales

La teneur en matières minérales, ou cendres, est déterminée par la perte de masse d'un échantillon d'environ 1g de matière (préalablement séchée), ayant subi une calcination dans un four à 550°C pendant 5h (NF V 03-922). Le calcul du taux de matières minérales (MM) est le suivant :

$$MM(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{VI-3})$$

avec m_i (g), la masse initiale du creuset et de son contenu, m_f (g) la masse finale du creuset et de son contenu et MM (%) le taux de matières minérales. Cette détermination est réalisée en triplicat.

VI.1.3 Détermination de la teneur en lipides

Il s'agit d'une méthode gravimétrique basée sur l'extraction au cyclohexane des lipides résiduels des matières végétales (norme NF ISO 734-1). La quantité de lipides est obtenue par pesée après extraction en Soxhlet au cyclohexane pendant 5h, évaporation du solvant et séchage de l'échantillon à l'étuve à 105°C :

$$L(\%) = \frac{m_{b1} - m_{b0}}{m_i \times MS(\%)} \times 100 \quad (\text{VI-4})$$

avec L (%) la teneur en lipides par rapport à la matière sèche de l'échantillon, m_{b0} (g) la masse du ballon contenant quelques pierres ponce vide, m_{b1} (g) la masse du ballon contenant quelques pierres ponces et l'extrait lipidique sec, m_i (g) la masse initiale de matière et MS(%) le pourcentage de matière sèche de l'échantillon de départ. Chaque analyse est réalisée en triplicat.

VI.1.4 Détermination de la teneur en fibres

La teneur en fibres des matières est déterminée par la méthode de Van Soest & Wine, également appelée dosage ADF-NDF. Cette méthode permet d'obtenir une estimation des teneurs en composés pariétaux : lignines (L), cellulose (C) et hémicelluloses (HC). Ces derniers sont obtenus par les deux schémas de principe de la Figure VI-1.

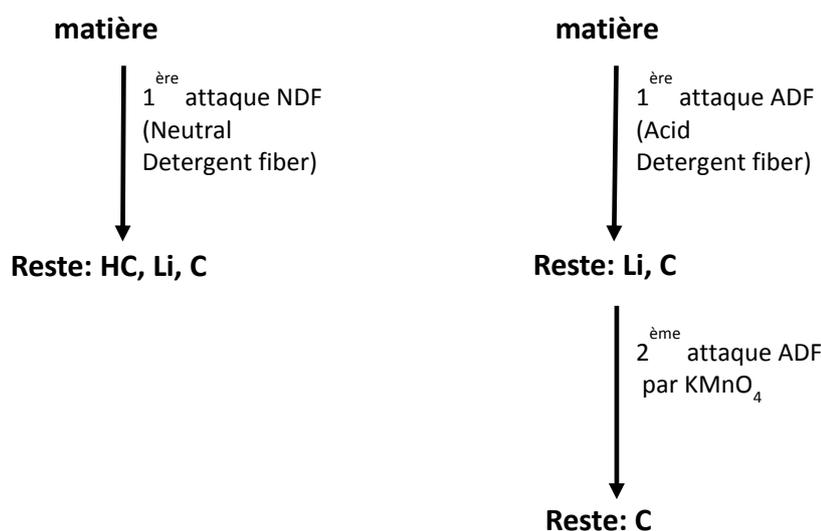


Figure VI-1 : Schéma des attaques chimiques réalisées lors du dosage ADF-NDF des constituants pariétaux.

Les solutions des réactifs utilisés sont les suivants :

- réactif NDF : laurylsulfate (30g), éthylène diamine tétraacétate de sodium (18,61g), phosphate dissodique (4,56g), borate de sodium décahydraté (6,81g) et environ 750ml d'eau.
- réactif ADF : hexadécyltriméthyl ammonium bromide à 2% dans de l'acide sulfurique 1N pour les hémicellulose
- solution oxydante de permanganate de potassium : 2 volumes de KMnO_4 saturé pour un volume de solution tampon, constituée de nitrate de fer (6g), d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,13% (100ml), d'acétate de potassium (5g), d'acide acétique glacial (500ml), d'alcool butyl tertiaire (400ml)

- solution déminéralisante : 50g d'acide oxalique dissous dans 700ml d'éthanol à 95%, 50 ml d'acide chlorhydrique 12N, eau distillée (250ml).

L'ensemble des opérations est réalisé, en triplicat, au moyen d'un appareillage Tecator Fibertec M1017 (Foss), muni d'un système de chauffage et de filtration des échantillons.

Le détergent neutre (NDF) permet de solubiliser tous les constituants non-pariétaux tels que les protéines, les pectines, etc. la fraction organique du résidu insoluble représente donc la somme des composés pariétaux (cellulose+hémicellulose+lignine). Pour éviter le colmatage des frittés par l'amidon gélatinisé, l'attaque NDF est réalisée en présence d'une α -amylase thermostable qui permet l'hydrolyse enzymatique de l'amidon.

L'attaque de la matière végétale avec un réactif ADF permet de solubiliser les composés non pariétaux ainsi que les hémicelluloses. Cette étape permet d'obtenir la fraction lignocellulosique. L'attaque du résidu lignocellulosique obtenu, par du permanganate de potassium, permet l'élimination des lignines et donc, l'obtention de la fraction de cellulose.

Après l'attaque NDF et la calcination, la composition en composés pariétaux est déterminée :

$$H_C + Li + C = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (\text{VI-5})$$

avec H_C (%), la teneur en hémicellulose, Li (%) la teneur en lignine, C (%) la teneur en cellulose, m_0 (g) la masse du fritté, m_1 (g) la masse du fritté et de la prise d'essai avant l'attaque NDF, m_2 (g) la masse du fritté et du résidu après l'attaque NDF et le séchage, m_3 (g) la masse du fritté et du résidu après calcination.

Après l'attaque ADF et celle au permanganate de potassium, et la calcination, la composition en lignines et en cellulose est déterminée :

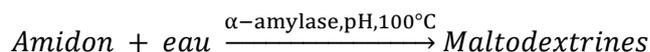
$$Li + C = \frac{m_2 - m_4}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (\text{VI-6}) \quad C = \frac{m_3 - m_4}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (\text{VI-7})$$

avec m_0 (g) la masse du fritté, m_1 (g) la masse du fritté et de la prise d'essai avant l'attaque ADF, m_2 (g) la masse du fritté et du résidu après l'attaque ADF et le séchage, m_3 (g) la masse du fritté et du résidu après l'attaque de la lignine au $KMnO_4$ et le séchage, m_4 (g) la masse du fritté et du résidu après calcination.

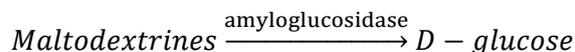
VI.1.5 Détermination de la teneur en amidon

Le dosage de l'amidon, notamment dans la farine de blé et dans le grain de blé broyé est réalisé à l'aide d'un kit de dosage de l'amidon total de l'entreprise Megazyme International Ireland Limited. Deux enzymes sont utilisées : l'amylase thermostable et l'amyloglucosidase. La procédure utilisée est celle recommandée par le fabricant et repose sur les étapes suivantes :

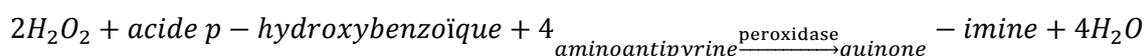
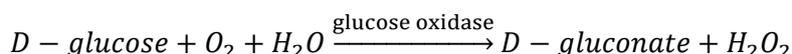
- l'α-amylase thermostable hydrolyse l'amidon en maltodextrines solubles ramifiées ou non.



- l'amyloglucosidase hydrolyse quantitativement les maltodextrines en D-glucose.



- le D-glucose est oxydé en D-gluconate avec la production d'une mole de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) qui est quantitativement mesuré par une réaction colorée utilisant du peroxydase et la production d'un chromogène oxydé coloré, la quinone-imine :



Le calcul de la teneur en amidon repose ensuite sur l'équation suivante :

$$\text{Amidon (\%)} = \Delta A \times F \times \frac{V_f}{0,1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{W} \times \frac{162}{180} \quad \text{(VI-8)}$$

avec ΔA l'absorbance de l'échantillon mesurée, F représente la conversion d'absorbance en μg (100 μg/absorbance pour 100 μg de glucose), V_f le volume final en mL, 0,1 mL le volume d'échantillon analysé, W la masse en mg de l'échantillon analysé, et donc 100/W le facteur pour exprimer le pourcentage d'amidon par rapport à la farine et 162/180 un facteur d'ajustement pour passer du D-glucose libre à l'anhydro-D-glucose.

VI.1.6 Détermination de la teneur en protéines

La détermination de la teneur en protéines s'effectue à partir du dosage de l'azote total par la méthode Kjeldahl selon la norme NF V 18-100. Ce dosage, réalisé en triplicat pour chaque matière végétale (grain, farine et amidon de blé) s'effectue en deux étapes : la minéralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique en présence de CuSO₄·5H₂O (catalyseur) et la titration de l'ammoniac par un dosage acido-basique.

Au cours de l'étape de minéralisation, réalisée grâce au bloc de minéralisation Tecator Kjelttec 2000, la matière à analyser, placée dans un tube à minéralisation, réagit avec 12,5 mL d'acide sulfurique à 98,5% et la réaction est catalysée par le sulfate de cuivre hydraté pendant 2h à 400°C. La totalité de l'azote de l'échantillon est convertie en ammoniacque.

Le contenu des tubes de minéralisation subit ensuite une étape de distillation, réalisée grâce au Tecator Kjelttec 2200 (Foss) : l'ion ammonium (NH₄⁺) est converti en ammoniac (NH₃) sous l'action d'une base (NaOH) puis le produit est distillé à la vapeur dans un erlenmeyer contenant l'acide

borique. En effet, chaque tube de minéralisation est placé dans le Kjeltex 2200 : cet appareil délivre 80 mL d'eau distillée puis 50 mL de NaOH à 40% dans le tube. La distillation du contenu du tube permet d'entraîner à la vapeur l'ammoniac produit par l'ajout de la soude. L'ammoniac est piégé dans un erlenmeyer contenant 30 mL d'acide borique à 4%, du vert de bromocrésol et du rouge de méthyle par barbotage de la vapeur dans la solution aqueuse d'acide borique colorée.

La titration de l'ammoniac dans le distillat est réalisée par une solution d'acide chlorhydrique de 0,05 ou 0,1M, selon la teneur en protéines estimée dans l'échantillon. Le volume utilisé pour la titration correspondant au volume à l'équivalence est obtenu quand la solution dans l'erlenmeyer passe du bleu-vert au rose violacé rose-orangé (pour les blancs, la couleur passe du rose-violacé au rose-orangé).

La teneur en azote (g/100g de matière sèche) de la matière première est calculée comme suit :

$$N(\%) = \frac{(V_{\text{éq}} - V_{\text{blanc}}) \times N \times 14,007}{m \times MS(\%)} \times 100 \quad (\text{VI-9})$$

avec $V_{\text{éq}}$ (mL) le volume d'acide utilisé pour la titration de l'échantillon, V_{blanc} (mL) le volume d'acide utilisé pour la titration du blanc, N (mol/l) la normalité de l'acide chlorhydrique, m (g) la masse de l'échantillon, MS (%) la teneur en matière sèche de l'échantillon.

La teneur en protéines (P%) est obtenue par multiplication de la teneur en azote total déterminée par un facteur de conversion de l'azote en protéines, qui est de 5,7 pour les protéines de blé (Feillet, 2000) :

$$P(\%) = N(\%) \times 5,7 \quad (\text{VI-10})$$

VI.1.7 Granulométrie

La répartition granulométrique des matières végétales (grain, farine et amidon de blé) est déterminée à l'aide d'un équipement Scirocco 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, Royaume-Uni). Le fonctionnement de cet appareil est basé sur le principe de diffraction multi-angulaire de la lumière rouge du laser à 633 nm. La gamme de mesure de l'appareil est comprise entre 0,2 μm et 2000 μm . 200-300 mg de matières végétales sont introduites dans le récipient de l'appareil et la mesure est effectuée dans les conditions suivantes : l'indice de réfraction utilisé est de 1,52, la pression de l'air de 0,4 MPa, le taux de vibration de 70 % et la durée de la mesure de 10 secondes (10 000 balayages).

A partir de la distribution de taille, le diamètre moyen en volume $D_{4,3}$ (μm), le diamètre médian en volume $D_{0,5}$ (μm) et la surface spécifique (m^2/g) des matières végétales sont déterminés par le logiciel Malvern.

La diamètre médian en volume $D_{0,5}$ est le diamètre qui divise la distribution en deux parties d'aires égales. Il représente la valeur où 50% du volume total des particules correspond au volume des

particules de diamètres inférieur au $D_{0,5}$. Le diamètre moyen en volume $D_{4,3}$ représente la proportion volumique d'un ensemble de particules dans une classe de diamètre par rapport au volume total des particules. Ces deux diamètres sont déterminés par le logiciel Malvern selon l'équation suivante :

$$D(p, q) = \left(\frac{\sum_{i=1}^n V_i \times d_i^p}{\sum_{i=1}^n V_i \times d_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}} \quad (\text{VI-11})$$

avec V_i et d_i , respectivement le volume et le diamètre de la particule i et $\sum V_i$ le volume total des particules.

VI.2 Analyses physico-chimiques

VI.2.1 Spectroscopie infrarouge

L'appareil FTIR ATR Spectrum 65 de Perkin Elmer (USA) utilisé est muni d'un accessoire ATR (Attenuated Total Reflexion) qui lui permet d'analyser en réflexion des produits solides tels que des poudres ou des granulés. Ces solides sont placés sur le diamant de mesure et le contact se fait par le biais d'un système de vis adéquate. Les mesures d'infrarouge par réflexion sont effectuées dans le domaine spectral $4000-500 \text{ cm}^{-1}$. Un background est réalisé avant chaque mesure.

VI.2.2 Diffraction des rayons X

Un cristal peut être considéré comme un empilement d'atomes, assemblés sous forme de plans réticulaires plus ou moins denses. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, de chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage (diffracte) dans toutes les directions selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{VI-12})$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n , un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction, d , la distance réticulaire (distance entre deux plans de cristallins), θ , l'angle des rayons diffractés.

La diffraction des rayons X aux grands angles se traduit par un halo continu dans le cas des polymères amorphes, et par un ensemble de pics discrets dans le cas des matériaux cristallins. Les diagrammes de diffraction des rayons X des polymères semi-cristallins comportent donc les deux composantes.

Les analyses DRX ont été réalisées au laboratoire du CIRIMAT (Toulouse, CNRS) avec un diffractomètre Seifert 3000TT en configuration Bragg-Brentano. L'anode est en cuivre et la longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha$ du cuivre ($1,5418 \text{ \AA}$). Les diagrammes obtenus donnent l'intensité diffractée (I) en fonction de l'angle de diffraction (2θ). Les analyses sont effectuées sur les matières premières (matières végétales et polyesters purs) sous forme de poudres (obtenue par broyage avec un broyeur à couteaux Fritsch modèle pulverisette 19) et sur les éprouvettes des mélanges

obtenus par injection-moulage. Le balayage que nous avons effectué est réalisé à la température ambiante dans une gamme angulaire 2θ comprise entre 5 et 35° avec des pas de $0,02^\circ$ et une vitesse de balayage de $0.12^\circ/\text{min}$.

VI.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse chimique très utilisée pour déterminer la composition moléculaire et la pureté d'un échantillon. En mesurant la fréquence de résonance des spins nucléaires de certains noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense, on peut étudier l'environnement chimique de ces atomes (symétrie, nature des voisins proches). Ces informations permettent d'identifier les molécules, de déterminer leur structure et d'étudier certaines de leurs propriétés physiques (changement de conformation, de phase, solubilité, auto-diffusion, etc.).

Les spectres RMN du ^{13}C à l'état solide ont été réalisés au Laboratoire de Chimie et Coordination du Centre National de Recherche Scientifique (LCC du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse) à l'aide d'un Bruker Avance 400WB avec une tête de mesure double résonance CP/MAS 2,5 mm H-F/X à une fréquence de rotation de 10 KHz avec un nombre de scans de très élevé (506). Ils sont enregistrés entre 0 et 280 ppm.

VI.2.4 Analyse enthalpique différentielle

VI.2.4.1 Principe et appareillage

L'analyse enthalpique différentielle (AED) est une technique qui permet de déterminer la variation du flux de chaleur perdu ou gagné par un matériau à l'aide de mesures de la température sous atmosphère contrôlée. Les variations de flux de chaleur en fonction de la température correspondent à des transitions de phase qui se matérialisent par un pic (transitions de premier ordre) ou par un épaulement (transitions de second ordre) sur les thermogrammes obtenus.

Les transitions de premier ordre comme la fusion et la cristallisation se traduisent par un pic sur le thermogramme. Ce sont des transitions thermiques qui impliquent à la fois une chaleur latente et un changement de la capacité de chaleur du matériau. La surface des pics est à l'enthalpie de fusion ou de cristallisation du matériau. Les transitions de second ordre comme la transition vitreuse se caractérisent par des épaulements sur les thermogrammes. Cette transition est associée à la transition de l'état vitreux des zones amorphes vers un état caoutchoutique. Elle implique un changement de la capacité de chaleur, mais n'a pas de chaleur latente. D'autres transitions peuvent également être

observées sur les thermogrammes AED comme des pics de vieillissement par exemple mais aussi des transitions de déstructuration (des granules d'amidon ou dénaturation des protéines) et de dégradation.

VI.2.4.2 Mode opératoire

Les analyses AED des produits sont effectuées après stabilisation des échantillons dans une enceinte climatique à 25°C et 60% d'humidité relative pendant au moins trois semaines. Au moins deux mesures sont effectuées pour chaque échantillon. Les mesures AED des matières premières végétales, des polyesters et des mélanges sont effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 1 relié à un groupe cryogénique permettant de maintenir une température constante au niveau de la cellule de mesure. A l'intérieur de l'enceinte, deux capsules, l'une vide (la référence) et l'autre contenant l'échantillon subissent des changements de température sous balayage d'azote à un débit de 50 ml/min. Deux types de protocoles sont utilisés pour l'analyse des échantillons :

- pour l'étude de la phase amylicée dans le grain, la farine, l'amidon de blé et les différents prélèvements effectués lors de la transformation structurale de la farine de blé, environ 60 mg d'une suspension de produit à analyser à 16,7% de matière sèche (rapport de masse eau:matière amylicée de 5:1) sont placées dans des capsules en aluminium de 100 μ L, munies de joint torique en caoutchouc, fermées hermétiquement grâce à un système de pressage adéquat. Les échantillons sont préparés quelques heures avant la mesure afin de permettre une réhydratation homogène de la phase amylicée et atteindre un état d'équilibre. Les deux capsules (référence et échantillon) sont placées dans deux compartiments identiques du four, programmé pour un seul cycle de chauffage de 5 à 90°C avec une cinétique de chauffage de 3°C/min. A partir des thermogrammes, nous déterminons grâce au logiciel STARe v.10 l'enthalpie de gélatinisation ΔH ($J.g^{-1}$) qui correspond à la surface de l'endotherme, la température de début de gélatinisation (T_0), la température du pic de gélatinisation (T_p), la température conclusive de gélatinisation (T_c) et l'amplitude de la température de gélatinisation (T_c-T_0).
- pour l'étude de la phase polyester, environ 10 mg de produit (granule ou éprouvette) sont pesés à l'aide d'une balance haute précision (Sartorius) et ajoutés dans des capsules en aluminium de 40 μ L, munies de joint torique en caoutchouc et fermées hermétiquement. La programmation de température correspond à un premier chauffage de 25°C à 200°C avec un gradient de 10°C/min puis à un refroidissement jusqu'à -60°C avec un gradient de 15°C/min et à un deuxième chauffage identique au premier. La température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) ainsi que la température de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f) sont déterminées lors du second passage grâce au logiciel STARe v 10. Le premier passage permet d'éliminer l'histoire

thermique de l'échantillon. La température de transition vitreuse est déterminée par la méthode des tangentes.

VI.3 Mesure des propriétés fonctionnelles et morphologiques

VI.3.1 Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la section des éprouvettes est observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage LEO 435 VP de LEO Electron (Cambridge, Royaume-Uni), manipulé à 15 kV. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire du CIRIMAT (Toulouse, CNRS). Avant l'analyse, les éprouvettes sont cassées dans de l'azote liquide et la phase polyester (PLA ou PHB) est dissoute par trempage dans du chloroforme (CHCl_3) à température ambiante. Les échantillons sont ensuite disposés sur un ruban adhésif double-face puis métallisés sous vide avec du carbone afin d'éviter tout phénomène de décharge électronique qui pourrait entraîner une dégradation de l'échantillon testé. Le polyester étant retiré de l'échantillon, les trous noirs représentent le polyester et la taille des trous est obtenue grâce au logiciel ImageJ.

L'analyse MEB de matières végétales telles que le grain, la farine et l'amidon de blé ont été réalisées au laboratoire de Génie de Production (LGP) de Tarbes dans le cadre de la thèse d'Elodie Chabrat (Chabrat, 2012).

VI.3.2 Isothermes d'adsorption

Les déterminations expérimentales des isothermes de sorption de vapeur d'eau des échantillons (poudres et éprouvettes) sont obtenues grâce à une méthode dynamique utilisée sur un appareillage Dynamic Vapor Sorption (DVS advantage, SMS, Grande Bretagne). Cet appareillage est constitué d'une balance très sensible de type Cahn, capable de détecter des changements de masse inférieurs à 1 pour 10 millions et placée dans une enceinte à température et humidité contrôlée (Figure VI-2).

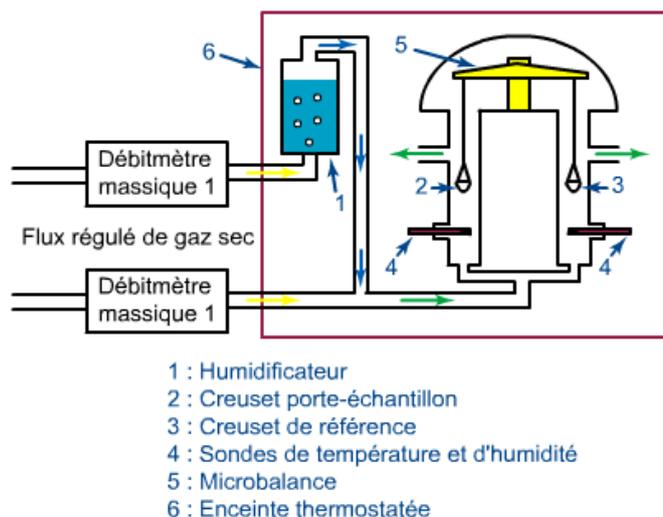


Figure VI-2 : Schéma de fonctionnement de l'appareil DVS (<http://www.thesorptionssolution.com>).

Sur un côté de la balance est placé une référence et de l'autre, l'échantillon à analyser. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de gaz sec (de l'azote) et d'un flux de gaz saturé en vapeur d'eau dans les proportions souhaitées, obtenues et régulées à l'aide de fluxmètres de précision.

La mesure débute par le préchauffage de l'échantillon à analyser pendant 5 min à 25°C et 0 % d'humidité relative, suivie d'une montée en température jusqu'à 60°C et 0% HR pendant 120 min, afin de mesurer la déshydratation complète de l'échantillon.

Les mesures de sorption de la vapeur d'eau sont effectuées sur 7 paliers successifs d'humidité relative de 0 à 90 % à 25°C, les paliers changeant quand la variation dm/mt est inférieure à 0,001 pendant au moins 10 min, ou bien après 10 heures à une même HR.

VI.3.3 Mesure de densité

Les densités des matériaux sont obtenues à l'aide d'un dispositif Sartorius YDK 01-0D de détermination de la masse volumique, utilisant le principe d'Archimède. La méthode utilisée est celle de la pesée hydrostatique dans un liquide de densité connue, le cyclohexane dans notre cas. Une balance électronique de haute précision (± 1 mg), permettant d'afficher la valeur absolue de la poussée hydrostatique subie par l'échantillon lorsqu'il est plongé dans le liquide, est utilisée.

L'échantillon est tout d'abord placé sur un plateau d'une structure de suspension positionné sur la balance, et sa masse à l'air libre est notée. Après tarage de la balance avec l'échantillon sur le plateau supérieur de la structure de suspension, l'ensemble support-échantillon est plongé dans le cyclohexane

et la poussée hydrostatique G , affichée sur la balance est notée. La densité ρ_i (g/cm^3) est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\rho_i = \frac{W(a) \cdot [\rho(fl) - \rho(a)]}{0.99983 [W(a) - W(fl)]} + \rho(a) \quad (\text{VI-13})$$

Avec $\rho(fl)$ (g/cm^3) la masse volumique du cyclohexane à la température de test, $\rho(a)$ la masse volumique de l'air ($0,0012 \text{ g}/\text{cm}^3$), $W(a)$ (g) la masse de l'échantillon dans l'air, $W(fl)$ (g) la masse de l'échantillon dans le liquide. Chaque mesure est répétée au moins cinq fois.

VI.3.4 Rhéologie

L'analyse rhéologique des granulats en phase fondue est effectuée à l'aide d'un mini-compounder Haake Minilab (Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis) (Figure VI-3) en configuration de recirculation.



Figure VI-3 : Mini compounder Minilab HAAKE.

Les mesures de viscosité sont réalisées à l'aide de deux capteurs de pression placés dans la zone de recirculation de la matière fondue (Figure VI-4).

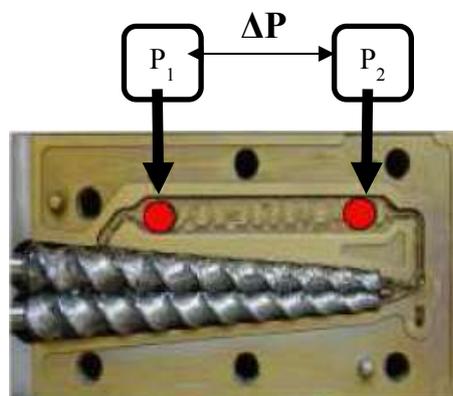


Figure VI-4 : Position des capteurs de pression dans la zone de recirculation du mini-compounder.

La viscosité apparente est obtenue à partir de la différence de pression entre les deux capteurs :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \left(\frac{w \times h^3}{12 \times \Delta L} \right) \times \frac{\Delta P}{\dot{V}} = C_3 \times \frac{\Delta P}{\dot{V}} \quad (\text{VI-14})$$

avec η : la viscosité apparente (Pa.s), τ la contrainte de cisaillement (Pa), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s^{-1}), w la largeur du canal de recirculation (10 mm), h la profondeur du canal de recirculation (15 mm), ΔL la distance entre les capteurs de pression (64 mm), ΔP la différence de pression mesurée (bar), \dot{V} le flux volumique directement relié à la vitesse de vis (n en rpm) par la relation $\dot{V} = 8 \times 10^{-7} \times n$.

L'introduction de la matière à analyser se fait par alimentation manuelle à l'aide d'un piston pneumatique. La vitesse de rotation des vis est fixée à 50 rpm jusqu'à la stabilisation des pressions. Dès lors, une mesure de la différence de pression est réalisée et la vitesse des vis est augmentée de 25 rpm. A chaque palier de rotation des vis, la différence de pression est mesurée afin d'en déduire la viscosité.

Pour l'étude de la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement des mélanges FP/PLA, la température est fixée à 140°C. Elle est fixée à 165°C pour les mélanges FP/PHB.

VI.3.5 Analyse Mécanique Dynamique

L'analyse mécanique dynamique (AMD), également appelée analyse thermique mécanique dynamique (ATMD) est réalisée à l'aide de l'appareil Triton Technology Dynamic Mechanical Analysis, piloté par le logiciel DMA Triton. C'est une technique qui permet d'exploiter les propriétés viscoélastiques des matériaux polymères en fonction de la température lorsqu'ils sont soumis à des sollicitons mécaniques. Cette analyse permet d'accéder à un module mécanique de réponse à la sollicitation dynamique, complexe et noté E^* , avec une partie réelle notée E' et appelée module de conservation et une partie imaginaire, notée E'' , appelée module de perte. Le module de conservation E' représente la rigidité et la composante élastique du matériau. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique de la sollicitation et à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique. Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau et traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique (irréversiblement perdue sous forme de chaleur).

Le facteur de perte ou facteur d'amortissement, qui indique la capacité d'un matériau viscoélastique à dissiper de l'énergie mécanique en chaleur, et qui correspond à la tangente de l'angle de perte δ (angle de phase ou de perte) est calculé par le rapport du module de perte sur le module de conservation :

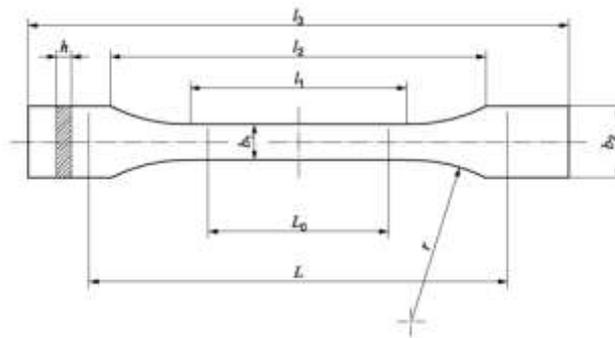
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{VI-15})$$

Une valeur faible du facteur de perte (proche de 0) traduit un comportement élastique marqué : le matériau étant soumis à une sollicitation, la dissipation d'énergie par frottement interne est faible. Une valeur proche de 1 traduit un comportement newtonien (visqueux) marqué.

Les analyses sont réalisées selon la géométrie du simple porte-à-faux, à deux fréquences différentes (1 et 10 Hz). Des éprouvettes, de dimensions 15 mm x 10 mm x 4 mm sont placées entre deux mors, l'un mobile et l'autre fixe. Le mors mobile se déplace d'une amplitude de 25 μm et la température est portée de -100°C à 200°C à une vitesse de 2°C/min. Pour les analyses des échantillons sous forme de poudre (farine à l'état natif et farine thermoplastifiée sous forme de granulés), des pochettes métalliques, inerte d'un point de vue des relaxations, sont utilisées. Après introduction des poudres, ces pochettes, de même dimension que les éprouvettes, sont placées entre les deux mors.

VI.3.6 Traction mécanique

Les tests de traction, utilisés pour caractériser la résistance mécanique des matériaux, sont effectués sur des éprouvettes en forme d'haltères de type 1A selon la norme NF EN ISO 527 (Figure VI-5), après stockage à 25°C et 60 % d'humidité relative pendant au moins trois semaines.



l_3 (longueur totale) : 150 mm ; l_2 (distance entre les parties larges à faces parallèles) : 109 mm ;
 l_1 (Longueur de la partie étroite à faces parallèles) : 80 mm ; b_1 (largeur de la partie étroite) : 10 mm ;
 b_2 (largeur aux extrémités) : 20 mm ; L_0 (longueur de référence) : 75 mm ; L (distance initiale entre les mâchoires) :
 114 mm ; r (rayon de courbure) : 24 mm ; h (épaisseur) : 4 mm

Figure VI-5 : Epreuve de traction type haltère.

Le banc de traction utilisé, de modèle H5KT (Tinius Olsen, Etats-Unis), est équipé d'un capteur de force 5000N et est pilotée par le logiciel Qmat. La vitesse de traction est de 5 mm/min. L'éprouvette testée est placée entre deux mors et est soumise à une force de traction unidirectionnelle exercée par la translation d'un mors à la vitesse de traction. La force de traction est tracée en fonction du déplacement. A partir de cette courbe et de relations simples, la courbe contrainte-déformation peut également être tracée. Ces courbes nous permettent d'accéder :

- à la contrainte maximale σ_{\max} (MPa) exercée sur les éprouvettes avant leur rupture :

$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{b \times e}$ avec F_{max} , la force maximale, b et e respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette,

- à l'allongement à la rupture (%) des éprouvettes qui correspond à l'allongement maximal de l'éprouvette jusqu'à la rupture : $\varepsilon_r = 100 \times \frac{\Delta L_r}{L}$, avec $L = 114$ mm et ΔL_r (mm) le gain de longueur de l'éprouvette à la rupture.
- au module d'élasticité ou module d'Young (MPa), donné par la pente du domaine élastique du diagramme contrainte-déformation (Figure VI-6) : $E = \frac{F_2 - F_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \times \frac{1}{b \times e}$ avec F_1 et F_2 , les forces mesurées aux valeurs de déformation $\varepsilon_1 = 0,05$ % et $\varepsilon_2 = 0,25$ %.

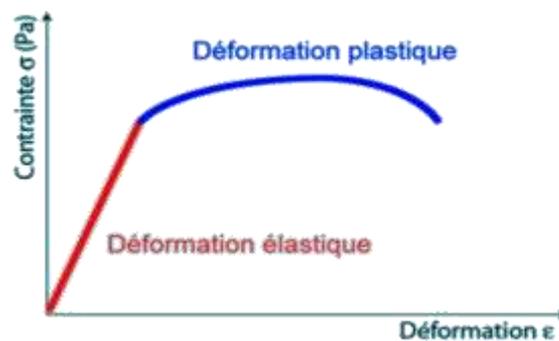


Figure VI-6 : Courbe type contrainte-déformation pour un matériau thermoplastique.

Chaque test est répété au moins cinq fois.

VI.3.7 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES), aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC), est une technique analytique séparative, basée sur l'effet de tamis moléculaire. Elle permet de séparer les molécules suivant leur taille en solution (leur volume hydrodynamique), par différence de pénétration dans une phase stationnaire contenant des billes poreuses. Les molécules suffisamment petites pour passer par les pores des billes seront ralenties dans leur progression, alors que les molécules trop grosses pour entrer dans les billes progresseront plus rapidement en passant entre les billes (Figure VI-7).

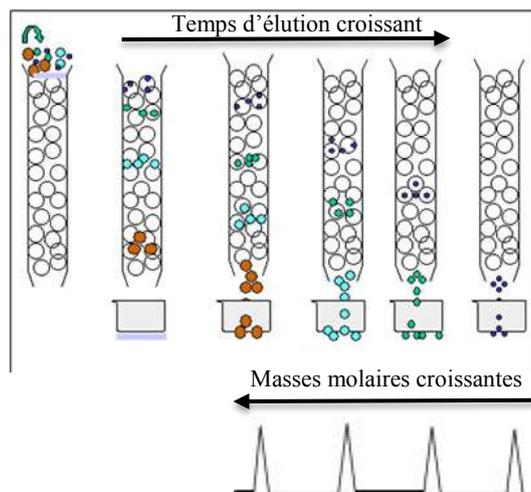


Figure VI-7 : Schéma du principe de séparation de la chromatographie d'exclusion stérique.

La CES utilisée dans notre étude est une Dionex (Voisins le Bretonneux, France). Elle est équipée d'une pompe HPLC de type P580, d'un passeur automatique de type ASI-100, d'un four à colonnes de modèle Croco-cil et d'un détecteur à indice de réfraction "Iota2 refractive index" pour mesurer la distribution de la masse molaire des échantillons.

Après extraction au Soxhlet par du chloroforme et élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, la phase polyester contenue dans les échantillons est récupérée. Des solutions à 5mg/mL dans du THF de grade HPLC sont préparées, le THF étant utilisé à la fois comme solvant pour solubiliser les polyesters (PLA ou PHB) et comme éluant. Des étalons de polystyrène sont utilisés pour la calibration. La séparation des macromolécules est réalisée sur une colonne mixed-D 5 μm thermostatée (30°C) montée à la suite d'une pré-colonne. Le volume d'injection est fixé à 100 μL et le débit à 0,8 mL/min.

VI.3.8 Mesure de l'angle de contact

Les mesures d'angle de contact des éprouvettes de mélanges sont réalisées au CIRIMAT avec un appareil DIGIDROP selon la méthode de la goutte posée, en mesurant l'angle entre une goutte de liquide et la surface du solide sur laquelle elle est déposée (Figure VI-8).

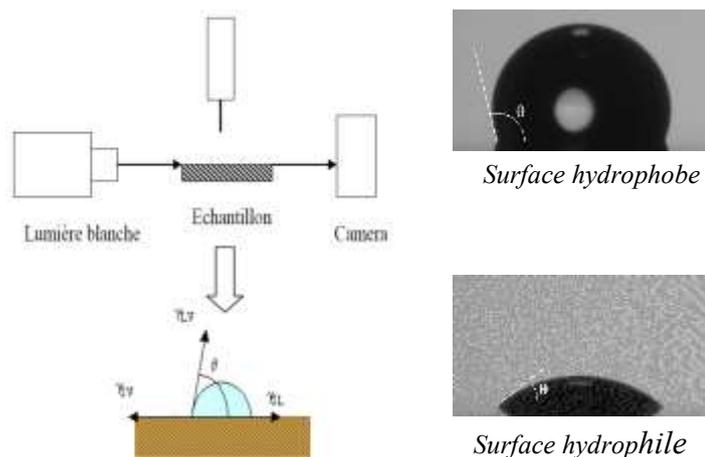


Figure VI-8 : Schéma du principe de fonctionnement de l'appareil DIGIDROP.

Deux liquides sont utilisés pour ces tests : l'eau et le diiodométhane. Dans les deux cas, une goutte de liquide est déposée sur l'échantillon à l'aide d'une micro-seringue fixée à un support et équipée d'un système de vis qui permet un dépôt réglé et automatique de la goutte. Une caméra reliée à un logiciel d'analyse d'image permet ensuite de calculer la valeur de l'angle de contact ainsi que son évolution au cours du temps.

Chaque mesure est réalisée avec une goutte d'environ 5 μL pendant au moins 3 minutes et les angles de contact donnés dans le chapitre IV correspondent à ceux obtenus à $t = 0$. Trois mesures par échantillon sont effectuées au minimum.

VI.3.9 Test de biodégradabilité

VI.3.9.1 Principe

La biodégradabilité des mélanges FP/polyester est étudiée par compostage aérobie selon les critères requis par la norme ISO 14855 « Evaluation de la biodégradabilité ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage, méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré ».

L'inoculum utilisé est un compost bien aéré provenant d'une installation de compostage aérobie convenablement exploitée. L'inoculum de compost est homogène et exempt d'objets inertes de grande dimension tels que verre, cailloux ou fragments de métal. Afin de s'affranchir de la présence de ces éléments gênants, le compost est tamisé sur un tamis d'environ 0,5 à 1 cm. L'humidité relative de l'inoculum doit être comprise entre 50 et 55 % et la teneur en solides volatils doit être supérieure à 30% des matières sèches. La teneur en eau doit être ajustée, si nécessaire, avant utilisation du compost, en ajoutant de l'eau ou par un séchage modéré, en aérant par exemple le compost avec de l'air sec. Le pH d'une partie d'inoculum pour cinq parties d'eau doit se situer entre 7 et 9 après agitation. L'activité de l'inoculum de compost est mesurée, lors de l'essai, au moyen d'un matériau de référence

biodégradable qui doit être dégradé à 70 % au bout de 45 jours avec une production de 50 à 150 mg de CO₂ par g de solides volatils. Le compost doit être stabilisé et mature (compost 100 % végétal, issu des déchets verts municipaux) de 2 à 4 mois d'âge.

Le blanc est réalisé en triplicat à l'aide de réacteurs ne contenant que l'inoculum et permet de connaître l'activité à vide du compost. L'activité maximale de l'inoculum de compost est mesurée au moyen d'un matériau de référence biodégradable tel que la cellulose. Ces données permettent de valider le test.

Un minimum de 50 g de matières sèches contenant 20 g de carbone organique théorique (COT) est nécessaire pour chaque réacteur afin d'obtenir une quantité de dioxyde de carbone appropriée à la détermination. Dans notre cas, les matériaux étaient déjà sous forme de granulés ou assimilés et ont donc été directement pesés à hauteur de 100 g par réacteur. Chaque réacteur contient la même quantité de compost. L'inoculum et le matériau d'essai doivent être mélangés au ratio 6:1 (en matières sèches). Chaque essai est réalisé en triplicat. Le compostage aérobie a lieu dans un fermenteur où la température, l'aération et l'humidité sont contrôlées et maîtrisées. Le test doit être réalisé à une température de $58 \pm 2^\circ\text{C}$ et sous des conditions d'obscurité ou de lumière diffuse et le mélange doit être agité une fois par semaine, la durée maximale de l'essai devant être de 6 mois.

VI.3.9.2 Appareillage

Un banc de test de la biodégradabilité automatisé (Sodimel) a été utilisé pour réaliser les tests. Il comprend quatre tables de sept réacteurs chacune. Un automatisme pilote l'ouverture et la fermeture des vannes permettant de respecter la fréquence de mesure sélectionnée, l'ensemble étant géré par un programme informatique (Figure VI-9).

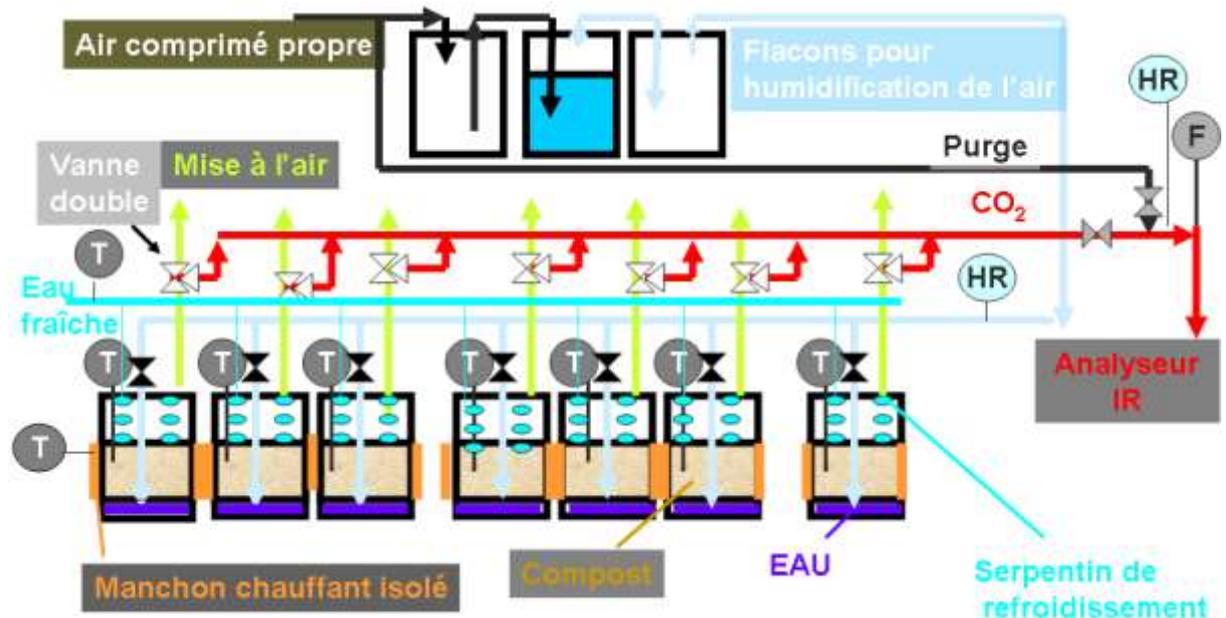


Figure VI-9 : Schéma de principe du banc de test automatisé de la biodégradabilité.

La température est maintenue grâce à des colliers chauffants qui entourent chaque réacteur, un thermomètre placé dans chaque réacteur assure le contrôle et un automatisme régule cette température. Des vannes à pointeau permettent de réguler le débit d'air en entrée de chaque réacteur. L'air utilisé pour aérer le mélange d'essai dans les récipients de compostage arrive au fond des récipients et est ensuite réparti aussi uniformément que possible au moyen d'une grille perforée complétée par une toile en acier inoxydable de maille plus fine. Si la biodégradation a lieu, du dioxyde de carbone est produit et libéré avec l'air de sortie des réacteurs. La quantité de dioxyde de carbone libéré par chaque récipient est mesurée toutes les 4 h dans l'air de sortie est directement analysée au moyen d'un analyseur en continu à infrarouge (Emerson process management, NGA 2000 MLT1) après passage dans un débitmètre massique qui assure la régulation du débit avant mesure. L'eau contenue dans l'air de sortie est éliminée par condensation au moyen d'un réfrigérant (purgé automatiquement). Comme plusieurs récipients de compostage sont raccordés à un seul instrument de mesure, l'automate permet de commuter d'un récipient à l'autre. L'air rejeté hors de chaque récipient de compostage est envoyé vers une trompe d'aspiration lorsqu'il n'est pas orienté vers l'analyseur, de même pour l'air sortant de l'analyseur.

Les tests sont réalisés dans des réacteurs en verre de 3 L. Trois réacteurs sont mobilisés pour le matériau d'essai, trois réacteurs pour le matériau de référence et trois réacteurs pour le blanc. Pour les essais, une quantité de 600 g en matière sèche d'inoculum a été mélangée à une quantité de 100 g de matériau. Le mélange doit exsuder un peu d'eau quand on le comprime doucement à la main. Le récipient de compostage est rempli avec le mélange d'essai jusqu'à environ la moitié de son volume de façon à laisser un espace de tête suffisant pour pouvoir l'agiter manuellement et mettre en place le serpentin de refroidissement. Ce dernier permet de condenser la vapeur d'eau et réduire l'assèchement du mélange d'essai. Les récipients pleins et fermés sont pesés afin de connaître la masse de départ (humidité ajustée). La température du réacteur est maintenue à $58 \pm 2^\circ\text{C}$ et l'aération est initiée en utilisant de l'air saturé en eau obtenu par passage de l'air dans des flacons bulleurs contenant de l'eau. A défaut d'un air exempt de dioxyde de carbone, de l'air comprimé est utilisé. La concentration en dioxyde de carbone est mesurée à l'entrée et à la sortie de chaque récipient d'essai afin de procéder à la correction si nécessaire. Les débits d'air utilisés sont suffisamment élevés pour garantir un maintien des conditions aérobies pendant l'essai dans tout le récipient de compostage (850 mL/min). Le débit d'air est régulièrement contrôlé à l'entrée au moyen d'un débitmètre à bille et à chaque sortie au moyen d'un débitmètre massique. Les récipients de compostage sont agités manuellement deux fois par semaine afin d'éviter tout cheminement préférentiel pour la circulation de l'air dans le récipient de compostage et garantir une attaque uniforme des micro-organismes sur le matériau d'essai. L'humidité des mélanges d'essai dans les récipients est contrôlée par gravimétrie. La masse ainsi pesée à un temps

donné est comparée à la masse initiale et chaque mélange doit être maintenu à environ 50 % d'humidité.

VI.3.9.3 Analyses complémentaires pour les tests de biodégradabilité

La détermination de la teneur en solides secs a été réalisée par la méthode de séchage à l'étuve (§ VI.1.1) et celle de la teneur en solides volatils a été réalisée par calcination (§ VI.1.2). Ces mesures ont été réalisées en triplicat et les résultats obtenus sont donnés dans l'Annexe B.

La teneur en carbone organique total T_{COT} (g de carbone par g de matière sèche) est déterminée par analyse élémentaire. L'analyse élémentaire en carbone, azote et hydrogène des matériaux d'essais a été réalisée en duplicat au Laboratoire de Chimie et Coordination du Centre National de Recherche Scientifique à Toulouse (Annexe B). Cette teneur nous permet de déterminer la quantité de dioxyde de carbone théorique Th_{CO_2} (g par récipient) que doit produire le matériau d'essai (m_{mat}) au cours de sa biodégradation comme indiquée dans l'équation suivante :

$$Th_{CO_2} = m_{mat} \times T_{COT} \times \frac{44}{12} \quad (VI-16)$$

avec m_{mat} (g) la masse de matière sèche du matériau d'essai, T_{COT} (g de carbone par g de matière sèche) la teneur relative en carbone organique des matières sèches du matériau d'essai, 44 et 12 les masses moléculaire (g/mol) du dioxyde de carbone et du carbone.

La quantité moyenne cumulée de dioxyde de carbone libéré est déterminée à partir de la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (VI-17)$$

avec P, la pression atmosphérique (1 atm), V (L) le volume dans lequel le gaz se situe, n (mol) le nombre de moles des molécules de gaz, T la température (273 K) et R la constante de proportionnalité des gaz parfaits (0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹).

Le volume V peut être exprimé en fonction du débit, de la concentration et de la durée de mesure :

$$V = \frac{C_{CO_2} \times Q \times dt}{60 \times 10^6} \quad (VI-18)$$

avec C_{CO_2} (ppm) la concentration de dioxyde de carbone mesurée par l'analyseur infrarouge, Q (L/min) le débit de CO₂ émis et dt l'intervalle de temps (s) entre deux mesures.

La masse de CO₂ cumulée peut donc être déterminée :

$$m_{CO_2} = \frac{M \times P \times V}{R \times T} = 32,756 \times 10^{-9} \times C_{CO_2} \times Q \times dt \quad (VI-19)$$

Cette masse de CO₂ cumulée est calculée en additionnant les valeurs de masse de CO₂ ainsi déterminée.

A partir des valeurs de mesure cumulées de la production de dioxyde de carbone, le pourcentage de biodégradation Dt du matériau d'essai pour chaque intervalle de mesure peut être calculé :

$$Dt = \frac{(m_{CO_2})_T - (m_{CO_2})_B}{ThCO_2} \times 100 \quad (\text{VI-20})$$

Avec $(m_{CO_2})_T$, la quantité moyenne cumulée de dioxyde de carbone libérée par chaque récipient de compost contenant le matériau d'essai (en grammes par récipient), $(m_{CO_2})_B$ la quantité moyenne cumulée de dioxyde de carbone libérée par les blancs (en grammes par récipient) et $ThCO_2$ la teneur théorique en dioxyde de carbone susceptible d'être produite par le matériau d'essai (en grammes par récipient).

VI.3.10 Migration globale dans les simulants aqueux

Les tests de migration globale dans les simulants aqueux (eau, acide acétique à 3% m/v et l'éthanol à 50% v/v) sont effectués selon les recommandations de la norme NF EN 1186-3. La migration globale des substances non volatiles d'un échantillon de plastique est déterminée comme étant la masse de résidu non volatil après évaporation du simulant suivant l'immersion.

Des éprouvettes d'environ 1 dm² sont immergées dans 100 ml de simulant aqueux pendant 10j à 40°C. A la fin de cette période, chaque éprouvettes est retirée du simulant et ce dernier est évaporé grâce à l'évaporateur rotatif puis séché à 105°C jusqu'à l'évaporation complète du simulant.

La migration globale en mg de résidu par dm² de surface est obtenue comme suit :

$$M = \frac{(m_a - m_b)}{S} \quad (\text{VI-21})$$

avec M (mg/dm²) la migration globale dans le simulant aqueux, m_a (mg) la masse de résidu provenant de l'éprouvette après évaporation du simulant dans lequel elle a été immergée, m_b (mg) la masse de résidu provenant uniquement du simulant (blanc) et S la surface de l'éprouvette testée (dm²).

VI.3.11 Imperméabilité aux graisses

Ce test vise à établir un niveau d'imperméabilité aux graisses en déterminant le temps qu'il faut à une matière grasse « simulée » pour pénétrer les matériaux. Ce test est effectué selon les recommandations de la norme ISO 16532.

Les éprouvettes injectées sous forme de disque de 1 mm d'épaisseur sont placées sur une plaque de verre, protégée par une couche de ouate de cellulose, et de l'huile de palme colorée est appliquée à l'aide d'un poids sur la face supérieure des éprouvettes (Figure VI-10).



Figure VI-10 : Appareillage pour la détermination de l'imperméabilité aux graisses.

Le temps s'écoulant jusqu'à l'indication de la pénétration partielle ou réelle de la graisse dans chaque éprouvette est notée. Le point final de détermination de la pénétration réelle (transpercement) de la graisse dans les éprouvettes est indiqué par l'observation visuelle de traces de décoloration de la ouate de cellulose en contact avec les éprouvettes. Les essais sont réalisés sur 10 échantillons pour chaque formulation.

VI.4 Mise en œuvre et mise en forme

VI.4.1 Extrusion bivis

Deux extrudeurs bivis sont utilisés dans cette étude : l'Evolum HT25 pour les mélanges FP/polyester(s) et l'Evolum HT53 pour les mélanges FP/PLA/acide citrique (**Figure VI-11**).



Figure VI-11 : Photos des extrudeurs Evolum HT53 (a) et Evolum HT25 (b).

Les caractéristiques techniques de ces deux extrudeurs sont regroupées dans le **Tableau VI-1**.

Caractéristiques	Evolum HT25 (Cletral)	Evolum HT53 (Cletral)
Rapport L/D	40	36
Diamètre intérieur du fourreau	25 mm	53,15 mm
D_{ext}/D_{int} (Fourreau)	3,32	1,55
Diamètre des vis	24,8 mm	52,45 mm
Longueur d'un module	100 mm	212,6 mm
Nombre de modules	10	9

Tableau VI-1 : Caractéristiques techniques des deux extrudeurs bavis utilisés dans cette étude.

Les vis sont corotatives set copénétrantes dans les deux cas. Les éléments de vis, montés sur des arbres cannelés, forment des tronçons montés les uns à la suite des autres pour former un profil agissant sur la matière pendant la rotation des vis. Les types d'éléments utilisés dans notre étude sont regroupés dans le Tableau VI-2.

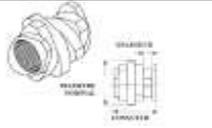
Dénomination	Schéma	Mélan ge	Cisaillement	Convoyage	Remarques
T2F (tronçon trapézoïdal simple filet)		-	-	+	Alimentation et transport de la matière
C2F (tronçon conjugué double filet)		+	+	+++	Alimentation et transport de la matière
BL22 (bloc d'éléments)		++++	++	Neutre à 90°	Malaxage, compression radiale, fort cisaillement, augmente le temps de séjour
CF2C (tronçon contre filet conjugué à double filets)		+++	++++	---	Forte contre-pression, augmente le temps de séjour, forme un bouchon de matière

Tableau VI-2 : Eléments de vis utilisés dans l'extrudeur EV HT25 pour notre étude et leurs effets mécaniques.

Différents périphériques sont utilisés afin d'alimenter les extrudeurs. Ceux de l'Evolum HT25 ont été décrits dans le chapitre II. Pour l'Evolum HT53, l'introduction du premier solide se fait à l'aide d'un doseur à bandes K-Tron SWB-300-N (débit maximal d'introduction 200 kg/h) suivi d'une trémie gaveuse (densifieur) Kreyenborg KSW100. Le deuxième solide est alimenté à l'aide d'un doseur volumétrique K-Tron. Deux pompes permettent l'alimentation de liquides, la première est une pompe volumétrique à piston DKM Super MD-PP-63 ayant un débit maximal pour l'eau de 1150 L/h et la deuxième est également une pompe volumétrique à piston DKM avec un débit inférieur. Le banc de refroidissement et le couteau granulateur utilisés afin de granuler les joncs en sortie d'extrudeur sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre II.

VI.4.2 Injection moulage

L'injection est réalisée au moyen d'une presse à injecter qui comporte essentiellement deux parties distinctes (Figure VI-12):

- la partie injection constituée d'un réservoir de matière qui alimente un fourreau thermoregulé dans lequel est disposée une vis de plastification. Cette dernière assure deux fonctions, notamment le dosage de la matière (obtenue par rotation et recul de la vis) et son injection sous pression grâce à une buse d'injection appuyé contre le moule.

- La partie presse constituée de deux plateaux sur lesquels est fixé le moule qui supporte l'emprunte dans laquelle est injectée la matière. Les mouvements de la presse sont assurés par des vérins hydrauliques.

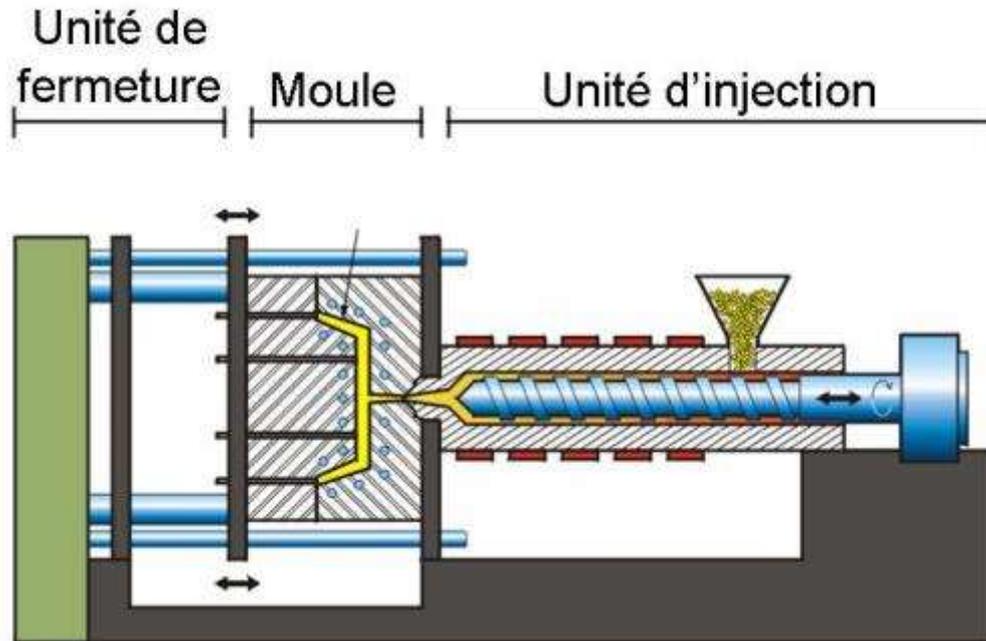


Figure VI-12 : Représentation schématique d'une presse à injecter.

Un cycle d'injection peut se décomposer en 5 étapes :

- fermeture et verrouillage du moule
- injection de la matière fondue dans le moule
- maintien de la matière fondue sous pression dans le moule
- refroidissement de la pièce dans le moule et simultanément dosage des granulés pour la prochaine pièce
- éjection de la pièce

Les caractéristiques de la presse à injecter utilisée pour la mise en forme des mélanges FP/polyester(s) sont données dans le Tableau VI-3.

Negri Bossi VE 160-720	
Force de fermeture	160
Diamètre extérieur de la vis	45
Volume d'injection maximal (cm ³)	360
Pression maximale sur la matière (bar)	2000

Tableau VI-3 : Caractéristiques principales de la presse à injecter utilisée.

Selon l’empreinte du moule, de nombreuses pièces peuvent être moulées par injection. Dans notre étude, les pièces moulées tests mécaniques étaient des éprouvettes normalisées de type 1A selon la norme ISO 527-2 et des éprouvettes sous forme de disque d’épaisseur 1 mm et 10 cm de diamètre. Les essais d’injection de barquettes ont été réalisés avec un moule d’épaisseur 1 mm et de dimension 15 x 23 x 4,5 cm avec une presse à injecter de type Arburg Allrounder 470C Golden Edition.



Annexe A : Structures et propriétés de l'amidon

A.1 L'amidon, biopolymère naturel

Abondamment présent dans la nature, renouvelable et biodégradable, l'amidon est la principale matière glucidique de réserve énergétique pour les végétaux. C'est le second composé glucidique synthétisé après la cellulose et la principale source d'énergie pour les êtres vivants et pour l'homme en particulier. On le trouve principalement dans les grains de céréales (blé, maïs, riz, ...), les graines de légumineuses, les tubercules de pommes de terre ou les racines de manioc (BeMiller and Whistler, 2009; Feillet, 2000).

L'extraction de l'amidon dépend de son origine botanique. Les procédés d'extraction sont spécifiques à chaque plante et les outils industriels sont dédiés à une matière première (blé, maïs ou pomme de terre en Europe), sans qu'il y ait possibilité de substituer l'une par l'autre. L'amidon extrait est valorisé tel quel, juste après séchage (amidon natif) ou bien il subit diverses transformations visant soit à en améliorer les performances (amidons modifiés), soit à obtenir les sirops de glucose.

Les statistiques dans le secteur de l'amidon sont rares, notamment parce que les fabricants restreignent la diffusion de données pour protéger leurs intérêts commerciaux. En 2010, la production mondiale d'amidon était estimée à 68 Mt (Wood, 2011). Plus de la moitié de cette production provient des Etats Unis, pays où le principal produit de base est le maïs. Constitué à 70% d'amidon, le maïs grain, est également la première source du marché de l'amidonnerie en Europe (47.4%) suivi du blé (38.6%) et des pommes de terre (14%) (AAF, 2011). Les utilisations des produits amylicés sont très variées, avec environ 60% de la production d'amidon à des fins alimentaires et les 40% restant à des fins non-alimentaires (Figure 1).

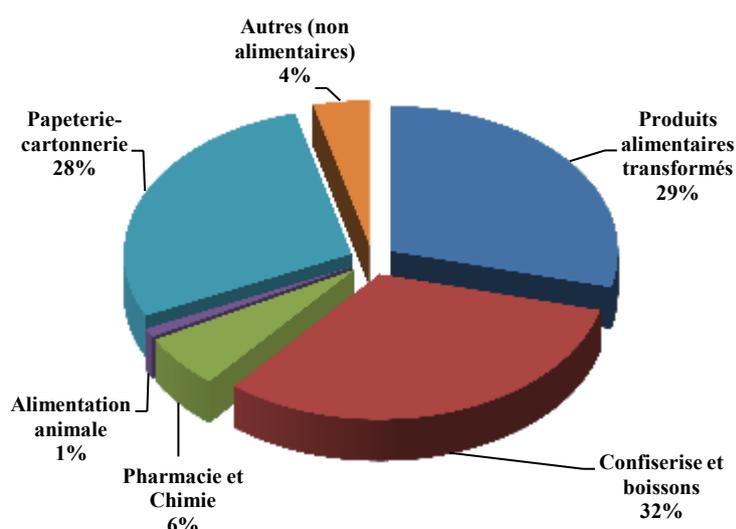


Figure 1 : Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'Union Européenne selon le type d'industrie (AAF, 2011).

A.1.1 Composition chimique des granulés d'amidon

Inspide, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, l'amidon peut présenter, à l'état natif, jusqu'à 70% du poids sec d'un tissu végétal et constitue l'énorme réserve d'hydrates et de carbones des grains au repos. La formule chimique générale de l'amidon est $(C_6H_{10}O_5)_n$. Il est constitué d'un mélange de deux homopolymères d'unités α D-glucose liées entre elles par des liaisons glucosidiques : l'amylose et l'amylopectine. (Figure 2).

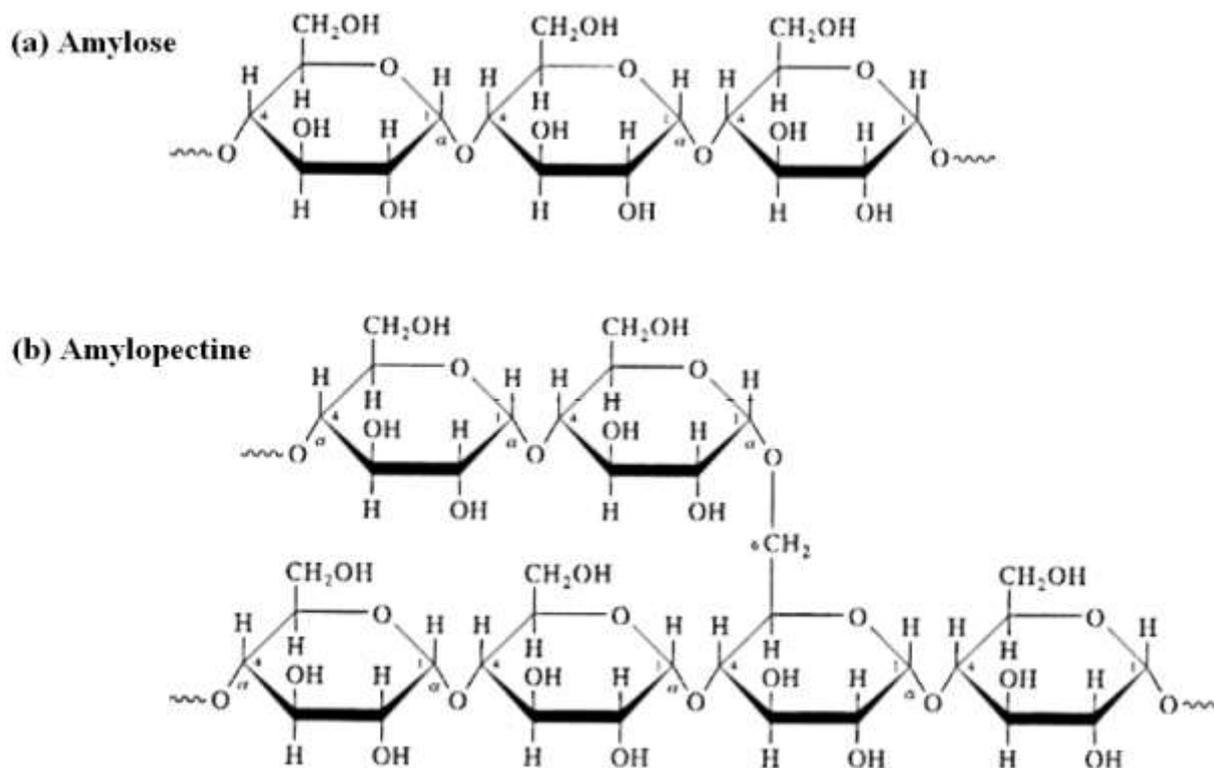


Figure 2 : Structure chimique d'amylose (a) et d'amylopectine (b).

L'amylose est un polysaccharide à chaîne linéaire (ou légèrement ramifiée) formé d'unités D-glucose liés par des liaisons α -1,4 glycosidiques (Figure 2 (a)). Selon l'origine botanique, sa masse molaire varie de 10^5 à 10^6 g/mol^{-1} (Buléon et al., 1998). Chaque molécule d'amylose contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl avec un degré de polymérisation (DP) moyen de 500 (Takeda et al., 1984). Il se présente sous forme d'hélices (simples ou doubles) à 6 glucoses par tour dont résulte la formation d'une cavité interne hydrophobe d'un diamètre environ d'environ 4.5 Å qui permet à l'amylose de complexer des molécules apolaires. Il peut ainsi former des complexes d'inclusion, en présence d'acide gras, d'alcools, d'agents tensioactifs (Buléon et al., 1998; Rahman et al., 2007; Tester et al., 1993). Les propriétés technofonctionnelles tels que la résistance à l'hydrolyse enzymatique, l'aptitude des granules au gonflement et leur comportement rhéologique peuvent être modifiées à cause de la formation de ces complexes (Kar et al., 2005; Kim and Seib, 1993).

L'amylopectine est un polyside extrêmement ramifié où des chaînes latérales viennent se greffer par des liaisons α -1,6 glycosidiques sur les chaînes principales, reliées par des liaisons de type α -1,4 glycosidiques (Figure 2 (b)). La longueur des chaînes latérales varient de 20 à 30 unités glucose et celle des chaînes principales est de l'ordre de 45 unités (Oates, 1997). Sa masse molaire est très élevée (10^7 à 10^8 g/mol⁻¹). Comme rapporté par Gallant et al. (1997), les ponts de ramifications ne sont pas distribués au hasard mais arrangées régulièrement. Il en résulte ainsi une organisation ordonnée sous forme de lamelles cristallines. Ji et al. (2004) associent la bonne résistance thermique des amidons extraits de certaines lignées de maïs au pourcentage élevé de courtes chaînes d'amylopectines présents dans leurs parties cristallines. Pour eux, cette résistance résulterait du grand nombre de ramifications dans la structure cristalline de ces amidons, ce qui leur conférerait une plus grande résistance à la désarticulation pendant leur traitement thermique.

L'amylose représente 20 à 30% de l'amidon sec et l'amylopectine 70 à 99%. Toutefois, certains types de mutant comme l'amylomais ont une forte teneur en amylose (jusqu'à 80%). L'amidon contient également d'autres composés mineurs (Tableau 1), notamment des lipides, des protéines et des minéraux. La fraction protéique est essentiellement surfacique et sa présence affecte seulement les propriétés rhéologiques ainsi que l'hydrolyse enzymatique (Saiah, 2007).

Amidon	Amylose (%)	Amylopectine (%MS)	Lipides (%MS)	Protéines (%MS)	Minéraux (%MS)	Cristallinité (%MS)	Teneur en eau (%MH)
Blé	26-27	72-73	0.63	0.3	0.1	36	13
Maïs	26-28	71-73	0.63	0.3	0.1	39	12-13
Maïs cireux	<1	99	0.23	0.1	0.1	39	-
Amylomais	52-80	18-46	1.11	0.5	0.2	19	-
Pomme de terre	20-24	75-79	0.03	0.05	0.3	25	18-19

Tableau 1 : Composition et caractéristiques physico-chimiques de l'amidon selon l'origine botanique (Avérous, 2004).

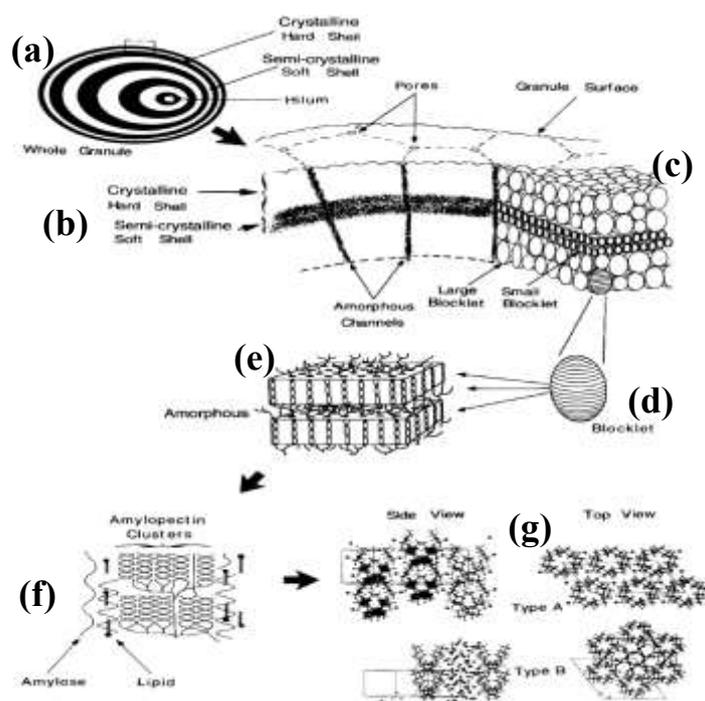
A.1.2 Organisation structurale et cristallines des granules d'amidon

L'amidon est logé dans le cytoplasme des cellules de l'albumen. Sa structure a été très largement étudiée dans de nombreux travaux (BeMiller and Whistler, 2009; Buléon et al., 1998; Gallant et al., 1997; Oates, 1997). Il se présente sous forme de grains blancs, biréfringents, hétérogènes de taille très variable (1 à 100 μ m), de forme différente (sphérique, lenticulaire, polyédrique...) dans chaque espèce végétale. Par exemple, les granules de blé ont des diamètres de 2 à 35 μ m alors que l'amidon de maïs est plus uniforme avec des granules de 15 μ m de diamètre en moyenne (Olkku and Rha, 1978).

La structure granulaire est assurée, en plus des liaisons glycosidiques, par des interactions de type Van der Waals et des ponts hydrogènes (liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires). Ces liaisons

(Van der Waals et liaisons hydrogènes) stabilisent l'organisation des polymères d'amidon en double hélice à l'échelle moléculaire.

A l'état natif, le granule d'amidon a une structure semi-cristalline (Gallant et al., 1997; Jenkins and Donald, 1995). Les zones cristallines, dispersées dans une phase amorphe discontinue, sont principalement constituées de chaînes d'amylopectines organisées en doubles hélices. Cependant il n'existe aucune preuve expérimentale qui permet d'exclure la présence d'amylose dans les parties cristallines (Saiah, 2007). Les chaînes d'amylopectines sont groupées densément et forment des clusters avec des largeurs moyennes de 10 nm et des longueurs aux alentours de 9– 10 nm (la longueur représente également l'épaisseur des lamelles). Elles sont parallèles les unes aux autres bien qu'il semblerait qu'elles ne sont pas toujours des droites (Gallant et al., 1997) alors que l'amylose et les ponts de ramification des liaisons α -1,6 glycosidiques des amylopectines sont principalement localisées dans les parties amorphes du granule (Jenkins and Donald, 1995, 1996). La structure du granule d'amidon est schématisée dans la Figure 3.



(a) granule d'amidon entier avec un hile présenté en position centrale à l'échelle granulaire ; (b) couches superposées constituées de l'alternance de la phase cristalline (rigide) et de la phase semi-cristalline (molle, lisse) ; (c) empilement de strates cristallines et amorphes également appelé "blocklets", à l'échelle radiale (~0,1 μ m) ; (d) microgranule ou "blocklet" (20-50 nm) sphérique encore plus petit dans les zones semi-cristallines ; (e) vue éclatée du microgranule montrant la présence de plusieurs lamelles cristallines et amorphes ; (f) organisation des chaînes d'amylopectine (structure en pelote) avec les structures d'amylose-lipides (et protéines) ; (g) différents types de structures cristallines.

Figure 3 : Représentation schématique de la structure du granule de l'amidon (Gallant et al., 1997; Imberty and Perez, 1988; Imberty et al., 1987).

En fonction de l'arrangement des monomères de glucose présents dans les doubles hélices d'amylopectines, du nombre de molécules d'eau emprisonnées dans la structure, du degré de ramification d'amylopectines et des interactions diverses entre les polymères présents, les phases cristallines des amidons présentent différentes formes cristalline, notamment A, B, C et V (Gallant et al., 1997; Imberty et al., 1987; Parker and Ring, 2001; Zobel, 1988; Zobel et al., 1988). Ces formes cristallines peuvent être identifiées grâce aux analyses par diffraction de rayons X (Figure 4).

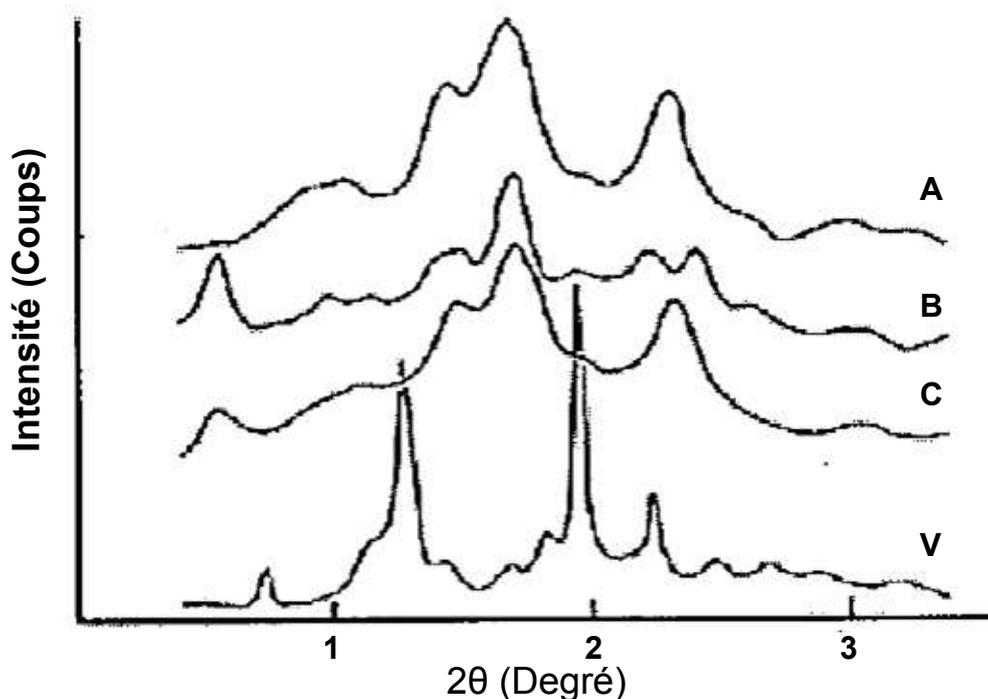


Figure 4 : Diagramme de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V (Zobel, 1988; Saiah, 2007).

Le type de cristal est fonction de la répartition de la masse moléculaire de l'amidon, du degré de ramifications et de la longueur des chaînes d'amylopectines. Le type A est caractéristique des amidons céréaliers dont les doubles hélices d'amylopectines (de longueur environ 5nm) cristallisent en conformation monoclinique. Le type B est caractéristique des amidons des tubercules et les céréales riches en amylose (>40%) et est structurée en double hélice plus hydratée arrangée dans une maille hexagonale. Le type C est considéré comme une structure cristalline intermédiaire entre le A et le B. Caractéristique des amidons légumineuses, il est celui le moins rencontré dans la littérature (Zobel et al., 1988). Le structure de type B peut emprisonner 36 molécules d'eau dans sa maille cristalline alors que la structure du type A, beaucoup plus dense, ne peut contenir que 4 molécules d'eau. (Buléon et al., 1998) et Bogracheva et al. (2002) ont montré qu'à l'intérieur des granules hydratés, l'eau participe à la structure cristalline. La structure cristalline de type en V (il existe plusieurs structure en V, notamment V_h et V_a) est une structure hélicoïdale unique qui est disponible pour l'amylose complexé avec des lipides ou d'autres agents complexant (Snape et al., 1998; Zobel et al., 1988). C'est une structure cristalline qui possède une grande cavité pouvant contenir le composé complexé.

En lumière polarisée, les granules d'amidon, débarrassés de protéines adhérentes à leur surface et d'autres éléments de la matrice originelle, sont biréfringents et apparaissent comme des sphérocristaux qui s'illuminent en étant traversés par une croix noire (croix de Malte) (Parker and Ring, 2001). L'existence de micropores sur la surface des amidons de maïs a été montrée (Altay and Gunasekaran, 2006; Fannon et al., 1992), ces micropores étant responsables de l'amélioration de la susceptibilité des amidons de maïs à l'hydrolyse.

A.2 Propriétés hygrothermiques du grain d'amidon

L'amidon sec renferme une teneur en eau qui varie de 12 à 20 % suivant l'origine botanique. Le chauffage, en présence d'un excès d'eau, provoque le gonflement, la gélatinisation et la solubilisation des grains (Figure 5).

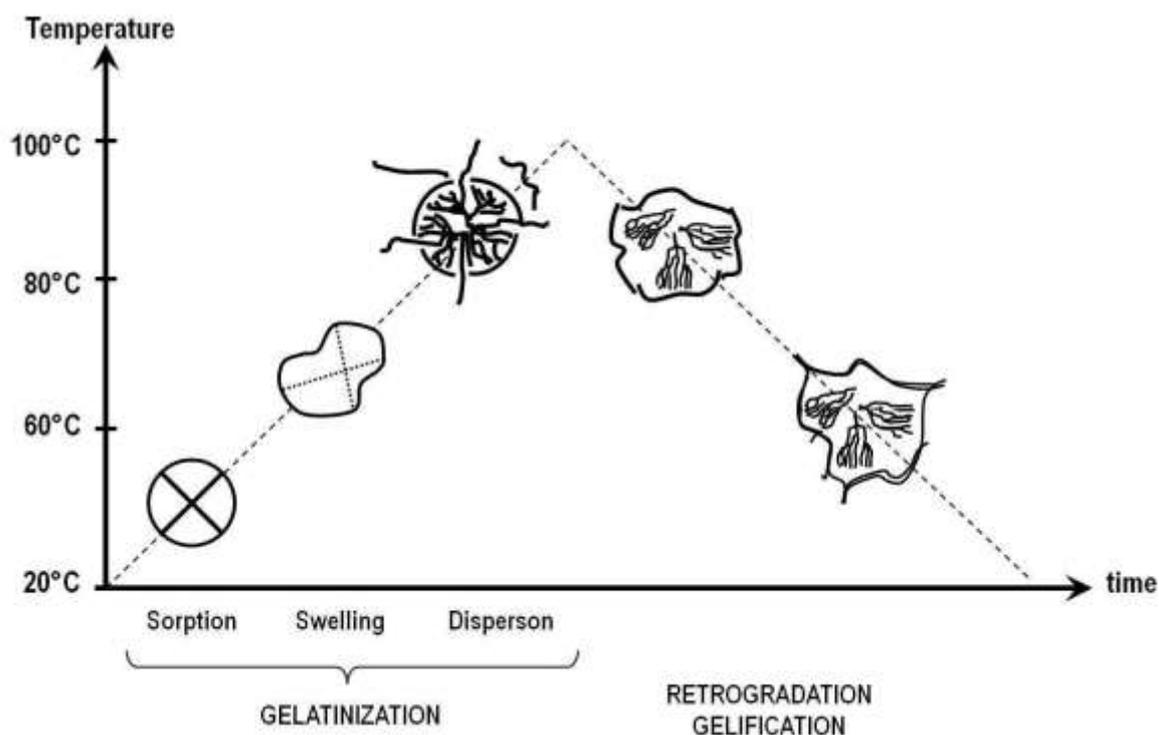


Figure 5 : Différents états du grain d'amidon en excès d'eau placé à différentes températures (Le Corre, 2011).

Au cours du refroidissement, des séparations de phase (type polymère-polymère et polymère-eau) et des réorganisations structurales (Radley, 1976). Il s'ensuit la formation d'un gel blanc opaque qui correspond à la recristallisation de l'amidon hydraté : c'est la *retrogradation* ou la *gélification*.

A.2.1 La gélatinisation

La gélatinisation (encore appelée *l'empesage*) du grain d'amidon ne s'effectue qu'en présence d'un excès d'eau dans le milieu et à des températures supérieures à 60°C. Elle correspond à un phénomène de gonflement irréversible du granule d'amidon. En effet, lors du chauffage, le granule d'amidon absorbe de l'eau dans ses zones amorphes subissant ainsi un gonflement irréversible. Ce gonflement entraîne une modification irréversible de plusieurs paramètres dont la perte de sa structure cristalline (perte de sa biréfringence) (Zobel et al., 1988). Les liaisons hydrogènes dans les zones cristallines sont rompues, conduisant à la déstructuration du grain et à la solubilisation croissante de l'amidon. Il s'ensuit la formation d'un gel (empois d'amidon) qui est constitué par des grains gonflés qui forment la phase dispersée et de molécules dispersées (amylose principalement) qui épaississent la phase continue aqueuse.

La technique la plus utilisée pour décrire le phénomène de gélatinisation est l'analyse enthalpique différentielle (AED en français ou DSC en anglais). Cette analyse montre les différents changements de flux de chaleurs associées à des transitions du premier ordre (la fusion qui correspond à une discontinuité de l'enthalpie) et aux transitions de second ordre (transition vitreuse). Cette analyse a montré l'apparition d'un endotherme de gélatinisation correspondant à une transition thermique du premier ordre. Notons toutefois que la plage de gélatinisation est variable selon l'origine botanique de l'amidon.

Donovan (1979) a établi des observations très intéressantes sur les phénomènes de transition d'ordre (structure semi-cristalline)- désordre (structure amorphe) dans le cas de l'amidon de pomme de terre (Figure 6).

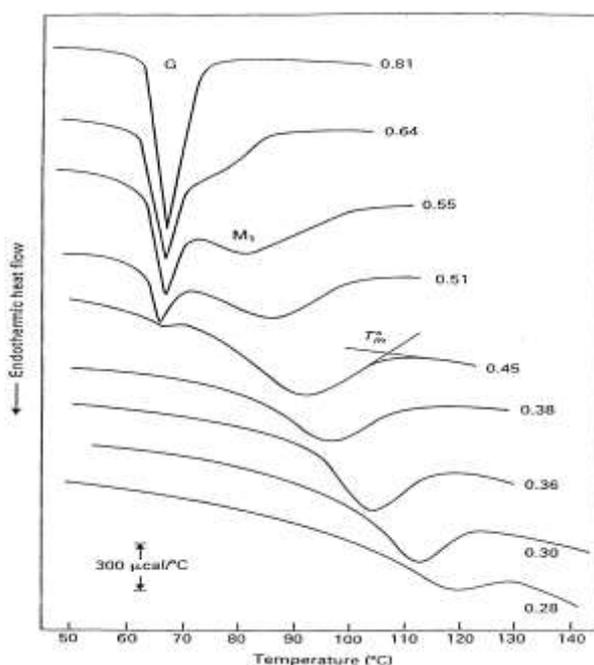


Figure 6 : Thermogrammes AED de l'amidon de pomme de terre avec différentes fractions volumique d'eau (vitesse de chauffe de 10°C/min) (Donovan, 1979).

Lorsque la teneur en eau est supérieure à 70% (en fraction volumique), seul apparaît l'endotherme G associé à la gélatinisation. Au fur et à mesure que la teneur en eau diminue, l'enthalpie de gélatinisation associée au pic G diminue (surface du pic) et apparaît de façon concomitante un second endotherme M (associé à la fusion). Lorsque la teneur en eau diminue, la température associée au pic M augmente et celle du pic G reste pratiquement constante jusqu'à disparaître pour les faibles teneurs en eau. Ces résultats ont été mis en évidence pour diverses origines botaniques de l'amidon (pommes de terre, blé, maïs normal, maïs cireux, manioc, pois lisse et pois ridé) mais l'interprétation suscite de nombreuses controverses (Biliaderis et al., 1986; Blanshard, 1987; Donovan, 1979; Evans and Haisman, 1982; Jenkins and Donald, 1998; Waigh et al., 2000).

La première interprétation a été celle donnée par (Donovan, 1979). Selon lui, l'amidon subit un gonflement dans ses régions amorphes riches en eau et toutes les chaînes d'amidon de la surface des cristallites sont ainsi arrachées suite à la rupture des liaisons hydrogènes qui assuraient l'ordre cristallin. C'est ce processus qui engendre l'endotherme G. Dans les conditions de faible teneur en eau, il n'y a pas suffisamment d'eau présente pour que tous les cristallites soient arrachés. Ceux situés dans des zones riches en eau suivent le procédé décrit précédemment (pic G) pendant que ceux encore entiers vont subir la fusion à des plus hautes températures (pic M) jusqu'à n'observer qu'une fusion du grain pour des faibles teneurs en eau. Durant toute la durée de gélatinisation, tant que les zones amorphes peuvent gonfler, la distance inter-lamellaire des cristallites reste inchangée. La perte de l'ordre cristallin et moléculaire n'a lieu que lorsqu'une quantité significative d'eau a été absorbée dans les zones amorphes, conduisant à la déstructuration du grain (Jenkins and Donald, 1998). Toutefois, certaines ambiguïtés subsistent à ce modèle, notamment la non-prise en compte des réorganisations structurales pouvant s'effectuer lors du chauffage en AED.

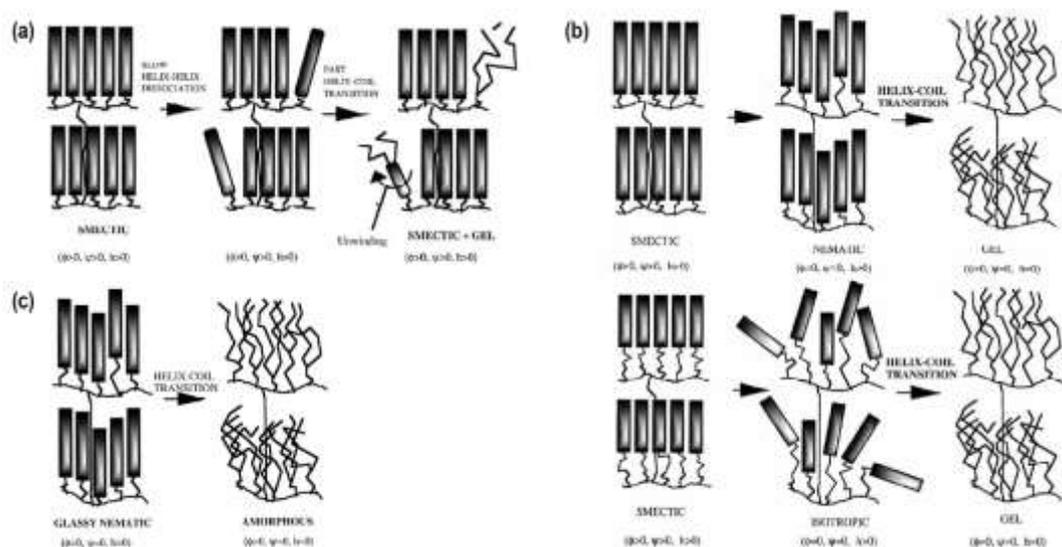
Une autre interprétation du modèle de gélatinisation de Donovan a été postulée par Blanshard (1987). Il stipule que l'endotherme G serait une conséquence de la mobilisation des chaînes dans les régions amorphes et qu'en excès d'eau, cela conduit au gonflement et à la déstructuration des cristallites comme proposé par Donovan. Aux faibles teneurs en eau, le gonflement des régions amorphes aurait peu d'effet sur les cristallites qui fondent alors à plus haute température engendrant l'endotherme M. Ce modèle a été contredit par des mesures plus récentes de diffraction des rayons X à grand angle (WAXS) où aucune recristallisation n'a été observée (Liu et al., 1991; Zobel et al., 1988) quand bien même ces nouvelles données peuvent être discutées à cause de l'éventuelle modification structurale qui se produirait lors de l'extraction des échantillons partiellement gélatinisés.

Un autre mécanisme basé sur le "*retour positif*" pour la gélatinisation d'un granule isolé a été proposé par Evans and Haisman, (1982). Ils postulent que pour les granules en excès d'eau, la fusion du cristallite le moins stable dans un granule élimine certaines des contraintes sur le gonflement permettant ainsi au granule d'absorber plus d'eau. Cela abaisse le point de fusion des cristallites restants facilitant ainsi l'absorption de plus d'eau et la fusion de plus de cristallites. Ainsi, chaque

granule fond sur une plage de température très faible. Ce mécanisme peut également être utilisé pour expliquer l'effet de la réduction de la teneur en eau. Dans des conditions limitées en eau, des granules contenant les cristallites les moins stables gélatinisent par le mécanisme décrit plus haut. Quand toute l'eau libre est absorbée, il n'y a plus de "coopérativité" entre les points de fusions des différents cristallites, les cristallites restants fondent alors à une température plus élevée, générant ainsi l'endotherme M. Il est important de noter que ce modèle n'attribue aucune importance aux régions amorphes dans la gélatinisation des granules d'amidon. Des études menées par Cooke and Gidley (1992) ont montré une perte de la biréfringence avant le début de la fusion des cristallites. En supposant que la perte de biréfringence indique le début de la gélatinisation, cela suggère que la fusion des cristallites n'amorce pas la gélatinisation, ce qui ne confirme pas le modèle d'(Evans and Haisman, 1982).

Biliaderis et al. (1986) ont également proposé une autre interprétation de la présence des deux endothermes. Ils suggèrent l'existence d'une première fusion partielle (pic G) suivie d'une recristallisation et d'une fusion totale (pic M). En excès d'eau, il est postulé que la gélatinisation est précipitée par l'apparition d'une transition vitreuse dans la phase amorphe de l'amidon et du coup, les processus de fusion et de cristallisation se font simultanément. Néanmoins, des études plus récentes suggèrent qu'il ya une faible probabilité que la transition vitreuse précède immédiatement la fusion des cristallites (Zelezak and Hosoney, 1987). De plus, aucune recristallisation n'est observée par diffraction des rayons X (Liu et al., 1991; Zobel et al., 1988).

D'autres travaux plus récents ont proposé une approche "cristaux liquides" décomposant la gélatinisation des amidons en deux étapes distinctes (Figure 7) (Waigh et al., 2000).



La phase intermédiaire est déterminée par la longueur des doubles hélices d'amylopectines, Φ rend compte de l'orientation radiale, Ψ rend compte de l'existence de la structure lamellaire, h rend compte de l'hélicité des chaînes d'amylopectines.

Figure 7 : Modèle de la gélatinisation de l'amidon en excès d'eau (a), teneur intermédiaire en eau (b) et faible proportion en eau (c) (Waigh et al., 2000).

Le premier endotherme se rapporterait à une perte de l'arrangement lamellaire (perte de la cristallinité) correspondant à une transition d'une phase smectique (orientation parallèle des chaînes latérales de l'amylopectine organisées en double hélices) à une phase nématique pour les amidons de type B ou isotrope pour les amidons de type A. Le second endotherme correspondrait au débobinage (unwidding) des doubles hélices.

Au vu de tous ces modèles, le plus cohérent semble être celui de Donovan (1979) qui suggère en résumé que :

- les chaînes des surfaces des cristallites sont arrachées suite à la rupture des liaisons hydrogènes
- les granules d'amidon absorbent l'eau dans leur partie amorphe et gonflent
- La déstructuration de l'amidon a principalement lieu après la perte de la biréfringence dans les zones cristallines
- Un empois d'amidon est formé

D'un point de vue macroscopique, la gélatinisation se traduit par une modification des propriétés rhéologiques et notamment par la viscosité maximale qui est obtenue quand l'empois d'amidon renferme un grand nombre de grains très gonflés (Doublier et al., 1987; Lu et al., 2008).

A.2.2 Les phénomènes de relaxation et transitions vitreuses

La transition vitreuse est une transformation thermodynamique du second ordre caractéristique de la phase amorphe des polymères. A l'échelle moléculaire, elle est associée à une modification des degrés de liberté des mouvements segmentaires des chaînes. Lorsque la température des granules d'amidon augmente, la rotation des liaisons est favorisée, ce qui accroît la mobilité des composants des phases amorphes, rendant les chaînes plus flexibles (comportement visco-élastique). A l'échelle macroscopique, la transition vitreuse est associée au passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Il est difficile de mettre en évidence les transitions vitreuses de l'amidon. Elles sont affectées par la structure interne du granule notamment l'origine botanique, la masse molaire, le degré de polymérisation, la cristallinité, le degré de ramification et la teneur en eau (Chinachoti, 1996; Slade and Levine, 1988; Van Soest et al., 1996a). L'hétérogénéité de la longueur des chaînes d'amylose de la phase amorphe (Hizukuri et al., 1981), les chevauchements des transitions thermiques (Zelezak and Hosney, 1987) et les conditions d'analyses (choix de la capsule, vitesse de balayage, etc.) (Yu and Christie, 2001) sont d'autres facteurs pouvant influencer la température de transition vitreuse (T_g).

La T_g est seulement observée pour les granules contenant une faible proportion en eau. Au-delà de 30% (en masse), l'eau joue le rôle de plastifiant. En effet, comme l'ont rapporté Zobel et al. (1988), c'est seulement qu'au-delà de ce taux d'humidité que la déstructuration complète de la zone cristalline de l'amidon était observée. En s'insérant entre les chaînes du granule dans sa zone amorphe,

augmentant ainsi son volume libre et favorisant la mobilité segmentaire, l'eau permet d'abaisser la T_g . La transition vitreuse d'un granule d'amidon se produit alors à une température très basse et pratiquement invisible sans sollicitation dynamique (Figure 8).

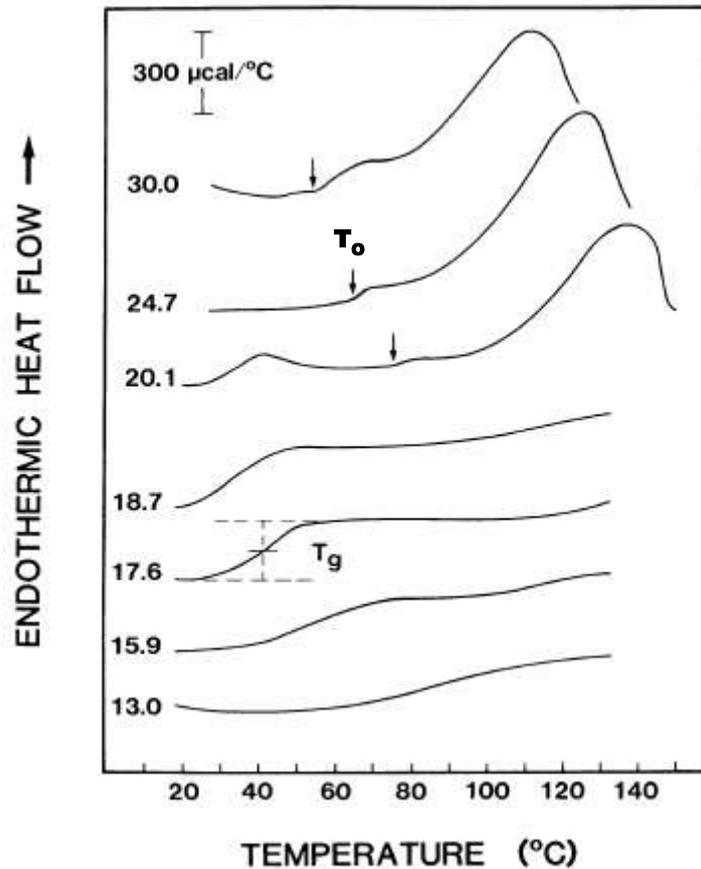


Figure 8 : Thermogrammes AED de l'amidon de blé natif à différentes teneur en eau (en %). T_0 correspond à la température de gélatinisation et T_g à la température de transition vitreuse (Zeleznač and Hoseneý, 1987)

C'est pourquoi l'AED est souvent associée à d'autres techniques complémentaires comme l'analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA). Cependant, les valeurs obtenues pour la T_g peuvent différer suivant la technique analytique utilisée (AED ou AMD).

La transition vitreuse n'induit pas de modifications fondamentales de la phase cristalline du granule d'amidon mais elle demeure néanmoins primordiale dans la définition des propriétés de mise en œuvre des matériaux à base amyliacée. Ces modifications sont principalement dues aux interactions que les chaînes d'amyloses présentes dans les phases amorphes peuvent établir entre elles et avec les composés des phases cristallines du granule. L'interdépendance des modifications des structures des phases amorphes et des phases cristallines sont probablement à la base des modifications des propriétés thermiques des amidons, soit à des teneur faibles en eau soit à des températures n'induisant pas une complète gélatinisation (Jacobs and Delcour, 1998).

A.2.3 La rétrogradation

Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogènes lors de la gélatinisation, les constituants de faible masse molaire comme l'amylose diffusent hors du grain. Au cours du refroidissement, les chaînes d'amylose et d'amylopectines se réorganisent et forment un réseau tridimensionnel. Elles emprisonnent l'eau et les résidus des granules éclatés en leur sein pour qu'énergétiquement, l'ensemble soit plus stable.

L'instabilité observée dans l'intervalle T_g-T_m donne lieu à une recristallisation inévitable des empois d'amidon, observable quel que soit le passé thermomécanique du matériau (Figure 9) (Colonna and Della Valle, 1994).

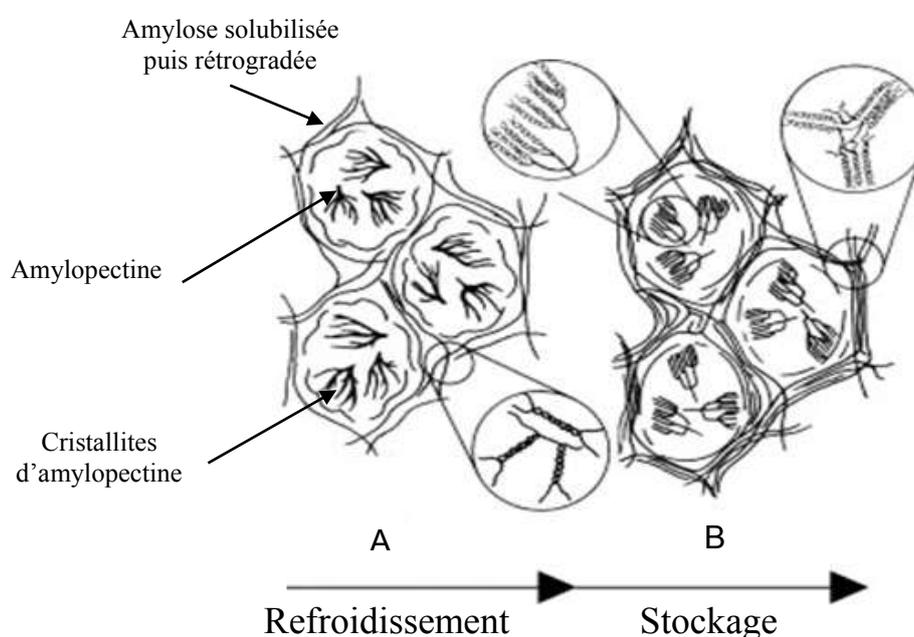


Figure 9 : Représentation schématique d'un gel d'amidon lors de la rétrogradation (Goesaert et al., 2005). Formation d'un réseau d'amylose (durant la rétrogradation (A) et génération d'un réseau ordonné et cristallin des molécules d'amylopectines durant le stockage (B)

Ce processus, qualifié par le terme rétrogradation, est utilisé pour désigner les modifications structurales résultantes de l'incompatibilité entre l'amylose et l'amylopectine en solutions concentrées qui se séparent spontanément à des températures inférieures à 90°C (Miles et al., 1985). De cette séparation découle une diminution de la solubilité de l'empois d'amidon qui donne lieu à la formation d'un gel opaque ayant un comportement viscoélastique.

Tout d'abord, des doubles hélices sont formées entre les molécules d'amylose, qui ont été solubilisées et dispersées pendant la gélatinisation et un réseau continu se développe (gélification) (Miles et al., 1985). Après quelques heures, ces doubles hélices forment des structures cristallines très

stables. La recristallisation des courtes chaînes latérales d'amylopectine est un processus beaucoup plus lent (plusieurs jours ou semaines) et se produit dans les granules gélatinisés (Miles et al., 1985). En effet, l'amylose cristallise plus rapidement que l'amylopectine, cela étant due aux courtes chaînes d'amylopectine (DP moyen de 16-30) qui sont les seules à subir cette transformation tandis que les chaînes d'amylose, plus mobiles, peuvent toutes cristalliser (Parker and Ring, 2001; Ring et al., 1987). Par conséquent, la rétrogradation d'amylose détermine la dureté initiale du gel d'amidon, tandis que la rétrogradation d'amylopectine détermine le développement à long terme de la structure du gel et de la cristallinité dans les structures de l'amidon (Miles et al., 1985). Les structures cristallines rétrogradées sont de types B quel que soit la macromolécule mise en jeu.

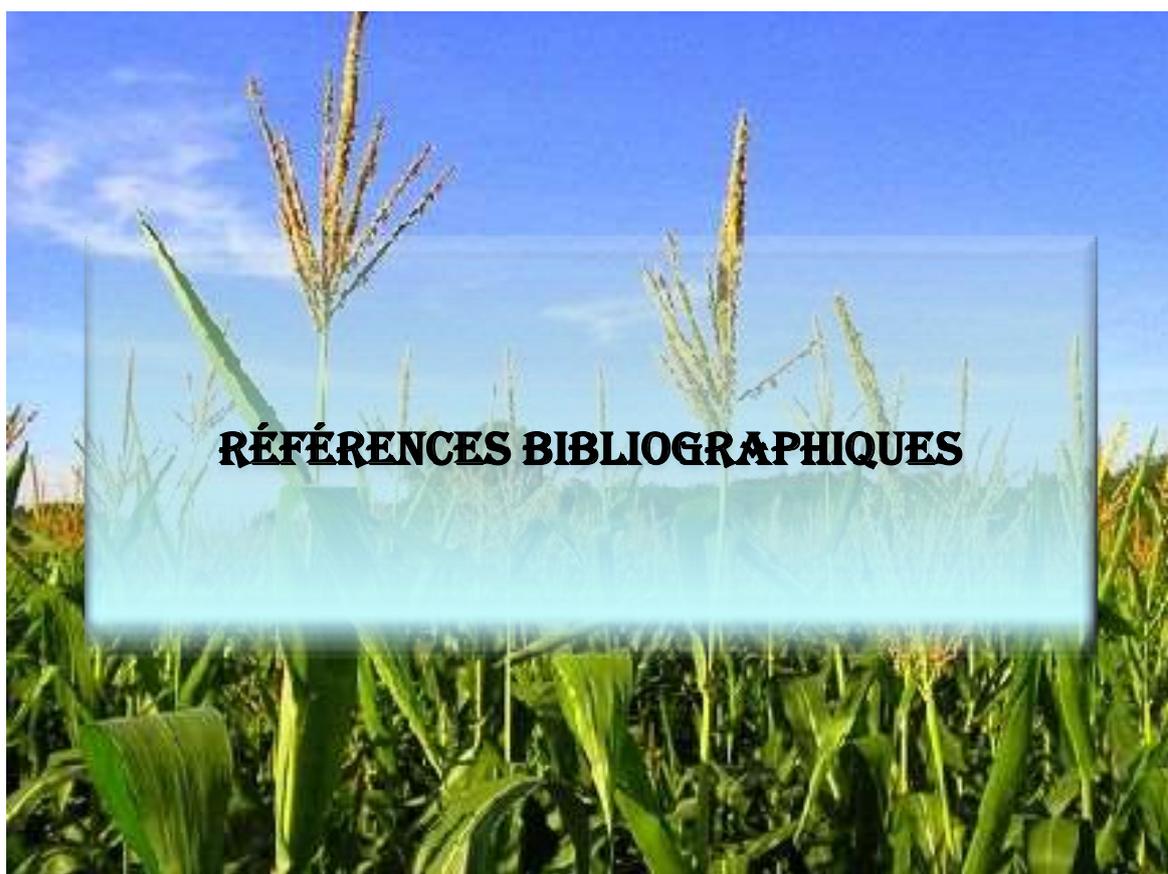
La rétrogradation est influencée par de nombreuses variables. Outre les facteurs de concentration et de temps, la structure de l'amylose, le rapport amylose/amylopectine, l'origine botanique, le pH, la présence de sels, sucres et de lipides sont également des facteurs importants du phénomène de rétrogradation (Jacobson et al., 1997).

Les phénomènes d'interaction eau-amidon sont fondés sur la mobilité moléculaire qui est considérée comme étant fondamentale aux diverses transformations que subissent les matériaux amylicés. La grande particularité de l'amidon est qu'il peut présenter un comportement thermoplastique.

Annexe B : Analyses complémentaires des tests de biodégradabilité

Echantillon (granulés)	Éléments	Teneur élémentaire (g/ 100 g de matière sèche)	Quantité de CO ₂ théorique (ThCO ₂)	Teneur en solides secs (g/ 100 g de matière humide)	Teneur en solides volatils (g/ 100 g de matière sèche)
FP	Carbone	41,08			
	Hydrogène	7,27	150,61	91,7	0,995
	Azote	2,39			
FPLA30	Carbone	42,79			
	Hydrogène	6,84	156,88	94,2	0,996
	Azote	2,14			
FPLA70	Carbone	44,41			
	Hydrogène	6,39	162,83	95,7	0,998
	Azote	2,01			
FPHB30	Carbone	43,95			
	Hydrogène	7,08	161,15	94,4	0,993
	Azote	2,36			
FPHB70	Carbone	46,82			
	Hydrogène	7,02	171,67	95,7	0,992
	Azote	2,30			
PHB	Carbone	55,36			
	Hydrogène	7,11	202,97	99,8	0,989
	Azote	2,06			
PLA	Carbone	50,17			
	Hydrogène	5,60	183,96	99,8	0,999
	Azote	1,54			
Référence Cellulose	Carbone	38,35			
	Hydrogène	6,62	140,62	87,0	0,99
	Azote	0			
Compost	Carbone	24,94			
	Hydrogène	2,79	-	61,0	0,62
	Azote	1,88			

Tableau B-1 : Analyse élémentaire des matériaux (réalisée au Laboratoire de Chimie et Coordination du Centre National de Recherche Scientifique (LCC du CNRS) et teneur en solides secs et volatils.



- AAF, A. des A. et F. (2011). The markets: Sectors of application of starch products.
- ADEME (2002). Bilan environnemental sur les filières de recyclage : l'état des connaissances ACV.
- ADEME (2006). Matériaux polymères biodégradables et applications.
- ADEME (2011). Déchets d'emballages ménagers.
- Almenar, E., and Auras, R. (2010). Permeation, Sorption, and Diffusion in Poly(Lactic Acid). In Poly(Lactic Acid), R. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, and H. Tsuji, eds. (John Wiley & Sons, Inc.), pp. 155–179.
- Altay, F., and Gunasekaran, S. (2006). Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. *J. Agric. Food Chem.* *54*, 4235–4245.
- Van Amerongen, G.J. (1946). The Permeability of Different Rubbers to Gases and Its Relation to Diffusivity and Solubility. *J. Appl. Phys.* *17*, 972.
- Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., and Nakayama, A. (1996). Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part 1. *Carbohydrate Polymers* *31*, 179–192.
- Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., and Kawasaki, N. (1998). Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers* *36*, 89–104.
- ASTM D3985 (2005). Standard Test Method for Oxygen Transmission Rate Through Dry Packages Using a Coulometric Sensor. www.afnor.org. (ASTM International).
- ASTM E 96/E 96M (2012). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. www.afnor.org. (ASTM International).
- ASTM F1249 (2006). Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor. www.afnor.org. (ASTM International).
- ASTM F1307 (2002). Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. www.afnor.org. (ASTM International).
- ASTM F1927 (2007). Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector. www.afnor.org. (ASTM International).
- ASTM F2622 (2008). Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using Various Sensors . www.afnor.org (ASTM International).
- Al-Ati, T., Garza, J., and Hotchkiss, J.H. (2003). Simple universal permeation apparatus. *Packag. Technol. Sci.* *16*, 249–257.
- Auras, R., Harte, B., and Selke, S. (2004). An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* *4*, 835–864.
- Auras, R.A., Harte, B., Selke, S., and Hernandez, R. (2003). Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. *Journal of Plastic Film and Sheeting* *19*, 123–135.
- Avella, M., Errico, M.E., Rimedio, R., and Sadocco, P. (2002). Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. *Journal of Applied Polymer Science* *83*, 1432–1442.

- Avérous, L. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 44, 231–274.
- Avérous, L. (2012). *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* (Springer).
- Ayadi, F., and Dole, P. (2011). Stoichiometric interpretation of thermoplastic starch water sorption and relation to mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers* 84, 872–880.
- Bagheri, R. (1999). Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene. *Polymer International* 48, 1257–1263.
- Baik, M.-Y., Dickinson, L.C., and Chinachoti, P. (2003). Solid-State ¹³C CP/MAS NMR studies on aging of starch in white bread. *J. Agric. Food Chem.* 51, 1242–1248.
- Bao, L., Dorgan, J.R., Knauss, D., Hait, S., Oliveira, N.S., and Maruccho, I.M. (2006). Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited. *Journal of Membrane Science* 285, 166–172.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Jr, A.J.F., Schmidt, S.J., and Labuza, T.P. (2008). *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons).
- Barham, P.J., and Keller, A. (1986). The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 24, 69–77.
- Barrer, R.M. (1968). *Diffusion and permeation in heterogeneous media.* (Academic), pp. 165–217.
- Barrer, R.M., and Rideal, E.K. (1939). Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Trans. Faraday Soc.* 35, 628.
- Barres, C., Vergnes, B., Tayeb, J., and Della Valle, G. (1990). Transformation of wheat flour by extrusion cooking: influence of screw configuration and operating conditions. *Cereal Chemistry* 67, 427–433.
- Barron, C., Bouchet, B., Della Valle, G., Gallant, D.J., and Planchot, V. (2001). Microscopical Study of the Destructuring of Waxy Maize and Smooth Pea Starches by Shear and Heat at Low Hydration. *Journal of Cereal Science* 33, 289–300.
- Barron, C., Valle, G.D., Colonna, P., and Vergnes, B. (2002). Energy Balance of Low Hydrated Starches Transition Under Shear. *Journal of Food Science* 67, 1426–1437.
- Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers* (iSmithers Rapra Publishing).
- BeMiller, J.N., and Whistler, R.L. (2009). *Starch: Chemistry and Technology* (Academic Press).
- Bikiaris, D., and Panayiotou, C. (1998). LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 70, 1503–1521.
- Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J., and Juliano, B.O. (1986). Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food Chem.* 34, 6–14.
- Bingham, E.C. (1922). *Fluidity and Plasticity.* (McGraw-Hill Book Co.).
- Blanshard, J.M.V. (1987). Starch granule structure and function: a physicochemical approach. *Crit. Rep. Appl. Chem.* 13, 16–54.
- Bliznakov, E.D., White, C.C., and Shaw, M.T. (2000). Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 3220–3227.

- Bogracheva, T.Y., Wang, Y.L., and Hedley, C.L. (2001). The effect of water content on the ordered/disordered structures in starches. *Biopolymers* 58, 247–259.
- Bogracheva, T.Y., Wang, Y.L., Wang, T.L., and Hedley, C.L. (2002). Structural studies of starches with different water contents. *Biopolymers* 64, 268–281.
- Bonartsev, A.P., Boskhomodgiev, A.P., Iordanskii, A.L., Bonartseva, G.A., Rebrov, A.V., Makhina, T.K., Myshkina, V.L., Yakovlev, S.A., Filatova, E.A., Ivanov, E.A., et al. (2012). Hydrolytic Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate), Polylactide and their Derivatives: Kinetics, Crystallinity, and Surface Morphology. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 556, 288–300.
- Bordes, P., Hablot, E., Pollet, E., and Avérous, L. (2009). Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates. *Polymer Degradation and Stability* 94, 789–796.
- Bourtoom, T., and Chinnan, M.S. (2008). Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology* 41, 1633–1641.
- Bousmina, M., Palierne, J.F., and Utracki, L.A. (1999). Modeling of structured polyblend flow in a laminar shear field. *Polymer Engineering & Science* 39, 1049–1059.
- Bras, J., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.-E., and Glasser, W. (2007). Oxygen and water vapor permeability of fully substituted long chain cellulose esters (LCCE). *Cellulose (Dordrecht, Neth.)* 14, 367–374.
- Briassoulis, D. (2004). An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *J. Polym. Environ.* 12, 65–81.
- Brolly, J.B., Bower, D.I., and Ward, I.M. (1996a). Diffusion and sorption of CO₂ in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34, 769–780.
- Brolly, J.B., Bower, D.I., and Ward, I.M. (1996b). Finite difference modeling of the gas transport process in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34, 761–768.
- Buléon, A., Bizot, H., Delage, M.M., and Multno, J.L. (1982). Evolution of Crystallinity and Specific Gravity of Potato Starch versus Water Ad- and Desorption. *Starch - Stärke* 34, 361–366.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., and Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* 23, 85–112.
- Carrega, M. (2009). Aide-mémoire - Matières plastiques - 2ème édition (Dunod).
- Castelan, G. (2010). Polymères biodégradables. Techniques de L'ingénieur BIO4150 *Base documentaire:TIB163DUO*.
- CEE (1994). Directive européenne relative aux emballages et aux déchets d'emballage.
- CEE (2005). Directive européenne relative aux emballages et aux déchets d'emballage modifiant la directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages.
- Chabrat, E. (2012). Développement de nouvelles formulations d'agro-matériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bi-vis. PhD Thesis. INP Toulouse.
- Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A., and Rigal, L. (2012). Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products* 37, 238–246.

- Chalmin, P., and Gaillochet, C. (2009). Du rare à l'infini: Panorama mondial des déchets 2009 (Economica).
- Charles, A.L., Kao, H.-M., and Huang, T.-C. (2003). Physical investigations of surface membrane–water relationship of intact and gelatinized wheat–starch systems. *Carbohydrate Research* 338, 2403–2408.
- Chaudhary, A.L., Torley, P.J., Halley, P.J., McCaffery, N., and Chaudhary, D.S. (2009). Amylose content and chemical modification effects on thermoplastic starch from maize – Processing and characterisation using conventional polymer equipment. *Carbohydrate Polymers* 78, 917–925.
- Chen, C., Zhou, X., Zhuang, Y., and Dong, L. (2005). Thermal behavior and intermolecular interactions in blends of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate) with chitosan. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43, 35–47.
- Chen, Y., Fringant, C., and Rinaudo, M. (1997). Molecular characterization of starch by SEC: dependance of the performances on the amylopectin content. *Carbohydrate Polymers* 33, 73–78.
- Chinachoti, P. (1996). Characterization of thermomechanical properties in starch and cereal products. *Journal of Thermal Analysis* 47, 195–213.
- Chinnan, M.S., and Park, H.J. (1995). EFFECT of PLASTICIZER LEVEL and TEMPERATURE ON WATER VAPOR TRANSMISSION of CELLULOSE-BASED EDIBLE FILMS. *J Food Process Engineering* 18, 417–429.
- Chivrac, F., Angellier-Coussy, H., Guillard, V., Pollet, E., and Avérous, L. (2010). How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials? *Carbohydrate Polymers* 82, 128–135.
- Chodak, I. (2002). Polyhydroxyalkanoates: Properties and Modification for High Volume Applications. In *Degradable Polymers*, G. Scott, ed. (Springer Netherlands), pp. 295–319.
- Choi, E.-J., Kim, C.-H., and Park, J.-K. (1999). Structure–property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37, 2430–2438.
- Choudalakis, G., and Gotsis, A.D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal* 45, 967–984.
- Cohn, D., and Younes, H. (1988). Biodegradable PEO/PLA block copolymers. *Journal of Biomedical Materials Research* 22, 993–1009.
- Colonna, P., and Della Valle, G. (1994). *La Cuisson-extrusion* (Paris: Technique & Documentation - Lavoisier).
- Colonna, P., Doublier, J.L., Melcion, J.P., Monredon, F. de, and Mercier, C. (1984). Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. *Cereal Chemistry* 61, 538–543.
- Comyn, J. (1985). *Polymer Permeability* (Springer).
- Cooke, D., and Gidley, M.J. (1992). Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. *Carbohydrate Research* 227, 103–112.
- Coran, A.Y., and Patel, R. (1976). Predicting elastic moduli of heterogeneous polymer compositions. *Journal of Applied Polymer Science* 20, 3005–3016.

- Córdoba, A., Cuéllar, N., González, M., and Medina, J. (2008). The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends. *Carbohydrate Polymers* *73*, 409–416.
- Le Corre, D. (2011). Starch Nanocrystals: Preparation and Application to bio-based flexible packaging. PhD Thesis. INP Grenoble.
- Le Corre, D., Bras, J., and Dufresne, A. (2010). Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules* *11*, 1139–1153.
- Courgneau, C., Domenek, S., Guinault, A., Avérous, L., and Ducruet, V. (2011). Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* *19*, 362–371.
- Cova, A., Sandoval, A.J., Balsamo, V., and Möller, A.J. (2010). The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* *81*, 660–667.
- Crank, J. (1979). *The mathematics of diffusion* (Oxford University Press).
- Cros, S., Firon, M., Lenfant, S., Trouslard, P., and Beck, L. (2006). Study of thin calcium electrode degradation by ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* *251*, 257–260.
- Cros, S., Firon, M., and Trouslard, P. (2007). Procédé et dispositif de mesure de perméation.
- D’Aniello, C., Guadagno, L., Gorrasi, G., and Vittoria, V. (2000). Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene. *Polymer* *41*, 2515–2519.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption -- from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* *93*, 135–224.
- Damien, A. (2009). *Guide du traitement des déchets - 5ème édition* (Dunod).
- Davies, W.E.A. (1971). The elastic constants of a two-phase composite material. *J. Phys. D: Appl. Phys.* *4*, 1176.
- Delcour, J.A., Vansteelandt, J., Hythier, M.-C., Abecassis, J., Sindic, M., and Deroanne, C. (2000). Fractionation and Reconstitution Experiments Provide Insight into the Role of Gluten and Starch Interactions in Pasta Quality. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 3767–3773.
- DeLeo, C., Goetz, J., Young, B., and Velankar, S.S. (2010). Renewable elastomers based on blends of maleated polypropylene and plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science* *116*, 1775–1781.
- Della Valle, G., Colonna, P., Patria, A., and Vergnes, B. (1996). Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches. *Journal of Rheology (1978-Present)* *40*, 347–362.
- Derraik, J.G.B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin* *44*, 842–852.
- Desobry, S., and Hardy, J. (1997). The increase of CO₂ permeability of paper packaging with increasing hydration. *Int J Food Sci Tech* *32*, 407–410.
- Donovan, J.W. (1979). Phase transitions of the starch–water system. *Biopolymers* *18*, 263–275.
- Dorgan, J.R., Lehermeier, H., and Mang, M. (2000). Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. *Journal of Polymers and the Environment* *8*, 1–9.

- Doublier, J.L., Colonna, P., and Mercier, C. (1986). Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. *Cereal Chemistry* 63, 240–246.
- Doublier, J.L., Llamas, G., and Le Meur, M. (1987). A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydrate Polymers* 7, 251–275.
- Doyle, B.R. (2001). *Hazardous gases underground* (CRC Press).
- Dubois, P., and Narayan, R. (2003). Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. *Macromolecular Symposia* 198, 233–244.
- Dunkel, R., Bujas, R., Klein, A., and Horndt, V. (2005). Method of Measuring Ultralow Water Vapor Permeation for OLED Displays. *Proceedings of the IEEE* 93, 1478–1482.
- Dushman, S. (1942). Diffusion In and Through Solids (Barrer, Richard M.). *Journal of Chemical Education* 19, 99.
- El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., and Henning, S. (2002). Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing* 21, 665–674.
- Eliasson, A.-C. (1983). Differential scanning calorimetry studies on wheat starch—gluten mixtures: I. Effect of gluten on the gelatinization of wheat starch. *Journal of Cereal Science* 1, 199–205.
- Enrione, J.I., Hill, S.E., and Mitchell, J.R. (2007). Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. *J. Agric. Food Chem.* 55, 2956–2963.
- Erkskea, Viskerea, I., Dzenea, A., Tupureinaa, V., and Savenkovab, L. (2006). Biobased polymer composites for films and coatings. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 55, 70–77.
- European Bioplastics (2012). Institut for bioplastics and biocomposites.
- European Bioplastics (2013). Institut for bioplastics and biocomposites.
- EVAL Europe (2013). Résines EVAL. http://www.eval.eu/media/15495/technical_brochure_french.pdf, dernière visite : Juillet 2013.
- Evans, I.D., and Haisman, D.R. (1982). The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch (Weinheim, Fed. Repub. Ger.)* 34, 224–231.
- Fakhouri, F.M., Fontes, L.C.B., Innocentini-Mei, L.H., and Collares-Queiroz, F.P. (2009). Effect of Fatty Acid Addition on the Properties of Biopolymer Films Based on Lipophilic Maize Starch and Gelatin. *Starch - Stärke* 61, 528–536.
- Fannon, J.E., Hauber, R.J., and BeMiller, J.N. (1992). Surface Pores of Starch Granules. *Cereal Chem.* 69, 284–288.
- Feillet, P. (2000). *Le grain de blé: composition et utilisation* (Editions Quae).
- Feron, T., Loup, R.S., Gimenez, J., Lagneaux, D., and Sautel, H. (2011). Process for Preparing Compositions Based on a Starchy Component and on a synthetic polymer. Brevet US n° 2011/0118390 A1.
- Fischer, E.W., Sterzel, H.J., and Wegner, G. (1973). Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Z.u.Z.Polymer* 251, 980–990.

- Flaconneche, B., Martin, J., and Klopffer, M.H. (2001). Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. *Oil & Gas Science and Technology* 56, 245–259.
- Forssell, P.M., Mikkilä, J.M., Moates, G.K., and Parker, R. (1997). Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 34, 275–282.
- Freeman, B.D. (2011). Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules* 32, 375–380.
- Freeman, B., Yampolskii, Y., and Pinnau, I. (2006). *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* (John Wiley & Sons).
- Fringant, C., Desbrières, J., Milas, M., Rinaudo, M., Joly, C., and Escoubes, M. (1996). Characterisation of sorbed water molecules on neutral and ionic polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules* 18, 281–286.
- Gallant, D.J., Bouchet, B., and Baldwin, P.M. (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers* 32, 177–191.
- Gao, H., Hu, S., Su, F., Zhang, J., and Tang, G. (2011). Mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/modified starch blends. *Polymer Composites* 32, 2093–2100.
- Garbow, J.R., and Schaefer, J. (1991). Magic-angle carbon-13 NMR study of wheat flours and doughs. *J. Agric. Food Chem.* 39, 877–880.
- Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* 9, 63–84.
- Gaudin, S., Lourdin, D., Forssell, P., and Colonna, P. (2000). Antiplasticisation and oxygen permeability of starch–sorbitol films. *Carbohydrate Polymers* 43, 33–37.
- Gautam, A., and Choudhury, G.S. (1999). Screw Configuration Effects on Residence Time Distribution and Mixing in Twin-Screw Extruders During Extrusion of Rice Flour. *Journal of Food Process Engineering* 22, 263–285.
- George, S.C., and Thomas, S. (2001). Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science* 26, 985–1017.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., and Entezami, A.A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products* 33, 229–235.
- Ghosal, K., and Freeman, B.D. (1994). Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for Advanced Technologies* 5, 673–697.
- Gidley, M.J., and Bociek, S.M. (1988). Carbon-13 CP/MAS NMR studies of amylose inclusion complexes, cyclodextrins, and the amorphous phase of starch granules: relationships between glycosidic linkage conformation and solid-state carbon-13 chemical shifts. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3820–3829.
- Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B., and Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry* 96, 380–386.
- Godbole, S., Gote, S., Latkar, M., and Chakrabarti, T. (2003). Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. *Bioresource Technology* 86, 33–37.

- Goesaert, H., Brijs, K., Veraverbeke, W.S., Courtin, C.M., Gebruers, K., and Delcour, J.A. (2005). Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. *Trends in Food Science & Technology* 16, 12–30.
- Gontard, N., and Ring, S. (1996). Edible Wheat Gluten Film: Influence of Water Content on Glass Transition Temperature. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3474–3478.
- Gouanvé, F., Marais, S., Bessadok, A., Langevin, D., and Métayer, M. (2007). Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *European Polymer Journal* 43, 586–598.
- Graff, G.L., Williford, R.E., and Burrows, P.E. (2004). Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation. *Journal of Applied Physics* 96, 1840–1849.
- Guerrero, S.J. (1989). Antiplasticization and crystallinity in poly(vinyl chloride). *Macromolecules* 22, 3480–3485.
- Guisheng, F., Incarnato, L., Di Maio, L., and Acierno, D. (1995). Discussion about the use of relative values of permeabilities between two gases for high molecular weight polymers. *Polymer* 36, 4345–4346.
- Guo, J., and Barbari, T.A. (2010). A dual mode interpretation of the kinetics of penetrant-induced swelling and deswelling in a glassy polymer. *Polymer* 51, 5145–5150.
- Gusev, A.A., Arizzi, S., Suter, U.W., and Moll, D.J. (1993). Dynamics of light gases in rigid matrices of dense polymers. *J. Chem. Phys.* 99, 2221.
- Halpin, J.C., and Kardos, J.L. (1976). The Halpin-Tsai equations: a review. *Polym. Eng. Sci.* 16, 344–352.
- Haugaard, V.K., Udsen, A.-M., Mortensen, G., Høegh, L., Petersen, K., and Monahan, F. (2001). Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. *Starch/Stärke* 53, 189–200.
- He, Y., Zhu, B., and Inoue, Y. (2004). Hydrogen bonds in polymer blends. *Progress in Polymer Science* 29, 1021–1051.
- Henry, B., Erlat, A., McGuigan, A., Grovenor, C.R., Briggs, G.A., Tsukahara, Y., Miyamoto, T., Noguchi, N., and Niijima, T. (2001). Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates. *Thin Solid Films* 382, 194–201.
- Hirashima, M., Takahashi, R., and Nishinari, K. (2004). Effects of citric acid on the viscoelasticity of cornstarch pastes. *J. Agric. Food Chem.* 52, 2929–2933.
- Hizukuri, S., Takeda, Y., Yasuda, M., and Suzuki, A. (1981). Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydrate Research* 94, 205–213.
- Hulleman, S.H.D., Janssen, F.H.P., and Feil, H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer* 39, 2043–2048.
- Huneault, M.A., and Li, H. (2007). Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer* 48, 270–280.
- Icis pricing (2014). ICIS pricing Daily Crude Report <http://www.icispricing.com/>, dernière visite Février 2014.

- Imberty, A., and Perez, S. (1988). A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers* 27, 1205–1221.
- Imberty, A., Chanzy, H., Perez, S., Buleon, A., and Tran, V. (1987). New three-dimensional structure for A-type starch. *Macromolecules* 20, 2634–2636.
- Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S., Bulèon, A., and Tran, V. (1988). The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. *Journal of Molecular Biology* 201, 365–378.
- Jacobs, H., and Delcour, J.A. (1998). Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review. *J. Agric. Food Chem.* 46, 2895–2905.
- Jacobson, M.R., Obanni, M., and Bemiller, J.N. (1997). Retrogradation of Starches from Different Botanical Sources. *Cereal Chemistry* 74, 511–518.
- Jeantet, R., Croguennec, T., Schuck, P., and Brulé, G. (2007). *Science des aliments* (Tec & Doc Lavoisier).
- Jenkins, P.J., and Donald, A.M. (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules* 17, 315–321.
- Jenkins, P.J., and Donald, A.M. (1996). Application of small-angle neutron scattering to the study of the structure of starch granules. *Polymer* 37, 5559–5568.
- Jenkins, P.J., and Donald, A.M. (1998). Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydrate Research* 308, 133–147.
- Ji, Y., Ao, Z., Han, J.-A., Jane, J.-L., and BeMiller, J.. (2004). Waxy maize starch subpopulations with different gelatinization temperatures. *Carbohydrate Polymers* 57, 177–190.
- Jiugao, Y., Ning, W., and Xiaofei, M. (2005). The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. *Starch - Stärke* 57, 494–504.
- Jun, C.L. (2000). Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch. *Journal of Polymers and the Environment* 8, 33–37.
- Kalichevsky, M.T., Jaroszkiewicz, E.M., and Blanshard, J.M.V. (1992). Glass transition of gluten. 1: Gluten and gluten—sugar mixtures. *International Journal of Biological Macromolecules* 14, 257–266.
- Kanehashi, S., and Nagai, K. (2005). Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *Journal of Membrane Science* 253, 117–138.
- Kansiz, M., Billman-Jacobe, H., and McNaughton, D. (2000). Quantitative Determination of the Biodegradable Polymer Poly(β -hydroxybutyrate) in a Recombinant *Escherichia coli* Strain by Use of Mid-Infrared Spectroscopy and Multivariate Statistics. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 3415–3420.
- Kar, A., Jacquier, J.-C., Morgan, D.J., Lyng, J.G., and McKenna, B.M. (2005). Influence of Lipid Extraction Process on the Rheological Characteristics, Swelling Power, and Granule Size of Rice Starches in Excess Water. *J. Agric. Food Chem.* 53, 8259–8264.
- Ke, T., and Sun, X. (2000). Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios. *Cereal Chemistry* 77, 761–768.
- Ke, T., and Sun, X.S. (2003). Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science* 88, 2947–2955.

- Kim, W.S., and Seib, P.A. (1993). Apparent restriction of starch swelling in cooked noodles by lipids in some commercial wheat flours. *Cereal Chemistry* 70, 367–372.
- Kim, C.-H., Choi, E.-J., and Park, J.-K. (2000). Effect of PEG molecular weight on the tensile toughness of starch/PCL/PEG blends. *Journal of Applied Polymer Science* 77, 2049–2056.
- Klopffer, M.H., and Flaconnèche, B. (2001). Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique. *Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. Oil & Gas Science and Technology* 56, 22.
- Klopffer, M.H., and Flaconnèche, B. (2001). Transport properties of gases in polymers: bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 56, 223–244.
- Kolařík, J. (1997). Three-dimensional models for predicting the modulus and yield strength of polymer blends, foams, and particulate composites. *Polymer Composites* 18, 433–441.
- Koros, W., and Madden, W. (2003). Comments on "Gas permeation through a glassy polymer membrane: Chemical potential gradient or dual mobility model?"; by M.A. Islam and H. Buschatz. *Chemical Engineering Science* 58, 2461–2463.
- Van Krevelen, D.W., and Te Nijenhuis, K. (2009). Chapter 18 - Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems. In *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, D.W.V. Krevelen, and K.T. Nijenhuis, eds. (Amsterdam: Elsevier), pp. 655–702.
- Kristo, E., and Biliaderis, C.G. (2007). Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymers* 68, 146–158.
- Krumova, M., López, D., Benavente, R., Mijangos, C., and Pereña, J.. (2000). Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer* 41, 9265–9272.
- Labrecque, L.V., Kumar, R.A., Davé, V., Gross, R.A., and McCarthy, S.P. (1997). Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 66, 1507–1513.
- Lai, S.-M., Don, T.-M., and Huang, Y.-C. (2006). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 2371–2379.
- Landreau, E. (2008). Matériaux issus de ressources renouvelables. Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibles. Thèse doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Langowski, H.C. (2006). Innovations dans l’emballage polymère pour produits alimentaires sensibles. In *Congrès Scientifique Clextal*, (Saint Etienne, France), pp. 118–131.
- Laohakunjit, N., and Noomhorm, A. (2004). Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch - Stärke* 56, 348–356.
- Larotonda, F.D.S., Matsui, K.N., Sobral, P.J.A., and Laurindo, J.B. (2005). Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering* 71, 394–402.
- Lasprilla, A.J.R., Martinez, G.A.R., Lunelli, B.H., Jardini, A.L., and Filho, R.M. (2012). Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances* 30, 321–328.
- Leblanc, N., and Dubois, M. (2003). Biodegradable plastic materials. Brevet n° WO FR0204118.

- Leblanc, N., Saiah, R., Beucher, E., Gattin, R., Castandet, M., and Saiter, J.-M. (2008). Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials. *Carbohydrate Polymers* 73, 548–557.
- Leyral, G., and Vierling, É. (2007). *Microbiologie et toxicologie des aliments: Hygiène et sécurité alimentaires* (Wolters Kluwer France).
- Li, H., and Huneault, M.A. (2011). Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 2439–2448.
- Li, G., Sarazin, P., and Favis, B.D. (2008a). The Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch. *Macromolecular Chemistry and Physics* 209, 991–1002.
- Li, G., Sarazin, P., and Favis, B.D. (2008b). The Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch. *Macromolecular Chemistry and Physics* 209, 991–1002.
- Li, J., Ma, P.L., and Favis, B.D. (2002). The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends. *Macromolecules* 35, 2005–2016.
- Liu, H., and Lelièvre, J. (1992). A differential scanning calorimetry study of melting transitions in aqueous suspensions containing blends of wheat and rice starch. *Carbohydrate Polymers* 17, 145–149.
- Liu, H., Lelièvre, J., and Ayoung-Chee, W. (1991). A study of starch gelatinization using differential scanning calorimetry, x-ray, and birefringence measurements. *Carbohydr. Res.* 210, 79–87.
- Liu, H., Yu, L., Xie, F., and Chen, L. (2006). Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers* 65, 357–363.
- Liu, R.Y.F., Schiraldi, D.A., Hiltner, A., and Baer, E. (2002). Oxygen-barrier properties of cold-drawn polyesters. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40, 862–877.
- Lourdin, D., Valle, G.D., and Colonna, P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers* 27, 261–270.
- Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., and Colonna, P. (1997a). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer* 38, 5401–5406.
- Lourdin, D., Bizot, H., and Colonna, P. (1997b). “Antiplasticization” in starch-glycerol films? *Journal of Applied Polymer Science* 63, 1047–1053.
- Lourdin, D., Bizot, H., and Colonna, P. (1997c). Correlation between static mechanical properties of starch-glycerol materials and low-temperature relaxation. *Macromolecular Symposia* 114, 179–185.
- Lu, C., and Mai, Y.-W. (2007). Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67, 2895–2902.
- Lu, T.-J., Duh, C.-S., Lin, J.-H., and Chang, Y.-H. (2008). Effect of granular characteristics on the viscoelastic properties of composites of amylose and waxy starches. *Food Hydrocolloids* 22, 164–173.
- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability* 59, 145–152.

- Lyoo, W.S., Choi, Y.G., Choi, J.H., Ha, W.S., and Kim, B.C. (2000). Rheological and morphological properties of immiscible blends and microfiber preparation from the blends. *Int. Polym. Process.* *15*, 369–379.
- Ma, X., Jian, R., Chang, P.R., and Yu, J. (2008). Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles/Plasticized-Starch Composites. *Biomacromolecules* *9*, 3314–3320.
- Mali, S., Sakanaka, L.S., Yamashita, F., and Grossmann, M.V.E. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers* *60*, 283–289.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., García, M.A., Martino, M.N., and Zaritzky, N.E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering* *75*, 453–460.
- Maling, R. (1951). Diffusion in and through solids; Barrer, R. M. (Richard Maling); Free Download & Streaming : Internet Archive.
- Marques, G. (2009). Absorption de l'eau par les polymères. PhD Thesis. INP Toulouse.
- Martelli, S.M., Pietrini, M., Fernandes, E.G., and Chiellini, E. (2013). Poly[(R)-3-hydroxy butyrate] Melt Processing: Strategy for Prevention of Degradation Reactions. *J Polym Environ* *21*, 39–45.
- Martin, O., and Avérous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* *42*, 6209–6219.
- Martin, O., Schwach, E., Avérous, L., and Couturier, Y. (2001). Properties of Biodegradable Multilayer Films Based on Plasticized Wheat Starch. *Starch - Stärke* *53*, 372–380.
- Martin, O., Avérous, L., and Della Valle, G. (2003). In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing. *Carbohydrate Polymers* *53*, 169–182.
- Masclaux, C., Gouanvé, F., and Espuche, E. (2010). Experimental and modelling studies of transport in starch nanocomposite films as affected by relative humidity. *Journal of Membrane Science* *363*, 221–231.
- Massey, L.K. (2003). *Permeability Properties of Plastics and Elastomers, 2nd Ed.: A Guide to Packaging and Barrier Materials*. New York (Etats Unis d'Amérique). (William Andrew).
- Matbase (2014). Properties of polymers. www.matbase.com, dernière visite Janvier 2014.
- Matteucci, S., Yampolskii, Y., Freeman, B.D., and Pinnau, I. (2006). Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman, eds. (John Wiley & Sons, Ltd), pp. 1–47.
- McPherson, A.E., and Jane, J. (2000). Extrusion of Cross-Linked Hydroxypropylated Corn Starches II. Morphological and Molecular Characterization. *Cereal Chemistry* *77*, 326–332.
- Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D., and Ring, S.G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research* *135*, 271–281.
- Miller, K.S., and Krochta, J.M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology* *8*, 228–237.
- Mohamed, A.A., and Rayas-Duarte, P. (2003). The effect of mixing and wheat protein/gluten on the gelatinization of wheat starch. *Food Chemistry* *81*, 533–545.

- Morgan, K.R., Furneaux, R.H., and Stanley, R.A. (1992). Observation by solid-state ^{13}C CP MAS NMR spectroscopy of the transformations of wheat starch associated with the making and staling of bread. *Carbohydrate Research* 235, 15–22.
- Muller, C.M.O., Pires, A.T.N., and Yamashita, F. (2012). Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 426–434.
- Müller, C.M.O., Yamashita, F., and Laurindo, J.B. (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers* 72, 82–87.
- Müller, C.M.O., Laurindo, J.B., and Yamashita, F. (2009). Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids* 23, 1328–1333.
- Müller, C.M.O., Laurindo, J.B., and Yamashita, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Industrial Crops and Products* *In Press, Corrected Proof*.
- Multon, J.L., and Bureau, G. (1998). L’emballage des denrées alimentaires de grande consommation (Tec & Doc Lavoisier).
- Nadakatti, S.M., Kim, J.H., and Stern, S.A. (1995). Solubility of light gases in poly(n-butyl methacrylate) at elevated pressures. *Journal of Membrane Science* 108, 279–291.
- Neagu, C., Tofan, C., and Borda, D. (2009). Mathematical models for moisture sorption isotherms of barley and wheat. (University Dunarea de Jos of Galati), pp. 28–33.
- Neogi, P. (1996). *Diffusion in Polymers* (CRC Press).
- NF EN ISO 15106 (2005). *Plastics - Film and sheeting - Determination of water vapour transmission rate*. www.afnor.org. (French Standard).
- Nicolais, L., and Narkis, M. (1971). Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. *Polymer Engineering & Science* 11, 194–199.
- Nielsen, L.E. (1966). Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 10, 97–103.
- Nielsen, L.E., and Landel, R.F. (1994). *Mechanical properties of polymers and composites* second edition. *Text. Res. J.* 64, 696.
- Nikles, D.E., and Farahat, M.S. (2005). New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review. *Macromolecular Materials and Engineering* 290, 13–30.
- Nyambo, C., Mohanty, A.K., and Misra, M. (2010). Polylactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids. *Biomacromolecules* 11, 1654–1660.
- Oates, C.G. (1997). Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Science & Technology* 8, 375–382.
- Oliveira, N.S., Gonçalves, C.M., Coutinho, J.A.P., Ferreira, A., Dorgan, J., and Marrucho, I.M. (2006). Carbon dioxide, ethylene and water vapor sorption in poly(lactic acid). *Fluid Phase Equilibria* 250, 116–124.

- Olkku, J., and Rha, C. (1978). Gelatinisation of starch and wheat flour starch—A review. *Food Chemistry* *3*, 293–317.
- Olsson, E., Hedenqvist, M.S., Johansson, C., and Järnström, L. (2013). Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. *Carbohydrate Polymers* *94*, 765–772.
- Omnexus (2013). Properties of polymers. www.omnexus.com, dernière visite Mars 2013.
- Pachekoski, W.M., Dalmolin, C., and Agnelli, J.A.M. (2013). The influence of the industrial processing on the degradation of poly(hydroxybutyrate) - PHB. *Materials Research* *16*, 237–332.
- Pandey, J.K., Raghunatha Reddy, K., Pratheep Kumar, A., and Singh, R.P. (2005). An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* *88*, 234–250.
- Park, H.-M., Lee, S.-R., Chowdhury, S.R., Kang, T.-K., Kim, H.-K., Park, S.-H., and Ha, C.-S. (2002). Tensile properties, morphology, and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science* *86*, 2907–2915.
- Park, H.-R., Chough, S.-H., Yun, Y.-H., and Yoon, S.-D. (2005). Properties of Starch/PVA Blend Films Containing Citric Acid as Additive. *Journal of Polymers and the Environment* *13*, 375–382.
- Park, J.W., Lee, D.J., Yoo, E.S., Im, S.S., Kim, S.H., and Kim, Y.H. (1999). Biodegradable Polymer Blends of Poly(lactic acid) and Starch. *Korea Polym. J.* *7*, 93–101.
- Parker, R., and Ring, S.G. (2001). Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science* *34*, 1–17.
- Patzlaff, M., Wittebrock, A., and Reichert, K.-H. (2006). Sorption Studies of Propylene in Polypropylene Polymerized with Novel Ziegler-Natta-Catalysts in Liquid and Gas Phase. *Macromolecular Symposia* *236*, 235–240.
- Paul, D.R., and Clarke, R. (2002). Modeling of modified atmosphere packaging based on designs with a membrane and perforations. *Journal of Membrane Science* *208*, 269–283.
- Paul, D.R., and Yampol'skii, Y.P. (1994). *Polymeric Gas Separation Membranes* (London: Taylor & Francis).
- Pelissari, F.M., Yamashita, F., and Grossmann, M.V.E. (2011). Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. *International Journal of Food Science & Technology* *46*, 702–710.
- PEMRG (Plastics Europe Market Research Groupe) (2011). *Plastiques - Faits et chiffres*.
- PEMRG (Plastics Europe Market Research Groupe) (2012). *Plastiques - Faits et chiffres*.
- Petersen, K., Væggemose Nielsen, P., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M.B., Nilsson, N.H., and Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science & Technology* *10*, 52–68.
- Petersen, K., Nielsen, P.V., and Olsen, M.B. (2001). Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate. *Starch/Stärke* *53*, 356.
- Petropoulos, J.H. (1985). Membranes with non-homogeneous sorption and transport properties. *Adv. Polym. Sci.* *64*, 93–142.

- Petropoulos, J.H. (1994). Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers. (London: CRC), pp. 17–81.
- Peyrat, E. (2000). Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière: étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage. PhD Thesis. INP Toulouse.
- Pichon, J.-F., and Guichou, C. (2011). Aide-mémoire Injection des matières plastiques - 3e édition (Dunod).
- Pingping, Z., Haiyang, Y., and Shiqiang, W. (1998). Viscosity behavior of poly- ϵ -caprolactone (PCL)/poly(vinyl chloride) (PVC) blends in various solvents. *European Polymer Journal* 34, 91–94.
- Pino, M., Duckett, R.A., and Ward, I.M. (2005). Single and mixed gas diffusion through polyethylene films. *Polymer* 46, 4882–4890.
- Polyferm Canada (2010). Properties of PHA, www.polyfermcanada.com; dernière visite Février 2013.
- Poovarodom, N., and Ngaowthong, C. (2010). A Simple Permeation Test Cell for Dual Application. *KUforest WORLD* 44, 107–115.
- Pothet, J.-P. (2008). Aide-Mémoire des matériaux d'emballage (Dunod).
- Poutanen, K., and Forssell, P. (1996). Modification of starch properties with plasticizers. *Trends in Polymer Science* 4, 128–132.
- Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., and Kawasaki, N. (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carbohydrate Polymers* 33, 227–242.
- Radley, R.W. (1976). *Industrial Uses of Starch and its Derivatives* (Springer).
- Rahman, S., Bird, A., Regina, A., Li, Z., Philippe Ral, J., McMaugh, S., Topping, D., and Morell, M. (2007). Resistant starch in cereals: Exploiting genetic engineering and genetic variation. *Journal of Cereal Science* 46, 251–260.
- Ramsay, B.A., Langlade, V., Carreau, P.J., and Ramsay, J.A. (1993). Biodegradability and mechanical properties of poly-(β -hydroxybutyrate-Co- β -hydroxyvalerate)-starch blends. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1242–1246.
- Rasper, V., and DeMan, J. (1980). Measurement of hydration capacity of wheat flour/starch mixtures. *Cereal Chemistry*. 57, 27–31.
- Ratnayake, W.S., Otani, C., and Jackson, D.S. (2009). DSC enthalpic transitions during starch gelatinisation in excess water, dilute sodium chloride and dilute sucrose solutions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89, 2156–2164.
- Raucher, D., and Sefcik, M.D. (1983). Sorption and Transport in Glassy Polymers. *Industrial Gas Separations* 223, 111–124.
- Reddy, N., and Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry* 118, 702–711.
- Reis, K.C., Pereira, J., Smith, A.C., Carvalho, C.W.P., Wellner, N., and Yakimets, I. (2008a). Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. *Journal of Food Engineering* 89, 361–369.

- Reis, K.C., Pereira, J., Smith, A.C., Carvalho, C.W.P., Wellner, N., and Yakimets, I. (2008b). Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. *Journal of Food Engineering* 89, 361–369.
- Reyne, M. (1998). *Technologie des plastiques* (Paris: Hermes Science Publications).
- Riganakos, K.A., and Kontominas, M.G. (1997). Study of water sorption of flours (wheat and soy) using a hygrometric method: effect of relative humidity during heat treatment. *Z Lebensm Unters Forsch* 204, 369–373.
- Rindlav-Westling, A., Stading, M., Hermansson, A.-M., and Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers* 36, 217–224.
- Ring, S.G., Colonna, P., P'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J., and Orford, P.D. (1987). The gelation and crystallisation of amylopectin. *Carbohydrate Research* 162, 277–293.
- Rocha Plácido Moore, G., Maria Martelli, S., Gandolfo, C., José do Amaral Sobral, P., and Borges Laurindo, J. (2006). Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids* 20, 975–982.
- Rodriguez-Gonzalez, F. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer* 44, 1517–1526.
- Rogers, W.A., Buritz, R.S., and Alpert, D. (1954). Diffusion Coefficient, Solubility, and Permeability for Helium in Glass. *J. Appl. Phys.* 25, 868.
- Roman-Gutierrez, A.D., Guilbert, S., and Cuq, B. (2002). Distribution of Water between Wheat Flour Components: A Dynamic Water Vapour Adsorption Study. *Journal of Cereal Science* 36, 347–355.
- Rouilly, A., and Rigal, L. (2002). Agro-Materials: A Bibliographic Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 42, 441–479.
- Saiah, R. (2007). Propriétés Physiques et comportement dans le temps des Agro-matériaux vitreux issus de la farine de blé. PhD Thesis. Université de Rouen.
- Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E., and Lagaron, J.M. (2007a). Novel PET Nanocomposites of Interest in Food Packaging Applications and Comparative Barrier Performance With Biopolyester Nanocomposites. *Journal of Plastic Film and Sheeting* 23, 133–148.
- Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E., and Lagaron, J.M. (2007b). Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites. *J. Plast. Film Sheeting* 23, 133–148.
- Sangaj, N.S., and Malshe, V.C. (2004). Permeability of polymers in protective organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 50, 28–39.
- Sato, H., Dybal, J., Murakami, R., Noda, I., and Ozaki, Y. (2005). Infrared and Raman spectroscopy and quantum chemistry calculation studies of C–H···O hydrogen bondings and thermal behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoate. *Journal of Molecular Structure* 744–747, 35–46.
- Schwach, E. (2004). Etude des systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié-Relation Structure-Propriétés Approche de la compatibilisation. PhD Thesis. Université de Reims Champagne-Ardenne.

- Senouci, A., and Smith, A.C. (1988). An experimental study of food melt rheology. *Rheol Acta* 27, 546–554.
- SESSI (2008). L'industrie française de l'emballage en chiffres.
- Shen, L., Haufe, J.I., and Patel, M.K. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, PRO-BIP 2009 : final report. Copernic Institute for Sustainable Development and Innovation - Utrecht University: 243.
- Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., and Tian, W. (2007). Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers* 69, 748–755.
- Shogren, R.L. (1992). Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. *Carbohydrate Polymers* 19, 83–90.
- Slade, L., and Levine, H. (1988). Non-equilibrium melting of native granular starch: Part I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. *Carbohydrate Polymers* 8, 183–208.
- Smits, A.L.M. (2001). The molecular organisation in starch based products: the influence of polyols used as a plasticisers. PhD Thesis. Utrecht.
- Smits, A.L.M., Hulleman, S.H.D., Van Soest, J.J.G., Feil, H., and Vliegthart, J.F.G. (1999). The influence of polyols on the molecular organization in starch-based plastics. *Polymers for Advanced Technologies* 10, 570–573.
- Snape, C.E., Morrison, W.R., Maroto-Valer, M.M., Karkalas, J., and Pethrick, R.A. (1998). Solid state¹³C NMR investigation of lipid ligands in V-amylose inclusion complexes. *Carbohydrate Polymers* 36, 225–237.
- Van Soest, J.J.G., and Vliegthart, J.F.G. (1997). Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in Biotechnology* 15, 208–213.
- Van Soest, J.J.G., Benes, K., de Wit, D., and Vliegthart, J.F.G. (1996a). The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. *Polymer* 37, 3543–3552.
- Van Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., de Wit, D., and Vliegthart, J.F.G. (1996b). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products* 5, 11–22.
- Von Solms, N., Nielsen, J.K., Hassager, O., Rubin, A., Dandekar, A.Y., Andersen, S.I., and Stenby, E.H. (2004). Direct measurement of gas solubilities in polymers with a high-pressure microbalance. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 1476–1488.
- Song, J.H., Murphy, R.J., Narayan, R., and Davies, G.B.H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 364, 2127–2139.
- Srikaeo, K., Furst, J.E., Ashton, J.F., Hosken, R.W., and Sopade, P.A. (2005). Wheat grain cooking process as investigated by modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers* 61, 203–210.
- Sun, L.-M., and Meunier, F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés J2*, 1–16.
- Takayanagi, M., Imada, K., and Kajiyama, T. (1967). Mechanical properties and fine structure of drawn polymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 15, 263–281.

- Takeda, Y., Shirasaka, K., and Hizukuri, S. (1984). Examination of the purity and structure of amylose by gel-permeation chromatography. *Carbohydrate Research* 132, 83–92.
- Talja, R.A., Helén, H., Roos, Y.H., and Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers* 67, 288–295.
- Tang, X., Alavi, S., and Herald, T.J. (2008). Barrier and Mechanical Properties of Starch-Clay Nanocomposite Films. *Cereal Chemistry* 85, 433–439.
- Teixeira, E.M., Da Róz, A.L., Carvalho, A.J.F., and Curvelo, A.A.S. (2007). The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 69, 619–624.
- Tester, R.F., Morrison, W.R., and Schulman, A.H. (1993). Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. V. Risø Mutants of Bomi and Carlsberg II Barley Cultivars. *Journal of Cereal Science* 17, 1–9.
- Thiré, R.M.S.M., Ribeiro, T.A.A., and Andrade, C.T. (2006). Effect of starch addition on compression-molded poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 4338–4347.
- Timmermann, E.O., Chirife, J., and Iglesias, H.A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering* 48, 19–31.
- Trotignon, J.-P., Verdu, J., Dobraczynski, A., and Piperaud, M. (2006). *Matières plastiques: Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation* (Paris, France: Nathan-AFNOR).
- Tsuji, H., and Ikada, Y. (1996a). Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* 197, 3483–3499.
- Tsuji, H., and Ikada, Y. (1996b). Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt. *Polymer* 37, 595–602.
- Ugur, A., Sahin, N., and Beyatli, Y. (2002). Accumulation of poly- β -hydroxybutyrate in *Streptomyces* species during growth with different nitrogen sources. *Turk. J. Biol.* 26, 171–174.
- Utracki, L.A. (1983). Melt flow of polymer blends. *Polymer Engineering & Science* 23, 602–609.
- Varnell, D.F., Moskala, E.J., Painter, P.C., and Coleman, M.M. (1983). On the application of fourier transform infrared spectroscopy to the elucidation of specific interactions in miscible polyester-poly(vinyl chloride) blends. *Polymer Engineering & Science* 23, 658–662.
- Vasanthan, T., and Bhatta, R. (1996). Physicochemical properties of small- and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys. *Cereal Chemistry*. 73, 199–207.
- Vegt, N.F.A. van der, and Briels, W.J. (1998). Efficient sampling of solvent free energies in polymers. *The Journal of Chemical Physics* 109, 7578–7582.
- Veregin, R.P., Fyfe, C.A., Marchessault, R.H., and Taylor, M.G. (1986). Characterization of the crystalline A and B starch polymorphs and investigation of starch crystallization by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR. *Macromolecules* 19, 1030–1034.
- Vergnes, B., and Villemaire, J.P. (1987). Rheological behaviour of low moisture molten maize starch. *Rheol Acta* 26, 570–576.

- Vierling, E. (2008). *Aliments et boissons: Technologies et aspects réglementaires* (Wolters Kluwer France).
- Vittoria, V. (1995). Influence of the crystallinity on the transport properties of polyethylene. *J Mater Sci* 30, 3954–3958.
- Waigh, T.A., Gidley, M.J., Komanshek, B.U., and Donald, A.M. (2000). The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach. *Carbohydrate Research* 328, 165–176.
- Wang, D., Li, J., Wang, X., and Li, J. (2010). Measurement of gas permeation through packaging materials of OLED by mass spectrometry. *Proc. SPIE* 7658, 76583T/1–76583T/6.
- Wang, H., Sun, X., and Seib, P. (2002a). Effects of Starch Moisture on Properties of Wheat Starch/Poly(Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate. *Journal of Polymers and the Environment* 10, 133–138.
- Wang, H., Sun, X., and Seib, P. (2002b). Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science* 84, 1257–1262.
- Wang, N., Yu, J., Chang, P.R., and Ma, X. (2007). Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTSP/Poly(lactic acid) Blends. *Starch - Stärke* 59, 409–417.
- Wang, N., Yu, J., Chang, P.R., and Ma, X. (2008). Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers* 71, 109–118.
- Wang, X.-L., Yang, K.-K., and Wang, Y.-Z. (2003). Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 43, 385–409.
- Wang Ning, Zhang Xingxiang, Han Na, and Fang Jianming (2010). Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly(lactic acid) Blend Containing Citric Acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 23, 19–34.
- Weber, C.J., Haugaard, V., Festersen, R., and Bertelsen, G. (2002). Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Additives and Contaminants* 19, 172–177.
- Willemsse, R.C., Speijer, A., Langeraar, A.E., and Posthuma de Boer, A. (1999). Tensile moduli of co-continuous polymer blends. *Polymer* 40, 6645–6650.
- Willett, J.L., Jasberg, B.K., and Swanson, C.L. (1995). Rheology of thermoplastic starch: Effects of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity. *Polymer Engineering & Science* 35, 202–210.
- Witt, U., Einig, T., Yamamoto, M., Kleeberg, I., Deckwer, W.-D., and Müller, R.-J. (2001). Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere* 44, 289–299.
- Wood, L. (2011). *Research and Markets: Marketing Brief of Starch, Modified Starch and other Derivatives Industry Reports published in 2009 & 2010* | Business Wire.
- Wu, S. (1982). *Polymer interface and adhesion* (New York: M. Dekker).
- Xiao, N., and Jiao, N. (2011). Formation of Polyhydroxyalkanoate in Aerobic Anoxygenic Phototrophic Bacteria and Its Relationship to Carbon Source and Light Availability. *Appl. Environ. Microbiol.* 77, 7445–7450.

- Yew, G.H., Mohd Yusof, A.M., Mohd Ishak, Z.A., and Ishiaku, U.S. (2005). Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability* 90, 488–500.
- Yoshida, Y., Miyamoto, M., Obuchi, S., Ikeda, K., and Ohta, M. (1996). Preparation process of polyhydroxycarboxylic acid.
- Yu, L., and Christie, G. (2001). Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers* 46, 179–184.
- Yu, X., Schmidt, A.R., Bello-Perez, L.A., and Schmidt, S.J. (2008). Determination of the bulk moisture diffusion coefficient for corn starch using an automated water sorption instrument. *J. Agric. Food Chem.* 56, 50–58.
- Zaidul, I.S.M., Yamauchi, H., Matsuura-Endo, C., Takigawa, S., and Noda, T. (2008). Thermal analysis of mixtures of wheat flour and potato starches. *Food Hydrocolloids* 22, 499–504.
- Zeleznač, K.J., and Hoseneý, R.C. (1987). The glass transition in starch. *Cereal Chem.* 64, 121–124.
- Zeppa, C., Gouanvé, F., and Espuche, E. (2009). Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science* 112, 2044–2056.
- Zhang, M., and Thomas, N.L. (2010). Preparation and properties of polyhydroxybutyrate blended with different types of starch. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 688–694.
- Zhang, M., and Thomas, N.L. (2011). Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *Advances in Polymer Technology* 30, 67–79.
- Zhang, J., Yan, D.-X., Xu, J.-Z., Huang, H.-D., Lei, J., and Li, Z.-M. (2012). Highly crystallized poly(lactic acid) under high pressure. *AIP Advances* 2, 042159.
- Zhang, L., Deng, X., Zhao, S., and Huang, Z. (1997). Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International* 44, 104–110.
- Zhang, Z., Britt, I.J., and Tung, M.A. (2001). Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 1866–1872.
- Zheng, X., Chiang, W.-C., and Wang, S.S. (1995). Effect of Shear Energy on Size Reduction of Starch Granules in Extrusion. *Starch - Stärke* 47, 146–151.
- Zobel, H.F. (1988). Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. *Starch - Stärke* 40, 1–7.
- Zobel, H.F., Young, S.N., and Rocca, L.A. (1988). Starch gelatinization: An X-ray diffraction study. *Cereal Chem.* 65, 443–446.