



HAL
open science

Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire

Fatima Essabti

► **To cite this version:**

Fatima Essabti. Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2018. Français. NNT : 2018ENAM0059 . tel-02107642

HAL Id: tel-02107642

<https://pastel.hal.science/tel-02107642>

Submitted on 23 Apr 2019

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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique et Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Fatima ESSABTI

le 13 Décembre 2018

**Mise en œuvre de nanocomposites à matrice
chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de
films d'emballage alimentaire**

Directeur de thèse : **Gilles REGNIER**

Co-encadrement de la thèse : **Matthieu GERVAIS**

Jury

Mme. Valérie LANGLOIS, Professeur, Université de Paris-Est Créteil
M. Stéphane BRUZAUD, Professeur, Université Bretagne Sud
Mme. Eliane ESPUCHE, Professeur, Université Lyon 1
M. Thomas KARBOWIAK, Professeur, PAM, Université de Bourgogne
M. Gilles REGNIER, Professeur, PIMM, ENSAM Paris, France
M. Matthieu GERVAIS, Maître de Conférences, Lab. PIMM, CNAM
M. Saïd ETTAQI, Professeur, ENSAM Meknès, Maroc
M. Alain GUINAULT, Ingénieur de recherche, Lab. PIMM, CNAM

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Ce travail de thèse a été commencé dans un premier temps à l'ENSAM de Meknès Maroc ; et grâce à l'obtention d'une bourse de mérite Internationale via la Banque Islamique de Développement que je tiens à remercier vivement ; mes travaux de thèse ont été poursuivis au sein du laboratoire Procédés Ingénierie Mécanique et Matériaux (PIMM) de l'ENSAM Paris.

Mes remerciements et ma gratitude vont à mon directeur de thèse, Monsieur Gilles REGNIER, pour son implication, sa disponibilité, les différents échanges et pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour son engagement pour mener à bien cette thèse.

Mes sincères remerciements vont, également, à Alain GUINAULT et Matthieu GERVAIS. Grâce eux j'ai pu aller au terme de cette aventure et ils ont su se rendre disponibles pour lever les verrous scientifiques liés à cette étude ; Je les remercie également d'avoir su trouver les mots pour me motiver dans les moments de grandes difficultés et m'avoir appris à prendre du plaisir en travaillant avec beaucoup de sérieux et de rigueur.

Je désire reconnaître l'excellente contribution de Monsieur Saïd ETTAQI; Merci d'être venu assister à ma soutenance et j'aimerais mentionner que c'est grâce à lui que j'ai pu obtenir la Bourse Islamique de Développement. Merci encore une fois.

Un spécial remerciement à Monsieur Sébastien ROLAND. Je le remercie pour l'aide précieuse, les discussions enrichissantes et régulières que nous avons eues durant cette période. Cela m'a fait beaucoup avancer dans mon approche et ma démarche scientifique. Ses judicieux conseils m'ont permis de tirer des conclusions éclairées sur mes résultats.

Je suis très reconnaissante envers Madame Valérie LANGLOIS d'avoir présidé ma soutenance, j'adresse mes remerciements les plus sincères aux membres du jury, Monsieur Stéphane BRUZAUD, Madame Eliane ESPUCHE et Monsieur Thomas KARBOWIAK d'avoir accepté la lourde tâche d'examiner et juger mon travail de recherche. Je les remercie tous pour leurs remarques pertinentes et constructives.

D'autres collaborations ont été essentielles pour mener à bien ce travail de recherche. Je remercie donc la société SOLEIL pour nous avoir autorisés à utiliser la ligne SWING pendant cette thèse. J'adresse également mes remerciements à Christophe Poulard pour les mesures d'angle de contact au sein du laboratoire de physique des solides (LPS, France). Je remercie également Madame Catherine Gomez du laboratoire de chimie moléculaire et de

l'ingénierie des procédés chimiques et énergétiques (CMGPCE, Cnam, France) pour les mesures DLS. Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Madame Sophie Norvez du laboratoire Matière Molle et Chimie (ESPCI, France) pour son aide aux essais de TEM. Je remercie aussi Monsieur Cédric Lorthioir de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC) pour les mesures de RMN.

J'adresse toute ma sympathie et mes remerciements à tous les membres du laboratoire PIMM, qui tout au long de ces années ont su me soutenir et m'accueillir dans une ambiance chaleureuse et conviviale.

Un très grand merci à mes ami(e)s et collègues du laboratoire PIMM qui ont rendu mon quotidien agréable et avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables. Je pense à Abderazek, Sohaib, Sara, Abir, Nyhal, Tanguy, Amine, Sebastian, Justine, Tetiana, Noushin.

Un grand merci à mes amis de l'ENSAM Meknès, Saousane, Soukiana et Meriem d'avoir été toujours à mes côtés et de m'avoir supporté pendant ces trois dernières années.

Une pensée particulière pour mes très chers parents : Ahmed et Aicha pour leur soutien continu, leurs conseils, les efforts qu'ils ont fournis pour que je devienne ce que je suis aujourd'hui; une personne utile pour moi-même et pour la société à laquelle j'appartiens.

Je dis merci à mes frères : Abdel Monim et Omar, mes sœurs : Meriam et Asmae, qui, par leur motivation ont contribué à mon épanouissement dans le domaine de la recherche scientifique.

Je ne vais pas terminer ces remerciements avant d'évoquer une personne très chère, qui m'a envahi par son amour, m'a soutenu durant les périodes de stress. Je remercie mon mari Younes pour sa présence à mes côtés et pour sa grande patience.

Table des Matières

Remerciements	i
Table des Matières	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	x
Liste d'abréviations	xi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	8
Introduction	9
1. Les polysaccharides issus du déchet industriel de la mer : Chitosane	9
1.1 Les principales propriétés du chitosane.....	11
1.2 Principales applications du chitosane	13
1.3 Application du chitosane en tant que bioemballage.....	15
2. Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère et nanoparticules à base d'argile : définition et intérêt	16
2.1. Les nano-argiles : Généralités.....	17
2.1.1. Phyllosilicates : Structure et propriétés	17
2.1.1.1. Organisation des feuillets : Phyllosilicate structure multi-échelle.....	18
2.1.2. Classification des phyllosilicates.....	19
2.1.3. Vermiculite : Structure et propriétés	21
3. Les différents procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile	23
3.1. Processus de polymérisation in-situ	23
3.2. Procédés d'intercalation en solution	23
3.3. Processus d'intercalation de la masse fondue	24
4. Les différentes structures des nanocomposites polymères/argiles et les méthodes de caractérisation associées.....	24
5. Propriétés barrières des nanocomposites polymère/argile	27
6. Propriétés barrières au gaz de films chitosane	34
6.1. Les mélanges chitosane/polymères biodégradables.....	35
6.2. Nanocomposite à base de chitosane	38
6.3. Modification chimique du chitosane par greffage.....	39
6.3.1. Greffage initié par irradiation	39
6.3.2. Greffage réalisé par des radicaux libres	40
6.3.3. Greffage initié par des enzymes	42
6.4. Application du chitosane greffé en tant que bioemballage	43

Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	50
Introduction	51
1. Matériaux et produits utilisés	51
1.1. Matériaux.....	51
1.2. Produits chimiques	51
2. Méthodes expérimentales	52
2.1. Réalisation des Revêtement des films PET.....	52
2.1.1. Préparation des solutions de mélanges	52
2.1.1.1. Préparation de solution de chitosane pur et de nanocomposite chitosane/vermiculite	52
2.1.1.2. Préparation de solution de nanocomposite chitosane-g-acide palmitique/vermiculite	53
2.1.2. Modification de la surface des films PET par traitement corona	57
2.1.3. Revêtement des films PET	59
3. Méthodes de caractérisation des films	61
3.1. Mesure de la tension de surface des films PET	61
3.2. La méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	62
3.3. Microscope à force atomique (AFM)	63
3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB): Observation et analyse d'épaisseur	65
3.5. Microscopie électronique à transmission (TEM)	65
3.6. Analyse thermique par DSC.....	66
3.7. Etude spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	67
3.8. Analyse thermogravimétrique.....	67
3.9. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	68
3.10. La diffraction des rayons X	69
3.11. Cinétique de sorption de l'eau	70
3.12. Mesure de la perméabilité gazeuse	70
3.12.1. Mesure de perméabilité Hélium	71
3.12.2. Mesure de perméabilité Oxygène :.....	73
Chapitre III : Préparation et caractérisation de films de poly(téréphtalate d'éthylène) enduits en chitosane et nano-argiles de vermiculite	76
Introduction	77
1. Effet du traitement corona sur la surface des films PET.....	77
1.1. Mesure de l'angle de contact	77
1.2. Propriétés topographiques	79
2. Revêtement du film PET par chitosane	81

2.1. Microstructure et épaisseurs des couches revêtues en chitosane	81
2.2. Propriétés barrières à l'hélium de films PET revêtus de chitosane	83
3. Revêtement du film PET par le nanocomposite chitosane/vermiculite	85
3.1. Etude de la dispersion de vermiculite dans des solutions d'acide acétique/eau suivant la concentration	85
3.2. Etude de la dispersion de vermiculite dans le chitosane à l'état sec.....	87
3.3. Epaisseurs des couches enduites de nanocomposite chitosane/vermiculite	90
3.4. Propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane/vermiculite	92
3.5. Evaluation de la tortuosité.....	94
3.6. Evolution des propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane/vermiculite sur film PET 12 micromètres	96
4. Taux de transmission à l'oxygène des films PET revêtus en chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite	100
Chapitre IV : Étude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières des films PET revêtus chitosane/VMT et chitosane-g-acide palmitique/VMT.....	105
Introduction	106
1. Etude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières du film PET revêtu de chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite	106
1.1. Cinétique d'absorption d'eau.....	106
1.2. Propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite en conditions humides	110
1.3. Modification chimique du chitosane par greffage.....	112
1.4. Caractérisation chimique du chitosane modifié par infra-rouge	113
1.5. Propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG)	114
1.6. Propriétés thermiques par analyse enthalpique différentielle (DSC).....	116
1.7. Caractérisation du polymère chitosane-g-acide palmitique par RMN 1H en phase solide.....	117
1.8. Essais de solubilité du chitosane après greffage.....	118
1.9. Réalisation des films enduits.....	119
2. Microstructure et épaisseurs des couches revêtues en chitosane	120
3. Taux de transmission à l'oxygène des films PET revêtus CS-g-AP et nanocomposite CS-g-AP/VMT en conditions sèches	123
4. Effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières du film PET enduit CS-g-AP/VMT	126
4.1. Cinétique de prise en eau des films enduits	126
4.2. Perméabilité à l'hélium des films enduits en conditions humides	128
5. Effet du taux d'humidité sur la perméance hélium du film PET enduit chitosane non greffé acide palmitique/vermiculite	130
Conclusion et perspectives	136
Références	139

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1. Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b)	10
Figure 2. Structure lamellaire d'un silicate de type 2:1 [63]	18
Figure 3. Structure multi-échelle de Phyllosilicate : (a) le feuillet, (b) la particule, (c) l'agrégat [64].....	19
Figure 4. Diagramme structural de la vermiculite [71]	22
Figure 5. Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile. (a) NC conventionnel ; (b) NC intercalé; NC exfolié [88]	25
Figure 6. Spectres de diffraction de rayons X associés aux structures (a) intercalées et (b) exfoliées [79].....	26
Figure 7. images TEM associés aux structures (a) exfoliées et (b) multi-échelle de montmorillonite organo-modifiée dans le Nylon 6 [91].....	27
Figure 8. Modèle de chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz [92]	28
Figure 9. Perméabilité idéale (P) à l'eau, en tant que produit du coefficient de diffusion thermodynamique (D0) et de la sorption évalués suivant le comportement idéal de Henry, en fonction de la charge (a) HNT et (b) HNT (s) (% en poids).....	30
Figure 10. Evolution de la perméabilité relative en fonction de la teneur en montmorillonite pour l'hélium (\diamond), l'hydrogène (\blacksquare), L'eau (\times) et l'oxygène (-).....	31
Figure 11. Diffractogrammes DRX de (a) charge OMMT, (b) matrice de PA6 pure et nanocomposites, (c) PANC6, (d) PANC10, (e) PANC13.....	32
Figure 12. Image TEM des nanocomposites (a) PANC6 et (b) PANC13, la flèche est orientée parallèlement à la surface du film.....	32
Figure 13. Effet de la teneur en argile sur la perméabilité à la vapeur d'eau	33
Figure 14. Effet de la teneur en argile sur (a) la perméabilité à la vapeur d'eau (b) les propriétés de traction (\blacksquare résistance à la traction; \square Allongement à la rupture) des films composites WPI et WPI / Cloisite 30B.....	34
Figure 15. Synthèse de chitosane greffé à l'acide férulique	41
Figure 16. Synthèse de chitosane greffé à l'acide salicylique	42
Figure 17 . La structure chimique de l'acide palmitique 16:0.....	47

Chapitre II

Figure 1. Synthèse du copolymère de chitosane-g-acide palmitique par greffage	54
Figure 2 : Mécanisme de la réaction de greffage de l'acide palmitique au squelette de chitosane en présence d'EDC.....	55
Figure 3. Machine mini corona (Boussey control europe).....	58
Figure 4. Dispositif de traitement du film PET au corona	59
Figure 5. Plaquette d'enduction et bar coater	59
Figure 6. Panneau infrarouge	60
Figure 7. Schéma de la mesure d'angle de contact [162].....	62

Figure 8. Schéma de principe d'une DLS [164].....	63
Figure 9. Principe de fonctionnement d'AFM [165]	64
Figure 10. Schéma de principe du microscope électronique à balayage[166]	66
Figure 11. Schéma de principe du microscope électronique en transmission [166].....	66
Figure 12. Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....	70
Figure 13: Montage de perméamètre hélium au PIMM	73

Chapitre III

Figure 1. Evolution de l'angle de contact de l'eau sur les films PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne.....	78
Figure 2. Variation de l'énergie de surface totale et des composantes dispersives et polaires du film PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne	79
Figure 3. Images topographiques AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la surface du film PET à différents temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne: a) PET non traitées; b) PET traité par corona (10 s); c) PET traité par corona (40 s) (échelle verticale = 30 nm).....	80
Figure 4. Images MEB de l'épaisseur des couches revêtues du film PET : 1) une couche, 2) deux couches, 3) trois couches.....	82
Figure 5. Epaisseur moyenne des couches CS revêtues du film PET mesuré au MEB	83
Figure 6. Perméance à l'hélium des films PET revêtus de CS à l'état sec (23°C et $0\% \text{HR}$). Le point $130 \mu\text{m}$ correspond au PET seul.....	84
Figure 7. Perméabilité à l'hélium des couches de CS à l'état sec (23°C et $0\% \text{HR}$)	84
Figure 8. Répartition des tailles de la vermiculite dispersée dans l'acide acétique/eau $1\% \text{v/v}$	87
Figure 9. Image TEM de coupes minces, vues à 80kV , des films coulés de nanocomposite CS-VMT: a) CS/25%VMT, b) CS/40%VMT c) CS/50%VMT (l'échelle des images est 250nm représenté en ligne blanche).	88
Figure 10 . Analyse WAXS de VMT pure, CS pure, CS/25%VMT, CS/40%VMT et.....	89
Figure 11. Images des films PET revêtus de deux couches: a) PET non revêtu b) PET revêtu de CS c) PET revêtu de CS/25%VMT d) PET revêtu de CS/40%VMT e) PET revêtu de CS/50%VMT.....	90
Figure 12. Images MEB de l'épaisseur des couches revêtues du film PET : 1) deux couches CS/25%VMT, 2) deux couches CS/40%VMT et 3) CS/50%VMT	91
Figure 13. Epaisseur moyenne de deux couches CS/VMT revêtues sur le film PET mesurée au MEB	92
Figure 14. Permeance à l'hélium des films PET revêtues de deux couches de CS-VMT à l'état sec (23°C et $0\% \text{HR}$) (VA valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	93
Figure 15. Perméabilité à l'hélium des couches globale de CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23°C et $0\% \text{HR}$) (\square valeur approximative puisqu'on a dépassé la limite de détection)	94
Figure 16. Evolution de la tortuosité en fonction de la fraction volumique en vermiculite	96
Figure 17 . Permeance à l'hélium des films PET 130 et $12 \mu\text{m}$ revêtues de deux couches de CS/VMT à différents taux de VMT à l'état sec (23°C et $0\% \text{HR}$).	97

Figure 18. Perméabilité à l'hélium des couches globale de CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23° C et 0% HR).....	99
Figure 19. Taux de transmission d'oxygène du film PET enduit en deux couches de CS et CS/VMT à l'état sec en fonction du taux de VMT (23 ° C et 0% HR).	102
Figure 20. Perméabilité à l'oxygène de deux couches revêtues de nanocomposite CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR).....	102

Chapitre IV

Figure 1. Gain d'eau des films PET enduit CS et PET enduit CS/VMT en fonction du temps à différents taux d'humidité (a) 54% (b) 74% et (c) 98% HR.....	109
Figure 2. Gain d'eau à l'équilibre en fonction du taux en VMT.....	109
Figure 3. Perméance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	111
Figure 4. Perméabilité à l'hélium des enduits formés de deux couches revêtues de CS/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	112
Figure 5. Synthèse du copolymère de chitosane-g-acide palmitique par greffage	113
Figure 6 . Spectre infra-rouge du CS, du CS-g-AP et du mélange CS/AP	114
Figure 7. Thermogrammes ATG (a) et les dérivés (b) du CS, de l'acide palmitique et du CS-g-PA.....	116
Figure 8. Thermogrammes DSC obtenus au deuxième balayage pour la PA, le CS et CS-g-AP et le mélange CS/AP	117
Figure 9. Spectre RMN 1H obtenu en phase solide du CS-g-AP (vitesse de rotation du rotor de 4 kHz, T = 27°C)	118
Figure 10. Images des films PET revêtus de deux couches: a) PET non revêtu b) PET revêtu de CS c) PET revêtu de CS-g-PA/ VMT d) PET revêtu de CS-g-PA/25% VMT e) PET revêtu de CS-g-PA/60 % VMT.....	120
Figure 11. Images MEB de l'épaisseur des couches revêtues du film PET : 1) deux couches CS-g-AP, 2) deux couches CS-g-AP/25%VMT et 3) deux couches CS-g-AP/60%VMT	122
Figure 12. Epaisseurs moyennes des couches CS/VMT et CS-g-AP/VMT revêtues du film PET mesurées au MEB	123
Figure 13. Taux de transmission d'oxygène du film PET enduit en deux couches de CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR) (□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection).....	124
Figure 14. Perméabilité à l'oxygène de deux couches revêtues de nanocomposite CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR) (□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	125
Figure 15. Comparaison du gain d'eau des films PET enduit CS-g-AP, CS-g-AP/VMT et PET enduit CS, CS/VMT en fonction du temps à différents taux d'humidité (a) 54% HR (b) 74% et c (98%).....	128

Figure 16. Permeance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	129
Figure 17. Images des films PET revêtus de deux couches: a) PET non revêtu b) PET revêtu de CS/AP c) PET revêtu de CS/AP/25VMT d) PET revêtu de CS-g-AP/60%VMT	131
Figure 18. Comparaison du gain d'eau des films PET enduit CS-g-AP, CS-g-AP/VMT et PET enduit CS/AP, CS/AP/VMT en fonction du temps à 74% HR.....	132
Figure 19. Permeance à l'hélium des films PET revêtues de deux couches de CS-g-AP/VMT et CS-g-AP/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	133

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1. Caractéristiques de la cristallinité de la chitine et du chitosane [35].....	11
Tableau 2. Propriétés du chitosane et ses principales applications (Desbrières, 2002) [41]	14
Tableau 3. Classification de 2:1 Phyllosilicates [65].....	20
Tableau 4. Composition chimique de Phlogopite, Biotite et Vermiculite	21
Tableau 5. Mélanges chitosane/polymères biodégradables	36
Tableau 5. Mélanges chitosane/polymères biodégradables (suite).....	37
Tableau 6. Nanocomposites à base de chitosane.....	38
Tableau 7. Propriétés physiques et mécaniques des films CS, PA-g-CS I, PA-g-CS II et PA-g-CS III.....	45
Tableau 8. Exemples de différentes méthodes de greffage des acides au chitosane et son application.....	46

Chapitre II

Tableau 1. Valeurs de la tension de surface et ses composantes polaires et dispersives des différents liquides selon [158].....	52
Tableau 2. Compositions et extraits secs des différents revêtements CS/VMT.....	53
Tableau 3. Compositions et extraits secs des différents revêtements CS-g-AP/VMT	56
Tableau 4: Température en fonction du panneau rayonnant au thermostat 2,5.....	60

Chapitre III

Tableau 1. Valeurs de la rugosité (en nanomètres) des films PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne.....	80
Tableau 2. Perméance expérimentale et calculé des films PET 130 μm et 12 μm	98

Chapitre IV

Tableau 1. Test de solubilité de CS-g-AP	119
Tableau 2. Gain d'eau à l'équilibre du CS et CS-g-AP à différent taux en VMT	126
Tableau 3. Perméabilité à l'hélium de deux couches revêtues de CS, CS-g-AP, CS/VMT et CS-g-AP/VMT à différents taux d'humidité (\square valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	130
Tableau 4. Perméabilité à l'hélium de deux couches revêtues de CS, CS-g-PA, CS/VMT et CS-g-PA/VMT à différents taux d'humidité (\square valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	135
Tableau 5. Perméabilité à l'oxygène de deux couches revêtues de nanocomposite CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23 °C et 0% HR) (\square valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)	135

Liste d'abréviations

AFM	: Microscope à force atomique
ATG	: Analyse thermogravimétrique
BiF	: Facteur d'amélioration des propriétés barrières d'un substrat
Cfu	: Unité de formation de colonies.
CS	: Chitosane
CS-g-AP	: Chitosane greffé acide palmitique
CS/AP	: Mélange de chitosane et acide palmitique (chitosane non greffé)
CS/VMT	: Nanocomposite de chitosane + vermiculite
CS-g-AP/VMT	: Nanocomposite de chitosane greffé acide palmitique + vermiculite
CS/AP/VMT	: Nanocomposite de chitosane + acide palmitique + vermiculite
DRX	: Diffraction des rayons X
DDA	: Degré de désacétylation
DPPH	: 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle
DDA	: Degré de désacétylation
DLS	: Diffusion de la lumière dynamique
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage
EDC	: 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
EPDM	: Ethylène-propylène-diène monomère
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HR	: Humidité Relative
% HR	: Pourcentage d'humidité relative
ME	: Module d'élasticité
MEB	: Microscopie électronique à balayage
MET/TEM	: Microscopie électronique à transmission
MM	: Masse molaire
OTR	: Taux de transmission d'oxygène
PET	: Poly(téréphtalate d'éthylène)
PVDC	: Poly(chlorure de vinylidène)
PVA	: Poly(alcool vinylique)
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
VMT	: Vermiculite
WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering)	: Diffraction des rayons-X aux grands angles

WVP	: Perméabilité à la vapeur d'eau
WVTR	: Taux de transmission de la vapeur d'eau
$2\theta(^{\circ})$: Angle de diffraction
Λ (Å ou nm)	: Longueur d'onde
d001 (Å ou nm)	: Distance inter-feuillets
wt%	: Pourcentage en poids

Introduction générale

Le conditionnement est un facteur fondamental pour la conservation et la protection des aliments, agissant comme une barrière contre l'humidité, les gaz et les attaques microbiennes. Actuellement, la plupart des matériaux d'emballage utilisés sont d'origines synthétiques. Plusieurs qualités des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique expliquent leur succès dans le domaine de l'emballage : facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies diverses, conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté.

Toutes ces qualités expliquent l'augmentation intensive d'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique ces dernières années. Un point crucial pour l'utilisation de ces matériaux pour le conditionnement de produits alimentaires est par contre la forte perméabilité des matériaux polymères de commodité (polyéthylène (PE), polystyrène (PS), polypropylène (PP), poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)) aux gaz et notamment au dioxygène qui va provoquer une oxydation des aliments et donc une dégradation rapide de ceux-ci. L'emballage ne pourra pas alors apporter cet intérêt de préservation de la nourriture. Pour éviter cela, il faut faire appel à des matériaux dits « barrière ». Ces derniers sont alors utilisés systématiquement dans des emballages multicouches en association avec des matériaux de structure types PP, polyéthylène haute densité (PEhd), PS, poly(chlorure de vinyle) (PVC) et PET. Cette association se fait généralement par une méthode de coextrusion multicouche ou de complexage qui permet d'obtenir des films polymères présentant de 3 à 5 couches avec une couche unique qui possède les propriétés barrière souhaitées.

Néanmoins, la technique multicouche pose un réel problème de recyclage en fin de vie. En effet, la présence de plusieurs matériaux qui ne peuvent être séparés facilement implique que le matériau qui sera rebroyé présentera des mélanges de polymères, ce qui va faire baisser drastiquement les propriétés de cette nouvelle matière. Une solution consiste alors à travailler en matériau monocouche ou quasi monocouche. Dans cette optique, les films plastiques présentant des propriétés barrière faibles, mais ayant un coût faible et une bonne recyclabilité, sont enduits par le poly (chlorure de vinylidène) (PVDC) qui est largement utilisé pour résoudre ce problème. En effet, ce polymère, grâce aux fortes interactions de type Van der Waals qu'il est capable de générer lui confèrent de très bonnes propriétés barrière et en fait donc un matériau très utilisé dans le domaine des emballages alimentaires, sa perméabilité à l'oxygène étant de l'ordre de $1.2 \times 10^{-21} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. Ce dernier est appliqué

sous la forme d'un revêtement de quelques micromètres d'épaisseur (2 à 3 μm) à d'autres films plastiques tels que le poly(téréphtalate d'éthylène) ou le polypropylène bi-orienté. L'épaisseur de ces enduits est alors supposée négligeable par rapport à celle du film global. D'un point de vue recyclabilité, on peut alors considérer ce matériau comme un monomatériau, le film support. Ce revêtement augmente donc les propriétés barrières du film, les arômes sont conservés et la durée de conservation de la nourriture à l'intérieur de l'emballage est ainsi prolongée.

Ce sont l'énergie de cohésion et donc la densité cohésive du PVDC qui confèrent à ce matériau ses excellentes propriétés barrières contre les graisses, les vapeurs et les gaz grâce à sa structure chimique et notamment sa symétrie. Cependant, de la production, en passant par l'utilisation et finalement par son rejet dans l'environnement, le PVDC engendre des conséquences humaines et environnementales graves. En effet, la structure du PVDC contient deux atomes de chlore par unité monomère et ce chlore est très problématique pour son retraitement. Sa production est pourtant toujours très importante à cause des bonnes propriétés qu'il possède. Plusieurs études [1]–[4] démontrent que la présence du PVDC dans les déchets à incinérer augmente la quantité de dioxines formées dans l'incinérateur de déchets ménagers. Le problème majeur provient donc principalement des atomes de chlore, qui provoquent un dégagement d'acide chlorhydrique qui est récupéré dans les dispositifs de lavage des fumées. Ce revêtement de PVDC n'est donc pas négligeable lors du retraitement comme espéré et son élimination des circuits de traitement des déchets est un enjeu industriel et environnemental important.

Cependant, comme indiqué au préalable, il est nécessaire d'utiliser un dépôt présentant des propriétés barrières similaires à celles du PVDC pour l'utilisation en tant qu'emballage alimentaire. Diverses solutions sont déjà à l'état de recherche pour pallier ce problème, notamment le remplacement du PVDC par des bioplastiques, dont le but est de s'intéresser ensuite à des revêtements sur des films supports de type PLA afin d'obtenir un ensemble entièrement bioplastique. C'est pourquoi nous allons donc concentrer nos efforts sur la recherche de matériaux plastiques bio-sourcés de préférence, ou non toxiques pour l'environnement ayant de fortes propriétés barrière à l'oxygène et à l'humidité équivalentes au PVDC voir meilleures. Parmi les polymères qui sont capables de remplacer le PVDC ($1,2 \times 10^{-21} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) on trouve le poly(alcool vinylique) (PVOH), les polysaccharides type amidon de maïs ($(9,914 \times 10^{-11} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ [5] et les protéines type soja ($0,60 \pm 0,03 \times 10^{-18} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) [6]. Dans tous ces polymères les propriétés sont ici liées à

leur forte présence de liaisons hydrogènes. Le PVOH n'étant pas un bioplastique, il ne sera pas étudié dans ce manuscrit.

L'approche envisagée dans ce travail est d'utiliser les polysaccharides qui sont connus pour leurs très nombreuses liaisons hydrogènes et qui présentent donc des bonnes caractéristiques en termes de propriétés barrières. Notre choix s'est porté sur le chitosane, un polymère issu des carapaces de crustacé, qui outre sa forte propriété barrière aux gaz, présente toutes les fonctions (protection microbiologique, biodégradabilité...) que l'on demande à un matériau d'emballage.

De nombreuses études ont été effectuées sur les applications du chitosane pour conserver ou pour prolonger la durée de vie de certains produits agroalimentaires, parmi lesquels nous pouvons citer : les fruits [7] et légumes [8], la viande [9] et les fruits de mer [10]. Ces études montrent qu'il est possible d'utiliser le chitosane comme matériau d'emballage.

Toutefois ses propriétés barrières aux gaz ne sont pas encore très bien connues, diverses études montrent des résultats variables avec des perméabilités variantes à l'oxygène (8×10^{-21} (Duncan, 2011 [11]), (Kurek et al 2014 [12]), (Sathivel et al 2007 [13]), 1.65×10^{-19} (Kurek, Galus, et al 2014 [14]), 6.79×10^{-18} (Cussler et al 1988 [15]), 3.13×10^{-16} (Kurek et al 2013 [16]) et $1.77 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (Kurek et al 2012 [17]). Cependant, si on prend les valeurs de base, on se rend compte effectivement que le chitosane ne sera pas suffisant en termes de barrière pour pouvoir remplacer le PVDC.

De plus, une des particularités du PVDC est que ses propriétés barrière restent inchangées suivant les conditions d'humidité relative. En effet, ses propriétés n'étant pas liées à des liaisons hydrogènes, la présence d'eau ne perturbe pas son comportement, à l'inverse de ce que l'on va pouvoir observer avec des polysaccharides. Pour pallier à ce problème, des solutions peuvent être mises en œuvre. La première est la diminution du coefficient de perméabilité à sec de façon à éviter une trop forte augmentation avec l'humidité. La seconde est l'augmentation de l'hydrophobicité du chitosane par modification chimique de ce dernier.

Des études ont montré, notamment pour le PVOH, que les propriétés barrières des films peuvent être améliorées par l'introduction de nano-charges lamellaires et imperméables, associé à un facteur de forme des nano-charges élevé. Une teneur en charge élevée, obtenue en solution, est réputée pour obtenir de meilleurs résultats en augmentant fortement la tortuosité du chemin de diffusion des perméants au sein du matériau. L'utilisation d'une teneur

en charge jusqu'à 50% en poids [18]–[22] peut entraîner une diminution importante de la perméabilité aux gaz (facteur de 10 à 100). Dans notre étude, nous nous intéressons à rajouter des nano-charges lamellaires naturelles type vermiculite à la matrice chitosane avec un taux variant de 25 jusqu'à 60% en poids.

Par la suite, la stratégie envisagée pour améliorer l'hydrophobicité du chitosane a été sa modification chimique en utilisant un acide gras, l'acide palmitique. La modification chimique par greffage peut être considérée parmi les meilleures méthodes pour associer les polymères synthétiques avec le chitosane ; elle constitue une alternative intéressante pour rendre le chitosane compatible avec d'autres polymères. Pour cela, dans notre étude le greffage de l'acide palmitique sur les chaînes de chitosane a été effectué en suivant la méthode de M. Curcio et al (2009) [23] avec quelques modifications.

Dans le cadre de notre étude, on a choisi d'étudier le revêtement de la surface des films de PET. Ce polymère thermoplastique est utilisé dans de nombreux secteurs d'activité tels que l'industrie textile, le domaine médical (par exemple les cathéters) ou encore les emballages alimentaires. Ce polymère est très utilisé en raison de ses propriétés mécaniques, optiques et thermiques intéressantes. Cependant, les propriétés barrières aux gaz et notamment à l'oxygène doivent être améliorées pour répondre aux exigences des emballages alimentaires, un facteur 10 en OTR est généralement recherché et une solution courante est l'enduction par le PVDC qui lui confère ses propriétés barrières sans nuire à la transparence qui est souvent recherchée dans les emballages.

Pour cela, nous nous intéresserons à étudier le revêtement des films de PET par du chitosane nano-chargé ou non afin de leur conférer des propriétés barrières aux gaz à différents taux d'humidité.

Notre stratégie se déroule en plusieurs étapes :

- La première étape consiste à enduire les films PET avec une solution aqueuse de chitosane seul dans un premier temps, puis, avec la solution de nanocomposite chitosane/vermiculite à différents taux de vermiculite, après traitement du PET par une décharge corona afin de modifier la tension de surface du film. Ce traitement a pour objectif d'améliorer et de faciliter le mouillage des solutions aqueuses de revêtement.

- La seconde étape est la modification chimique du chitosane par greffage de l'acide palmitique sur les sites amine du chitosane et/ou l'addition de nanoparticules d'argile dans le

but d'améliorer le caractère hydrophobe du revêtement et donc ses propriétés en conditions humides tout en conservant de bonnes propriétés barrière aux gaz à sec.

- La dernière étape est l'évaluation des propriétés barrières aux gaz (à sec et/ou en conditions humides) suivant les différentes méthodes utilisées précédemment.

Pour mener à bien ces objectifs, ce manuscrit suit une démarche scientifique articulée autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre « Étude bibliographique », nous avons passé en revue les propriétés du chitosane et ses principales applications, les différentes structures et voies d'élaboration des nanocomposites polymères à base d'argile. Nous avons également abordé les différentes méthodes utilisées pour améliorer les propriétés barrières du chitosane.

Le second chapitre décrit les différents matériaux utilisés ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques, les méthodes utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des films. Les principaux résultats expérimentaux sont présentés dans le troisième et le quatrième chapitre.

Le troisième chapitre rapporte la réalisation et la caractérisation des enduits chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite sur les films de PET. Les propriétés barrières au gaz des films enduits sont ensuite rapportées uniquement à l'état sec.

Le quatrième et dernier chapitre présente dans un premier temps les résultats de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières des films PET revêtus chitosane et/ou nanocomposite chitosane/vermiculite. Par la suite l'efficacité du greffage de l'acide palmitique au squelette du chitosane sera présentée. Les propriétés barrières de films à base de chitosane greffé acide palmitique et/ou nanocomposite de chitosane greffé acide palmitique/vermiculite ont été étudiées à différents taux d'humidité afin d'observer l'effet de ce greffage par rapport au chitosane pur.

Le manuscrit se clôture avec une conclusion générale qui ouvre sur des perspectives pour la poursuite des travaux sur les plans scientifique et industriel.

Les résultats de cette thèse ont fait l'objet d'une publication dans une revue internationale et deux communications listées ci-dessous.

- Essabti, F., Guinault, A., Roland, S., Régnier, G., Ettaqi, S., & Gervais, M. (2018). Preparation and characterization of poly (ethylene terephthalate) films coated by chitosan and vermiculite nanoclay. *Carbohydrate Polymers*, 201, 392–401

- Essabti, F., Guinault, A., Roland, S., Régnier, G., Ettaqi, S., & Gervais, M. Effect of vermiculite on barrier properties of chitosan coated poly (ethylene terephthalate) films, 4th international meeting on Material/Bioproduction Interaction (présentation orale) 26th to 28th April 2017
- Essabti, F., Guinault, A., Roland, S., Régnier, G., Ettaqi, S., & Gervais, M. Barrier properties of chitosan coated poly (ethylene terephthalate), 2nd International EPNOE Junior Scientists meeting, Sophia-Antipolis (France) October 13-14, 2016

Sommaire

Chapitre I : Synthèse bibliographique	8
Introduction	9
1. Les polysaccharides issus du déchet industriel de la mer : Chitosane	9
1.1 Les principales propriétés du chitosane.....	11
1.2 Principales applications du chitosane	13
1.3 Application du chitosane en tant que bioemballage.....	15
2. Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère et nanoparticules à base d'argile : définition et intérêt	16
2.1. Les nano-argiles : Généralités.....	17
2.1.1. Phyllosilicates : Structure et propriétés	17
2.1.2. Classification des phyllosilicates.....	19
2.1.3. Vermiculite : Structure et propriétés	21
3. Les différents procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile	23
3.1. Processus de polymérisation in-situ	23
3.2. Procédés d'intercalation en solution	23
3.3. Processus d'intercalation de la masse fondue	24
4. Les différentes structures des nanocomposites polymères/argiles et les méthodes de caractérisation associées.....	24
5. Propriétés barrières des nanocomposites polymère/argile	27
6. Propriétés barrières au gaz de films chitosane	34
6.1. Les mélanges chitosane/polymères biodégradables.....	35
6.2. Nanocomposite à base de chitosane.....	38
6.3. Modification chimique du chitosane par greffage.....	39
6.3.1. Greffage initié par irradiation	39
6.3.2. Greffage réalisé par des radicaux libres	40
6.3.3. Greffage initié par des enzymes	42
6.4. Application du chitosane greffé en tant que bioemballage	43

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Dans cette étude bibliographique, nous aborderons les principales propriétés du chitosane et ses principales applications. Ensuite, la littérature sur les nanocomposites à matrice polymère contenant des nanoparticules de type argile sera analysée. Aussi, une description de la structure des argiles, suivie d'une description des différentes voies d'élaboration, les différentes structures des nanocomposites polymères/argile et leurs techniques de caractérisation seront présentées. Nous nous intéresserons, par la suite, aux propriétés barrières de ces nanocomposites présentant des forts taux de nano-charges. Enfin, nous nous attarderons sur les différentes stratégies de modification et de mélanges utilisés pour améliorer les propriétés barrières du chitosane.

1. Les polysaccharides issus du déchet industriel de la mer : Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide cationique naturel (en milieu acide dilué) extrait de la chitine. Ce dernier a été pour la première fois mis en évidence par Henri Braconnot en 1811. Il est produit par des mollusques, les crustacés (crevettes, crabes, homards...) et les insectes [24] et se retrouve dans leur carapace. Cette dernière contient essentiellement du carbonate de calcium (30-50%), de la protéine (30-40%) et le polymère chitine (20-30%). La chitine est extraite des exosquelettes des crustacés en deux étapes : en premier lieu un traitement acide pour dissoudre le carbonate de calcium auquel elle est associée, ensuite, l'extraction alcaline pour solubiliser les protéines [25]. Sa structure chimique est un enchaînement d'unités monomères N-acétyl- β -D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4) illustrée dans la figure 1 et peut donc être considérée comme le deuxième biopolymère naturel le plus abondant après la cellulose [26]. La production de chitine permet de valoriser les déchets de l'industrie agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer, ce qui engendre des problèmes de pollution car les carcasses des arthropodes (crustacés, céphalopodes...) sont très résistantes à la biodégradation [26], [27]. La désacétylation de la chitine en milieu basique va donc permettre d'obtenir le chitosane qui est un polysaccharide appartenant à la famille des glycosaminoglycanes. Sa structure chimique est un enchaînement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4). La distinction entre ces deux biopolymères est fondée indirectement sur le degré de désacétylation.

Le degré de désacétylation (DDA) est défini comme la proportion de groupements amines par rapport aux groupements acétyles qui sont portés par les chaînes du polymère.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer le degré de désacétylation, il peut être déterminé par analyse élémentaire, par diffraction de rayon X, par spectrophotométrie infra-rouge ou encore par résonance magnétique nucléaire (RMN). Le chitosane a un DDA qui varie entre 50 et 99% avec une moyenne de 80% ; il dépend fortement des espèces de crustacés et des méthodes de préparation. Lorsque le DDA est en-dessous de 50%, on parle toujours de chitine [28].

Pour obtenir une désacétylation totale, il conviendrait de procéder à une série de traitements successifs avec le risque de voir diminuer la masse molaire du polymère. La densité mesurée du chitosane complètement désacétylé est de 1,47 g/cm³ [29]. Le degré de désacétylation est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution [30] comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent, la viscosité des solutions. A partir du moment où le degré de désacétylation dépasse 50%, le chitosane devient soluble dans des solutions aqueuses acides diluées. De plus, il possède des groupements amine libres qui sont des sites actifs dans les réactions chimiques [31].

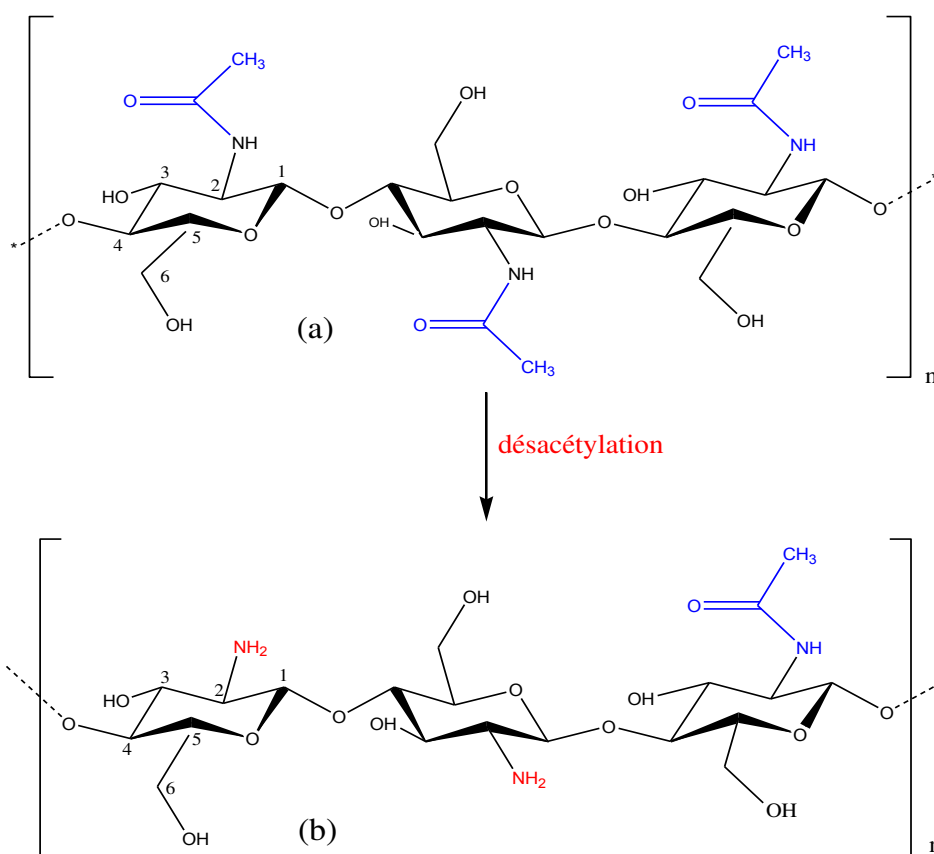


Figure 1. Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b)

La masse molaire est un paramètre important pour la caractérisation des biopolymères. La masse molaire du chitosane dépend fortement du procédé de fabrication car celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production. La masse molaire affecte la solubilité du chitosane et ses propriétés rhéologiques, notamment sa viscosité. Ainsi, en augmentant la masse molaire du chitosane, on augmente sa viscosité et on diminue sa solubilité. La masse molaire influe largement sur les propriétés physicochimiques des films surtout sur les propriétés mécaniques [32]. Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de 100 à 1500 kDa. Les masses molaires de chitosane utilisées dépendent du type d'application désirée.

1.1 Les principales propriétés du chitosane

Les propriétés du chitosane dépendent du DDA et de la masse molaire ; ces paramètres influencent les propriétés physiques, chimiques et aussi biologiques. La cristallinité est également un paramètre important car elle permet de contrôler un certain nombre de propriétés comme les propriétés de gonflement dans l'eau [33]. Généralement la cristallinité est déterminée par des mesures de diffraction de rayons X ou par résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, le chitosane est généralement un matériau semi-cristallin, il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DDA, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DDA, forme amine libre) [34]. Le tableau 1 regroupe les résultats de cristallinité de la chitine et chitosane.

Tableau 1. Caractéristiques de la cristallinité de la chitine et du chitosane [35]

Produit	Maille	Ponts hydrogène	Caractéristiques	Pic de diffraction
Chitine α	Orthorhombique	nombreux	rigidité	3
Chitine β	Monoclinique	Peu nombreux	Solubilité Affinité pour les solvants Hydrophilie	3
Chitosane I	Orthorhombique		Plus désordonné	2
Chitosane II	Orthorhombique		Moins désordonné	2

Le chitosane est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines suivant l'équilibre d'équation 1 avec l'acide acétique comme exemple et l'équation 2. Mais il est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses

concentrées ou diluées. Généralement, les propriétés du chitosane dépendent du pH du milieu, il est parfaitement soluble à pH 3- 4. Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3. Lorsque le pH est supérieur à 6), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite.



Les solutions d'acides concentrées à haute température peuvent dépolymériser le chitosane [36]. L'acide le plus couramment utilisé pour la dissolution du chitosane est l'acide acétique en solution aqueuse. Caner et al (1998) [37] ont montré que les films de chitosane obtenus avec l'acide acétique comme solvant possèdent les propriétés barrières à la vapeur d'eau et la contrainte à la rupture les plus performantes. La solubilité du chitosane est très attachée à la valeur de DDA. Lorsque ce dernier est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amines sont en faible quantité, le chitosane est alors peu soluble. En général, le chitosane produit industriellement possède un DDA supérieur à 70% dans le but d'augmenter sa solubilité.

La présence de la fonction amine, la charge et les propriétés du chitosane vont varier avec le pH. Lorsque le pH est faible (3-4), les amines subissent une protonation et deviennent chargées positivement, le chitosane devient alors un polyélectrolyte cationique hydrosoluble. Il est d'ailleurs le seul polycation d'origine naturelle [30]. Alors que lorsque le pH est élevé, le chitosane ne peut pas capter d'hydrogène, ne gagne donc pas de charges positives et va rester insoluble.

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité dépend du DDA et aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère [30]. Lorsque celle-ci est élevée, la conformation des macromolécules est très étendue en raison des phénomènes de répulsion des charges et la viscosité des solutions est alors importante. Par contre, lorsque le polymère est peu ionisé, les chaînes macromoléculaires sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Plus le pH est bas, plus la viscosité est forte. La viscosité augmente également avec le DDA car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amine libres est importante et plus il est soluble. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente.

Le chitosane peut interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules) grâce à sa structure chimique particulière qui permet d'entrevoir des capacités à interagir, complexer ou absorber [33]. Ce comportement est essentiellement attribué aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupements hydroxyles au niveau des unités glucoses (possibilité de ponts hydrogène et de liaisons intra et/ou inter-macromoléculaires), à la présence de plusieurs groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine), à leur grande réactivité, et à la structure flexible des chaînes de polymères qui pourra être modulée en fonction du pH et de la température.

Le chitosane montre plus de propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement [38]. Son caractère cationique en milieu acide permet la fixation d'anions comme les colorants anioniques ou les anions métalliques. En plus de ces interactions, la nature des liaisons glycosidiques confère également au chitosane une excellente propriété filmogène [39].

Le chitosane est un polymère non toxique, biocompatible, bioactif et biodégradable. L'activité antimicrobienne du chitosane a été abondamment décrite et publiée ces dernières années pour son action contre une large variété de micro-organismes incluant des espèces bactériennes et fongiques. Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique [40]. Le chitosane inhibe la croissance de nombreux parasites et il réduit le développement des infections, il est utilisé comme un substitut dans les milieux biologiques en raison de la présence dans sa structure chimique de liaisons glycosidiques et de résidus N-acétyl-glucosamine.

1.2 Principales applications du chitosane

Ce biopolymère possède de nombreuses applications concrètes dans des domaines variés. Toutes les applications du chitosane sont liées à son caractère polycationique qui est unique parmi les polymères naturels. Le tableau 2 recense certaines applications du chitosane en fonction de ses propriétés.

Tableau 2. Propriétés du chitosane et ses principales applications (Desbrières, 2002) [41]

PROPRIÉTÉS	DOMAINES D'APPLICATION	
Propriétés chimiques	AGRICULTURE	Enrobage des semences Alimentation des volailles
Polyamine linéaire		Fertilisant
Réactivité des groupements amino	ALIMENTAIRE	Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant..)
Réactivité des groupements hydroxyles		Clarification des boissons Anticoagulant
Propriétés polyélectrolytes (en milieu acide)		<ul style="list-style-type: none"> • Agent hémostatique, • Bactériostatique, spermicide
<ul style="list-style-type: none"> • Polymère cationique • Forte densité de charge • Excellent flocculant • Adhésion à des surfaces chargées négativement 		<ul style="list-style-type: none"> • Lentille cristalline (ophtalmologie) • Membrane pour dialyse • Capsules pour le relargage des médicaments • Réduction du taux de cholestérol • Peaux artificielles
Propriétés Biologiques	BIOMÉDICAL	
<ul style="list-style-type: none"> • Biocompatibilité • non toxique • biodégradable • Bioactivité accélère la cicatrisation des plaies • Réduit le niveau de cholestérol • Stimule le système immunitaire 		<ul style="list-style-type: none"> • Pansements • Accélération de la cicatrisation des blessures • Fils de suture chirurgicaux biorésorbables
	AUTRES	
Propriétés chélatantes	Acoustique	Membrane des hauts-parleurs
	Biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes
Propriétés filmogènes	Alimentaire	Enrobage ou film d'emballage
Propriétés de rétention d'eau	Industrie papetière	Additifs
	Textile	Additifs (imperméabilisant...)
Propriétés antifongiques	Photographie	Films antimicrobiens
	Alimentaire	

Il a donc une grande importance dans le domaine pharmaceutique, agro-alimentaire et la cosmétique grâce à ses propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très significative même pour des petites quantités de polymères.

Parmi les applications prometteuses du chitosane, nous nous intéresserons à l'utilisation du chitosane pour l'emballage agro-alimentaire présentée dans la partie suivante.

1.3 Application du chitosane en tant que bioemballage

Le chitosane est très prometteur en tant que matériau d'emballage grâce à son non-toxicité, biocompatibilité et biodégradabilité. Ce biopolymère est une alternative aux emballages d'origine pétrochimique en raison de sa capacité de formation de films protecteurs résistants [42] durables et flexibles et une capacité à agir comme une barrière à la pénétration de l'oxygène et des microorganismes [43]. De plus il inhibe la croissance d'une grande variété de bactéries. En outre le chitosane forme des films transparents et permet d'augmenter la durée de conservation de certains produits alimentaires [44]. Les films de chitosane peuvent être utilisés pour emballer les fruits [7] et légumes [8], les poissons [10], les viandes [9], et les fromages [45].

Roller et al. (2002) [46] ont développé de nouveaux systèmes de conservation pour les saucisses de porc fraîches à base de combinaisons de chitosane, carnocine (bactériocine produite par *Carnobacterium piscicola*) et de faibles concentrations de sulfite afin de contrôler l'altération microbienne de la saucisse de porc fraîche. Les résultats ont montré que 0,6% de chitosane associé à une faible teneur en sulfite (170 ppm) retardaient plus efficacement la croissance des microorganismes d'altération (3-4 log cfu/g) en comparaison à des concentrations élevées (340 ppm) de sulfites en absence de chitosane à 4°C jusqu'à 24 jours. La carnocine n'a pas protégé les saucisses de la détérioration, mais elle a permis de réduire le nombre de *Listeria innocua* à 2,0 log cfu/g au cours des 5 premiers jours de stockage. De plus les résultats ont montré que le sulfite s'est dégradé rapidement au cours des trois premiers jours de stockage dans toutes les saucisses contenant uniquement ce conservateur, mais les concentrations ont diminué moins rapidement en présence de chitosane. Jiang et Li. (2001) [47] ont évalué le potentiel du revêtement du film chitosane pour prolonger la durée de vie après la récolte et le maintien de la qualité des longanes (originaire du Sud-Est de la Chine et d'Asie du Sud-Est) lors du stockage à basse température. Pour cela les fruits ont été trempés dans des solutions aqueuses de 0,5, 1,0 et 2,0% de chitosane, puis stockés à 2°C et 90%

d'humidité relative. L'application du revêtement de chitosane a réduit le taux de respiration et la perte de poids, a retardé l'augmentation de l'activité du polyphénol oxydase et les changements de couleur et il a permis de retarder la décomposition des fruits pendant le stockage. En outre, l'augmentation de la concentration de chitosane en solution aqueuse d'acide acétique (2%) a amélioré les effets bénéfiques du chitosane sur la durée de vie et la qualité des fruits après la récolte.

Les fruits de litchi ont été plongés dans une solution de chitosane (1% ou 2%) puis conservés à 4 °C et 90% d'humidité relative (HR) [48]. L'application de revêtement de chitosane a retardé les changements dans les teneurs en anthocyanes, flavonoïdes et phénoliques totaux. Il a retardé l'augmentation de l'activité polyphénol oxydase, il a réduit la perte de poids et il a partiellement inhibé l'augmentation de l'activité peroxydasique et la décomposition des fruits pendant le stockage. Cependant, l'augmentation de la concentration du revêtement de chitosane n'a pas augmenté significativement les effets bénéfiques du chitosane sur le brunissement et la pourriture du fruit. Récemment, Olaia et al (2018) [49] ont mené une étude sur l'amélioration de la qualité de conservation des filets de bar fumés, ces derniers ont été immergés dans des solutions de chitosane et d'alginate en ajoutant du resvératrol. Le resvératrol en suspension n'entraîne aucune modification sensorielle inacceptable et réduit efficacement les valeurs des indicateurs d'oxydation. L'alginate et le chitosane ont aidé à retarder l'oxydation, mais seul le chitosane a inhibé complètement la croissance des bactéries mésophiles, psychrophiles et anaérobies.

Ces études ont montré qu'un film chitosane peut remplir les fonctions que l'on demande à un matériau d'emballage, à savoir, des propriétés barrières (barrière à l'oxygène ou aux microorganismes), et une protection microbiologique afin de prolonger sa durée de vie et être utilisé comme matériau d'emballage actif antimicrobien.

2. Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère et nanoparticules à base d'argile : définition et intérêt

Les nanocomposites sont définis comme des composites où au moins l'une des phases a des dimensions nanométriques (inférieure à 100 nanomètres). La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. Le rôle du renfort est d'améliorer les propriétés de la matrice de départ. Cela peut classiquement améliorer les propriétés mécaniques, mais également d'autres propriétés comme dans le cas qui va nous intéresser à savoir les propriétés

d'étanchéité aux gaz. Dans cette étude, nous nous intéressons aux matériaux composites à matrice polymère.

Les bionanocomposites sont un nouveau type de matériaux basés sur des matrices de biopolymères renforcées par des nano-charges d'argile, les deux étant la plupart du temps biosourcés. Ils ont fait l'objet d'une attention considérable au cours de la dernière décennie en raison de leur provenance et de leurs propriétés fonctionnelles. Ils sont formés par la combinaison de polymères naturels et d'argiles qui présentent au moins une dimension à l'échelle nanométrique [50]. Ainsi, les matériaux résultant sont caractérisés par des propriétés inhérentes aux deux types de composants [51]. Une large gamme de bionanocomposites a été élaborée avec différentes matrices telles que les PHA [52], le PLA [53] ou bien des polymères naturels tels que l'amidon [54], [55], la cellulose [56], [57] ou le chitosane [58], [59]. Ces recherches ont démontré que l'élaboration de bionanocomposites pourrait être une stratégie intéressante pour remédier aux inconvénients classiques des biopolymères.

2.1. Les nano-argiles : Généralités

Les nanoparticules d'argiles présentes sur le marché sont très variées, elles peuvent avoir une géométrie tubulaire, sphérique ou en feuillets. Cependant les recherches les plus intenses se portent sur les silicates lamellaires appelés aussi les phyllosilicates, comme la montmorillonite (MMT) [60] et la vermiculite (VMT) [61]. Les nano-argiles ont été utilisées pour la première fois en 1970 dans un procédé industriel pour la fabrication des composites polyamides nano-argiles. A partir de 1993, les nanocomposites à base de nano-argiles sont devenus populaires grâce au succès des travaux des chercheurs de la compagnie TOYOTA [62] sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon 6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite. Ces premiers travaux ont montré une amélioration globale des propriétés mécaniques, du module d'Young, de la résilience ainsi que de la tenue thermo-mécanique. Seules les propriétés, la structure et la classification des argiles en feuillet seront détaillées en dessus.

2.1.1. Phyllosilicates : Structure et propriétés

Les lamelles des minéraux argileux présentent une structure en empilement de feuillets plus ou moins hydratés, constituées majoritairement de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxydes OH^- . Les feuillets sont organisés en couches planes,

constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets ou leurs côtés dont l'épaisseur totale est proche du nanomètre.

La couche tétraédrique notée T, de formule générale $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ est composée d'un cation de silice (typiquement Si^{4+}) dont les quatre atomes d'oxygène sont placés aux sommets et l'atome de silicium, au centre, se lie aux tétraèdres adjacents par les trois sommets du triangle basal du tétraèdre pour former la couche tétraédrique à symétrie pseudo hexagonale d'une épaisseur de 3 Å. La couche octaédrique notée O est formée à partir des oxygènes des sommets libres des tétraèdres, et est composée d'octaèdres d'alumine $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (couche dioctaédrique) ou de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ (couche trioctaédrique) dont les ions hydroxydes sont placés aux sommets et l'atome d'aluminium ou de magnésium au centre pour former une couche à symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale d'une épaisseur d'environ 4 Å. La figure 2 représente la structure lamellaire d'un silicate de type 2:1.

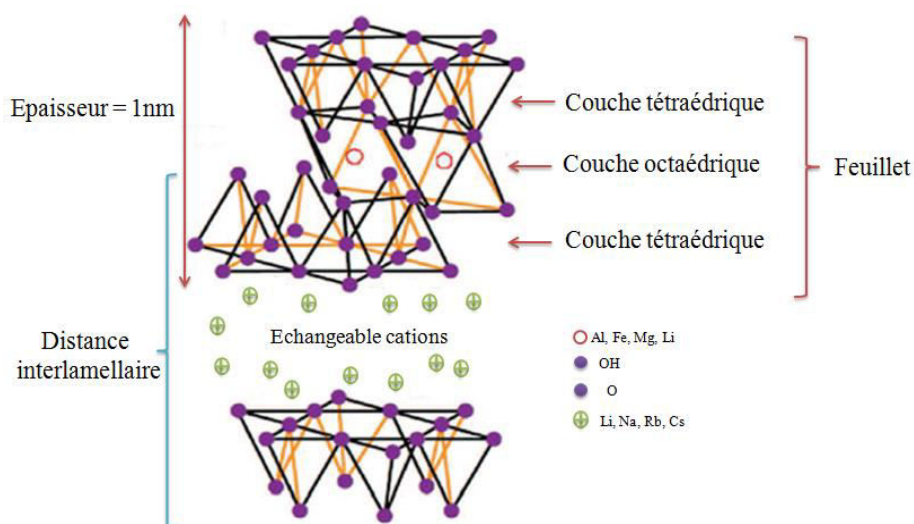


Figure 2. Structure lamellaire d'un silicate de type 2:1 [63]

2.1.1.1. Organisation des feuillets : Phyllosilicate structure multi-échelle

Généralement les atomes des feuillets sont liés par des liaisons covalentes ou iono-covalentes. Le feuillet a une largeur qui varie de 10 nm à 1 µm et une épaisseur de 1 nm, il est flexible et déformable (Figure 3a). La particule primaire est composée de cinq à dix feuillets empilés. Le maintien est assuré par les liaisons de Van der Waals et les forces électrostatiques attractives entre les cations compensateurs et les feuillets (Figure 3b). Les feuillets sont arrangés en zigzag à l'intérieur de la particule primaire. Cette structure est due à la localisation des charges au sein du feuillet qui empêche deux feuillets adjacents de se superposer. La particule présente donc un désordre dans le plan (x, y) mais les feuillets sont

tous perpendiculaires à une même direction (z). La distance séparant deux feuillets consécutifs d'une même particule primaire est appelée distance interfoliaire ou interlamellaire. Cette dernière, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic d (001) qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Elle dépend du type de silicate, cette distance ne dépend pas entièrement de la structure cristalline de la couche, mais également du type de cation et de l'état d'hydratation du silicate. L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm forme des amas de taille micronique (0,1 à 30 μm), appelés agrégats (Figure 3 c) orientés dans toutes les directions. Les argiles utilisées pour élaborer des nanocomposites se présentent sous la forme de ces agrégats agglomérés en poudre fine.

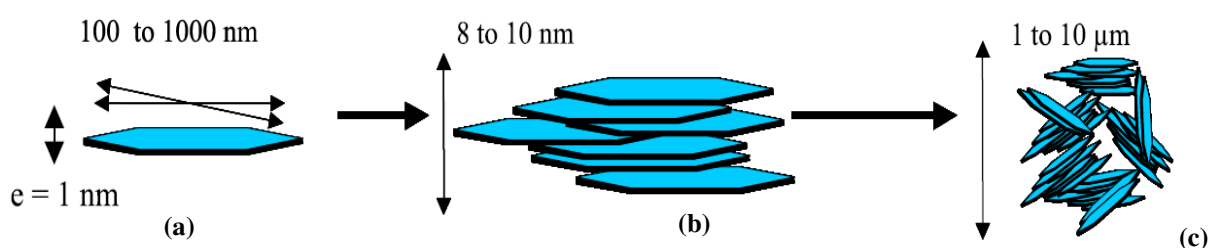


Figure 3. Structure multi-échelle de Phyllosilicate : (a) le feuillet, (b) la particule, (c) l'agrégat [64]

2.1.2. Classification des phyllosilicates

Généralement, les types de minéraux argileux peuvent être classés selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans le feuillet en trois principaux groupes de minéraux: type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1.

- Type 1:1 (T-O): Une feuille d'aluminium octaédrique est juxtaposée sur un autre feuillet tétraédrique de silicium, de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés. Les deux couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre l'oxygène des feuillets tétraédriques et les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques. L'espace entre les couches est occupé par des molécules d'eau. Parmi les argiles appartenant à cette catégorie, nous pouvons citer à titre d'exemple, le talc, la kaolinite, la perlite, etc.
- Type 2:1 (TOT) : Dans ce type de réseau cristallin, le feuillet octaédrique d'aluminium est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silicium. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1 nm et les dimensions latérales peuvent varier de 300 \AA à plusieurs microns ou plus encore selon les particules de silicates, l'origine de l'argile

et la méthode de préparation. Le tableau 3 qui regroupe les principales argiles de cette catégorie montre que les smectites, vermiculites et les micas en sont les principaux types.

Tableau 3. Classification de 2:1 Phyllosilicates [65]

Charge par maille	Diocatédrriques	Trioctatédrriques
0,4 to 1,2	Smectites	
	Montmorillonite	Hectorite
	$(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, M_y^+$	$(Si_8)(Al_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4, M_y^+$
	Beidellite	Saponite
	$(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4, M_x^+$	$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4, M_x^+$
1,2 to 1,8	Illites	Vermiculite
	$(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M_y^{2+} O_{20}(OH)_4, K_{x+y}^+$	$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M_y^{3+} O_{20}(OH)_4, K_{x-y}^+$
	Micas	
2	Muscovite	Phlogopites
	$(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2, K_2^+$	$(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2, K_2^+$
4	Margarite	Clintonite
	$(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2, Ca_2^{2+}$	$(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2, Ca_2^{2+}$

- Type 2:1:1 (TOTT) : C'est une structure d'empilement de quatre feuilles d'argile qui représente un cas particulier de la structure 2:1 ; elle est formée par la condensation alternée de couches de silicium tétraédriques et de couches octaédriques d'aluminium ou de magnésium. Le chlorite peut être cité à titre d'exemple.

Jusqu'à présent, les nano-charges les plus communément utilisées et étudiées sont les argiles lamellaires types montmorillonite, saponite et vermiculite. Ce travail de thèse porte donc sur l'étude de nanobiocomposites chitosane/vermiculite. Le choix de la vermiculite en tant que nano-charge s'est principalement fait en raison de sa disponibilité (multiplicité des sources et des zones de production), de son faible coût (environ 1,5 €/kg) [66] et parce qu'elle possède un haut facteur de forme tout en restant respectueuse de l'environnement.

2.1.3. Vermiculite : Structure et propriétés

La vermiculite est le nom d'un groupe de 2 :1 phyllosilicate composé de silicate d'aluminium de magnésium hydraté. La roche à l'origine de la vermiculite est constituée de feuillets de couleur dorée, séparés par des molécules d'eau [67].

La vermiculite se forme à partir de minéraux de mica (biotite ou phlogopite) par hydratation sous l'influence d'une altération hydrothermale [67]. Ce processus implique l'altération de la biotite ou de la phlogopite par une réaction fluide hydrothermale (principalement de l'eau chaude). La composition chimique de la phlogopite, de la biotite et de la vermiculite est donnée dans le tableau 4 [68].

Tableau 4. Composition chimique de Phlogopite, Biotite et Vermiculite

Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O	H ₂ O
Phlogopite	37,8- 45	10,8-17	-	-	21,4-29,4	7-10	0,3-5,4
Biotite	32,8-44,9	9,4-31,7	0,13-20,6	2,7-27,6	0,3-28,3	6,2-11,4	0,9-4,6
Vermiculite	37-42	10-13	5-17	1-3	14-12	-	8-18

Au cours de la formation de vermiculite à partir de biotite ou phlogopite il y a un léger réarrangement des atomes (échange cationique) dans les couches cristallines dû à l'introduction de molécules d'eau dans l'espace intercouches [69]. Les ions potassium d'intercalaires (K⁺) du mica sont remplacés par d'autres cations tels que Mg²⁺, ou une combinaison d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺. La vermiculite produite par ce processus a un espace intercouches hydraté ; les couches produites sont liées par de faibles liaisons de Van der Walls. La faible liaison et la présence d'eau dans l'espace intercouches de vermiculite provoque sa capacité à se gonfler et à s'exfolier. La variation de la composition chimique de la vermiculite peut entraîner une variation de ses propriétés physiques. Elle est chimiquement neutre, inerte et pH~7. La formule chimique globale est (Mg²⁺,Fe²⁺,Fe³⁺)₃ [(SiAl)₄O₁₀]OH₂.4H₂O [70].

Le diagramme structurel de la vermiculite avec les cations intercalaires, tétraédriques et octaédriques est représenté sur la figure 4. L'espace intercouches est occupé par des cations intercalaires hydratés, qui sont du magnésium lorsqu'il y a formation complète de vermiculite. Le degré d'hydratation et le type de cations intercouches ont un impact significatif sur son comportement physique et chimique, et affectent donc sa propriété d'exfoliation et ses applications.

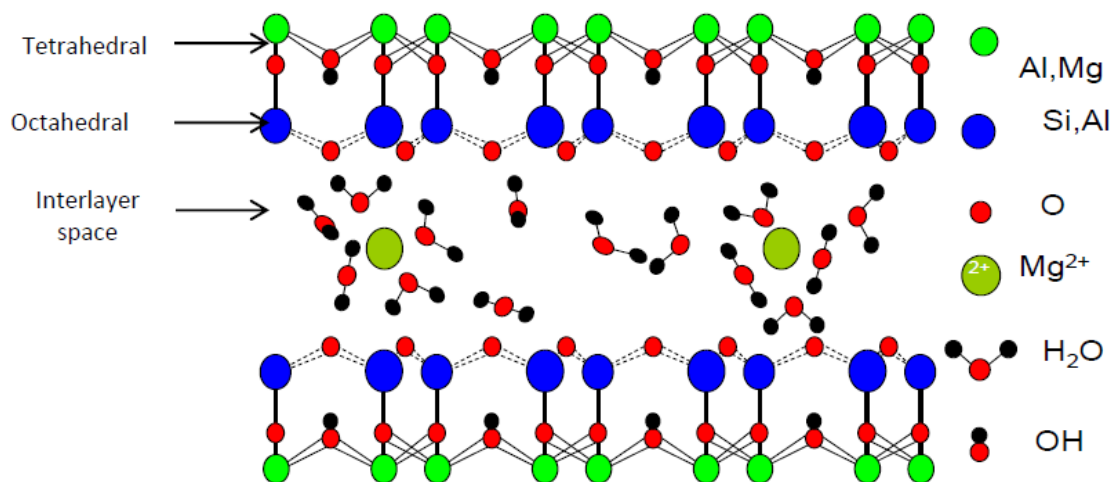


Figure 4. Diagramme structurel de la vermiculite [71]

Diverses études ont porté sur l'exfoliation de la vermiculite, qui peut être exfoliée par traitement thermique ou chimique [70], [72]. La vermiculite exfoliée présente un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux classiques. Elle est chimiquement inerte, durable et respectueuse de l'environnement; elle peut être utilisée à des températures comprises entre - 240 et + 1100 °C. Elle est également très poreuse, résiste au feu et est inodore ; sa densité est d'environ 100 kg/m³ et sa conductivité thermique de 0,06 kcal.m/m²h°C ; elle est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques, non toxique et possède de bonnes propriétés d'absorption [73]. D'autres propriétés physiques typiques de la vermiculite est le point de fusion relativement élevé entre 1200 °C à 1320 °C [68] et une faible conductivité thermique (0.04-0.12W/m K).

En raison de ses nombreuses propriétés, la vermiculite exfoliée a trouvé de nombreuses applications dans plusieurs secteurs, y compris la construction, l'industrie, l'horticulture et l'agriculture [69], [74], [75]. La vermiculite présente de bonnes propriétés d'échange d'ions; elle a été utilisée pour préparer des matériaux pour extraire les sels de métaux lourds (strontium, césium, plomb et zinc) de l'eau [76]. Les dispersions de vermiculite sont utilisées comme matière première pour produire des films inorganiques minces, ou comme charge minérale pour les composites polymères argileux [77]. À l'heure actuelle, des efforts supplémentaires pour son développement et ses applications sont dirigés par des centres de recherche spécialisés, sous la direction de l'association internationale de la vermiculite située à Chicago (États-Unis).

3. Les différents procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile dont principalement [78] : la polymérisation in-situ, l'intercalation de solvant et le processus d'intercalation en voie fondue. Ceci, sachant que la méthode utilisée dépend principalement du type de polymère utilisé. La polymérisation in-situ est historiquement le premier procédé de synthèse des nanocomposites développé ; en effet elle est utilisable quel que soit le type du polymère (thermodurcissable ou thermoplastique).

3.1. Processus de polymérisation in-situ

Historiquement, cette technique a eu un grand succès au début des années 90, grâce aux travaux du centre de recherche de Toyota [62], où de très petites quantités de charges de silicate en couches ont entraîné des améliorations des propriétés thermiques et mécaniques au polymère nylon 6. Son principe consiste à faire gonfler une argile lamellaire par un monomère, ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des feuillets d'argile.

La polymérisation est ensuite amorcée à l'intérieur des feuillets d'argile. Le poids moléculaire des macromolécules augmente, conduisant à un écartement du plan d (001) les uns des autres de l'argile et à une morphologie exfoliée dans les systèmes les plus étudiés [79]. La polymérisation in-situ se réalise soit par irradiation, par chauffage ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, grâce à une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cependant, étant donné que les chaînes de polysaccharides sont synthétisées pendant la croissance de la plante et ensuite extraites du végétal, cette technique ne peut pas être utilisée pour préparer les nanobiocomposites à base de polysaccharides.

3.2. Procédés d'intercalation en solution

Ce mode d'élaboration est basé sur un système de solvant. Il consiste à gonfler la charge dans le même solvant ou dans des solvants différents du polymère. Les solutions du polymère et des couches de silicate sont mélangées. Le gonflement de la charge dans le solvant facilite la diffusion des chaînes de polymères qui viennent s'intercaler dans l'espace interlamellaire des silicates. Ensuite, le solvant est éliminé par évaporation ou par précipitation pour obtenir des matériaux nanocomposites où la structure reste intercalée. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à

base de polymères peu polaires voire apolaires. Elle facilite également la production de films minces [80] de polymère avec des couches d'argiles intercalées et orientées. Cette technique est principalement utilisée dans les études académiques pour produire des matériaux hybrides polysaccharidiques ; puisque certains polysaccharides, tels que le chitosane ou la pectine, ne peuvent pas être traités à l'état fondu en raison de dégradations thermiques ou thermomécaniques à température élevées. Néanmoins, ce procédé implique l'utilisation abondante de solvants organiques, ce qui est nocif pour l'environnement et coûteux.

3.3. Processus d'intercalation de la masse fondue

Ce processus présente de grands avantages par rapport aux deux autres méthodes citées ci-dessus. Il est plus respectueux de l'environnement en raison de l'absence de solvants organiques et il est très intéressant d'un point de vue industriel étant donné qu'il est compatible avec les procédés industriels actuels (extrusion, moulage par injection...). De plus, ce processus permet l'utilisation des polymères qui n'étaient pas précédemment appropriés pour la polymérisation in-situ ou l'intercalation de solvant. Cette méthode implique un recuit, de manière statique ou sous cisaillement, d'un mélange de polymère et d'argile au-dessus du point de ramollissement du polymère. Pendant le recuit, les chaînes des polymères fondus peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié. Ce processus est largement appliqué à de nombreuses matrices polymères ; citons par exemple le polyéthylène PE [81], [82], le polyamide 11 [83], le polypropylène greffé anhydride maléique PPgMA [84], les copolymères comme l'éthylène-(acétate de vinyle) (EVA) [85], ou encore des élastomères [86].

Pour conclure, ce processus consiste à disperser les charges d'argile dans le polymère fondu sous l'action d'un mélangeur thermomécanique du type extrudeuse ou malaxeur et ce système exige l'utilisation des températures très élevées. Dans notre étude, le chitosane ne peut pas être traité à l'état fondu en raison de la dégradation thermique. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée dans cette thèse. Pour cette raison, le procédé d'interaction en solution est la voie choisie pour élaborer nos films.

4. Les différentes structures des nanocomposites polymères/argiles et les méthodes de caractérisation associées

La dispersion des feuillets phyllosilicates dans un polymère n'est pas facile à réaliser. Suivant la méthode utilisée pour l'élaboration des nanocomposites à base de polymère /argile

et la nature des composés utilisés (cation organique intercalé, argile organo modifiée ou non), trois principaux états morphologiques du composite final peuvent être identifiés [79], [87] :

- Composite conventionnel (microcomposite) (Figure 5a) : le polymère n'est pas intercalé entre les feuillets d'argile, la distance interlamellaire des feuillets reste inchangée au cours de la mise en œuvre sans se mélanger à la matrice polymère, ils demeurent sous forme d'agrégats. De ce fait, le rôle de l'argile ajouté est quasi-inexistant, surtout à faible taux de charge.
- Nanocomposite intercalé (Figure 5b) : Les chaînes macromolécules du polymère pénètrent l'espace interfoliaire des argiles, entraînant une expansion de la distance entre les feuillets tout en gardant une régularité dans l'empilement de ces derniers.
- Nanocomposite exfolié (Figure 5c) : les feuillets d'argile individuels sont séparés et complètement dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère. Cela se produit quand la distance interfoliaire est supérieure à 8 nm. Ce type de nanocomposites est la morphologie la plus recherchée, car elle conduit à l'amélioration de plusieurs propriétés telles que les propriétés thermiques, barrières et mécaniques des polymères sans affecter leur densité, ni leur éventuelle transparence.

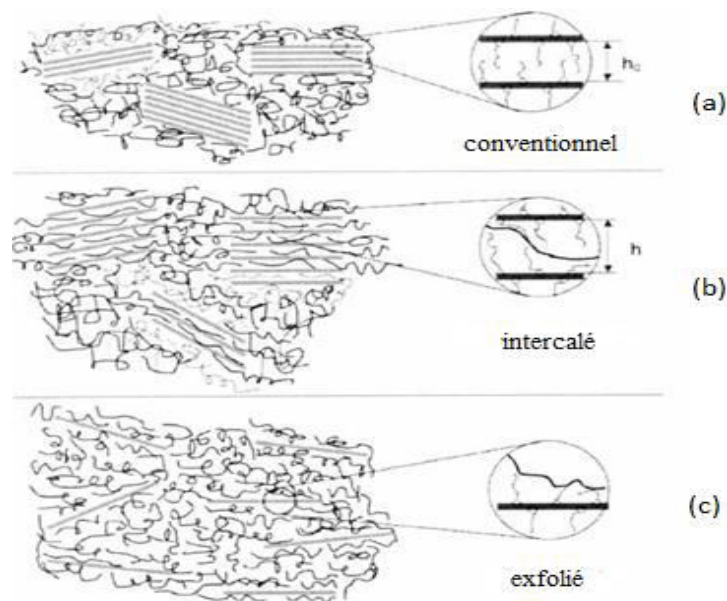


Figure 5. Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile. (a) NC conventionnel ; (b) NC intercalé; NC exfolié [88]

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites, deux principales techniques sont couramment utilisées : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (TEM). Elles fournissent, toutes les deux, des informations complémentaires sur la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère. La diffraction des rayons X (DRX)

est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des structures des nanocomposites [89], basée sur la diffraction des grands angles (WAXS : Wide Angle Xray Scattering) lorsqu'ils entrent en contact avec la matière. La position du pic de diffraction du plan basal (d_{001}) d'empilement des feuillets donne une évaluation de l'espacement entre feuillets (d_{001}). La dispersion de l'argile dans la matrice polymère se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans (d_{001}) vers les petits angles.

Les principaux cas d'évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion de l'argile dans une matrice polymère pouvant être obtenus, sont:

- Lorsque le diffractogramme de rayons X présente un pic relativement fin qui se situe à un angle correspondant à une distance comprise entre 12 et 13 Å, les feuillets phyllosilicate restent empilés les uns sur les autres. La distance interlamellaire des feuillets de l'argile n'a été pas changée durant la préparation. Cette structure correspond à un microcomposite.
- On observe un pic plus ou moins large à un angle plus faible que celui correspondant à la distance basale de l'argile (d_{001}). Les chaînes macromolécules de polymère se trouvent entre les feuillets d'argiles, et les éloignent sensiblement les uns des autres, mais il y a toujours un ordre. Nous parlons ici de la structure intercalée (Figure 6 a).
- Aucun pic de diffraction n'est visible. Toutes les feuilles d'argile sont entièrement exfoliées et l'espacement entre feuillets (d_{001}) est supérieur à 6-7 nm [79]. Cela peut s'expliquer soit par la distance entre les feuillets qui est trop importante, soit par la structure ordonnée qui n'est plus présente. Nous sommes alors en présence d'une structure exfoliée (Figure 6 b).

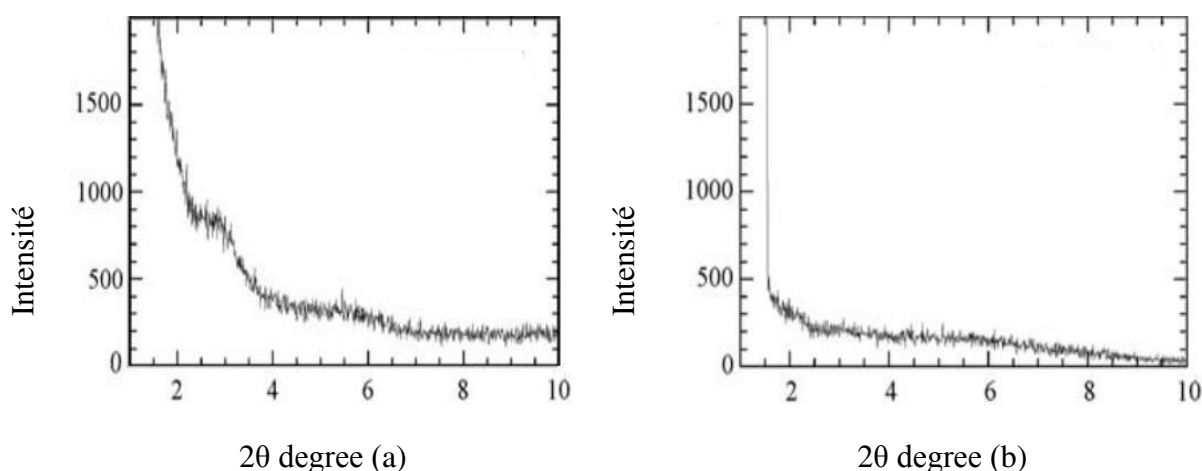


Figure 6. Spectres de diffraction de rayons X associés aux structures (a) intercalées et (b) exfoliées [79]

Toutefois, il faut noter qu'il peut exister des structures intermédiaires (intercalées et exfoliées) dans lesquelles une partie de l'argile est exfoliée et le reste intercalé, cela se traduisant généralement par un élargissement du pic de diffraction. Pour cette raison, Morgan et al (2003) [90] ont suggéré d'utiliser la méthode complémentaire (TEM) pour inspecter des aspects de morphologies supplémentaires afin de corroborer les informations fournies par WAXS.

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique d'analyse microscopique basée sur le principe de diffractions des électrons. Cette technique permet une compréhension qualitative de la structure interne, dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, la vue des défauts de la structure à travers une visualisation directe, de quantifier la proportion de feuillets exfoliés, intercalés ou agrégés (Figure 7) et de qualifier l'orientation de ces derniers. Ainsi, elle permet également de calculer le facteur de forme de l'argile. En plus de la description géométrique de la charge, il est possible de vérifier le degré de dispersion de l'argile dans la matrice ; ce qui permet de mieux entrevoir et comprendre les propriétés du nanocomposite.

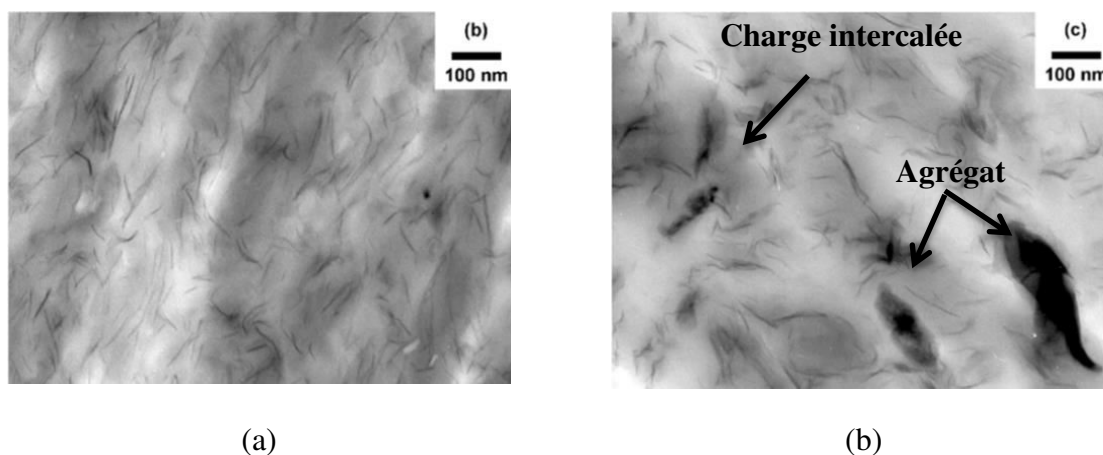


Figure 7. Images TEM associés aux structures (a) exfoliées et (b) multi-échelle de montmorillonite organo-modifiée dans le Nylon 6 [91]

5. Propriétés barrières des nanocomposites polymère/argile

De nombreuses recherches prouvent que les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière telles que la réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz [19] – [22]. La diminution des propriétés barrières des films composites polymère/argile est principalement attribuée au chemin tortueux de diffusion de la vapeur d'eau et/ou de gaz dû à la répartition des couches

d'argile imperméables dans la matrice polymère avec l'augmentation de la longueur du chemin de diffusion [92]. La tortuosité est l'un des paramètres clés décrivant la géométrie et les propriétés de transport des milieux poreux. Il est défini comme un allongement moyen des chemins des molécules diffusantes à travers l'épaisseur du film. Elle représente le rapport entre le parcours moyen des molécules diffusantes contournant les entités imperméables (d') et le parcours moyen de ces dernières à travers le polymère sans obstacle (d) ; à condition que les molécules diffusantes n'interagissent pas avec le matériau (Figure 8).

$$\tau = \frac{d'}{d} \quad \text{EQUATION 3}$$

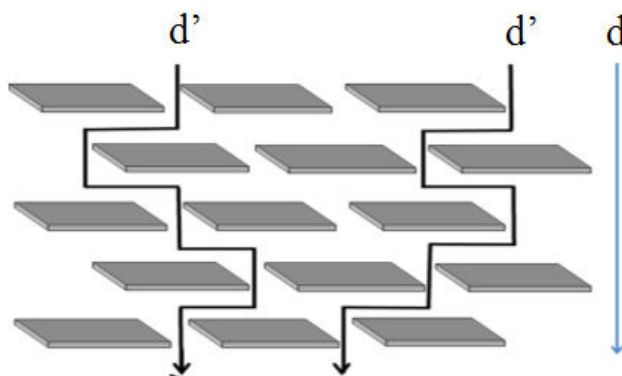


Figure 8. Modèle de chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz [92]

Des études ont montré que l'introduction d'un faible taux de renforts lamellaires induit une forte diminution de la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et à la vapeur d'eau par rapport aux polymères vierges. En 1993, Yano et al [93] ont incorporé 2% en poids de montmorillonite dans une matrice polyamide et les résultats de cette étude ont montré une diminution nette au niveau de la perméabilité à la vapeur d'eau, au dioxygène, à l'hydrogène et à l'hélium. La diminution spectaculaire des propriétés barrières des nanocomposites d'argile dépend de plusieurs facteurs. Elle peut être expliquée par l'augmentation du chemin de diffusion des gaz à travers le matériau provoqué par la dispersion des nano-charges lamellaires imperméables orientées. Les feuilles lamellaires sont des obstacles à la diffusion car les molécules sont forcées à passer par une voie tortueuse [92]. Ceci génère une augmentation du chemin de diffusion. Yoshitsugu Kojima et al (1993) [94] ont montré que les propriétés barrières sont dépendantes aussi du facteur de forme et de la fraction de renfort. Yang Zhong (2007) [95] a présenté des résultats sur des nanocomposites à base de polyéthylène basse densité et le polyéthylène greffé à l'anhydride maléique.

L'incorporation de 5% en poids d'argile de Cloisite à l'aide d'une extrudeuse bi-vis, améliore la propriété barrière d'oxygène de 30%.

Des nanocomposites de poly(alcool vinylique)/montmorillonite de sodium de diverses compositions ont été créés par moulage à partir d'une suspension eau polymère/silicate [96]. Une réduction de 60% de la perméabilité à l'eau a été publiée pour un composite exfolié à 5% en poids de MMT. Des nanocomposites de mélange PP/EPDM et d'argile organique à base de montmorillonite ont été étudiés par Masoud Frouchi et al (2006) [97]. Cette étude montre que la montmorillonite joue un rôle dominant dans l'amélioration de la propriété barrière à l'oxygène et au dioxyde de carbone du mélange PP/EPDM d'environ un facteur de deux en ajoutant seulement 1,5% en volume de MMT. Les charges sont généralement ajoutées à quelques pourcents en poids en raison de la difficulté d'introduire les charges par fusion avec une augmentation importante de la viscosité. Une faible teneur en charges entraîne généralement une diminution d'un facteur 3 à 4 de la perméabilité aux gaz. Une teneur en charge plus élevée, obtenue en solution, est réputée pour obtenir de meilleurs résultats. L'utilisation d'une teneur en charge jusqu'à 50% en poids peut entraîner une diminution importante de la perméabilité aux gaz (facteur de 10 à 100) [18]–[22].

Giannakas.A et al (2008) [18] ont préparé des nanocomposites de polystyrène/organo-montmorillonite (OMMT) via la méthode de mélange en solution en utilisant deux solvants différents (CHCl_3 et CCl_4). L'argile utilisée a été modifiée organiquement par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) à différentes teneurs en tensioactifs. La transmission de la vapeur d'eau à travers le film de nanocomposite a été examinée.

Tous les films nanocomposites présentent une réduction significative de la perméabilité à l'eau, par rapport au polymère vierge qui fluctue entre 23 et 54% pour les nanocomposites préparés avec CCl_4 et entre 15 et 44% pour les nanocomposites utilisant CHCl_3 comme solvant. De plus, la transmission de la vapeur d'eau diminue considérablement avec l'augmentation de la charge en OMMT de 2% à 10% et l'augmentation de la charge en tensioactifs dans l'OMMT. Le nanocomposite qui présente la plus faible valeur de transmission de la vapeur d'eau est le PS-CTAB3.0xCEC-10%OMMT, préparé en utilisant du CCl_4 comme solvant. Ce nanocomposite combine une structure exfoliée probable, une charge en OMMT élevée et une nature fortement hydrophobe des couches d'OMMT en raison de l'augmentation de la charge en surfactant.

Des nanocomposites de PLA ont été produits par Giuliana Gorrasi et al (2014) [22] en mélangeant, à l'état fondu, du PLA avec jusqu'à 12% de nanotubes d'halloysite (HNT) avant mis en forme sous forme de films. Le HNT est en outre traité en surface par le méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl) propyle (TMSPM). Les nanocomposites contenant du HNT montrent déjà une diminution de perméabilité pour une charge de 3%, suivie d'une sorte de plateau pouvant atteindre 12% (Figure 9 a). Les nanocomposites contenant de la nanocharge traitée HNT(s) montrent une diminution assez linéaire de perméabilité dans toute la plage de composition étudiée (Figure 9 b).

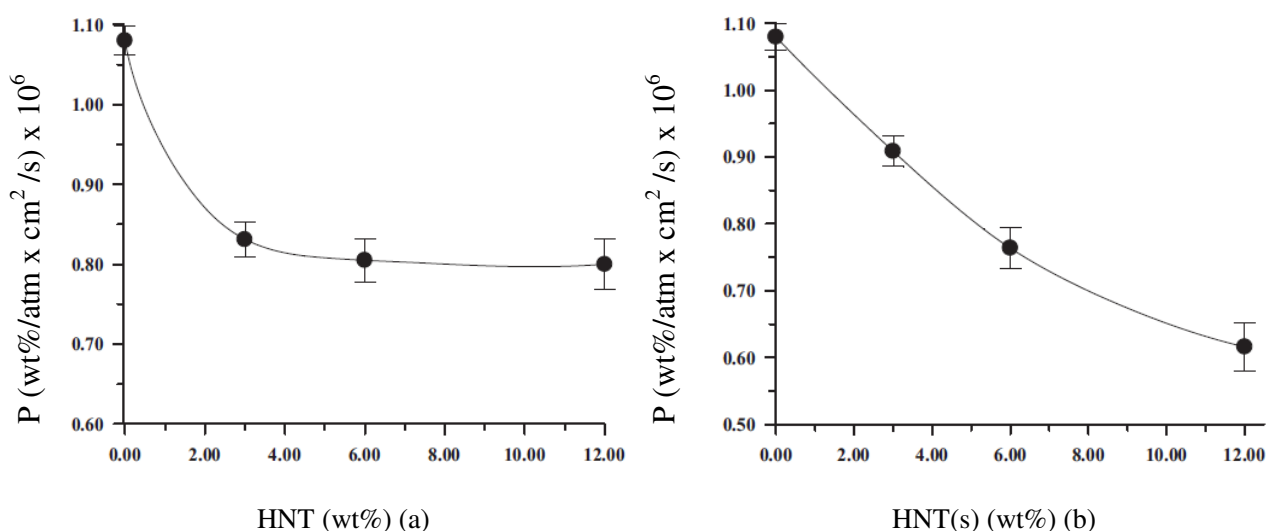


Figure 9. Perméabilité idéale (P) à l'eau, en tant que produit du coefficient de diffusion thermodynamique (D0) et de la sorption évalués suivant le comportement idéal de Henry, en fonction de la charge (a) HNT et (b) HNT (s) (% en poids).

En conséquence, pour les nanocomposites contenant 6 et 12% en poids de HNT, l'effet du traitement de surface au TMSPM s'avère être une stratégie prometteuse pour rendre la matrice de polymère PLA moins perméable à la vapeur d'eau.

Des films de polyamide 6-montmorillonite (PA6/OMMT) [19] ont été préparés et étudiés pour une large gamme d'argile (de 0 à 18% en poids). Les propriétés barrières de ses films ont été déterminées pour différentes molécules diffusantes en fonction de la teneur en montmorillonite. Les résultats ont montré que la perméabilité relative (Figure 10) est considérablement réduite par l'addition de quantités croissantes de montmorillonites organomodifiées. De plus, quelle que soit la molécule diffusante, c'est-à-dire l'hélium, le dihydrogène, le dioxygène ou l'eau, les nanocomposites ont des propriétés barrières aux gaz améliorées par rapport au film de PA6 pur. La perméabilité relative s'est avérée indépendante

de la molécule diffusante, ce qui montre qu'un effet de tortuosité est à l'origine de la diminution de la perméabilité.

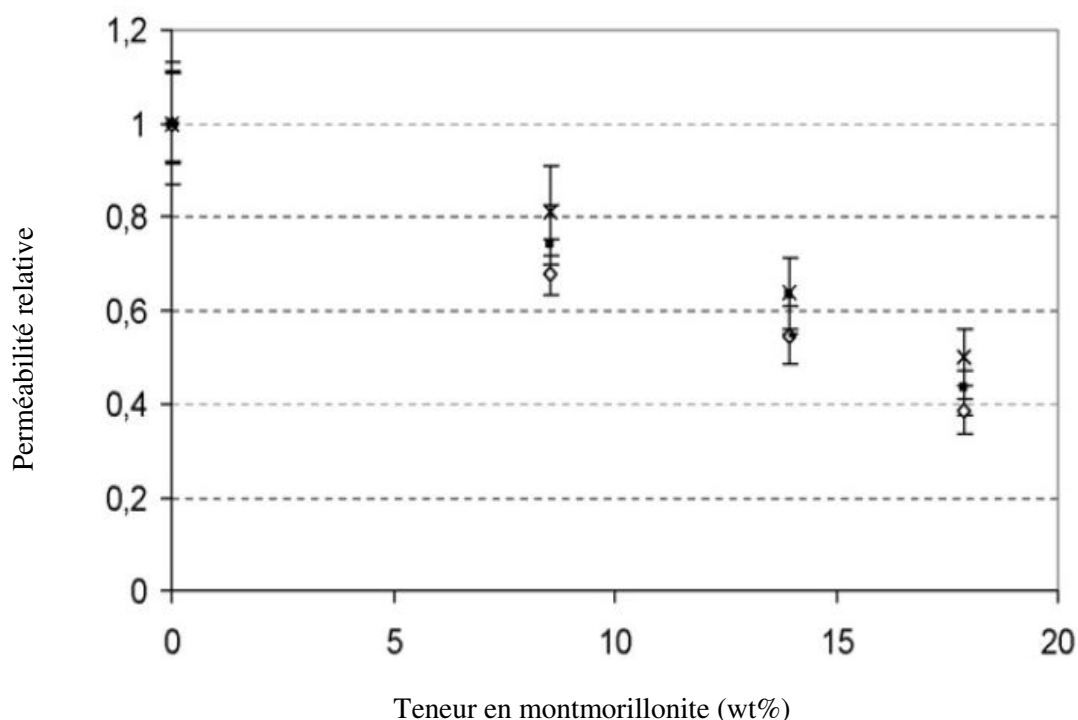


Figure 10. Evolution de la perméabilité relative en fonction de la teneur en montmorillonite pour l'hélium (◇), l'hydrogène (■), L'eau (×) et l'oxygène (-)

Une analyse morphologique détaillée des nanocomposites a été réalisée à l'aide de micrographies TEM et DRX. Le modèle WAXS (Figure 11) par rapport à OMMT vierge affiche un fort pic de diffraction à $2\theta = 5^\circ$ correspondant à un espacement basal, d_{001} , de 18Å . Ce pic n'est plus observé sur les courbes de diffraction des rayons X des nanocomposites PANC6 et PANC10. Pour ces teneurs en OMMT, les plaquettes de silicate semblent être bien exfoliées dans la matrice de PA. Pour les nanocomposites basés sur une teneur plus élevée, à savoir PANC13, le pic de diffraction à $2\theta = 5^\circ$ est de nouveau clairement observé à $2\theta = 2^\circ$ ($d_{001} = 44\text{Å}$). Ces résultats suggèrent que l'exfoliation n'est pas complète dans ce système et que deux populations d'argile non exfoliées coexistent: la première est basée sur les OMMT qui ne sont pas intercalées par les chaînes polymères présentant ainsi le même espacement que l'OMMT vierge et la seconde est associée aux structures intercalées comme le prouve l'augmentation des valeurs d'espacement d . L'évolution de la dispersion des couches de silicate dans la matrice PA en fonction de la teneur en argile est confirmée par une analyse MET (Figure 12).

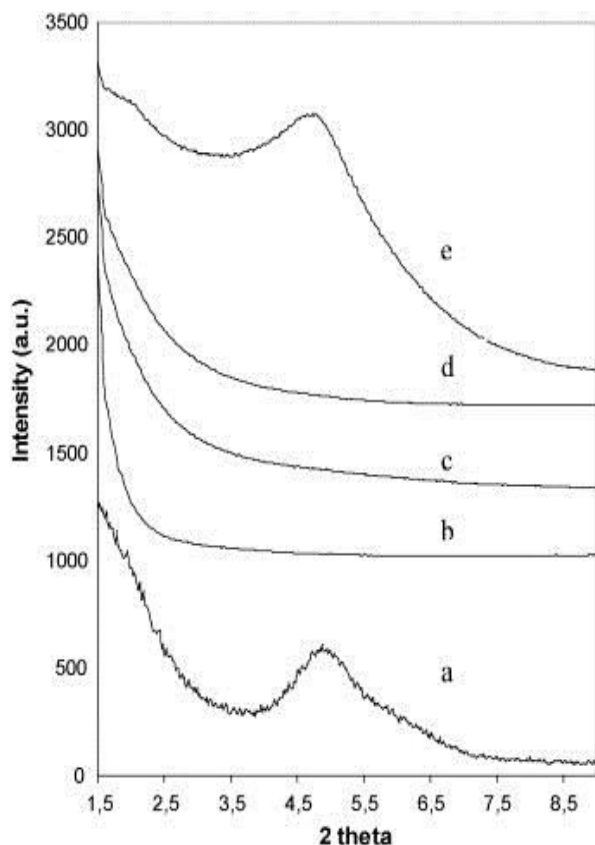


Figure 11. Diffractogrammes DRX de (a) charge OMMT, (b) matrice de PA6 pure et nanocomposites, (c) PANC6, (d) PANC10, (e) PANC13

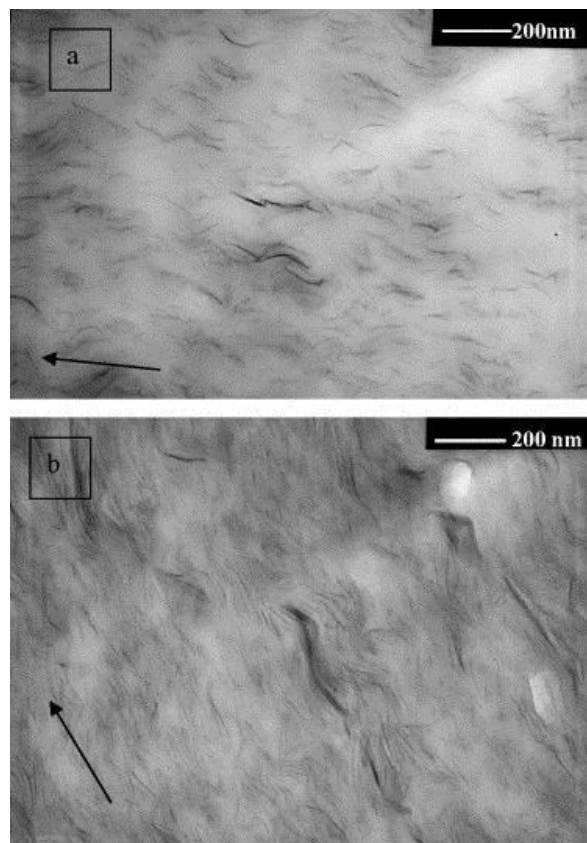


Figure 12. Image TEM des nanocomposites (a) PANC6 et (b) PANC13, la flèche est orientée parallèlement à la surface du film

Jong-Whan Rhim (2011) [20] a utilisé le procédé d'intercalation en solution des films nanocomposites d'agar/argile (Cloisite Na⁺) avec différentes quantités de nanoargile (0, 2,5, 5, 10, 15 et 20 g d'argile/100 g d'agar). Les résultats sur la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé des films nanocomposites intercalés bien développés, en particulier à un faible niveau d'addition de nano-argiles, et leurs propriétés ont été grandement influencées par la teneur en argile. La résistance à la traction du film d'agar a augmenté de $28,04 \pm 0,68$ MPa pour le film d'agar pur (0% d'argile) jusqu'à $36,87 \pm 0,76$ MPa avec une addition de 10% d'argile, puis a diminué avec une incorporation d'argile dépassant les 10%. La solubilité dans l'eau du film d'agar pur était de $17,9 \pm 0,5\%$. Elle a légèrement diminué avec l'augmentation de la teneur en argile jusqu'à $16,9 \pm 2,1\%$ lorsque la teneur en argile était de 15%, puis a diminué considérablement jusqu'à $13,8 \pm 2,16\%$ lorsque la teneur en argile était de 20%. La perméabilité à la vapeur d'eau du film d'agar pur était de $2,22 \pm 0,19$ g.m/m².s.Pa. Elle diminuait de manière significative avec l'augmentation de la concentration en argile jusqu'à $1,07 \pm 0,05$ g.m/m².s.Pa avec les 20%

d'incorporation d'argile. La perméabilité à la vapeur d'eau du film d'agar a diminué de manière significative avec l'augmentation de la concentration en argile (Figure 13).

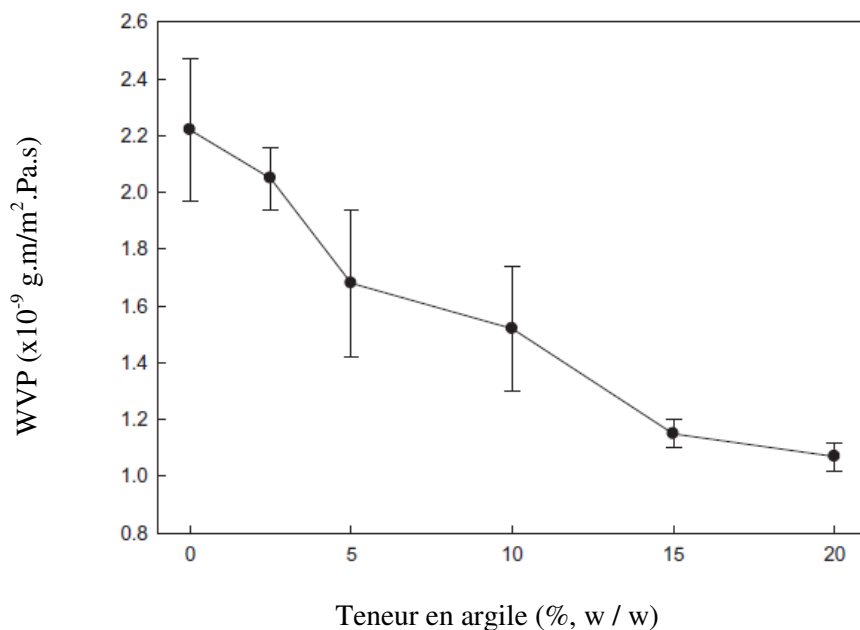


Figure 13. Effet de la teneur en argile sur la perméabilité à la vapeur d'eau

En 2010, Rungsinee Sothornvit et al [21] ont préparé des films composites organo-argileux cloisite 30B/protéine de lactosérum (WPI) contenant différentes quantités d'argile (0, 5, 10 et 20 g/100 g WPI). L'objectif de cette étude était de déterminer l'effet de la teneur en argile dans les films composites WPI/organo-argile sur les propriétés de traction, les propriétés optiques, la perméabilité à la vapeur d'eau ainsi que l'activité antimicrobienne contre certaines bactéries pathogènes d'origine alimentaire. Les films résultant ont un aspect opaque qui dépend de la quantité d'argile ajoutée et un brillant similaire. Cependant, les films composites étaient légèrement moins transparents que les films WPI à 0% d'argile. Les propriétés de résistance à la traction et de barrière à la vapeur d'eau des films composites étaient également influencées par la quantité d'argile incorporée. La WVP a diminué à des teneurs plus élevées en argile (Figure 14 a). La résistance à la traction des films à base de WPI a diminué en présence d'argile, tandis que E a légèrement augmenté (Figure 14 b). Cependant, le degré de changement dans les propriétés de traction dépendait de la quantité de charge ajoutée. À faible teneur en Cloisite 30B, la résistance à la traction des films composites WPI/argile était comparable à celle des films WPI purs. Cependant, elle a considérablement diminué à des contenus supérieurs à 5g. Cela pourrait être dû à une intercalation ou à une exfoliation incomplète des couches de silicate d'argile dans la matrice polymère et à la nature

fragile de l'argile. De plus, les films composites WPI/Cloisite 30B ont montré un effet bactériostatique bénéfique contre *Listeria monocytogènes*.

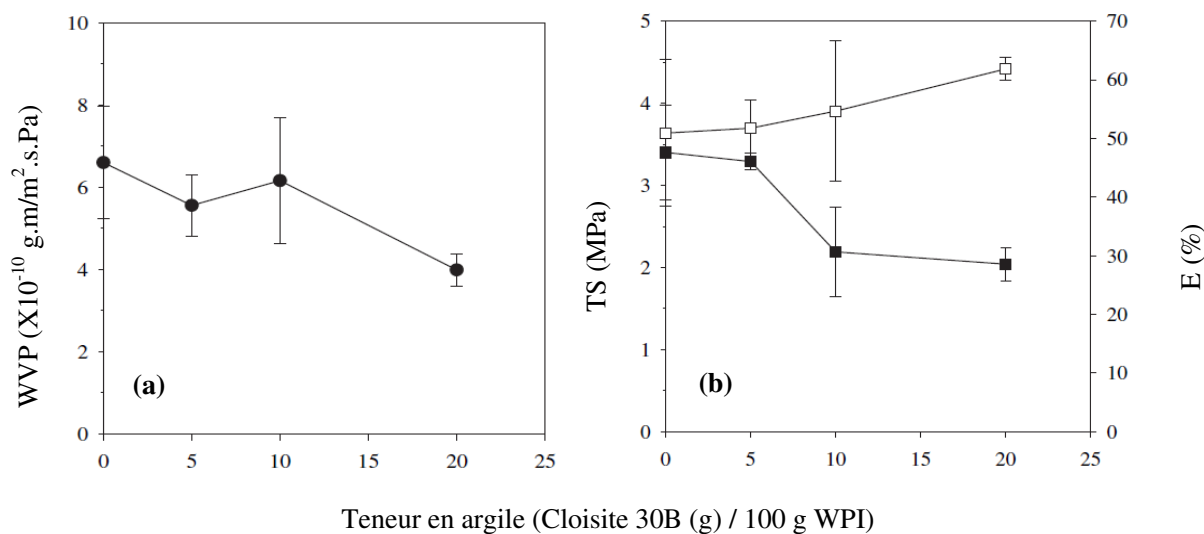


Figure 14. Effet de la teneur en argile sur (a) la perméabilité à la vapeur d'eau (b) les propriétés de traction (■ résistance à la traction; □ Allongement à la rupture) des films composites WPI et WPI / Cloisite 30B

On peut conclure que les films nanocomposites polymère/argile pourraient être potentiellement utilisés pour prolonger la durée de conservation, améliorer la qualité et renforcer la sécurité des aliments, ce qui serait très bénéfique pour l'industrie de l'emballage.

6. Propriétés barrières au gaz de films chitosane

Les films biopolymères sont principalement préparés à partir de polysaccharides, et sont généralement des matériaux biodégradables, non toxiques et comestibles. Ces dernières années, l'application de ces matériaux dans le domaine de l'emballage alimentaire a augmenté en raison de la grande disponibilité des matières premières, qui sont produites en grande quantité en tant que sous-produits des procédés agro-industriels. Ils peuvent dans certaines circonstances, remplacer les polymères synthétiques, être utilisés dans l'emballage multicouche et offrir des possibilités de développement de nouveaux produits [98], ainsi qu'améliorer les propriétés organoleptiques des aliments emballés.

La perméabilité aux gaz des films biopolymères dépend de plusieurs facteurs tels que l'intégrité du film, le rapport de phase cristalline/amorphe, le rapport hydrophile/hydrophobe, la mobilité de la chaîne et l'interaction entre le polymère et les molécules ajoutées. La combinaison de ces facteurs peut changer la structure de la matrice. Le chitosane est

filmogène [39], on peut donc l'utiliser sous forme de film pour l'emballage. Il présente de nombreux avantages tels que la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'absence de toxicité, tout en présentant des propriétés fonctionnelles telles que des effets bactériostatiques et fongistatiques.

Le film de chitosane, comme la plupart des films à base de polysaccharides, possède une perméabilité sélective aux gaz (CO_2 et O_2) mais il est peu barrière à la vapeur d'eau, en raison de sa capacité à former un grand nombre de liaisons hydrogènes. Ceci est dû à la présence de trois groupes fonctionnels polaires différents, à savoir les groupes hydroxyle (OH), amine primaire (NH_2) et éther (COC), également en fonction des groupes carbonyle (CO) résiduels du niveau de désacétylation [99]–[102]. Par conséquent, plusieurs stratégies ont été utilisées pour améliorer les propriétés barrières des films à base de chitosane. Parmi eux, des résultats prometteurs dans l'augmentation de l'hydrophobicité ont été obtenus par le mélange avec d'autres polymères biodégradables [103]–[105], par l'addition d'argile [106], [107], et enfin par modification chimique du chitosane [108], [109].

6.1. Les mélanges chitosane/polymères biodégradables

Les propriétés d'hydrophobie et d'élasticité des films à base de chitosane peuvent être améliorées en les associant à d'autres hydrocolloïdes. La résistance à la vapeur d'eau du film chitosane peut être améliorée par le mélange de chitosane avec des polymères hydrophobes mais pas l'élasticité du film chitosane. Par contre l'association du chitosane avec des polymères hydrophiles augmente l'élasticité du film chitosane, parce qu'ils jouent le rôle de plastifiants pour le chitosane. Cependant, ils abaissent la propriété de barrière à la vapeur d'eau. Généralement l'objectif de ce mélange est soit d'améliorer la résistance à la vapeur d'eau ou bien d'augmenter l'élasticité du film chitosane. Jusqu'à présent aucun mélange ne peut résoudre directement ces deux points faibles du film de chitosane. Le tableau 5 regroupe quelques exemples des mélanges de chitosane/polymères biodégradables.

Tableau 5. Mélanges chitosane/polymères biodégradables

Films Chitosane/ Polymères associés	Propriétés observées			Référence
	Perméabilité à la vapeur d'eau WVP ($\text{gm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	- Perméabilité à l'oxygène PO_2 (g/m s Pa) - Taux de transmission à l'oxygène OTR ($\text{cm}^3\text{ m/m}^2\text{ jour kPa}$)	Propriétés mécaniques : - Résistance à la traction (TS) (MPa) - %Allongement à la rupture (%E) % - Module d'élasticité (ME) (MPa)	
Polyéthylène glycol (PEG) Films préparés par casting	$2,604 \times 10^{-10}$	OTR : 0.94	TS: 38.15 %E: 38.12 ME: 895.0	[110]
Acide palmitique Films préparés par casting	$1,944 \times 10^{-10}$	OTR: 0.0234	TS: 16.22 %E: 4.60 ME: 1147	
Sorbitol Films préparés par casting	$1,887 \times 10^{-10}$	OTR: 22.00	TS: 11.26 %E: 42.50 ME:13.14	
Glycérol Films préparés par casting	$9,074 \times 10^{-11}$	OTR : 14.10	TS: 14.14 %E: 34.00 ME:19.35	
Acide stéarique Films préparés par casting	$1,944 \times 10^{-10}$	OTR : 0.0231	TS: 21.34 %E: 6.82 ME: 1432	
Carvacrol : revêtement de film chitosane et chitosane+cavcrol sur la surface du polyéthylène à basse densité				
CSA film de chitosane préparé avec un solvant d'acide acétique 1% (v / v); CSACVC film contenant du carvacrol (0,5%, p / v)	HR (0-33%) CSA: $25.71 \times 10^{-13} \pm 2.20$ CSACVC: $101.48 \times 10^{-13} \pm 40.59$	$\text{PO}_2(\times 10^{-17}\text{ g/m s Pa})$: CSA: 1.04 ± 0.15 CSACVC: 8.19 ± 0.51		[16]
CSE film de chitosane préparé avec un solvant d'acide hydroalcoolique (mélange entre l'éthanol et l'acide acétique aqueux avec une proportion de 30:70 (v/v)); CSECVC film contenant du carvacrol (0,5%.p/v)	HR (0-33%) CSE : $38.71 \times 10^{-13} \pm 2.61$ CSECVC: $189.91 \times 10^{-13} \pm 74.65$	$\text{PO}_2(\times 10^{-17}\text{ g/m s Pa})$: CSE : 2.22 ± 0.27 CSECVC: 2.72 ± 0.33		
Protéine de lactosérum (WP) Les films CS+WP sont préparés par casting dans un rapport (1:1)	HR (33-0)% CS : $0.24 \times 10^{-10} \pm 0.34$ WP: $1.49 \times 10^{-10} \pm 0.31$ CS+WPp: $1.34 \times 10^{-10} \pm 0.21$		TS CS : 8.90 ± 1.62 WP: 0.50 ± 0.99 CS+wp: 0.60 ± 1.67	[14]
	HR (75-30)% CS : $2.37 \times 10^{-10} \pm 0.38$ WP: $2.09 \times 10^{-10} \pm 0.32$ CS+WP: $2.31 \times 10^{-10} \pm 0.50$		ME CS : 21.80 ± 4.06 WP: 24.30 ± 5.08 CS+WP: 38.00 ± 6.06	
	HR (100-30)% CS : $3.45 \times 10^{-10} \pm 0.68$ WP: $3.47 \times 10^{-10} \pm 0.20$ CS+WP: $3.72 \times 10^{-10} \pm 0.22$		%E CS : 38.50 ± 5.15 WP: 5.58 ± 0.84 CS+WP: 33.90 ± 6.37	

Tableau 5. Mélanges chitosane/polymères biodégradables (suite)

Films Chitosane/ Polymères associés	Propriétés observées			Référence
	Perméabilité à la vapeur d'eau WVP ($\text{gm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	- Perméabilité à l'oxygène PO_2 (g/m s Pa) - Taux de transmission à l'oxygène OTR ($\text{cm}^3\text{m}^2\text{jour kPa}$)	Propriétés mécaniques : - Résistance à la traction (TS) (MPa) - %Allongement à la rupture (%E) % - Module d'élasticité (ME) (MPa)	
Gélatine de poisson (G) Les films CS-WP sont préparés par casting dans un rapport (50%CS-50%G, w/w)	ΔHR (30-84)% Film irradié par 0 kGy CS: $2.41 \times 10^{-10} \pm 0.31$ CS-G: $2.31 \times 10^{-10} \pm 0.17$ G: $1.41 \times 10^{-10} \pm 0.07$ Film irradié par 60 kGy CS: $2.56 \times 10^{-10} \pm 0.06$ CS-G: $1.92 \times 10^{-10} \pm 0.08$ G: $1.6 \times 10^{-10} \pm 0.15$	PO_2 ($\times 10^{-11}\text{ g m}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$) HR 53% Film non irradié CS: 2.45 ± 0.36 CS-G: 1.74 ± 1.38 Film irradié par 60 kGy CS: 1.61 ± 0.53 CS-G: 0.884 ± 0.49		[111]
Gélatine de poisson (G)/Acide				
Gélatine de poisson/ Acide férulique (AF) Les films CS-G-AF sont préparés par casting. Au début le mélange CS-G a été préparé dans un rapport (50%CS-50%G, w/w), par la suite 5% d'AF a été ajoutés dans un rapport de 5% w/w (AF/ CS-G)	ΔHR (0-30)% Film non irradié CS-G: $0.52 \times 10^{-10} \pm 0.1$ CS-G-AF: $0.29 \times 10^{-10} \pm 0.01$ Film irradié par 60 kGy CS-G: $0.56 \times 10^{-10} \pm 0.03$ CS-G-AF: $0.3 \times 10^{-10} \pm 0.01$ ΔHR (30-84)% Film non irradié CS-G: $2.41 \times 10^{-10} \pm 0.44$ CS-G-AF: $2.51 \times 10^{-10} \pm 0.40$ Film irradié par 60 kGy CS-G: $23.06 \times 10^{-10} \pm 0.85$ CS-G-AF: $18.1 \times 10^{-10} \pm 0.85$	PO_2 ($\times 10^{-11}\text{ g m}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$) HR 53% Film non irradié CS-G: 3.69 ± 0.56 CS-G-AF: 4.52 ± 2.20 Film irradié par 60 kGy CS-G: 1.28 ± 0.20 CS-G-AF: 1.76 ± 0.2		[112]
Gélatine de poisson/ Acide quercétine (AQ) Les films CS-G-AQ sont préparés par casting. Au début le mélange CS-G a été préparé dans un rapport (50%CS-50%G, w/w), par la suite 5% d'AQ a été ajoutés dans un rapport de 5% w/w (AQ/CS-G)	ΔHR (0-30)% Film non irradié CS-G-AQ : $0.39 \times 10^{-10} \pm 0.03$ Film irradié par 60 kGy CS-G-AQ : $0.37 \times 10^{-10} \pm 0.04$ ΔHR (30-84)% Film non irradié par 0 kGy CS-G-AQ : $2.10 \times 10^{-10} \pm 0.65$ Film irradié par 60 kGy CS-G-AQ: $19.1 \times 10^{-10} \pm 2.11$	PO_2 ($\times 10^{-11}\text{ g m}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$) HR 53% Film non irradié CS-G-AQ: 1.92 ± 0.02 Film irradié par 60 kGy CS-G-AQ : 1.27 ± 0.019		
Gélatine de poisson / Acide Tyrosol (AT) Les films CS-G-AT sont préparés par casting. Au début le mélange CS-G a été préparé dans un rapport (50%CS-50%G, w/w), par la suite 5% d'AT a été ajoutée dans un rapport de 5% w/w (AT/CS-G)	ΔHR (0-30) % Film non irradié CS-G-AT : $0.28 \times 10^{-10} \pm 0.017$ Film irradié par 60 kGy CS-G-AT: $0.28 \times 10^{-10} \pm 0.01$ ΔHR (30-84) % Film non irradié CS-G-AT : $27.23 \times 10^{-10} \pm 0.25$ Film irradié par 60 kGy CS-G-AT: $16.7 \times 10^{-10} \pm 2.88$	PO_2 ($\times 10^{-11}\text{ g m}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$) HR 53% Film non irradié CS-G-AT : 2.15 ± 0.08 Film irradié par 60 kGy CS-G-AT: 1.68 ± 0.17		

6.2. Nanocomposite à base de chitosane

Ces dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à l'évaluation des avantages de l'addition d'argile dans les polymères biodégradables, particulièrement pour le contrôle des propriétés de transport des films nanocomposites obtenus. Jusqu'à présent, les bio-nanocomposites les plus étudiés pour l'application d'emballage sont l'amidon et les dérivés cellulosiques, le polyhydroxybutyrate (PHB), le poly (butylène succinate) (PBS), l'acide polylactique (PLA) et le poly-caprolactone (PCL). De même, l'ajout de nanoparticules de silicates stratifiés (par exemple, la montmorillonite de sodium) au chitosane a été envisagé pour améliorer ses propriétés d'utilisation finales, telles que les propriétés barrières et mécaniques (Tableau 6).

Tableau 6. Nanocomposites à base de chitosane

Films Chitosane/nanocharge	Méthode de mise en œuvre	Propriétés observées	Référence
Sépiolite (sp) en forme de bâtonnets pour renforcer les mélanges de CS/PVA.	Casting	<ul style="list-style-type: none"> - Le Module de traction est améliorée de 46 à 62 MPa (3% wt SP) - La résistance à la traction a été améliorée de 270 MPa à 540 MPa (4% wt SP) - % d'allongement à la rupture est augmenté de 71% à 98% (2% wt SP) - L'absorption d'humidité des nanocomposites diminue de 26% à 19% avec l'augmentation de la teneur en SP de 0 à 4% en poids 	[113]
Film PET revêtu par le chitosane (CS), carraghénane (CR) et la montmorillonite	Couche par couche	Dix tricouches de CS/MMT/CR (<40 nm d'épaisseur) sur un film PET ont réduit leur perméabilité à l'oxygène ($1,76 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa}$) dans des conditions sèches.	[106]
Cloisite® 30B / chlorhydrate d'éthyl-Na-dodécanoyl-L-arginate (LAE) (agent antimicrobien).	Casting	<ul style="list-style-type: none"> L'épaisseur des films varie entre 0,058 et 0,084 mm. - Le film de chitosane avec 10 g/L de nanoargile et/ou 1 g/L de LAE a rassemblé les meilleures propriétés physico-mécaniques : teneur en humidité (25,2-34,0 g/100 g), la solubilité dans l'eau (29,0-47,2%), WVTR ($1,81 \times 10^{-3} - 2,34 \times 10^{-3} \text{ Kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) - L'allongement à la rupture (49,6-66,3%) et la résistance à la traction (6,7-9,0 MPa) ont augmenté. 	[114]
Revêtement de papier Kraft par de nanocomposite à base de montmorillonite/chitosane (2,5 et 8% en poids)	Enduction à l'aide d'une machine d'enrobage au rouleau	WVTR du papier kraft revêtu MMT/CS a diminué avec l'augmentation de la teneur en MMT: 2570 -2510 (g/(m ² .j)) et aussi avec l'augmentation de la vitesse de préparation du mélange MMT/CS : 2600-2505 (g/(m ² .j))	[107]

Les résultats obtenus par les différentes recherches du tableau ci-dessous nous encourage à utiliser les nano-argiles pour améliorer les propriétés barrières du chitosane.

6.3. Modification chimique du chitosane par greffage

La présence de groupes fonctionnels réactifs ainsi que la nature polysaccharidique du chitosane, lui permet de subir de nombreuses modifications chimiques. Les groupes amines peuvent provoquer des réactions chimiques telles qu'une alkylation, une quaternisation, une réaction avec des aldéhydes et des cétones, un greffage, etc. La fonctionnalité hydroxyle conduit également à certaines réactions telles que l'acétylation, la réticulation, la greffe, etc [115]–[117]. Ces groupes réactifs offrent au chitosane l'avantage de pouvoir être facilement transformé en gels, films, membranes, nanofibres et nanofibrilles, microparticules et nanoparticules [118], [119]. Ce polymère naturel a été modifié par diverses modifications chimiques, principalement l'acylation, la quaternisation, l'alkylation, l'hydroxylation, la phosphorylation, la thiolation, et la copolymérisation par greffage. Cette dernière est l'une des approches les plus étudiées et les plus prometteuses pour une grande variété de modèles moléculaires [117], [120]–[122]. Il s'agit d'une technique importante de modification des propriétés chimiques et physiques du chitosane, ce qui en élargira l'utilisation dans de nombreuses applications. Le greffage du chitosane permet de lier de façon covalente des dérivés fonctionnels, appelés greffons, comme des groupements alkyle ou carboxyméthyl sur les chaînes macromoléculaires de chitosane (les hydroxyles présents sur les carbones C-3 et C-6 et la fonction amine). Le temps et la température de réaction, la concentration et le type de l'amorceur ainsi que le taux de greffage visé sont des paramètres qui influencent l'efficacité des réactions de greffage et le taux de greffage effectif.

De nos jours, la réaction de greffage peut être amorcée par voie enzymatique, par γ -irradiation ou par l'utilisation d'amorceurs de réaction tels que le nitrate d'ammonium cérique, le sulfate ferreux d'ammonium et le persulfate de potassium.

6.3.1. Greffage initié par irradiation

Récemment, un grand intérêt a été proclamé pour greffer des polymères naturels en utilisant une méthode de radiation. Le principe de cette méthode repose sur l'utilisation d'une source d'irradiation (micro-ondes ou γ irradiation) qui va déclencher une réaction de polymérisation en utilisant une fonction latérale du polysaccharide comme amorceur. La concentration en monomères à greffer, la composition du solvant, le temps et le taux de la

dose de radiation sont des paramètres qui influencent la réaction de greffage par irradiation. Plusieurs chercheurs ont utilisé cette voie pour amener des greffons polymères sur le chitosane afin d'améliorer ses propriétés. Le greffage de l'acrylate de butyle sur le chitosane utilisant la γ -irradiation (^{60}Co), par exemple, a été étudié par Li Yu et al (2003) [123].

6.3.2. Greffage réalisé par des radicaux libres

Ce type de greffage nécessite l'utilisation d'un amorceur de réaction. Actuellement, plusieurs types d'amorceurs ont été utilisés pour le greffage de chitosane comme le nitrate d'ammonium cérique, le sulfate ferreux d'ammonium, le sulfate ferreux d'ammonium et le persulfate de potassium. Le rendement et l'efficacité de la réaction de greffage sont influencés par plusieurs facteurs tels que la concentration du greffon, la concentration de l'amorceur, le temps et la température de la réaction. L'acide férulique a ainsi été greffé à la chaîne du chitosane par une réaction de couplage au carbodiimide (Figure 15) [108]. L'objectif du travail était d'améliorer l'activité antioxydante et la solubilité dans l'eau du chitosane. Le greffage du chitosane a été confirmé par l'apparition d'un pic d'absorption UV – vis maximal à 323 nm, l'apparition d'une bande d'absorption FTIR à 1517 cm^{-1} , soit l'augmentation de l'intensité de la bande d'étirement C–H et l'apparition de signaux de proton à $\delta = 6,311\text{--}7,672$ ppm en RMN ^1H . Le chitosane greffé à l'acide férulique préparé selon un rapport molaire du chitosane à l'acide férulique de 1: 1 à une température de réaction de $60\text{ }^\circ\text{C}$ et pour une durée de réaction de 3 h possédait le degré de substitution de l'acide férulique le plus élevé de 0,37. Le dosage à la ninhydrine a confirmé que l'acide férulique était greffé sur du chitosane au niveau des groupes amines. Comparé au chitosane, le chitosane greffé à l'acide férulique présentait une cristallinité réduite (environ 10%), une température de décomposition réduite (environ $55\text{ }^\circ\text{C}$) et une activité de piégeage radicalaire améliorée (environ 55%), ainsi qu'une hydrosolubilité ($1,3\text{ mg/mL}$). Les résultats suggèrent que le chitosane greffé à l'acide férulique pourrait potentiellement être utilisé en tant qu'antioxydant dans les applications alimentaires, les emballages alimentaires, les cosmétiques, le biomédical et le pharmaceutique.

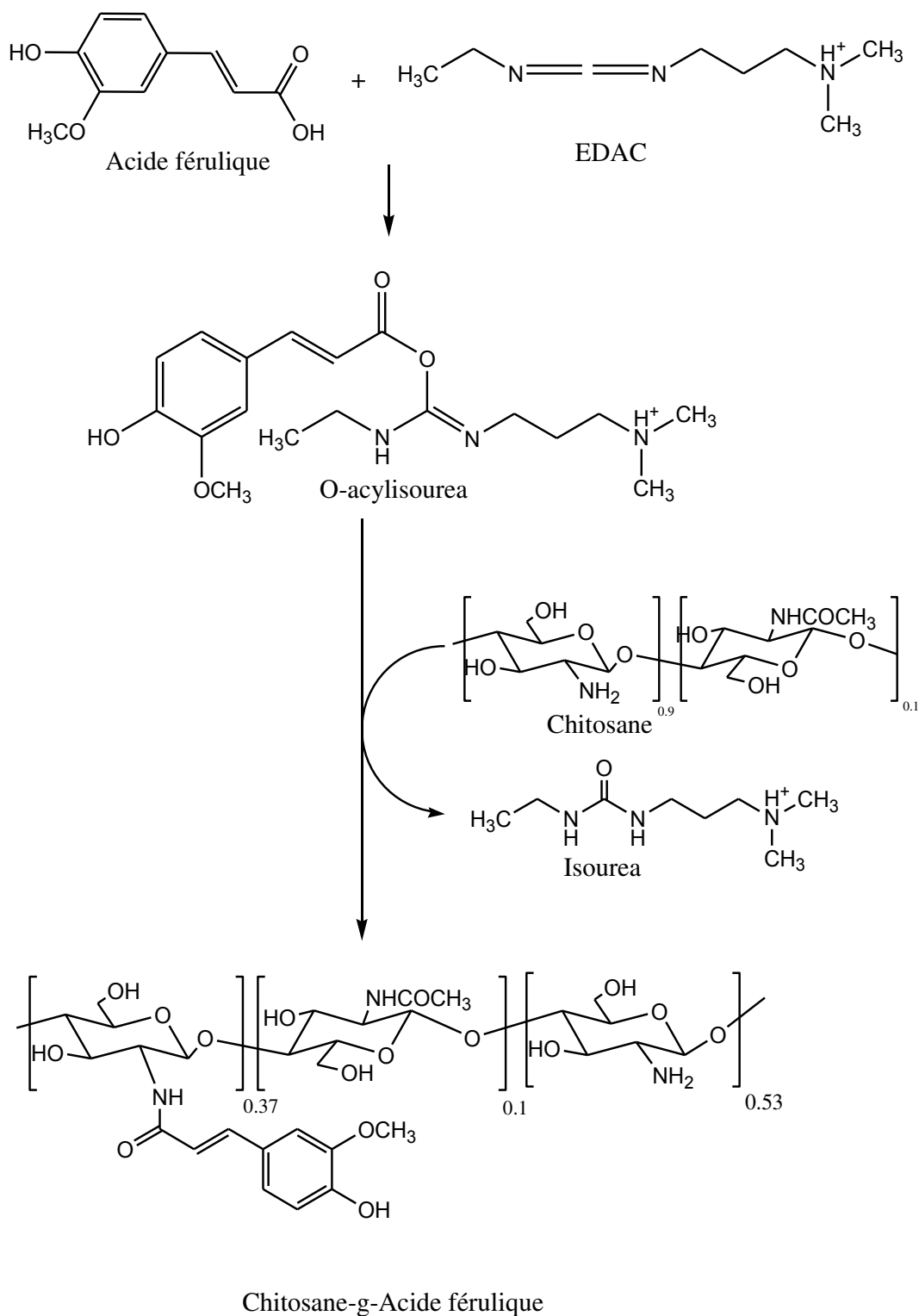


Figure 15. Synthèse de chitosane greffé à l'acide férulique

Dans une autre étude menée par Gang-Biao Jiang et al (2012) [109] le chitosane a été greffé par l'acide salicylique (Figure 16). L'objectif de cette étude porte sur la préparation et la caractérisation de micelles polymères solubles dans l'eau à base de chitosane modifié avec de l'acide salicylique. Dans cette réaction la carbodiimide EDC est utilisée pour greffer ces

deux réactifs. L'EDC est un agent réticulant très utilisé pour coupler des groupes acides carboxyliques sur des fonctions amines primaires. L'acide salicylique est lié de façon covalente aux fonctions amines du chitosane à travers la formation de liaison amide. La structure chimique du chitosane greffé a été caractérisée par FTIR et RMN 1H. Le degré de substitution de l'acide salicylique a été calculé par RMN 1H et était de 70,8%.

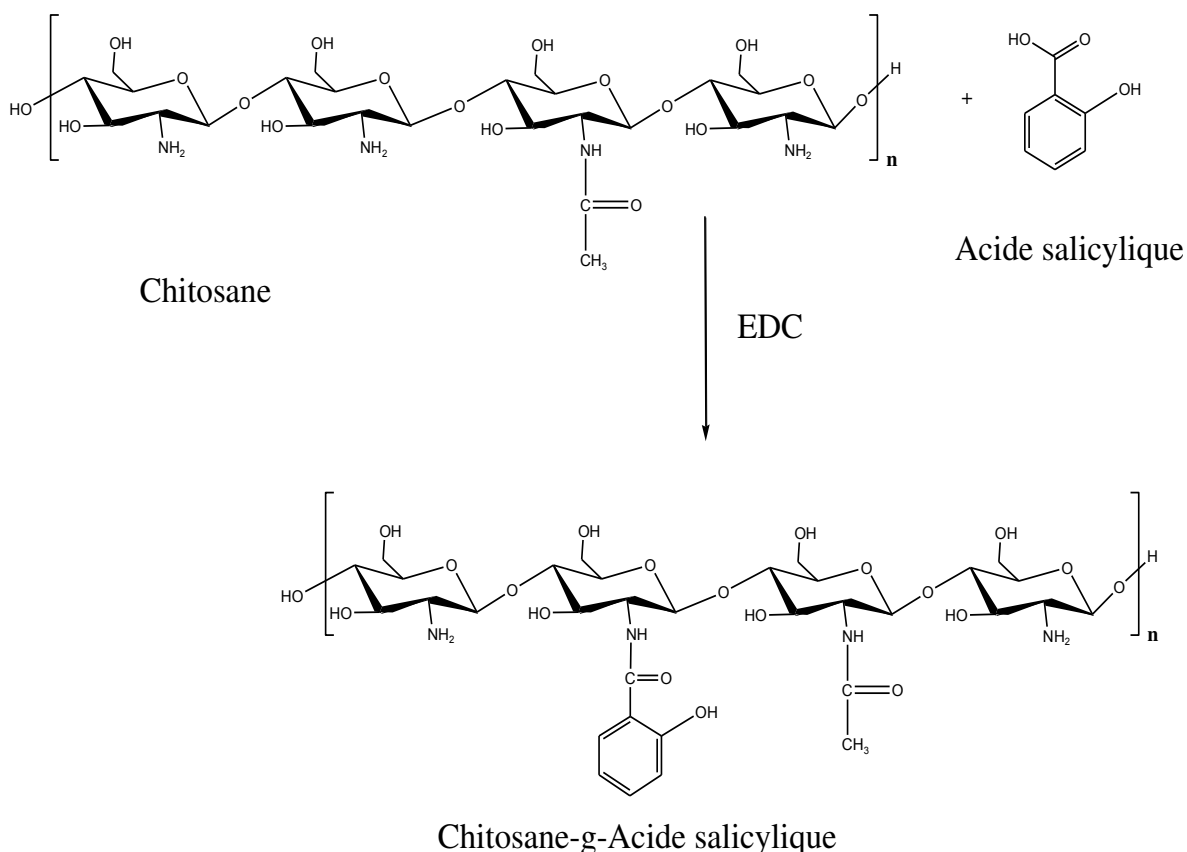


Figure 16. Synthèse de chitosane greffé à l'acide salicylique

6.3.3. Greffage initié par des enzymes

Le greffage par voie enzymatique a été considéré comme une procédure écologique pour générer des dérivés de chitosane. Cette voie présente plusieurs avantages dans la synthèse ou la fonctionnalisation des polymères. En ce qui concerne l'environnement, la sélectivité et la spécificité élevées des enzymes éliminent le besoin de mesures complètes de protection et de déprotection impliquée dans la réaction de couplage chimique. De plus, la méthode de greffage catalysé par une enzyme est beaucoup plus écologique que la méthode de couplage chimique [124]. Enfin, la spécificité des enzymes pourrait offrir la possibilité de

modifier précisément la structure macromoléculaire pour un meilleur contrôle de la fonctionnalité des polymères. La fonctionnalisation du chitosane par les enzymes est généralement basée sur l'activation d'un substrat dans des intermédiaires réactifs et cette activation in situ peut offrir des avantages de sécurité par rapport aux méthodes de modification nécessitant l'utilisation des agents réactifs. En effet, la fonctionnalisation enzymatique du chitosane est essentiellement réalisée à l'aide d'enzymes oxydantes telles que les polyphénols oxydases (PPO) (tyrosinases, laccases), les peroxydases (POD), les lipases, les phosphorylases et les trans-glutaminases qui confinent les réactions au site actif.

À titre d'exemple une nouvelle stratégie de fonctionnalisation du chitosane avec de l'acide caféique (CA) ou de l'acide gallique (GA) à l'aide de la laccase a été étudiée par Mojca et al (2012) [125].

6.4. Application du chitosane greffé en tant que bioemballage

Bien que les propriétés fonctionnelles, y compris les activités antioxydantes et antimicrobiennes du chitosane greffé, aient été bien étudiées, les applications pratiques du chitosane greffé dans différents secteurs spécialement dans le domaine d'emballage sont rarement rapportées.

Schreiber et al [126] ont préparé un film transparent de couleur jaune foncé à base de chitosane greffé d'acide gallique (CS-GA) en tant que matériau d'emballage alimentaire. Les objectifs étaient d'évaluer les effets du DDA du chitosane, les réactifs et le temps de greffage sur le degré de greffage de l'acide gallique au chitosane, de déterminer et de comparer l'efficacité des films de chitosane greffés en tant que matériau d'emballage par rapport aux films de chitosane non modifiés et aux sacs plastique de polyéthylène à basse densité sur la qualité de la poudre d'arachide moulue. Le film CS-GA avait une épaisseur similaire (26–27 μm), une résistance à la perforation (743 N/mm) et une perméabilité à la vapeur d'eau (7.230 g mm/d $\text{m}^2 \cdot \text{kPa}$) pendant 15 semaines à 50 °C sous faible humidité. Le greffage de l'acide gallique (GA) sur le chitosane était plus efficace lorsque le chitosane, le GA, le carbodiimide et le N-hydroxysuccinimide étaient utilisés dans un rapport de 2.10⁻⁴: 1: 0,05: 0,05. Il n'y avait pas de différence significative dans l'efficacité de la greffe lorsque la réaction a duré 6 ou 24 heures. L'efficacité du greffage a été estimée sur la base de la teneur en composés phénoliques. Le résultat montre que le chitosane avec 80% de degré de

désacétylation (DDA) a été efficacement greffé (34 mg de GA/g) et l'augmentation du DDA n'a pas amélioré la greffe (31 mg de GA/g). Pendant la période de stockage de 15 semaines, seul le film GA-CS a pu réduire considérablement la réaction d'oxydation dans les arachides moulues et maintenir sa qualité au fil du temps. En particulier, les teneurs en substances réactives à l'acide thiobarbiturique (TBARS) et en diènes conjugués, ainsi que la teneur en peroxyde, étaient toutes inférieures (7.71 ± 0.81 meq/kg) à celles stockées dans les deux autres emballages (9.75 ± 0.22 meq/kg). Par conséquent, ces résultats ont révélé que CS-GA pouvait être utilisé comme matériau d'emballage alimentaire en raison de la forte activité antioxydante et de la propriété de formation du film.

Aljawish et al (2016) [127] ont étudié la modification enzymatique dans des conditions douces (pH 7,5, 30°C en milieu aqueux) du chitosane par des produits d'oxydation de l'acide férulique (FA) et du férulat d'éthyle (EF) en utilisant une enzyme : *Myceliophthora thermophila* laccase. Ce travail a montré que le greffage de (FA) et (EF) sur les chaînes de chitosane pouvait augmenter sa viscosité, sa masse moléculaire et son degré de substitution. De plus, l'augmentation de ses propriétés dans le dérivé de FA-chitosane (MW (kDa) : 287/ DA (%) : 30,4/ Viscosité (Pa s) : 2,47) était supérieure à celle du dérivé d'EF-chitosane (MW (kDa) : 268/ DA (%) : 24,2/ Viscosités (Pa s) : 1,27). Les films préparés par le dérivé de FA-chitosane présentaient une couleur orange jaune, tandis que les films de chitosane seul et le dérivé d'EF-chitosane restaient incolores. Les résultats ont montré que l'épaisseur des films de chitosane greffé ($44,8 \pm 1,9$ mm et $42,4 \pm 2,1$ mm pour les films FA et les films EF, respectivement) était supérieure à celle des films de chitosane pur ($34,1 \pm 1,7$ mm) en raison du greffage de produits d'oxydation sur le chitosane. La teneur en humidité des films de chitosane ($4,4 \pm 0,7\%$) était supérieure à celle des films du chitosane greffé ($1,25 \pm 0,6\%$ pour les dérivés FA et $2,75 \pm 0,4\%$ pour les dérivés EF). Dans cette étude, le greffage de produits d'oxydation FA ou EF sur les chaînes de chitosane a entraîné une diminution des valeurs de la WVP ($5,8 \pm 0,20$, $3,9 \pm 0,15$ et $3,6 \pm 0,25$ ((g.Pa-1.s-1.m-1) $\times 10^{-10}$) pour les films chitosane FA-chitosane et EF-chitosane, respectivement) et aussi des valeurs de la perméabilité oxygène à 50% HR ($2,5 \pm 0,2$, $0,6 \pm 0,1$, et $0,8 \pm 0,2$ ((cm³.m-1.s-1.Pa-1) $\times 10^{-10}$) pour les films chitosane FA-chitosane et EF-chitosane, respectivement). Le greffage de ces produits d'oxydation sur le chitosane a diminué la résistance à la traction ($66,2 \pm 2,6$ (MPa), $55,3 \pm 2,1$ (MPa) et $58,7 \pm 2,7$ (MPa)) et l'allongement à la rupture ($10,8 \pm 1,2\%$, $6,8 \pm 2,1\%$ et $7,3 \pm 2,4\%$ (pour les films chitosane, FA-chitosane et EF-chitosane, respectivement) des films de

dérivés de chitosane par rapport aux films de chitosane. Par contre il n'y avait pas de différence entre le film chitosane et ses dérivés pour le module d'Young. Les films de FA-chitosane ont montré des propriétés antioxydantes supérieures à celles des films EF-chitosane et chitosane seul.

Jun Liu et al (2017) [128] ont utilisé l'acide protocatéchique (C₇H₆O₄) (PA) pour modifier la structure du chitosane. Dans ce travail, des films de PA-g-CS ayant différents taux de greffage (61,64 ; 190,11 et 279,69 mg/g pour PA-g-CS I, PA-g-CS II et PA-g-CS III respectivement) ont été préparés avec succès. Les propriétés physicochimiques, mécaniques et antioxydantes des films de CS et chitosane greffés PA avec différents rapports de greffage ont été caractérisées (Tableau 7). Les résultats ont montré que les caractères du film CS, dont la teneur en humidité et la perméabilité barrière à la vapeur d'eau pouvaient être modifiées (Tableau 7). De plus, le rapport de greffage a eu un impact important sur les propriétés de trois films de PA-g-CS, en particulier pour la teneur en humidité, la solubilité dans l'eau, l'opacité et la résistance à la traction. En revanche, une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau a pu être observée par rapport au chitosane sans modification, mais les différents taux de greffage n'ont pas montré une tendance claire. Un facteur entre 2 et 3 d'amélioration à la perméabilité de vapeur d'eau peut donc être obtenu avec cette modification. Ces résultats ont indiqué que les films de PA-g-CS pourraient être des matériaux d'emballage prometteurs pour la conservation des aliments notamment grâce à cette diminution de perméabilité à la vapeur d'eau.

Tableau 7. Propriétés physiques et mécaniques des films CS, PA-g-CS I, PA-g-CS II et PA-g-CS III.

Films	Épaisseur du film (mm)	Teneur en humidité (%)	Solubilité dans l'eau (%)	Perméabilité à la vapeur d'eau ($\times 10^{-8}$ mm/h cm ² Pa)	Opacité (A600/mm)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
CS	42,2 ± 5,1	15,3 ± 0,4	10,1 ± 0,9	4,30 ± 0,11	1,96 ± 0,11	38,3 ± 6,1	4,17 ± 0,16
PA-g-CS I	44,1 ± 5,9	14,8 ± 0,2	11,2 ± 0,7	1,51 ± 0,15	3,12 ± 0,09	37,2 ± 5,2	3,68 ± 0,14
PA-g-CS II	47,1 ± 3,7	14,4 ± 0,2	17,9 ± 0,5	1,73 ± 0,09	2,26 ± 0,12	45,7 ± 6,8	5,05 ± 0,11
PA-g-CS III	48,6 ± 4,0	13,1 ± 0,3	20,3 ± 0,3	1,61 ± 0,12	1,89 ± 0,10	40,9 ± 3,7	3,81 ± 0,13

Jusqu'à présent, plusieurs types d'acides dont l'acide gallique, l'acide caféique, l'acide férulique, l'acide gentisirique, l'acide hydroxybenzoïque, l'acide protocatéchique, l'acide chlorogénique et l'acide coumarique ont été greffés avec succès sur le chitosane. Des exemples de méthodes de greffage du chitosane sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8. Exemples de différentes méthodes de greffage des acides au chitosane et son application

Acide-g-chitosane	Méthodes de greffage	Applications	Références
Acide gallique (C ₇ H ₆ O ₅)	Modification chimique par EDC / NHS; Voie enzymatique médiée par la laccase; Réaction de greffage induite par des radicaux libres	Additif antioxydant; Agent antidiabétique; Administration de composés bioactifs; Emballages alimentaires; Administration de médicaments	[129]–[134]
Acide caféique (C ₉ H ₈ O ₄)	Modification chimique par EDC; Laccase, méthode à médiation par la tyrosinase; Réaction de greffage induite par des radicaux libres	Additif antioxydant; Création de tissus	[132], [134]–[137]
Acide férulique (C ₁₀ H ₁₀ O ₄)	Voie enzymatique médiée par la laccase; Réaction de greffage induite par des radicaux libres	Additifs alimentaires et emballages;	[108], [124], [132], [138], [139]
Acide catéchine (C ₁₅ H ₁₄ O ₆)	Voie enzymatique médiée par la laccase, La tyrosinase; Réaction de greffage induite par des radicaux libres	Additif antioxydant; Agent antidiabétique; Chélateur de fer	[109], [136]
Acide salicylique (C ₇ H ₆ O ₃)	Modification chimique par EDC	Agrégation antiplaquettaire; Administration de médicaments; conservateur alimentaire	[140], [141]
Gallate d'épigallocatechine C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	Réaction de greffage induite par des radicaux libres	Livraison de composés bioactifs; Additif alimentaire	[143], [144]
Acide Eugénol C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Modification chimique par CAN	Emballages alimentaires; Protection des matières textiles	[145], [146]
Acide Phloroglucinol C ₆ H ₆ O ₃	Réaction de greffage induite par des radicaux libres	Additif antioxydant; Conservateur alimentaire	[147]
Acide quercétine C ₁₅ H ₁₀ O ₇	Voie enzymatique	Antimicrobien	[148], [149]
Acide tannique C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆	Voie enzymatique médiée par la laccase	Antimicrobien	[149]
Polystyrène (C ₈ H ₈) _n	Polymérisation par γ -irradiation		[150]
Poly(acrylate de butyle) (C ₇ H ₁₂ O ₂) _n	Polymérisation par γ -irradiation (60Co)	Revêtement de graine	[151]

On peut conclure que la modification chimique par copolymérisation du chitosane est d'un grand intérêt car elle permet d'élargir ses domaines d'applications. C'est une réaction qui peut augmenter sensiblement la solubilité du polymère en milieu neutre et basique sans affecter son caractère polycationique, ni le squelette des chaînes macromoléculaires, ni les

nombreuses propriétés du chitosane telles que les propriétés physico-chimiques et biochimiques. D'après ces études nous pouvons conclure que le greffage de chitosane est un procédé intéressant pour améliorer l'hydrophobie du chitosane.

Dans notre étude nous nous intéressons à utiliser l'acide palmitique. C'est un acide gras hexadécanoïque saturé, caractérisé par une longue chaîne. Il est symbolisé souvent par les nombres 16:0 pour indiquer qu'il a 16 carbones et aucune liaison éthylénique (Figure 17). Il est stable et facile à manipuler comparé aux acides gras insaturés qui sont sensibles à l'oxydation. Son nom vient de l'huile de palme, mais il est abondant dans toutes les graisses et huiles animales ou végétales. Industriellement, l'acide palmitique est utilisé pour la fabrication des margarines, des savons durs.

La réaction de couplage du chitosane avec ce dernier sera amorcée par le carbodiimide EDC. Comme vu dans cette étude bibliographique, l'EDC est largement utilisé dans le but d'activer les groupements acides carboxyliques pour former par couplage des liaisons amides avec les groupes amines primaires du chitosane.

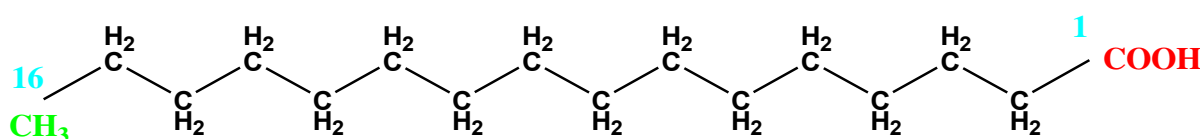


Figure 17 . La structure chimique de l'acide palmitique 16:0

Conclusion

Ce chapitre a exploré l'état de l'art dans le domaine des nanobiocomposites polysaccharide/argile qui sont encore dans une phase naissante de la recherche. Les nanobiocomposites présentent une solution innovante permettant de produire de nouveaux matériaux compétitifs respectueux de l'environnement.

Les travaux rapportés ici montrent que l'adjonction des argiles lamellaires telles que les phyllosilicates en faible concentration améliorent significativement les propriétés mécaniques et barrières des biopolymères.

Il a été démontré par les chercheurs que les clés de la réussite des nanocomposites sont la dispersion des charges et le contrôle des interactions polymères/particules, ainsi que la

concentration en nano-charges. Ceci implique un choix judicieux de la méthode d'élaboration de ces composites.

Les charges sont généralement ajoutées en quelques pourcents en masse (généralement inférieur à 5 %) en raison de la difficulté à introduire les charges en voie fondue avec une forte augmentation de la viscosité. Une faible teneur en charge conduit généralement à une diminution d'un facteur 3 à 4 de la perméabilité aux gaz. L'utilisation de fortes teneurs en charge (jusqu'à 50% en poids), obtenues en solution, peut conduire à une forte diminution de la perméabilité aux gaz (facteur de 10 à 100).

L'étude bibliographique a montré que la copolymérisation par greffage est largement utilisée pour la modification de la structure du chitosane, ce qui permet d'augmenter ses propriétés antibactériennes et d'améliorer ses propriétés barrière à l'eau. Dans cette étude, notre choix s'est orienté vers un acide gras avec une longue chaîne carbonée permettant une augmentation de l'hydrophobicité et vers l'acide palmitique, en particulier, car il a déjà montré des effets prometteurs [110]. L'acide palmitique fait partie des acides gras saturés contenus dans les aliments d'origine animale mais aussi dans les matières grasses végétales, comme l'huile de palme dont il tire son nom, dont la formule exacte est $C_{16}H_{32}O_2$. Un acide gras saturé, comme l'acide palmitique, est un acide gras ayant des atomes de carbone complètement saturés en hydrogène. Il est largement utilisé dans l'industrie alimentaire (biscuiterie, margarine, etc.).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons suivi l'approche de dispersion en solution pour préparer des films nanobiocomposites dans des matrices à base de chitosane et chitosane modifié chimiquement par greffage de l'acide palmitique avec une charge du type argile, la vermiculite, avec des taux de charge plus élevés que la littérature allant jusqu'à 60% en poids.

Le chapitre suivant va décrire la méthode utilisée pour modifier le chitosane par greffage de l'acide palmitique, les étapes suivies pour préparer les nanocomposites à base de CS/VMT et CS-g-acide palmitique/VMT et les techniques de caractérisations auxquelles nous avons fait appel afin d'établir les relations qui déterminent la dispersion de la charge et les propriétés barrières aux gaz des films élaborés en conditions sèches puis humides.

Sommaire

Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	50
Introduction	51
1. Matériaux et produits utilisés	51
1.1. Matériaux.....	51
1.2. Produits chimiques	51
2. Méthodes expérimentales.....	52
2.1. Réalisation des Revêtement des films PET.....	52
2.1.1. Préparation des solutions de mélanges	52
2.1.2. Modification de la surface des films PET par traitement corona	57
2.1.3. Revêtement des films PET	59
3. Méthodes de caractérisation des films	61
3.1. Mesure de la tension de surface des films PET	61
3.2. La méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	62
3.3. Microscopie à force atomique (AFM)	63
3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB): Observation et analyse d'épaisseur	65
3.5. Microscopie électronique à transmission (TEM)	65
3.6. Analyse thermique par DSC.....	66
3.7. Etude spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	67
3.8. Analyse thermogravimétrique.....	67
3.9. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	68
3.10. La diffraction des rayons X	69
3.11. Cinétique de sorption de l'eau	70
3.12. Mesure de la perméabilité gazeuse	70

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux, méthodes et techniques expérimentales employés tout au long de la thèse. Les différents matériaux et produits chimiques expérimentales utilisés sont introduits au premier paragraphe. Les deuxièmes et troisièmes paragraphes détaillent les méthodes utilisées pour la production et la caractérisation des films élaborés.

1. Matériaux et produits utilisés

1.1. Matériaux

Les principaux polymères utilisés au cours de notre travail sont :

- Le chitosane (numéro CAS: 9012-76-4) provenant de la société GLENTHAM LIFE SCIENCES (Wiltshire, Royaume-Uni), sous forme de poudre. Les caractéristiques données par le fournisseur sont les suivantes: une faible viscosité de (0,1-0,3 Pa.s), un degré de désacétylation supérieur à 95% et une masse molaire de 890 kDa.
- Le Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) se présente sous forme de film d'épaisseur de 130 et 12 μm (prétraité par biétirage et thermofixation) provenant de la société Wipak.
- Un film commercial de PET de l'entreprise Toray Film Europe de 12 μm d'épaisseur revêtu d'une couche de poly(chlorure de vinylidène) (PVDC) Solvay IXAN-DIOFAN de 2 μm a été utilisé tel que reçu.
- La vermiculite dispersée dans l'eau (MicroLite 963) avec une teneur en matière sèche de 9% en poids, fournie par la société Specialty Vermiculite Corp Company, Canada. La granulométrie varie dans la plage de 0,5 mm à 15 mm et le % OSP (particules surdimensionnées qui désigne le pourcentage de particules retenues sur un tamis de 45 microns) était $\leq 8\%$.

1.2. Produits chimiques

- Les produits chimiques utilisés pour la modification chimique du chitosane :
 - Acide acétique (CH_3COOH) (100% glacial, Merck, Darmstadt, Allemagne)
 - Acide palmitique ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) (MM : 256,42 g/mol, Sigma life Science)
 - 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3$) (MM : 155,24 g/mol, Sigma life Science)
 - Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (MM : 46,07 g/mole, Sigma life Science)

- Les produits chimiques utilisés pour la détermination de la tension de surface des films PET :

Quatre liquides dont la tension superficielle était connue ont été utilisés pour calculer la tension de surface des films PET. Le tableau 1 présente la tension superficielle ainsi que les composantes polaire et dispersive de chaque liquide.

Tableau 1. Valeurs de la tension de surface et ses composantes polaires et dispersives des différents liquides selon [152]

	Tension superficielle (mN/m)	Composante polaire (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)
Eau	72,8	51,0	21,8
Ethylène glycol-H₂O 10%	47,7	16,8	30,9
Glycérol	63,4	26,4	37,0
Diiodométhane	50,8	0	50,8

2. Méthodes expérimentales

Dans cette étude, les revêtements ont été élaborés par la méthode d'enduction par bar-coater. Ils sont à base de chitosane (CS) et chitosane greffé acide palmitique (CS-g-AP) ainsi que les équivalents en nanocomposites chitosane/vermiculite (CS/VMT) et chitosane greffé acide palmitique/vermiculite (CS-g-AP/VMT).

2.1. Réalisation des Revêtement des films PET

Le revêtement des films PET a nécessité plusieurs étapes : une étape de préparation des solutions à différents taux de nano-charges entre 0 et 60% de VMT, suivie d'une étape d'activation de la surface du film PET par traitement corona, puis d'une étape de dépôt par enduction bar coater et enfin d'une étape d'élimination de l'eau par chauffage. Les couches revêtues ont été ensuite caractérisées en termes d'épaisseur.

2.1.1. Préparation des solutions de mélanges

2.1.1.1. Préparation de solution de chitosane pur et de nanocomposite chitosane/vermiculite

Des solutions de CS pur ont été préparées en dispersant 1 g de poudre de CS dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique à 1% (v/v) ; sous agitation continue à 1200 tr/min

à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une nuit et à température ambiante pour obtenir un mélange homogène. Ensuite, une quantité de la VMT dispersée dans l'eau (9% en poids) a été diluée dans le même solvant que le CS.

La quantité de solution aqueuse d'acide acétique à 1% (v/v) ajoutée à la solution de VMT augmente lorsque la proportion finale de VMT augmente, elle varie entre 9,9, 19,8, et 30 mL afin de conserver une bonne dispersion. Des nanocomposites CS/VMT ont été préparés en ajoutant progressivement de la VMT diluée dans la solution de CS à température ambiante, puis le mélange résultant a été agité à 1200 rpm pendant 24 heures en utilisant un agitateur magnétique. Les nanocomposites préparés présentent une teneur finale en VMT de 25, 40 et 50% en poids (détails présentés dans le tableau 2).

Tableau 2. Compositions et extraits secs des différents revêtements CS/VMT

V initiale de CS (mL) ([CS] = 20 g/L)	Vinitiale (VMT solution) (Teneur en matière sèche 9% en poids) (mL)	V(H ₂ O/Ac acid 1% (v/v)) ajoutée à la VMT (mL)	[VMT] obtenu (g/mL)	Extrait sec de la solution CS/VMT (g/mL)	Teneur finale en VMT (en poids)
50	4,5	9,9	0,33	1,26	25%
50	8	19,8		1,20	40%
50	12	30		1,16	50%

2.1.1.2. Préparation de solution de nanocomposite chitosane-g-acide palmitique/vermiculite

Dans un premier temps on a procédé au greffage de l'acide palmitique sur la chaîne de chitosane. La figure 1 montre le processus du greffage de l'acide palmitique sur la chaîne de chitosane. Des solutions de CS et d'acide palmitique ont été préparées séparément en dispersant 1 g de poudre de chitosane, soit 6,2 mmol de fonctions amine (Masse unité de chitosane = 162 g/mol et DA > 98%) dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique à 1% (v/v) et 0,3 g d'acide palmitique, soit 1,2 mmol de fonctions acide (Masse d'acide palmitique : 256 g/mol) dans 30 ml d'éthanol. Les deux solutions ont été mélangées à 80°C sous agitation. Après l'addition de 0,25 g d'EDC, soit 1,7 mmol (MEDC = 155 g/mol), la réaction de couplage a été effectuée pendant 6 h à 80 °C sous agitation magnétique à 800 tr/min. Le taux de greffage estimé est donc de $1,2/6,2 = 19\%$ (équation ci-dessous)

$$\text{Taux de greffage} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide palmitique activé}}{\text{Nombre de moles de monomères unités désacétylés}}$$

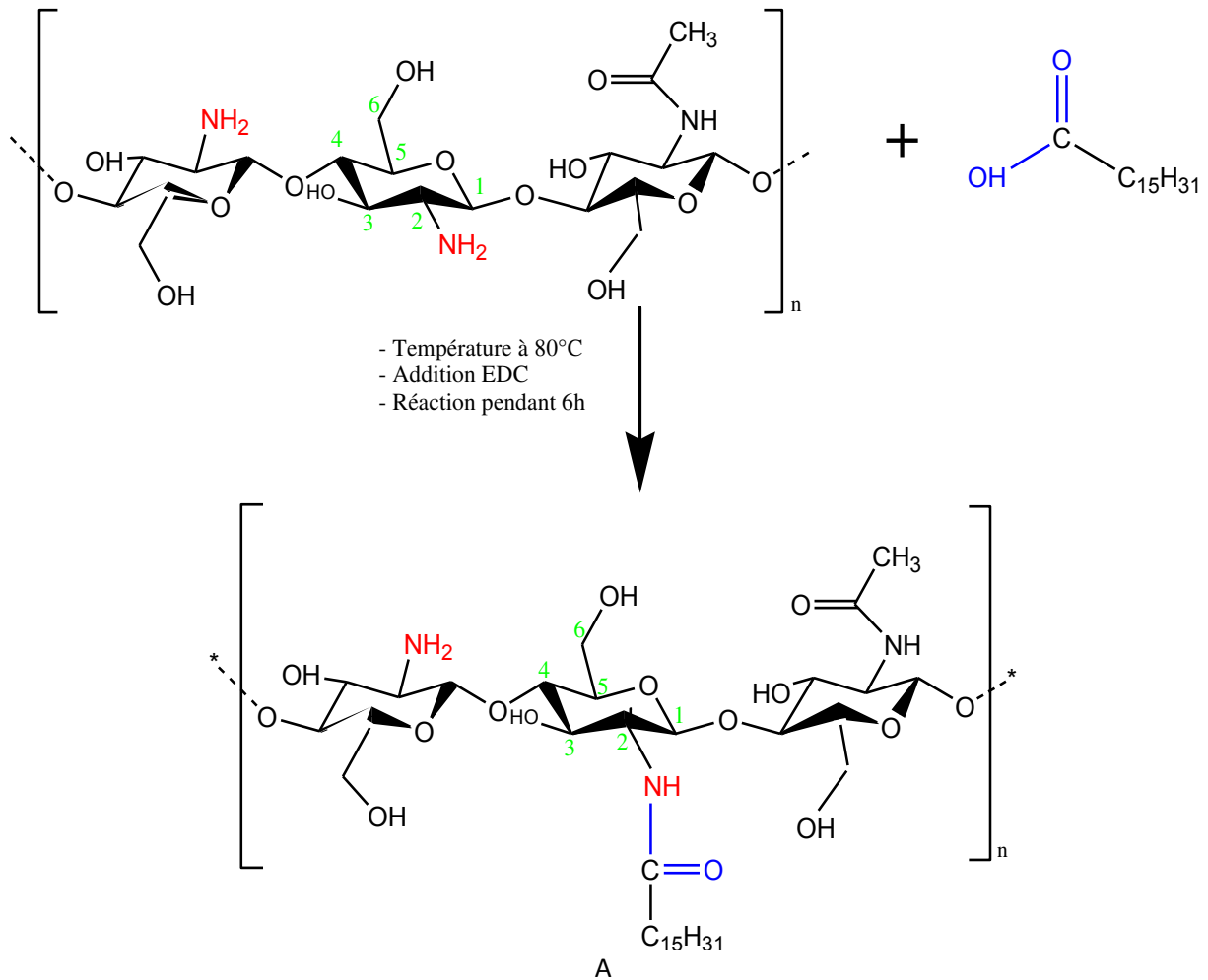


Figure 1. Synthèse du copolymère de chitosane-g-acide palmitique par greffage

L'EDC est utilisé afin d'activer les groupements acides carboxyliques de l'acide palmitique pour former, par couplage avec les groupes amines primaires du chitosane, des liaisons amides. Le mécanisme de réaction est présenté dans la figure 2.

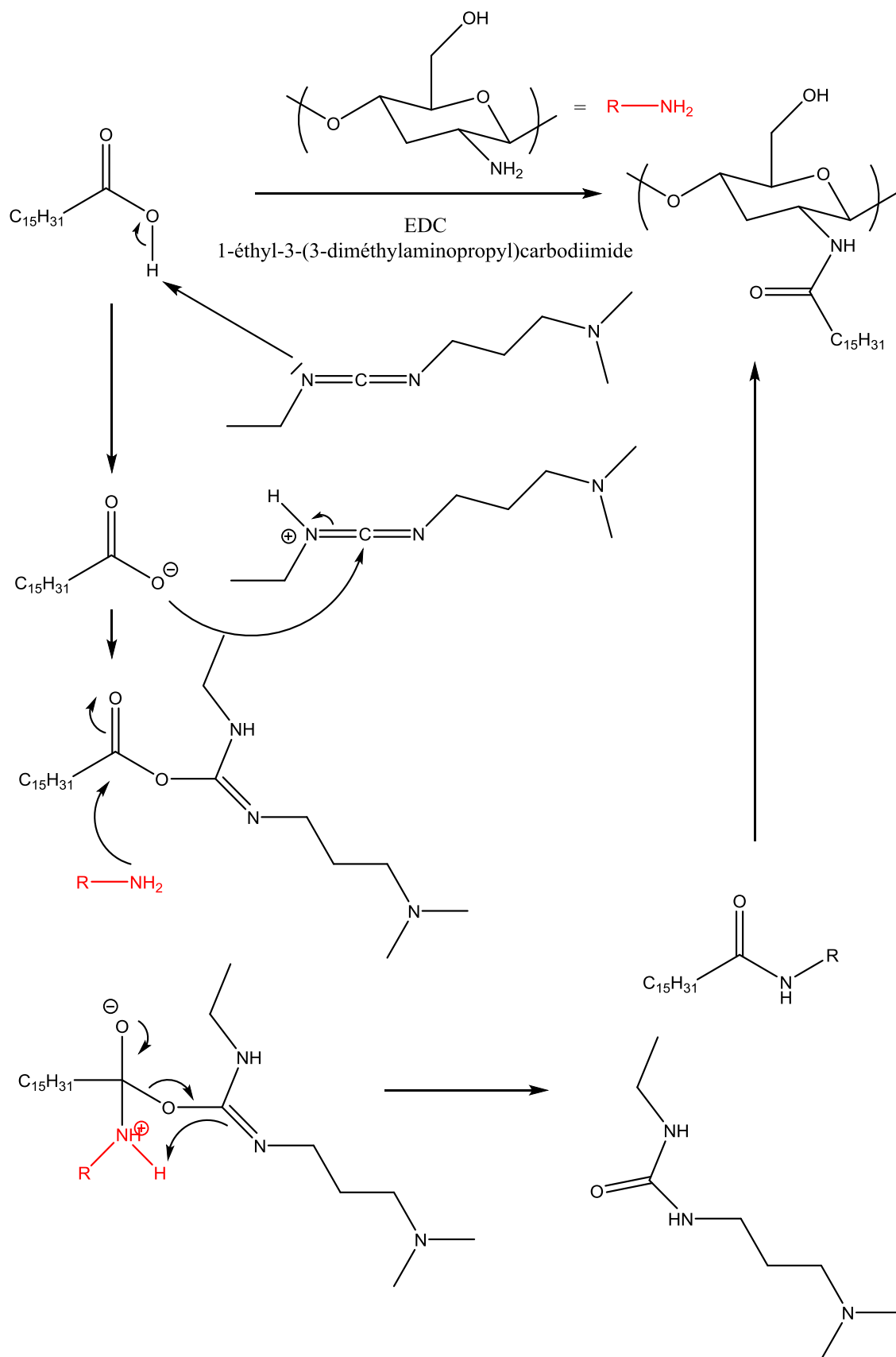


Figure 2 : Mécanisme de la réaction de greffage de l'acide palmitique au squelette de chitosane en présence d'EDC

La solution réactionnelle a ensuite été dialysée dans un premier temps contre une solution d'éthanol en utilisant une membrane de dialyse (dialyse Spectra/Por® 6 (MWCO 1–50 KD, cellulose régénérée) de la marque Spectrum), puis contre de l'eau distillée avec un échange fréquent des deux solutions jusqu'à l'élimination de l'acide palmitique non greffé. Avant chaque échange de solution, une analyse infrarouge a été réalisée afin de vérifier la présence de l'acide palmitique par la présence du pic amide dans le spectre.

La membrane dialyse poreuse permet aux plus petits solutés (EDC et acide palmitique non greffé) de passer de façon sélective en retenant les plus gros éléments (chitosane). Finalement, le produit dialysé a été séché sous vide à température ambiante pour obtenir une poudre qui sera ensuite remise en solution.

Après, une quantité de 1 g de CS-g-AP en poudre a été dispersée dans 50 mL d'un mélange de solutions aqueuse d'acide acétique à 1% (v/v) et d'acétone (2 :1 (v/v)). La solution a été chauffée pendant 30 min à 50°C, puis la solution a été agitée pendant une nuit à température ambiante, sous agitation continue à 1200 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les nanocomposites CS-g-AP/VMT ont été préparés comme les nanocomposites CS/VMT cités précédemment (2.1.1.1). Les nanocomposites préparés présentent une teneur finale en VMT de 25 et 60% en poids comme illustré au tableau 3.

Tableau 3. Compositions et extraits secs des différents revêtements CS-g-AP/VMT

V initiale de CS-g-AP (mL) ([CS] = 20 g/L)	V initiale (VMT solution) (Extrait sec 9% en poids) (mL)	V(H ₂ O/Ac acid 1% (v/v)/acétone (2 :1 (v/v)) ajoutée au VMT (mL)	[VMT] obtenu (g/mL)	Extrait sec de la solution CS-AP/VMT (g/mL)	Teneur finale en VMT (en poids)
50	4,5	9,9	0,33	1,26	25%
50	20,11	45	1,5	1,14	60%

2.1.2. Modification de la surface des films PET par traitement corona

Le revêtement du film PET par CS/VMT peut améliorer les propriétés barrières aux gaz du PET, mais les solutions aqueuses n'ont pas pu être correctement revêtues sur le film PET pur en raison des différences de polarité entre le support PET et les solutions aqueuses de CS et CS/VMT. Pour améliorer le mouillage, avant de déposer les solutions aqueuses, les films de PET ont été traités par effet corona avec un mini corona (Boussey Control Europe) pour créer des fonctions polaires à la surface.

Le traitement corona est utilisé pour modifier l'énergie de surface sans dégradation du film. Le traitement par décharge corona, l'un des procédés les plus couramment utilisés dans l'industrie de l'emballage, est largement utilisé pour améliorer l'adhérence, la mouillabilité et l'imprimabilité des polymères. Le mécanisme de ces améliorations est principalement dû à l'introduction de groupes contenant de l'oxygène ou de l'azote à la surface. Le principe du traitement corona consiste à générer une décharge électrique de basse tension à partir d'un réseau linéaire d'électrodes sur la surface du polymère.

La décharge électrique provoque une ionisation partielle de l'atmosphère environnante et produit des espèces excitées (par exemple des radicaux libres, des ions ou des électrons). Ces espèces chimiques sont capables de réagir et d'oxyder les molécules exposées à la surface du polymère, formant de nouvelles fonctionnalités polaires telles que les groupes hydroxyle, carboxyle, carbonyle et amide sur la surface. Les nouvelles fonctionnalités qui en résultent ont une forte compatibilité avec les matériaux hydrophiles et augmentent l'adhérence avec les couches minces comme les revêtements, les vernis, les adhésifs et les membranes [153].

Après la réaction de rupture de chaîne et d'oxydation, ce traitement conduit à la formation d'une couche de surface, constituée de macromolécules de faible masse et de nombreux groupes carbonyle et groupes éthylène. Le traitement corona est considéré comme un processus simultané de dépôt/retrait d'espèces chimiques sur des surfaces entraînées par des ions et des radicaux [154]. Afin d'obtenir un polymère ayant de bonnes propriétés d'adhérence, plusieurs facteurs doivent être contrôlés tels que la tension et la fréquence du champ électromagnétique, la durée du traitement, la composition de l'atmosphère environnante, la géométrie de l'échantillon et de l'électrode.

La figure 3 donne une représentation de l'équipement utilisé au laboratoire. Le système comprend un transformateur, un applicateur et une électrode, ci-après les

caractéristiques techniques, et un dispositif de déplacement du film (tapis roulant) à vitesse réglable.



Figure 3. Machine mini corona (Boussey control europe)

Les caractéristiques de la machine corona sont :

- Fréquence : 4 à 5 MHz
- Tension : 10 à 48 kV
- Puissance: Entrée 40 Watts – Sortie 5 à 30 watts

Les films de PET ont été découpés avec les dimensions suivantes : environ 12,5 cm de largeur et 23,0 cm de longueur et nettoyés avec de l'éthanol. Cette étape essentielle consiste à nettoyer le film PET en éliminant les impuretés éventuelles qui pourraient être présentes, telles que les poussières ou traces de matériaux issues du procédé de fabrication. Le film PET est guidé par un rouleau à différentes vitesses sous l'électrode installée à une hauteur de 0,5 cm et à tension constante (40 kV) (Figure 4). Plusieurs films ont été traités afin d'optimiser le temps d'exposition du traitement corona en jouant sur la vitesse du tapis roulant. Ce dernier a été calculé comme suit (Équation 1) :

$$\text{Temps d'exposition} = \text{distance/vitesse} \quad \text{ÉQUATION 1}$$

Avec la distance de 0,125 m, la vitesse varie de $0,5 \times 10^{-3}$ à $2,2 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$.

Ce traitement a été réalisé pour effectuer tous les revêtements.

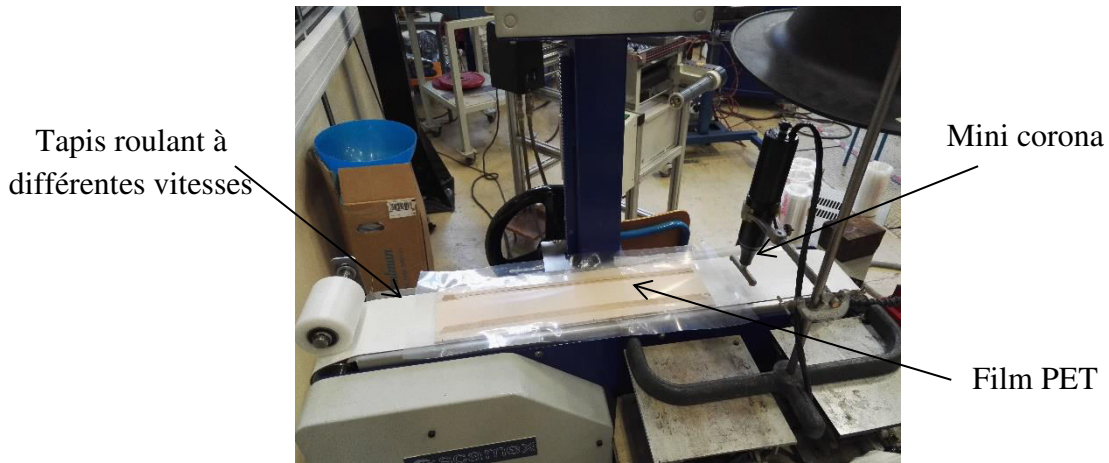


Figure 4. Dispositif de traitement du film PET au corona

2.1.3. Revêtement des films PET

L'enduction au rouleau « bar-coating » est la méthode utilisée lors de nos travaux pour enduire la surface des films PET, c'est une méthode manuelle de laboratoire. Celle-ci a permis d'obtenir des dépôts de films fins de solutions aqueuses de biopolymères et nanocomposites tout en conservant une parfaite homogénéité du film. L'enduction se fait avec un bar coater de profondeur 50 μm sur une plaque droite et lisse (figure 5). Cette méthode consiste à déposer des solutions aqueuses de CS, CS-g-AP, les nanocomposites de CS/VMT et CS-g-AP/VMT sur le support en PET puis on fait glisser doucement et sans interruption le bar coater qui permet d'étaler la solution déposée sur l'ensemble de surface de PET.



Figure 5. Plaquette d'enduction et bar coater

Le revêtement a été répété jusqu'à trois fois avec une étape de séchage sous vide à 45°C pendant 15 min entre chaque revêtement ; le tout suivi d'un séchage dans les mêmes conditions pendant 12 heures au moins à la dernière étape pour les films PET de 130 µm. Les films PET 12 µm ont été séchés par un rayonnement infrarouge (figure 6). Ils ont été attachés à l'aide de ruban adhésif sur la plaquette d'enduction du fait de leur tendance à se froisser facilement à cause de leur faible épaisseur et ont été placés au milieu de la zone de chauffage. Le thermostat du chauffage a été réglé sur la position 2,5 ce qui correspond aux températures indiquées dans le tableau 4 en fonction du temps de chauffage. Les films PET 12 µm avaient été prétraités par biétirage et thermofixation ce qui permet une stabilité dimensionnelle du film lors de cette étape de séchage. Le temps de séchage choisi a été de 240 s ce qui correspond à une température de 65°C (tableau 4). Cette température évite la déformation du film en restant à une température inférieure à celle de la Tg du PET.

Tableau 4: Température en fonction du panneau rayonnant au thermostat 2,5

Temps (s)	180	240	300	360	480	540	600
Température (°C)	/	65	65	71	77	82	88



Figure 6. Panneau infrarouge

3. Méthodes de caractérisation des films

3.1. Mesure de la tension de surface des films PET

La tension de surface des films (γ_s) et ses composantes polaires (γ_{ps}) et dispersives (γ_{ds}) ont été déterminées en utilisant la méthode d'Owens D.K. et Wendt R.C (2003) [155] (Équation 2).

$$\gamma_l (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{ds}\gamma_{dl})^{0.5} + 2(\gamma_{ps}\gamma_{pl})^{0.5} \quad \text{Équation 2}$$

Avec θ , γ_l , γ_{dl} et γ_{pl} , respectivement, l'angle de contact, la tension superficielle, les composantes dispersive et polaire du liquide testé. Les γ_{ps} et les γ_{ds} sont les composantes polaire et dispersive de la surface testée. La tension de surface des films a été réalisée par la technique de mesure d'angle de contact (θ).

La mesure d'angle de contact (θ) rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle formé entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface du substrat. En théorie, la valeur de l'angle de contact de l'eau peut varier de 0° pour des films hydrophiles à 90° pour des films hydrophobes. Un angle de contact de 0° implique un étalement complet du liquide à la surface du solide, alors qu'une valeur de 90° correspondrait à une surface absolument non mouillable.

L'angle de contact a été mesuré en déposant une goutte du liquide testé sur une surface de film horizontal totalement lisse, en utilisant quatre liquides de polarités différentes: eau (solvant utilisé pour préparer les solutions de revêtement), éthylène glycol-H₂O 10%, glycérol et diiodométhane.

Les tensions superficielles des liquides sont connues afin de calculer la tension de surface des films PET. Le tableau 1 (voire 1.2) présente leur tension superficielle ainsi que leurs composantes polaires et dispersives respectives. Les angles de contact de films sont mesurés dès le dépôt de la goutte au moyen d'un goniomètre (GBX, France) équipé d'un logiciel d'analyse d'image. Plusieurs gouttes d'une même solution (tableau 1) d'essai (~ 1,5 μ L) ont été déposées sur la surface du film avec une seringue de précision (Figure 7). Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de physique des solides (LPS, France) avec l'aide de Christophe Poulard.

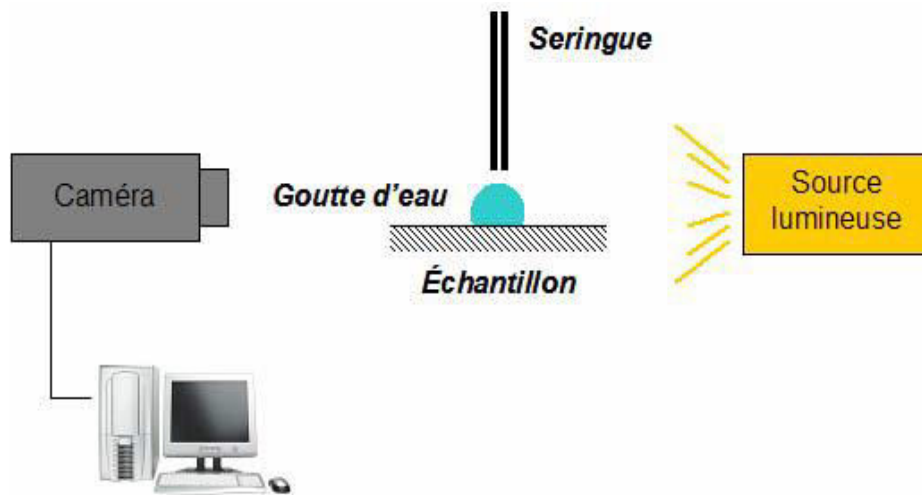


Figure 7. Schéma de la mesure d'angle de contact [156]

3.2. La méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière est employée couramment dans l'analyse des nanoparticules. Les exemples d'applications incluent la mesure de la taille de nanoparticules d'or, de protéines, de particules de latex et de colloïdes. En règle générale, la technique est particulièrement adaptée à des particules submicroniques. Elle peut servir à mesurer des tailles de particules inférieures à un nanomètre.

La technique DLS mesure principalement les fluctuations dépendant du temps de lumière cohérente dispersée, c'est-à-dire, la décroissance de la fonction d'autocorrélation qui est provoquée par le mouvement diffusif des particules.

Le coefficient de diffusion moyen (D) des particules en solution peut être utilisé pour obtenir le diamètre hydrodynamique D_h via l'équation de Stokes-Einstein [157], comme suit:

$$D = \frac{k_B T}{D_h 3\pi\eta_0} \quad \text{ÉQUATION 3}$$

Avec k_B la constante de Boltzman, η_0 la viscosité du solvant et T la température du solvant.

Un dispositif de DLS est représenté sur le schéma de principe ci-dessous (Figure 8). L'échantillon contenant les nanoparticules à mesurer est mis dans une microcuvette. La lumière diffusée par les nanoparticules en mouvement Brownien est ensuite collectée à un angle de diffusion θ connu grâce à un détecteur à comptage de photons de haute sensibilité.

L'analyse de ces fluctuations d'intensité permet d'obtenir la vitesse du mouvement brownien et, partant, la taille des particules à l'aide de la relation de Stokes-Einstein.

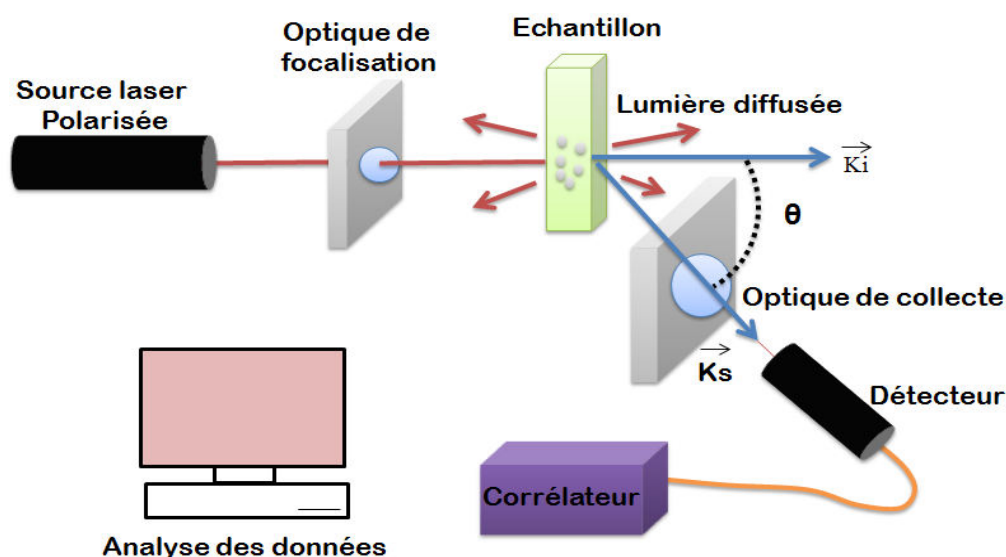


Figure 8. Schéma de principe d'une DLS [158]

Pour notre étude, des solutions de VMT (1 g) ont été préparées à différentes concentrations de solution aqueuse d'acide acétique à 1% (v/v), variant de 20 à 30 ou 50 ml. Après 12 heures d'agitation, des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été effectuées sur l'instrument Malvern ZetaSizer ZEN3600 (UK) équipé d'un laser 633 nm (angle de diffusion 175 °) à 25°C et analysées à l'aide de la méthode Contin. Les mesures ont été réalisées à l'aide de Catherine Gomez au laboratoire de chimie moléculaire et de l'ingénierie des procédés chimiques et énergétiques (CMGPCE, Cnam, France).

3.3. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde. Elle permet de réaliser des mesures directes de dimensions et de rugosité de surface (topographie) sur tous types d'échantillons. L'AFM peut aussi donner des informations sur les propriétés de surface telles que la détermination de propriétés viscoélastiques, la mesure de forces d'adhésion, etc. L'AFM a une très grande résolution pouvant atteindre l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la détection des forces atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe d' à peine quelques micromètres de hauteur permettant d'obtenir une image en trois

dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de micromètres au dixième de nanomètre (Figure 9). Cette technique permet de travailler sous vide, à l'air ambiant et dans les liquides (eau et solvants).

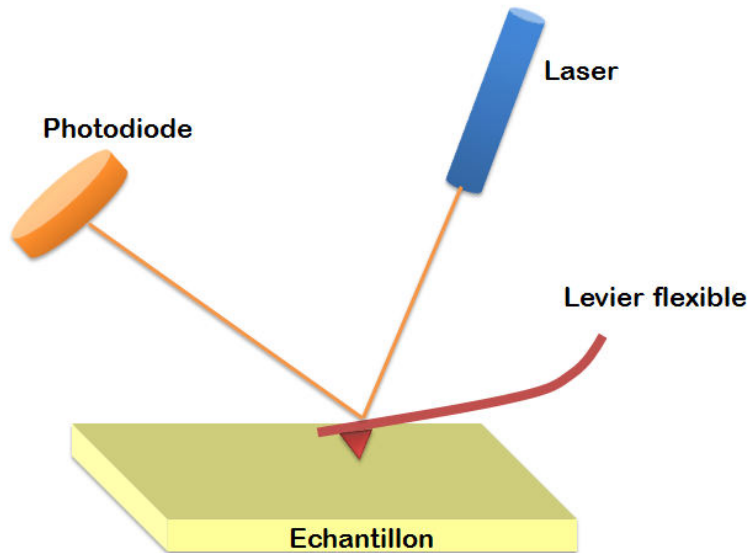


Figure 9. Principe de fonctionnement d'AFM [159]

Après traitement corona, la topographie de surface et la rugosité des films ont été analysées avec AFM. Les films ont été coupés et positionnés sur un disque métallique puis, positionnés sur le scanner aimanté. Les images en mode tapping ont été obtenues en utilisant un microscope multimode piloté par un contrôleur Nanoscope V (Veeco, USA) et exploité dans des conditions atmosphériques. Les pointes (silicium, constante de ressort 40 N/m, fréquence d'oscillation environ 300 kHz) ont été fournies par BudgetSensors. Les pointes ont un rayon de courbure inférieur à 10 nm.

Des images de balayages de surface de $1 \mu\text{m}^2$ ont été enregistrées en mode tapping avec un porte-à-faux en silicone pour éviter l'effet de l'interaction avec la surface de l'échantillon. Le logiciel NanoScope Analysis a été utilisé pour obtenir les valeurs des paramètres de rugosité après une procédure d'ajustement de plan.

La rugosité est la moyenne arithmétique obtenue comme suit (Équation 4) :

$$R_a \text{ (nm)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad \text{ÉQUATION 4}$$

Où y_i est la distance verticale par rapport à la ligne moyenne. Cette valeur moyenne est obtenue sur une image AFM entière de $1 \mu\text{m}^2$.

3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB): Observation et analyse d'épaisseur

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'obtention d'images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle utilise le principe des interactions électrons-matière. Le principe du microscope électronique à balayage (Figure 10) est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons (généré par un canon à électrons) focalisé sur la surface d'échantillon à analyser de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique. L'objet à étudier est posé sur un plateau capable de se mouvoir dans les 3 dimensions. Le canon à électrons situé au-dessus de l'échantillon est chargé d'y projeter une sonde électronique. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons appelés secondaires (un faible signal électrique). Ces derniers sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Afin d'évaluer l'épaisseur du revêtement (PET/1 couche, PET/2 couches et PET/3 couches), les films revêtus ont été préparés à l'aide d'un ultra-microtome (LKB BROMMA 2088 - ULTROTOME V, Suède), équipé d'un couteau diamant à température ambiante.

Ensuite, l'épaisseur de la couche enduite de chaque film a été mesurée en utilisant un MEB Hitachi 4800. Les épaisseurs ont été observées en utilisant une tension d'accélération de 0,7 KV. Les épaisseurs rapportées sont la valeur moyenne d'au moins 8 mesures effectuées à différents endroits du film.

3.5. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique en transmission (TEM) fonctionne sur le même principe que les microscopes optiques : l'électron jouant le même rôle que le photon. La figure 11 schématise le fonctionnement d'un TEM. Ce dernier se compose d'une colonne sous vide, d'une source d'électrons, de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques, d'un écran fluorescent et de systèmes d'acquisition de signaux de natures variées [par exemple en imagerie : une camera CCD, en spectroscopie : un détecteur EDX (pour « Electron Dispersive X ray »)] et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons.

Un canon à électron permet de produire un faisceau. Ce faisceau passe alors par une série de lentilles condenseur, dont le rôle est de pouvoir régler la taille et l'angle d'incidence du faisceau. Ce dernier atteint alors l'échantillon dont une première image est produite par la lentille objectif. Après la traversée de la lentille objective, la lentille intermédiaire va soit former une deuxième image si son plan objet coïncide avec le plan image de la lentille

objective, soit former une image du cliché de diffraction, si son plan objet coïncide avec le plan focal de la lentille objectif. Afin que le faisceau incident d'électrons passe à travers l'échantillon testé, ce dernier doit avoir une faible épaisseur.

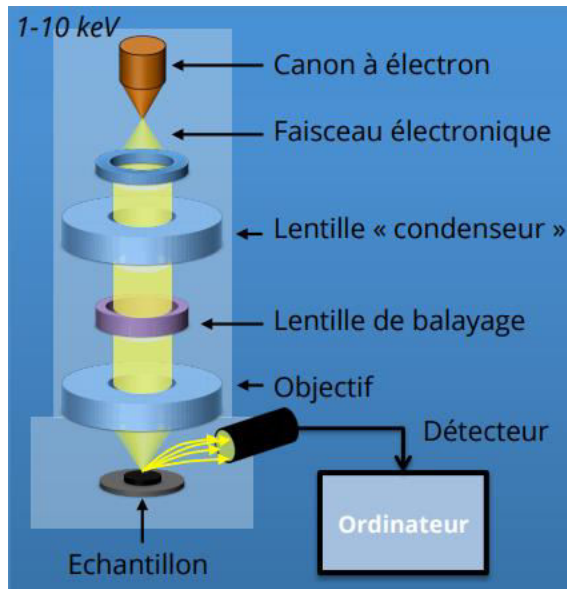


Figure 10. Schéma de principe du microscope électronique à balayage[160]

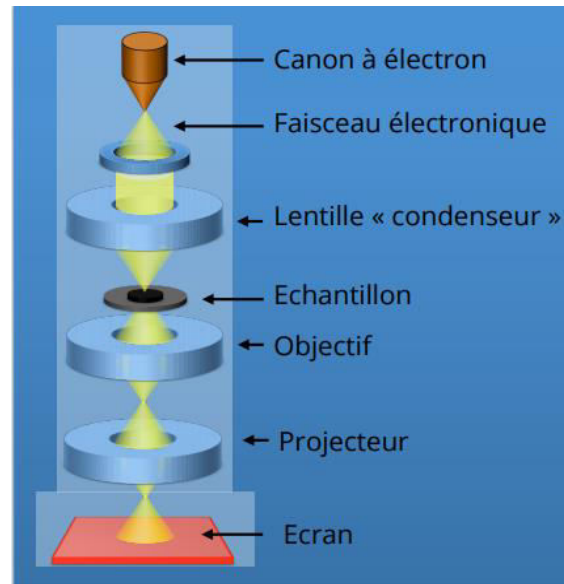


Figure 11. Schéma de principe du microscope électronique en transmission [160]

Dans cette étude, les échantillons (CS/VMT et/ou CS-g-AP/VMT) observés au MET ont été préparés par simple séchage dans une boîte de pétri sans film support. Les films ainsi obtenus ont ensuite été sectionnés perpendiculairement à leur surface avec un ultra-microtome 2088 Ultratome V (LKB, Suède) équipé d'un couteau en diamant à une vitesse de coupe de 1 mm/s à température ambiante. Des tranches minces de 70 à 80 nm ont été recueillies sur des grilles de cuivre carrées de 300 mesh à l'aide d'un outil appelé « perfect loop » et ensuite séchées avec du papier filtre pour l'observation.

Le microscope TEM est un microscope CEM 902 Zeiss (Allemagne) fonctionnant sous une tension d'accélération de 80 kV équipé d'une caméra Digitale ProgRes MFscan. Les images ont été réalisées avec l'aide de Sophie Norvez au laboratoire Matière Molle et Chimie (ESPCI, France). Des images de $2,5 \mu\text{m}^2$ ont été collectées à partir de différentes tranches pour chaque film.

3.6. Analyse thermique par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ou analyse enthalpique différentielle, est une technique d'analyse thermique permettant la caractérisation quantitative des propriétés thermiques d'un matériau. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre

l'échantillon analysé et une référence connue. Elle permet d'observer les transitions de phase du matériau étudié et ainsi de déterminer : la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, les températures de fusion et de cristallisation ou encore les enthalpies de réaction. Les analyses DSC sont effectuées sous gaz inerte (azote) afin d'éviter toute réaction entre le matériau étudié et l'atmosphère du four. L'appareil utilisé est une machine DSC type Q10 de TA Instrument équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

L'appareil a été calibré en utilisant l'indium. Les balayages ont été réalisés de -30 °C à 190 °C à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 15 °C/min sous atmosphère inerte (azote). Les échantillons de masses comprises entre 4 et 8 mg sont placés dans des creusets standards en aluminium. Nous avons effectué deux balayages pour chaque échantillon avec les programmes de chauffage et refroidissement suivants :

- Température initiale : ambiante
- Rampe de chauffe : 10 °C/min jusqu'à 190 °C
- Isotherme : 190 °C pendant 2 min
- Rampe de refroidissement : 10 °C/min jusqu'à -30 °C
- Isotherme : -30 °C pendant 2 min

3.7. Etude spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique a été utilisée pour caractériser le greffage du chitosane en comparaison avec un chitosane pur. Les mesures FTIR ont été effectuées en utilisant l'équipement Perkin Elmer FTIR Spectrometry Frontier équipé d'un accessoire ATR (Réflexion Totale Atténuée) avec un cristal de ZnSe. Le spectre IRTF de chaque échantillon a été réalisé à température ambiante dans la plage de $650\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ en utilisant 16 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

3.8. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique des différents échantillons. Le principe de cette technique est basé sur le changement de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type TGA Q500 de la société TA Instruments.

Pour réaliser des mesures, une masse initiale de l'échantillon variant entre 6 et 8 mg est placée dans des nacelles. Ensuite, une rampe de température entre 23°C et 600°C est appliquée aux échantillons sous atmosphère d'azote. La vitesse de chauffe est de 10°C/min et la précision de mesure de la balance est de 10^{-5} mg.

3.9. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode spectroscopique d'analyse de la matière non destructive fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Cette technique permet d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. La RMN des solides permet d'étudier des substances amorphes ou faiblement cristallines. Elle s'applique à des domaines aussi variés que les verres et les polymères naturels ou synthétiques insolubles. L'échantillon à étudier, placé dans un champ magnétique très intense, acquiert une aimantation nucléaire qui est détectée par sa mise en résonance avec un champ électromagnétique. La réponse de l'échantillon dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques. Le spectromètre de RMN est caractérisé par la fréquence de résonance du noyau de l'atome d'hydrogène qui est le noyau le plus abondant, le plus sensible et donc le plus étudié par RMN. Dans notre cas, nous nous sommes focalisés sur l'atome de carbone, qui bien que moins abondant, nous a donné des informations plus claires.

Dans notre étude, les spectres de RMN ^{13}C à l'état solide ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance III, un aimant de 7,05 T et une sonde MAS double-résonance $^1\text{H-X}$ (diamètre : 4 mm). La fréquence de rotation des échantillons est de 4 kHz. Une expérience de polarisation directe ^{13}C a été utilisée, avec des délais de répétition de 5 s et 10 s. L'impulsion 90° (^{13}C) était de 4,3 ms et l'intensité du découplage dipolaire ^1H appliquée durant l'acquisition du signal de RMN ^{13}C , fixée à 32 kHz. Les déplacements chimiques du carbone 13 ont été calibrés par rapport au TMS à l'aide d'une référence externe, la glycine : pour la phase a, le pic associé au carbone CO présente un déplacement chimique ^{13}C de 176,03 ppm. La température des échantillons a été maintenue à 27°C durant les expériences. Ces mesures ont été réalisées à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC) avec l'aide de Cédric Lorthioir.

3.10. La diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés plans réticulaires et les distances caractéristiques qui les séparent, distances interréticulaires notées (d).

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances interréticulaires. Un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires, chaque fois que la condition ou la loi de Bragg (Équation 5) suivante est réalisée :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Équation 5}$$

Où λ correspond à la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d est la distance de deux plans réticulaires entre les plans cristallins (les indices h k et l désignent la direction des plans considérée dans le cristal) et θ° est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (Figure 12).

Dans notre étude, des mesures à grand angle de diffraction (Wide-Angle X-ray Scattering WAXS) des films de chitosane et de nanocomposite ont été effectuées sur la ligne SWING de haute brillance de source synchrotron à SOLEIL, avec un monochromateur réglé à 16 keV [161].

En utilisant un détecteur CCD à 0,5 m de l'échantillon, des diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour l'espacement réciproque $q = 4 \pi \sin(\theta) / \lambda$ variant entre 0,2 et 2,74 Å⁻¹ où 2θ est l'angle de diffusion et $\lambda = 1,03$ Å est la longueur d'onde des rayons X. En utilisant le logiciel Foxtrot, les courbes 1D WAXS ont été obtenues par la moyenne circulaire des images 2D complètes (0-360°). Dix images ont été enregistrées pour chaque échantillon et les courbes 1D ont été moyennées afin d'obtenir une courbe pour chaque échantillon.

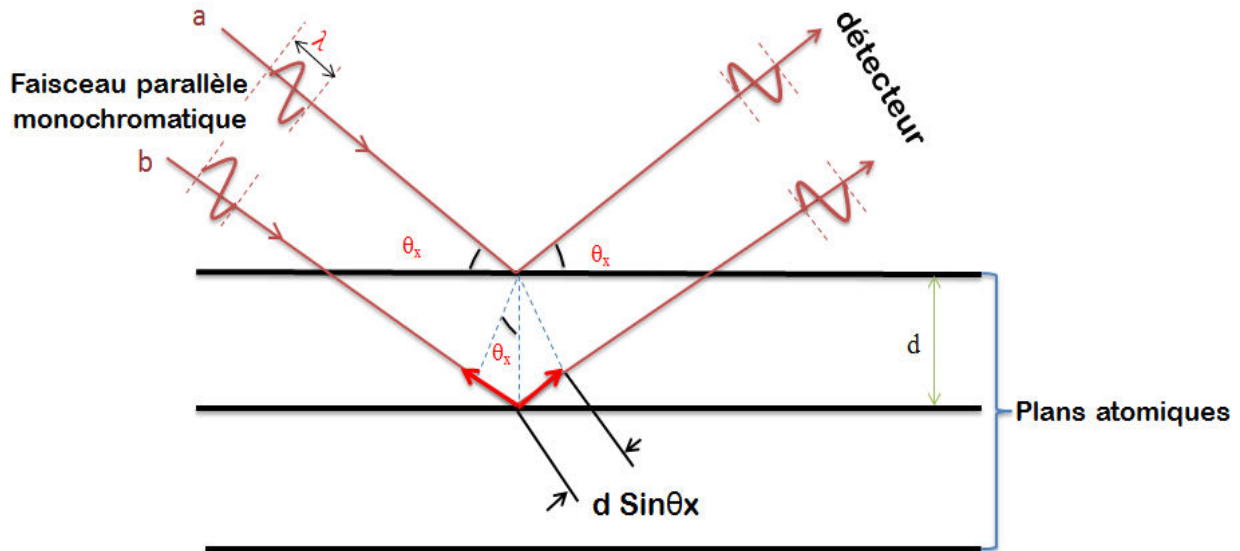


Figure 12. Schéma représentant l'application de la loi de Bragg

3.11. Cinétique de sorption de l'eau

Les films PET revêtus chitosane et nanocomposite ont été coupés sous forme d'un disque de surface $23,75 \text{ cm}^2$, séchés à une température de 45°C dans une étuve jusqu'à la stabilité de leur masse, puis, pesés pour déterminer leur masse sèche. Les films pesés ont été placés dans des dessiccateurs contenant des solutions salines de nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) (50% HR), de chlorure de sodium (NaCl) (75% HR) et d'eau distillée (98% HR) [162], et conservés à $T= 25^\circ\text{C}$ et 0% HR. La cinétique d'absorption d'eau a été évaluée en mesurant périodiquement l'augmentation de poids des échantillons par rapport aux films secs avec une balance de précision à $0,0001 \text{ g}$ jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le gain en eau a été calculé à l'aide de l'équation 6 suivante:

$$\text{Gain d'eau (\%)} = \frac{(\text{Poids du film humide} - \text{Poids du film sec})}{\text{Poids du film sec}} \times 100 \quad \text{Équation 6}$$

3.12. Mesure de la perméabilité gazeuse

Différents montages permettent de mesurer le passage d'un gaz à travers un film. Ils ont pour point commun d'avoir une cellule séparée en deux compartiments par le film. Tout passage de gaz d'un compartiment à l'autre ne pouvant se faire qu'à travers le film polymère. Dans tous les montages le compartiment amont contient le ou les gaz dont on veut tester la vitesse de passage à une certaine pression. Les différences résident au niveau du compartiment aval.

On trouve deux grands types de montage :

- Le compartiment aval est d'abord mis sous vide. Puis, on mesure la remontée en pression dans le compartiment aval. Cette remontée en pression permet de déterminer la perméabilité.

Avantage : La mesure peut être effectuée quel que soit le gaz testé.

Inconvénient : Le film polymère doit être suffisamment solide pour pouvoir résister à la différence de pression entre compartiment amont et compartiment aval.

- Les deux compartiments sont à la même pression. Mais, dans le compartiment aval, on a un gaz porteur très pur ne contenant pas de molécule de perméant et le flux est mesuré par un capteur spécifique à la molécule testée.

Inconvénient : le détecteur de perméant est plus complexe qu'un simple capteur de pression (spectromètre de masse, détecteur coulométrique).

Avantage : une meilleure solubilité et le film polymère n'a plus besoin d'être très résistant.

3.12.1. Mesure de perméabilité Hélium

La détermination de la perméabilité en hélium a été réalisée en utilisant un appareil d'essai de perméabilité « fait maison » basé sur la méthode ISO 15105-2: 2003. Les films PET 130 μm de surface 23,75 cm^2 ont été insérés entre deux compartiments métalliques en aluminium, équipé chacun, d'un joint en élastomère qui assure que le système soit hermétique et trois vis permettant de venir rapprocher les enceintes afin que le film soit complètement comprimé (Figure 13). Vu que les films PET 12 μm sont très fins, ces derniers ont été introduits dans un masque en aluminium afin d'éviter la déchirure de film, la surface mesurée est alors de 5 cm^2 au lieu de 23,75 cm^2 pour les films PET 130 μm .

Avant chaque essai, la calibration du détecteur est réalisée par 2 mesures : au démarrage de l'appareillage, une fuite d'hélium calibrée intégrée au détecteur est générée, puis, entre chaque mesure, la concentration en hélium de l'air est mesurée (5 ppm d'hélium dans l'air). Une ultime vérification consiste à réaliser un test avant et après les essais sur 2 échantillons de référence, un PVC plastifié et un PET de 130 μm d'épaisseur.

L'appareillage permet de mesurer en continu le flux d'hélium qui circule au travers du film tout au long du temps. Pour cela, la première étape de l'essai exige une purge à l'azote

(60 ml/min) pour chasser toute trace d'hélium qui pourrait rester dans l'enceinte, jusqu'à stabilisation du flux d'hélium à son niveau bas.

Lorsque la purge est réalisée, un flux constant d'hélium (80 mL.min⁻¹) est introduit dans la partie amont de la cellule et est mesuré dans la partie aval à l'aide d'un détecteur d'hélium type spectromètre de masse (ADIXEN référence ASM 142).

Lorsque ce flux d'hélium est stabilisé, le détecteur donne une quantité de molécules de perméant Q exprimée en mbar.L/s. La sonde, appelée renifleur, aspire le gaz à un débit de 60 mL/min. L'enregistreur, YOKOGAWA MV100, permet de récupérer les résultats et de visualiser les courbes. Un tableau Excel permet de convertir la valeur donnée par le spectromètre en perméance et perméabilité exprimées en (g/jour.m².bar) et (cm³.cm/m².jour.bar), respectivement.

Les formules utilisées sont les suivantes :

$$\text{Permeance} = \frac{Q}{S} \quad \text{Équation 7}$$

$$\text{Permeabilite} = \frac{Q \cdot e}{S \cdot \Delta P} \quad \text{Équation 8}$$

Avec :

Q : Valeur donnée par le spectromètre (mbar.L/j)

e : Epaisseur du film (m)

S : Surface du film (m²)

ΔP : Différence de pression entre les parties amont et aval (bar)

Les valeurs de perméance et de perméabilité sont alors exprimées respectivement en mbar.L.s⁻¹.cm⁻² et mbar.L.cm.s⁻¹.cm⁻².bar⁻¹.

La valeur de la perméabilité est ensuite exprimée en (m³.m/m².s.Pa) suivant l'Équation 9 :

$$\text{Perméabilité} = \frac{P \cdot 0,000001 \cdot 0,1}{86400 \cdot 100000} \quad \text{Équation 9}$$

Avec P : perméabilité exprimée en cm³.cm/m².jour. Bar

Durant le test, la température est maintenue constante à 23±0,5°C et à différents taux d'humidité relative (HR) de 0%, 50%, 75% et 98%. Les différents taux d'humidité relative ont été fixés dans la partie amont de la cellule en faisant barboter l'hélium à travers différentes solutions. Les solutions utilisées pour chaque taux d'humidité sont le nitrate de magnésium (Mg(NO₃)₂) (50% HR), le chlorure de sodium (NaCl) (75% HR) et l'eau distillée (98% HR).

Un contrôle de l'humidité du gaz est réalisé en sortie de cellule par un appareil de mesure de point de rosé (EdgeTech-DewMaster-Dew Point Chilled Mirror Hygrometer). Avant de réaliser les essais, les films ont été conditionnés dans des dessiccateurs contenant les mêmes solutions aux taux d'humidité étudiés jusqu'à la stabilité du poids sauf pour 98% HR où les films ont été immergés directement dans l'eau distillée.

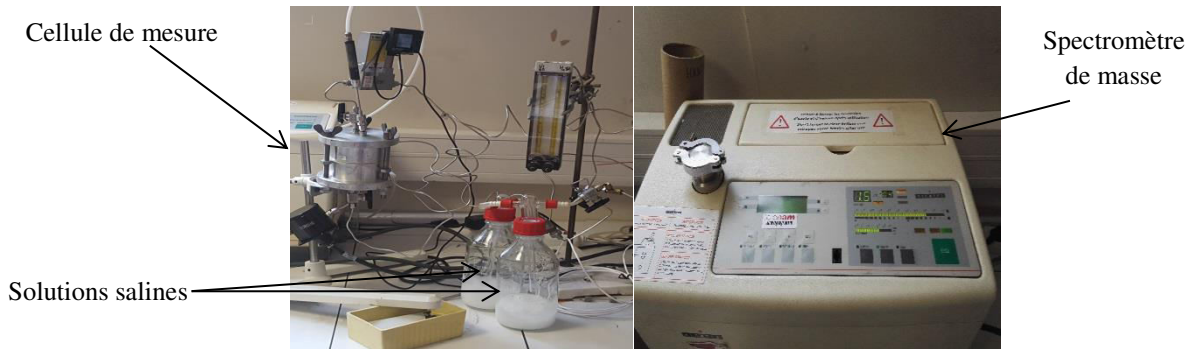


Figure 13: Montage de perméamètre hélium au PIMM

3.12.2. Mesure de perméabilité Oxygène :

Le taux de transmission de dioxygène (OTR) (cm^3/j) a été mesuré avec un analyseur Systech 8001 (Royaume-Uni) à 23°C et 0% HR. Il permet d'obtenir le flux de dioxygène qui traverse un film polymère. Un échantillon est placé entre deux cavités dans une cellule de test à pression atmosphérique. La cavité inférieure est lentement purgée par un flux de gaz porteur N_2 d'environ 10 ml/min et la cavité supérieure contient le gaz d'essais O_2 à un débit d'environ 20 ml/min. L'oxygène passe au travers du film et est transporté par le gaz porteur N_2 en direction du détecteur où un courant de très faible intensité est généré. Le courant est proportionnel à la quantité d'oxygène qui le traverse par unité de temps et de surface.

La perméance à l'oxygène a été obtenue en divisant respectivement l'OTR par la pression (1 bar). La perméabilité à l'oxygène exprimée en ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) a été calculée à partir du taux de transmission de l'oxygène mesuré (OTR) en le multipliant par l'épaisseur de l'échantillon suivant l'Équation 10:

$$\text{Permeabilite} = \frac{\text{OTR} \cdot e}{S \cdot \Delta P} \quad \text{Équation 10}$$

Avec : OTR : Taux de transmission à l'oxygène à travers le film (cm^3/j)

e : Epaisseur du film (cm)

S : Surface du film (cm²)

ΔP : Différence de pression entre les parties amont et aval (bar)

La valeur de la perméabilité est ensuite exprimée en (m³.m/m².s.Pa) suivant l'équation 11:

$$\text{Permeabilite} = \frac{\text{OTR} \cdot e \cdot 0,000001 \cdot 0,01}{86400 \cdot 100000} \quad \text{Équation 11}$$

Enfin, les perméabilités à l'hélium et à l'oxygène de la couche revêtue uniquement ont été calculées en utilisant l'équation 12 ci-dessous.

$$\frac{1}{P_{\text{PETR}}} = \frac{e_{\text{PET}}}{e_{\text{PETR}}} \frac{1}{P_{\text{PET}}} + \frac{e_{\text{CR}}}{e_{\text{PETR}}} \frac{1}{P_{\text{CR}}} \quad [163] [164] [165] \quad \text{Équation 12}$$

Avec :

P_{PETR} est la perméabilité du PET revêtu, e_{PETR} l'épaisseur du PET revêtu, P_{CR} la perméabilité de la couche revêtue, e_{CR} l'épaisseur de la couche revêtue, P_{PET} la perméabilité du film PET et e_{PET} l'épaisseur du film PET.

Les films PET seront donc analysés au préalable pour déterminer leur perméabilité

L'amélioration des propriétés barrières d'un substrat par un dépôt s'exprime fréquemment en termes de facteur d'amélioration barrière (BiF) qui traduit le rapport des flux entre un matériau revêtu et le substrat seul (Équation 13) :

$$\text{BiF} = \frac{\text{Permeance du film revêtu}}{\text{Permeance du film non revêtu}} \quad \text{ÉQUATION 13}$$

Pour évaluer la reproductibilité, les mesures de perméabilité ont été réalisées trois fois pour la perméabilité à l'oxygène et cinq fois pour la perméabilité à l'hélium avec changement du film pour chaque essai.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de donner un aperçu succinct du principe de chaque méthode expérimentale adoptée dans ce travail de recherche ainsi les méthodes de préparation et d'élaboration de nos films. Les différents résultats obtenus grâce à ces méthodes seront décrits au chapitre qui suit.

Sommaire

Chapitre III : Préparation et caractérisation de films de poly(téréphtalate d'éthylène) enduits en chitosane et nano-argiles de vermiculite	76
Introduction	77
1. Effet du traitement corona sur la surface des films PET	77
1.1. Mesure de l'angle de contact	77
1.2. Propriétés topographiques	79
2. Revêtement du film PET par chitosane	81
2.1. Microstructure et épaisseurs des couches revêtues en chitosane	81
2.2. Propriétés barrières à l'hélium de films PET revêtus de chitosane	83
3. Revêtement du film PET par le nanocomposite chitosane/vermiculite	85
3.1. Etude de la dispersion de vermiculite dans des solutions d'acide acétique/eau suivant la concentration	85
3.2. Etude de la dispersion de vermiculite dans le chitosane à l'état sec.....	87
3.3. Epaisseurs des couches enduites de nanocomposite chitosane/vermiculite	90
3.4. Propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane/vermiculite	92
3.5. Evaluation de la tortuosité.....	94
3.6. Evolution des propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane/vermiculite sur film PET 12 micromètres	96
4. Taux de transmission à l'oxygène des films PET revêtus en chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite	100

Chapitre III

Préparation et caractérisation de films de poly(téréphtalate d'éthylène) enduits en chitosane et nano-argiles de vermiculite

Introduction

Ce chapitre se focalise sur la réalisation de revêtements de films de poly(téréphtalate d'éthylène) à l'aide d'une solution aqueuse de chitosane et son équivalent en nanocomposites avec l'addition de nano-charges de type vermiculite ainsi que leur caractérisation. L'objectif est d'étudier l'effet de ces revêtements sur les propriétés barrières au gaz, hélium et oxygène du film PET à l'état sec (23 °C et 0% HR).

1. Effet du traitement corona sur la surface des films PET

L'étalement de solutions aqueuses sur la surface des films PET ne se fait pas de manière homogène à cause de l'énergie de surface de ceux-ci. Afin de permettre la réalisation d'enduits homogènes à l'aide de solutions aqueuses, la surface des films PET a été traitée par effet corona à différentes vitesses. Par la suite la surface des films traités a été caractérisée par la méthode des angles de contact et par AFM, le but étant d'optimiser la vitesse de traitement nécessaire pour obtenir une énergie de surface la plus basse possible permettant la bonne mise en œuvre des enductions.

1.1. Mesure de l'angle de contact

L'objectif est d'étudier l'effet du traitement corona et de la durée du traitement sur les propriétés physicochimiques de la surface des films PET. Pour cela, nous avons déterminé l'angle de contact comme décrit dans le chapitre « Matériels et méthodes ».

La figure 1 montre l'évolution de l'angle de contact de l'eau sur le film PET en fonction du temps d'exposition au traitement corona. Comme on peut le voir, l'angle de contact de l'eau du film PET non traité est de 75,7 °. Il a diminué après 10 s de traitement corona à 60,6 ° et après 40 s de traitement, il a diminué jusqu'à 55,6 °. La variation de l'énergie de surface des films PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne est illustrée sur la figure 2. Différents solvants ont été utilisés afin de déterminer les valeurs des composantes polaires et dispersives de la surface ainsi que son énergie de surface. Les résultats montrent une nette augmentation de la valeur des énergies de surface calculées du film PET à l'issue du traitement corona. L'énergie de surface totale est augmentée jusqu'à 55,6 mN.m⁻¹ en comparaison de l'énergie de surface totale du film PET non traité qui a une valeur de 46,9 mN.m⁻¹.

La réduction des angles de contact mentionnée précédemment se traduit par une augmentation de l'énergie de surface du PET après le traitement corona, ce qui entraîne une mouillabilité accrue du solvant utilisé. L'augmentation de l'énergie de surface totale est liée à la forte augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface alors que la composante dispersive a, quant à elle, diminué avec le traitement.

Si la tension de surface est affectée, cela est dû aux fonctions chimiques sur la surface qui ont été modifiées pendant le traitement. Elle est principalement due à la formation de groupes polaires tels que CO, COO, OH, etc. [166], [167]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [168] montrant une augmentation de la contribution polaire comme une conséquence principale de la formation de groupes polaires induite par les traitements plasma/corona. Des échantillons de polyéthylène à basse densité fonctionnalisés par le traitement corona ont également été utilisés [169], confirmant que le traitement corona sous air provoque l'oxydation de la surface.

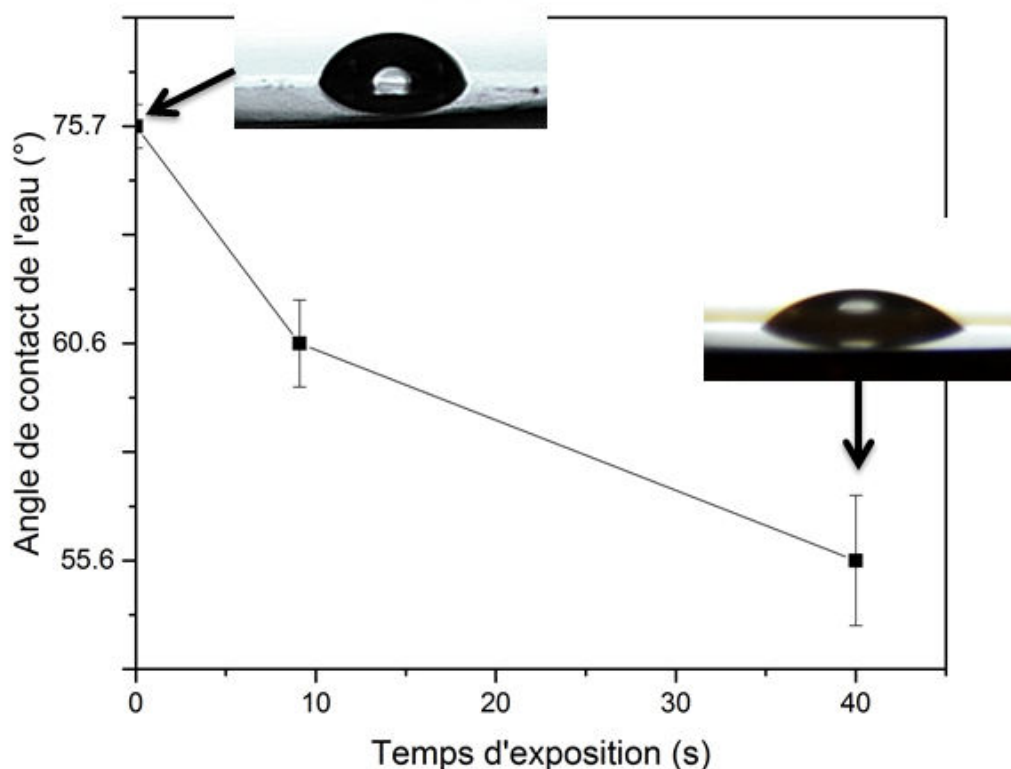


Figure 1. Evolution de l'angle de contact de l'eau sur les films PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne

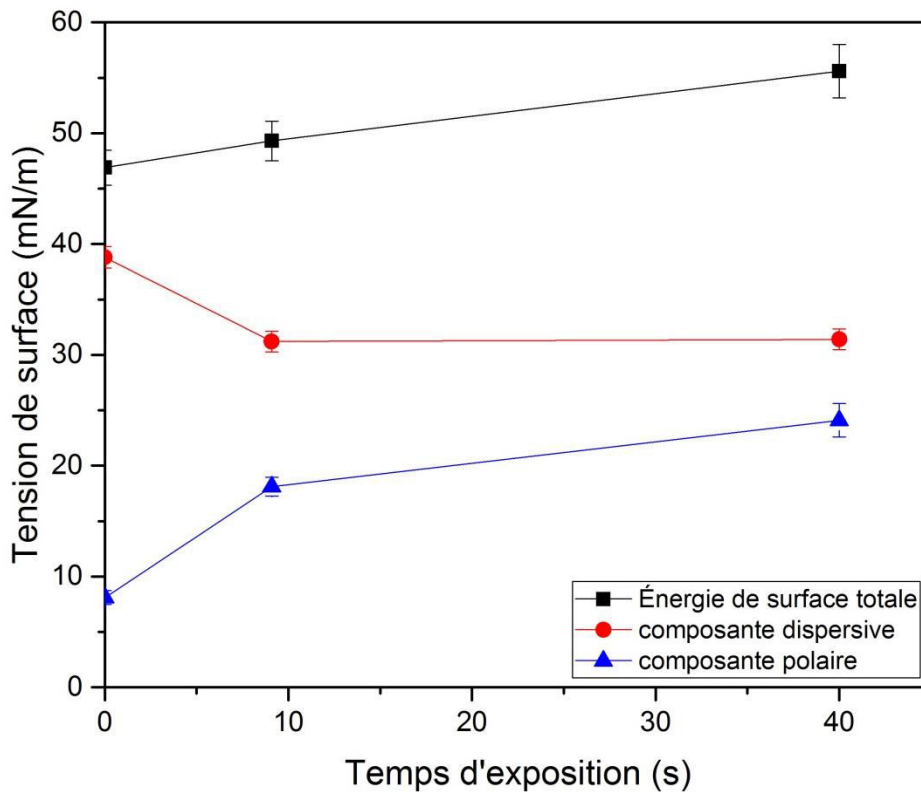


Figure 2. Variation de l'énergie de surface totale et des composantes dispersives et polaires du film PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne

1.2. Propriétés topographiques

Afin d'avoir une évaluation de la rugosité et déterminer si le traitement corona modifie la topographie des surfaces des films PET, des mesures de rugosité par la technique de la microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur les surfaces des films, au moins, sur cinq zones différentes de l'échantillon dans tous les cas. Une image AFM représentative de chaque cas est étudiée et donnée dans la figure 3. Les rugosités Ra du film PET avant et après traitement sont regroupées dans le tableau 1.

La figure 3 illustre que la surface du film PET non traitée était relativement lisse avec des protubérances et une rugosité modérée. Après le traitement, la taille des protubérances a augmenté avec l'augmentation des temps d'exposition comme illustré sur la figure 3 et dans le tableau 1. On voit que les valeurs de rugosité augmentent progressivement avec l'augmentation du temps d'exposition. La rugosité est augmentée du fait de l'élimination de quelques monocouches supérieures des films de polymère provoquée par l'impact de la

décharge électrique de la couronne sur la surface, allant d'une valeur R_a de 1,35 nm à 3,99 nm qui sont semblables à celles rapportées dans la littérature [153], [170]. Suivant la théorie de l'adhésion [171], cette rugosité pourrait agir positivement sur l'adhérence du revêtement en créant une surface spécifique beaucoup plus grande. Ceci est classiquement observé avec le traitement corona.

Tableau 1. Valeurs de la rugosité (en nanomètres) des films PET en fonction du temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne

Temps d'exposition (s)	R_a (nm)
0	1.35
10	1.63
40	3.99

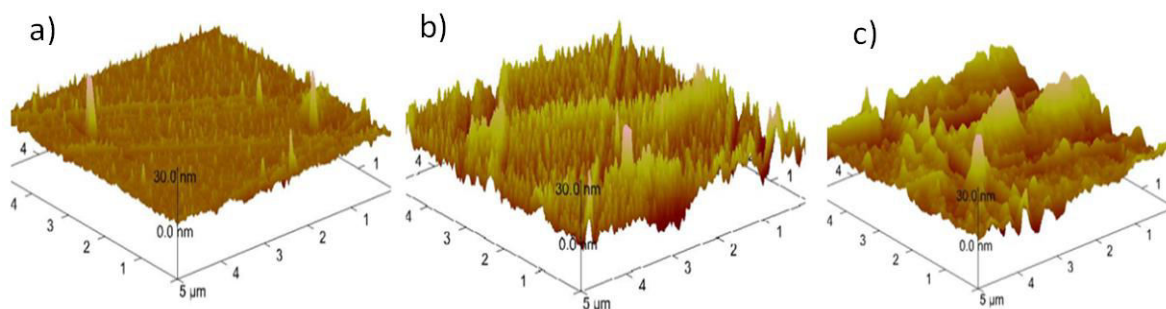


Figure 3. Images topographiques AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la surface du film PET à différents temps d'exposition à la décharge électrique de la couronne: a) PET non traitées; b) PET traité par corona (10 s); c) PET traité par corona (40 s) (échelle verticale = 30 nm)

En conclusion le temps d'exposition choisi pour notre travail est le temps d'exposition le plus long que nous avons testé (40 secondes) car nous n'avons pas mis en évidence de défauts particuliers et que nous avons démontré que plus le temps d'exposition est long, plus la valeur d'angle de contact diminue. Ceci montre qu'il y a eu une modification chimique de la surface conduisant à des surfaces plus hydrophiles alors que l'augmentation de la rugosité ne gêne pas l'élaboration des couches et serait même positive.

2. Revêtement du film PET par chitosane

Après avoir optimisé le traitement corona et à l'aide d'un bar coater de profondeur 50 μm , nous avons revêtu la surface des films PET par des couches de chitosane à partir de solutions aqueuses. Trois types de films ont été réalisés avec, respectivement, 1, 2 et 3 couches déposées via des dépôts successifs entrecoupés d'un séchage sous vide. L'épaisseur finale des couches enduites a été mesurée.

2.1. Microstructure et épaisseurs des couches revêtues en chitosane

Nous avons observé les trois différents films par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer les épaisseurs de leurs couches enduites. Les clichés MEB du film PET enduit chitosane sont présentés sur la figure 4 et montrent l'absence de pores ou d'autres inclusions qui pourraient se produire lorsque des bulles d'air sont présentes dans la solution coulée. Les images MEB montrent des couches uniformes continues sans défaut apparent, présentant une bonne adhésion entre le film PET et les couches du CS. En effet, aucun vide n'est présent entre le film PET et le revêtement montre clairement la bonne adhérence du revêtement.

Les épaisseurs moyennes des couches enduites ont été estimées en utilisant le MEB. La mesure de l'épaisseur du revêtement est particulièrement importante pour plusieurs raisons; le plus important est que les propriétés barrières aux gaz dépendent fortement de l'épaisseur de la couche enduite [172]. Ainsi, il est important de vérifier que l'épaisseur des couches revêtues est aussi homogène que possible, de sorte que les phénomènes de transfert soient identiques en tout point de la section du film.

Comme on peut le constater sur la figure 5, l'épaisseur mesurée des couches enduites varie de 1,1 μm (pour une couche) à 3,1 μm (pour trois couches). La relation est quasi linéaire comme on pouvait s'y attendre.

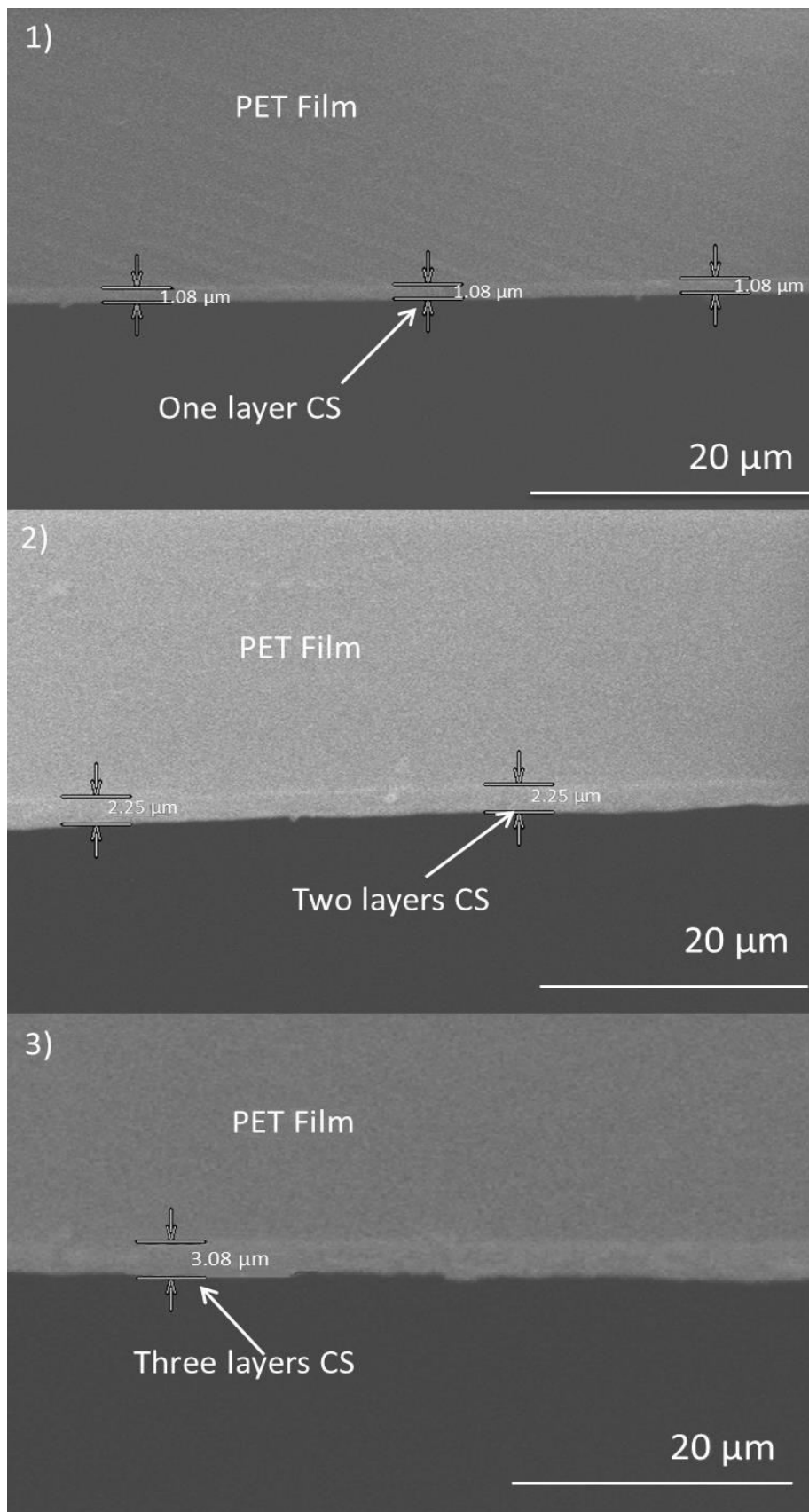


Figure 4. Images MEB de l'épaisseur des couches revêtues du film PET : 1) une couche, 2) deux couches, 3) trois couches

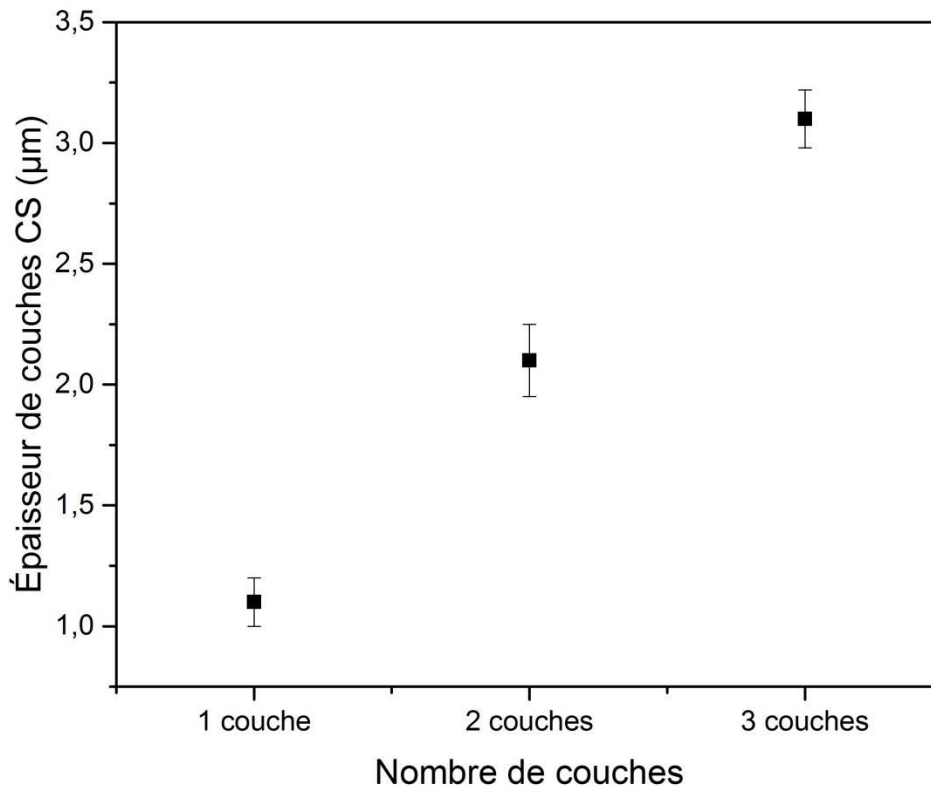


Figure 5. Epaisseur moyenne des couches CS revêtues du film PET mesuré au MEB

2.2. Propriétés barrières à l'hélium de films PET revêtus de chitosane

Les résultats des mesures de la perméance à l'hélium des films de PET revêtus de CS sont représentés sur la figure 6. Les films revêtus sont significativement moins perméables que les films non revêtus. Cette diminution a été, sans aucun doute, attribuée à la présence de la couche mince de CS. On observe une diminution linéaire de la perméance à l'hélium du film avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement de 0 à environ 3 µm, ce qui est classique.

Afin de comprendre le comportement du CS, la perméabilité de la couche CS est calculée à partir de l'équation 11 (Chapitre II : Matériels et Méthodes) et est montrée dans la figure 7. On peut observer une diminution de la perméabilité de CS de 1,1 à 2,2 µm, puis, cette valeur reste stable à 3,1 µm. Cette diminution est cependant tout à fait négligeable avec l'erreur faite sur l'épaisseur de la couche et l'évolution est dans la gamme des barres d'erreur. Dans le présent travail, la valeur de la perméabilité à l'hélium du film CS est mesurée à $2,4 \times 10^{-19} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ avec une épaisseur de couche de 2,1 µm. Cette valeur est un peu meilleure (facteur 5) que celles des enduits synthétiques commerciaux existants tels que le PVDC $9,4 \times 10^{-19}$

$\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (mesuré sur le même appareil). Mais, l'écart ne sera pas suffisant pour contrer les éventuels effets d'humidité très sensibles avec ce type de matrice, contrairement au PVDC dont la valeur de perméabilité est stable avec l'humidité.

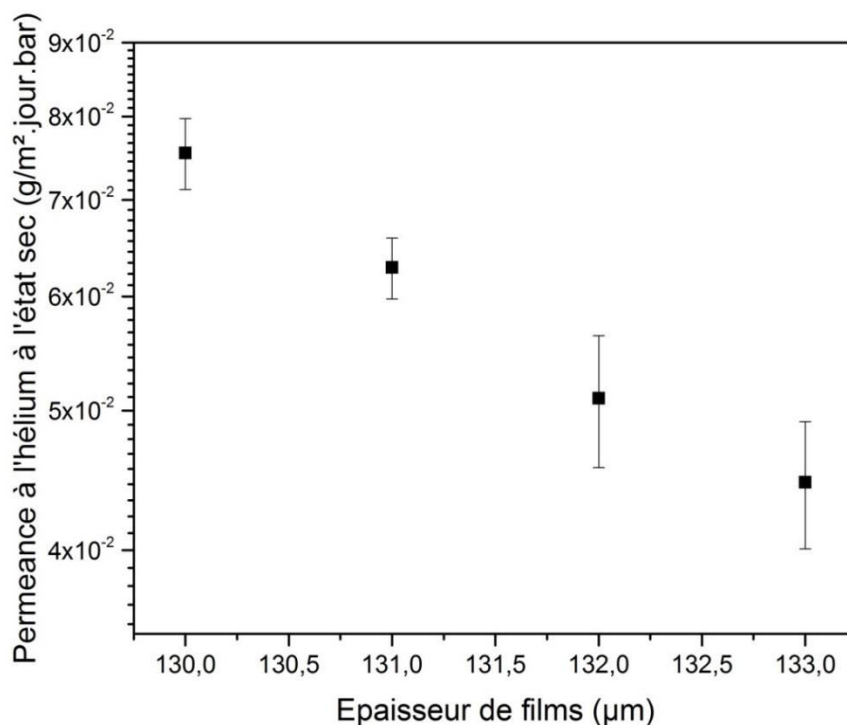


Figure 6. Perméance à l'hélium des films PET revêtus de CS à l'état sec (23 ° C et 0% HR). Le point 130 μm correspond au PET seul.

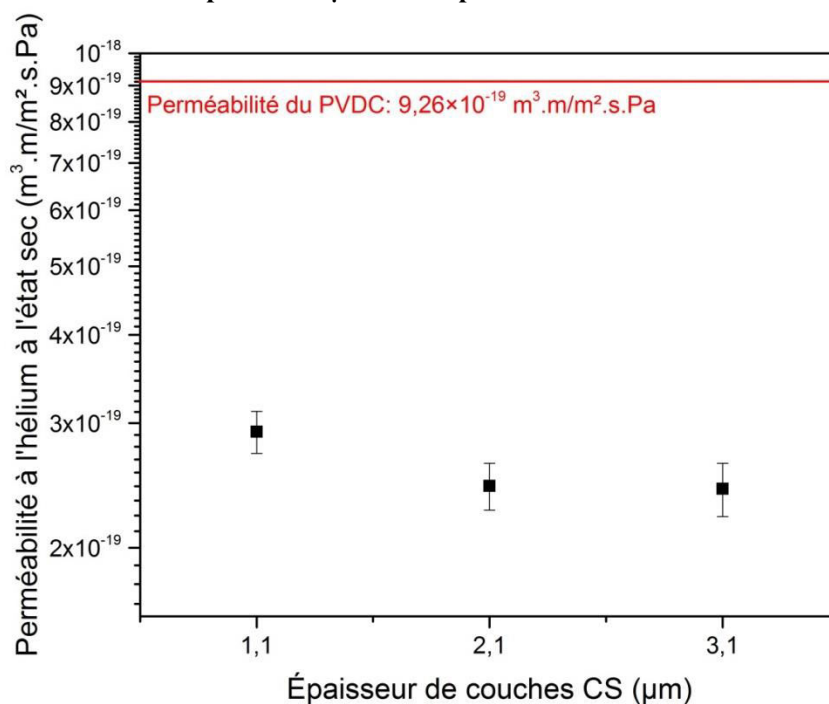


Figure 7. Perméabilité à l'hélium des couches de CS à l'état sec (23 ° C et 0% HR)

3. Revêtement du film PET par le nanocomposite chitosane/vermiculite

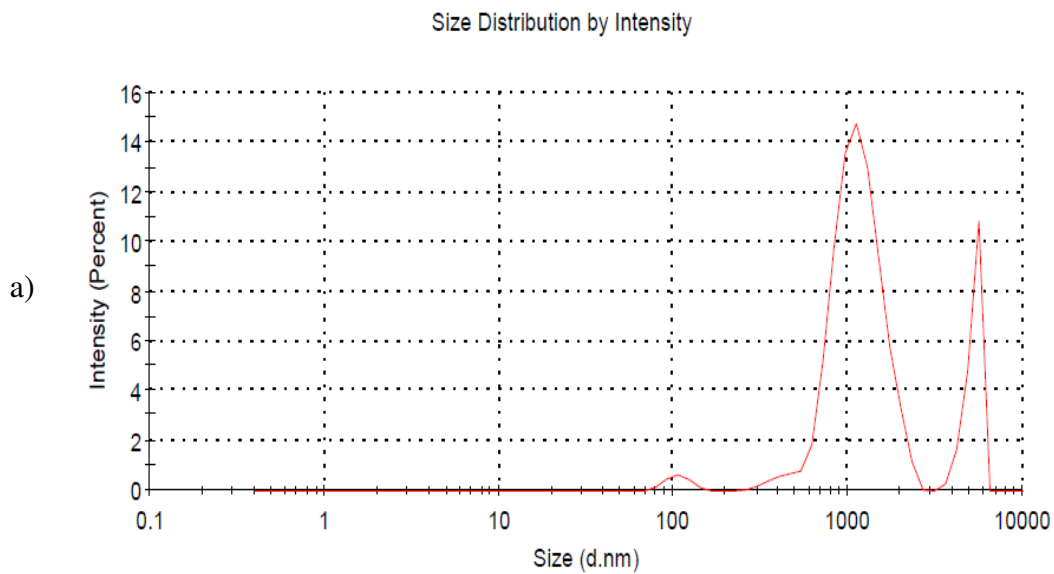
Afin d'améliorer les performances du revêtement chitosane, une piste explorée dans la littérature, comme vu au chapitre I, a été envisagée : l'ajout de nano-argiles imperméables dans la couche polymère. En effet, l'incorporation d'argile dans plusieurs polymères a été introduite comme une voie prometteuse, conduisant à des composites polymériques polyvalents, particulièrement ceux contenant un silicate nanométrique avec un facteur de forme élevé. En raison de la petite taille de l'unité structurale et du rapport élevé entre la surface et le volume, les propriétés des nanocomposites sont fortement influencées par la qualité de leur dispersion [173], [174]. Classiquement le taux de nano-charges utilisé dans les nanocomposites est inférieur à 10% en masse. Dans ce travail nous avons utilisé l'argile de VMT dispersé dans l'eau et nous nous sommes intéressés à avoir un effet de tortuosité important dans le but de construire une meilleure barrière aux gaz. Pour cela, la matrice de CS a été renforcée avec un plus fort taux de nano-charges, de 25 à 50% [18]–[22]

Afin de vérifier qu'il n'y a pas d'agrégation et de relier les propriétés barrières à la microstructure, les nanocomposites préparés à différents taux de nano-charges ont été caractérisés en solution par la spectroscopie de diffusion de la lumière DLS, puis sous forme de films via la microscopie électronique à transmission MET et la diffraction des rayons X DRX. Le résultat expérimental sera détaillé ci-dessous.

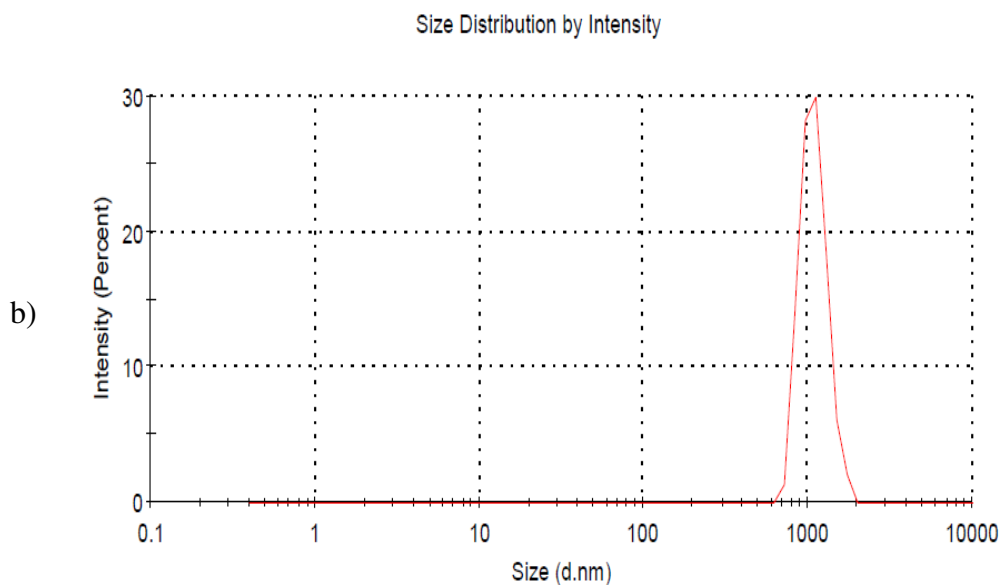
3.1. Etude de la dispersion de vermiculite dans des solutions d'acide acétique/eau suivant la concentration

La vermiculite utilisée est dispersée dans l'eau (MicroLite 963) avec une teneur en matière sèche de 9% en poids. La granulométrie varie dans la plage de 0,5 μm à 15 μm et le % OSP (over-sized particles : qui désigne le pourcentage de particules retenues sur un tamis de 45 microns) était $\leq 8\%$. La méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique intéressante pour observer la qualité de la dispersion de la VMT dans les solutions d'acide acétique/eau. La figure 8 regroupe les résultats de la répartition des tailles de la vermiculite dispersée dans l'acide acétique/eau 1% v/v. Deux pics sont détectés pour une concentration de 50 g/L de VMT dispersé dans l'acide acétique/eau 1% v/v montrant, alors, que la VMT a 2 tailles de 1 et 10 μm (Figure 8 a). En revanche, un seul pic est observé pour les concentrations de 33 g/L et 20 g/L de VMT dispersé dans l'acide acétique/eau 1% v/v (Figure 8 b et c) pour lesquelles la taille est de 1 μm . Les mesures de la DLS sont donc

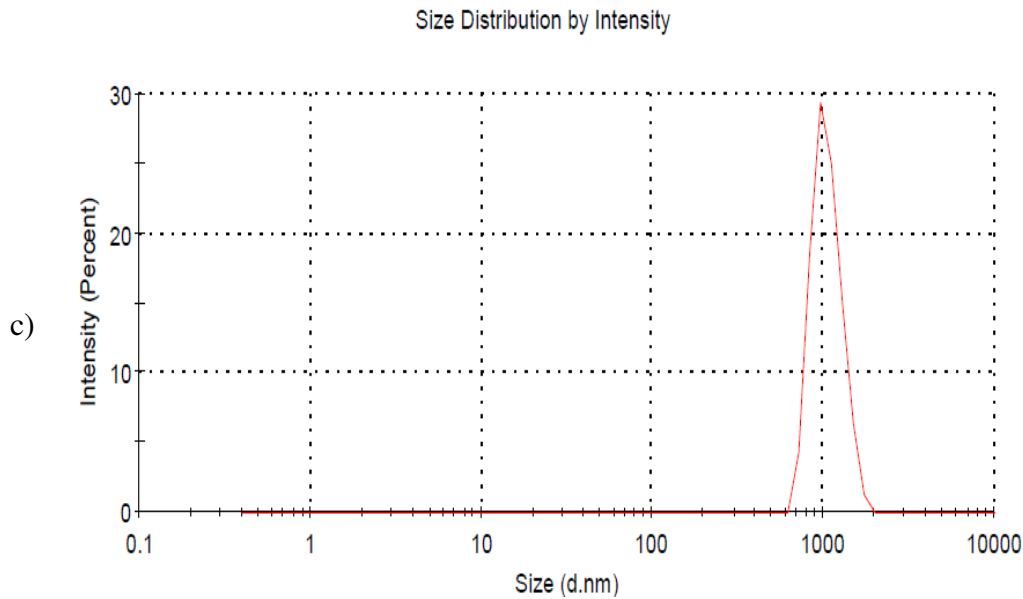
relativement approximatives, on ne sait donc pas à quelle longueur correspond la dimension donnée par la DLS. Cependant, l'ordre de grandeur du pic à 1 μm correspond à ce que l'on peut attendre de la grande longueur de l'argile et l'on pourrait supposer que le second pic correspondant à une longueur de 10 μm correspondrait à des agrégats. Ceci suggérerait qu'aucun agrégat n'est observé pour une concentration égale ou inférieure à 33 g/L et la taille observée de 1 μm est cohérente avec les dimensions d'un feuillet isolé. Par conséquent, une concentration de 30 g/L de VMT a été choisie par la suite pour éviter d'éventuelles agrégations.



50 g/L de VMT dispersé dans l'acide acétique/eau 1% v/v



33 g/L de VMT dispersé dans l'acide acétique/eau 1% v/v



20 g/L de VMT dispersé dans l'acide acétique/eau 1% v/v

Figure 8. Répartition des tailles de la vermiculite dispersée dans l'acide acétique/eau 1% v/v

3.2. Etude de la dispersion de vermiculite dans le chitosane à l'état sec

Pour vérifier qu'aucune agrégation n'est observée après réalisation du mélange de VMT avec le chitosane et son séchage et avant dépôt sur le film PET, des images TEM des solutions coulées et séchées ont été également réalisées. La figure 9 (a, b et c) montre les clichés TEM des films coulés de nanocomposites CS/VMT contenant 25%, 40% et 50% en masse de VMT. Les images TEM montrent la présence de VMT exfoliée dans la matrice de CS. Les groupes hydroxyles du chitosane peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles de la surface de la VMT modifiée par l'acide acétique. Les images de TEM suggèrent l'existence de cette interaction entre le chitosane et la surface de VMT modifiée par l'acide en comparant les trois images car ces derniers montrent qu'il n'y a pas d'agrégation dans les solutions CS/VMT quelles que soient les concentrations. Les nanofeuillets de la VMT désordonnés sont dispersés dans la matrice de chitosane avec un rapport largeur/épaisseur élevé.

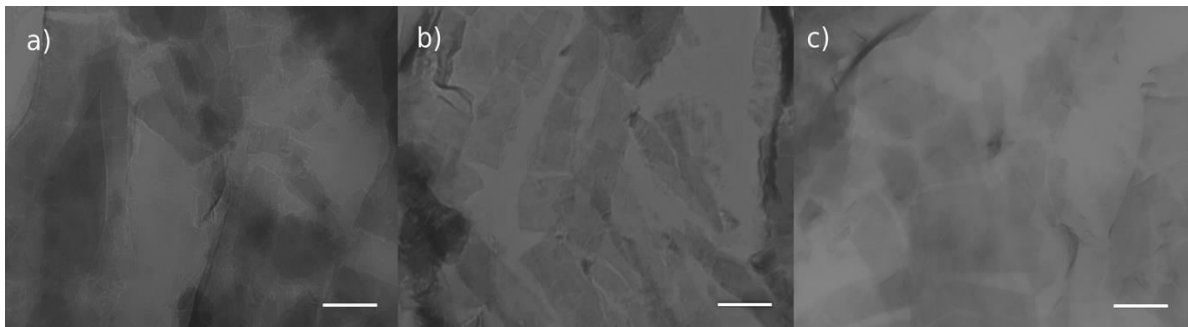


Figure 9. Image TEM de coupes minces, vues à 80 kV, des films coulés de nanocomposite CS-VMT: a) CS/25% VMT, b) CS/40% VMT c) CS/50% VMT (l'échelle des images est 250 nm représenté en ligne blanche).

La dispersion de la VMT dans le CS a également été caractérisée par DRX. La Figure 10 présente les spectres de rayons X diffractés aux grands angles (WAXS) de VMT, de CS et de nanocomposites CS/VMT avec différentes concentrations de VMT. Le diffractogramme WAXS du CS montre les pics cristallins caractéristiques à 2θ de $4,18^\circ$, $5,73^\circ$ et $9,13^\circ$. Ces pics cristallins deviennent moins intenses après l'incorporation de la VMT dans le CS. Ce résultat est en accord avec Wang et al (2005) [175]. Dans cette étude, les chercheurs ont montré que la cristallinité du chitosane augmente après l'ajout de montmorillonite (MMT) jusqu'à un taux massique de 5%, suivie d'une diminution de la cristallinité lorsque ce taux augmente à 10%. Ceci peut expliquer l'aplatissement des pics de la phase cristalline du chitosane puisque des taux plus élevés de VMT ont été ajoutés dans notre étude. En outre, le diffractogramme WAXS du VMT montre un pic de réflexion à 2θ de $9,65^\circ$ correspondant à un espacement basal de $6,1 \text{ \AA}$ calculé en utilisant l'équation de Bragg. Ce pic caractéristique de l'argile diminue après l'incorporation de CS dans la VMT mais il reste présent, indiquant que la distance interfeuillet a augmenté. Ceci indique que les nanofeuillets d'argile ne sont pas entièrement exfoliés dans les films de nanocomposite CS/VMT. Cependant, l'apparition de pics à $2,65^\circ$ et $3,08^\circ$, correspondant, respectivement, à $22,4$ et $19,8 \text{ \AA}$ indique qu'une structure intercalée composée de CS dans les couches de VMT est obtenue, ce qui augmente l'espacement entre feuillet de VMT comme déjà rapporté dans la littérature [176].

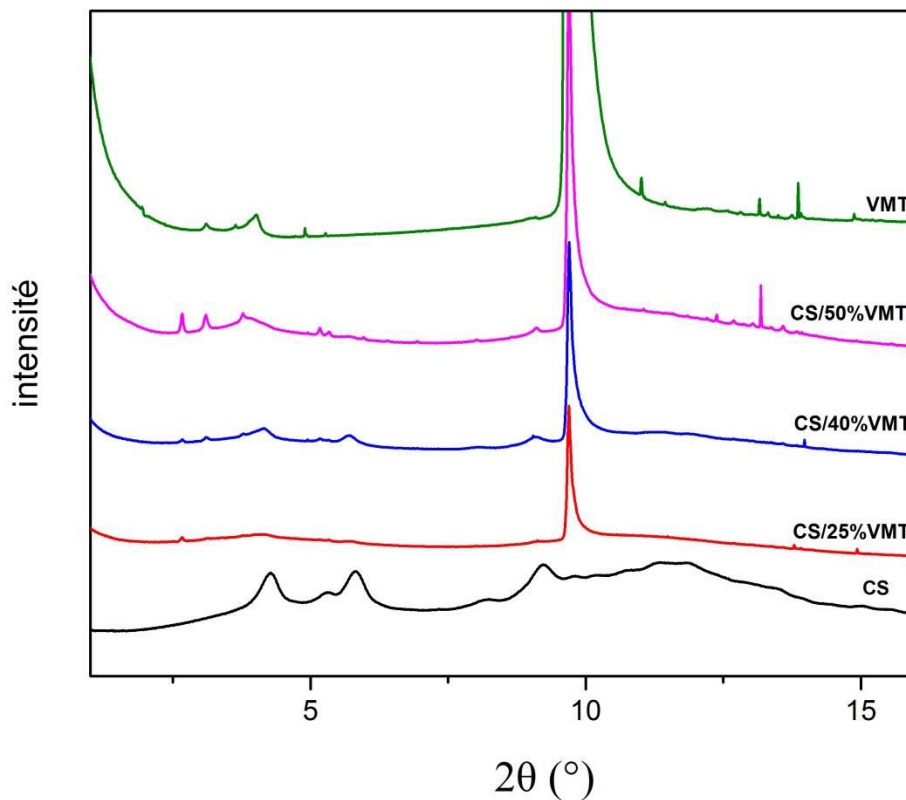


Figure 10 . Analyse WAXS de VMT pure, CS pure, CS/25% VMT, CS/40% VMT et CS/50% VMT

La figure 11 présente les images de films PET revêtus de deux couches de CS et CS/VMT avec différents taux de VMT. La transparence des films polymères est un paramètre clé pour une bonne acceptation du film par les utilisateurs [177]. Tout d'abord, visuellement, tous les films montrés sont transparents, que ce soit pour du PET non revêtu ou du PET revêtu de CS (Figure 11 a, b). De plus, on peut remarquer que les films de nanocomposite ont une surface translucide (Figure 11 c. d. e). La luminosité de tous les films est restée relativement constante, pour un pourcentage de VMT variant de 0 à 25%. Cependant, la présence de 40 et 50% de VMT dans les films revêtus augmente significativement la teinte jaune. Pour conclure, tous les films étaient visuellement translucides.

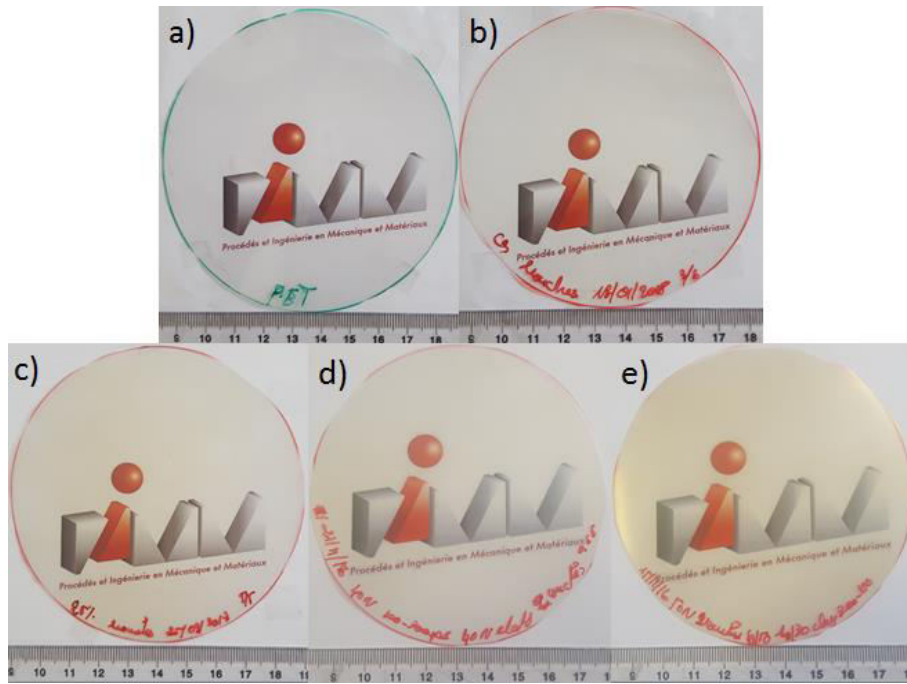


Figure 11. Images des films PET revêtus de deux couches: a) PET non revêtu b) PET revêtu de CS c) PET revêtu de CS/25% VMT d) PET revêtu de CS/40% VMT e) PET revêtu de CS/50% VMT

3.3. Epaisseurs des couches enduites de nanocomposite chitosane/vermiculite

Dans cette partie, le revêtement est uniquement réalisé par deux enductions successives (2 couches) pour les nanocomposites car un effet linéaire sur les propriétés barrières avec l'épaisseur avait pu être observé avec le chitosane seul. Ces deux enductions successives ont été également choisies car elles doivent permettre de réaliser un revêtement final d'un ordre de grandeur de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur correspondant aux revêtements industriels classiques, notamment en PVDC qui est la cible de remplacement de cette étude. Les épaisseurs des couches revêtues en CS/VMT ont été mesurées de la même manière que celles rapportées avec les films de PET revêtus en chitosane seul. La figure 12 montre les images MEB de l'épaisseur des couches CS/VMT revêtues du film PET à différents taux de nano-charges. Ces images montrent des couches continues et uniformes sans défauts apparents, présentant également une bonne adhérence entre le film PET et les couches de CS/VMT comme celle des films PET revêtus de CS vus précédemment. Nous pouvons conclure que la présence de VMT n'altère pas le dépôt de ces couches par la technique du bar coater. De plus, la figure 13 montre une faible diminution de l'épaisseur des deux couches de CS/VMT revêtues avec l'augmentation du taux de nano-charges qui varie alors, respectivement, de $2,62$ à $2,37 \mu\text{m}$ pour des taux de 25% et 50% en VMT.

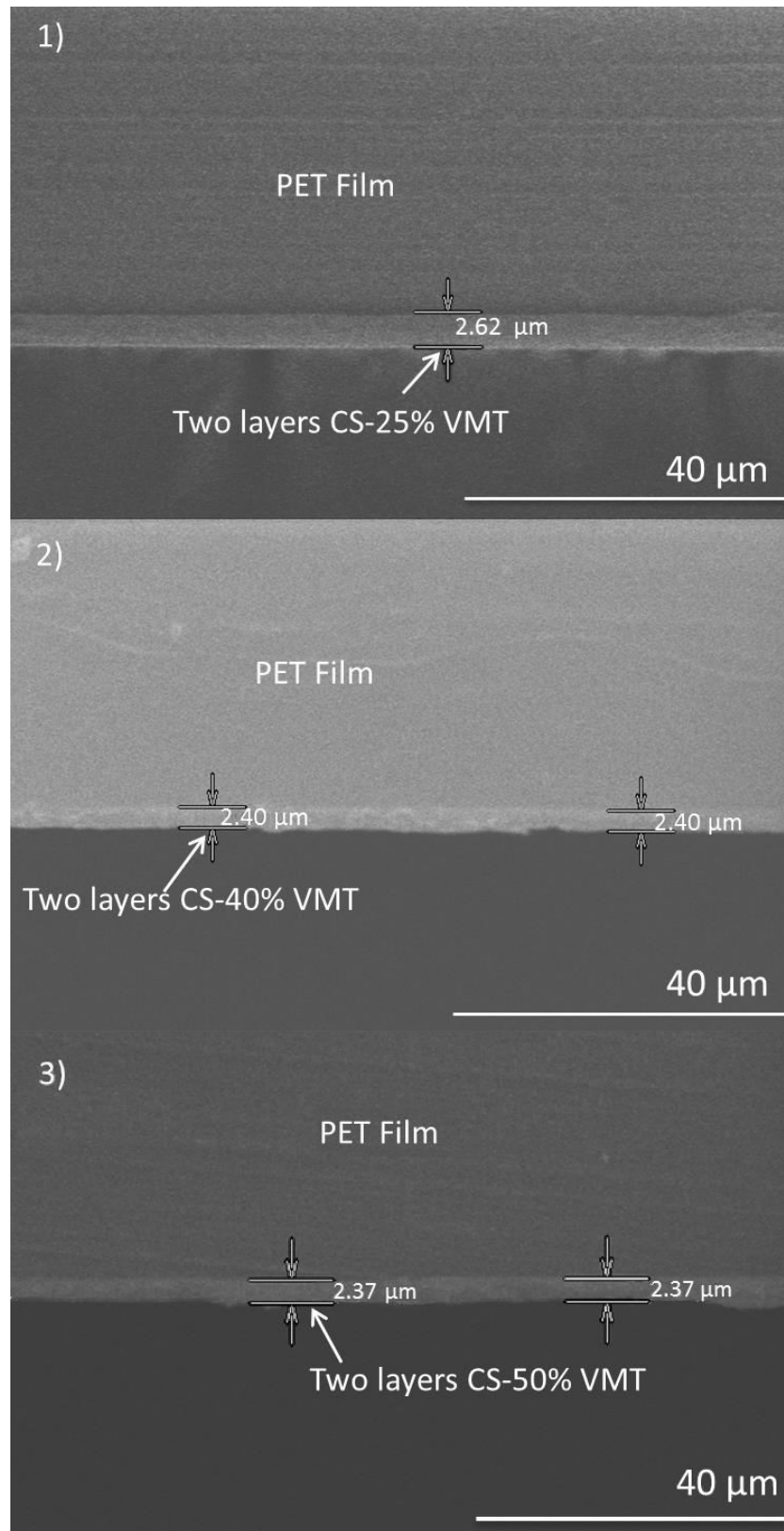


Figure 12. Images MEB de l'épaisseur des couches revêtues du film PET : 1) deux couches CS/25% VMT, 2) deux couches CS/40% VMT et 3) CS/50% VMT

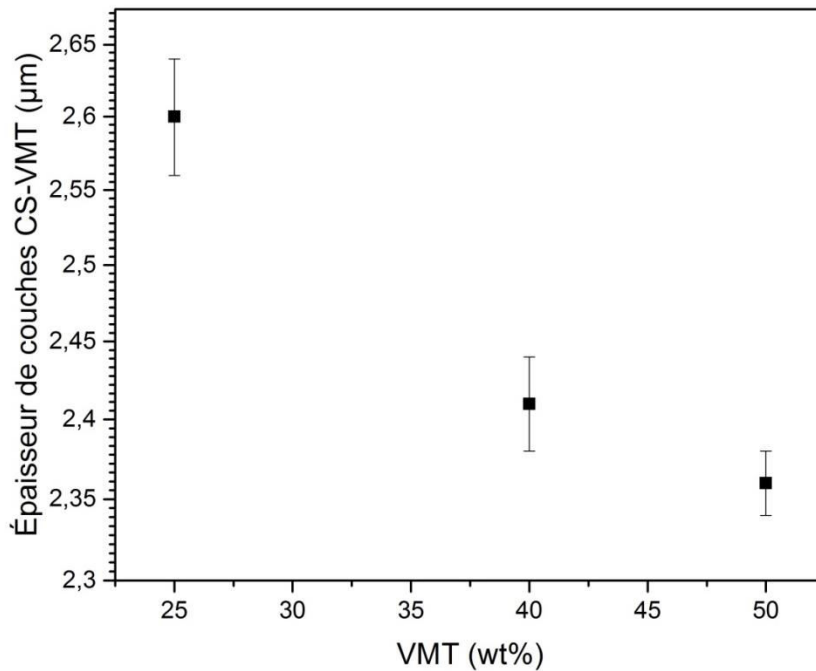


Figure 13. Epaisseur moyenne de deux couches CS/VMT revêtues sur le film PET mesurée au MEB

3.4. Propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane/vermiculite

Après la mesure des épaisseurs des couches enduites des différents films, l'étude des propriétés barrières de ces films a pu être menée. Les résultats des mesures de la perméance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS/VMT à l'état sec (23 °C et 0% HR) sont représentés sur la figure 14. Les films revêtus en CS/VMT sont significativement moins perméables que le film PET non revêtu. La présence de VMT dans les couches de chitosane diminue également la perméance à l'hélium des films PET revêtus, notamment quand on les compare avec les films portant les couches de chitosane pur.

Premièrement, une diminution de la perméance des films revêtus en nanocomposite est observée lorsque le nombre de couches augmente et donc l'épaisseur de revêtement augmente; ce résultat est en bon accord avec les résultats précédents. En outre, il s'accompagne en plus d'une diminution de la perméance lorsque la composition du nanocomposite est augmentée en VMT. Une valeur de facteur d'amélioration de la barrière (BiF) d'environ 100 a été obtenue en ajoutant 50 % en masse de VMT.

Il convient de noter qu'un effet encore plus important sur les propriétés barrières aux gaz peut être attendu. Cependant, la limite de détection de l'appareil est atteinte et l'évolution

ne peut être détectée comme le montre la figure 14. Ces résultats conduisent à calculer la perméabilité à l'hélium des couches enduites afin de comprendre le comportement des couches enduites (Equation 12 (Chapitre II : Matériels et Méthodes)).

La perméabilité à l'hélium de deux couches revêtues de CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23° C et 0% HR) est présentée sur la figure 15. Dans le présent travail, la perméabilité à l'hélium diminue après l'ajout de la VMT au CS, également lorsque la composition du nanocomposite augmente en VMT. On peut noter que la perméabilité à l'hélium de deux couches de nanocomposite diminue de 24.4×10^{-20} ($\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) à 1.1×10^{-20} ($\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) en ajoutant seulement 40% de vermiculite au chitosane dans des conditions sèches. Des effets encore plus élevés sur les propriétés barrières aux gaz pourraient être attendus pour 50 % en poids de vermiculite, comme indiqué précédemment. Le paragraphe qui suit vise à évaluer la tortuosité de notre nanocomposite.

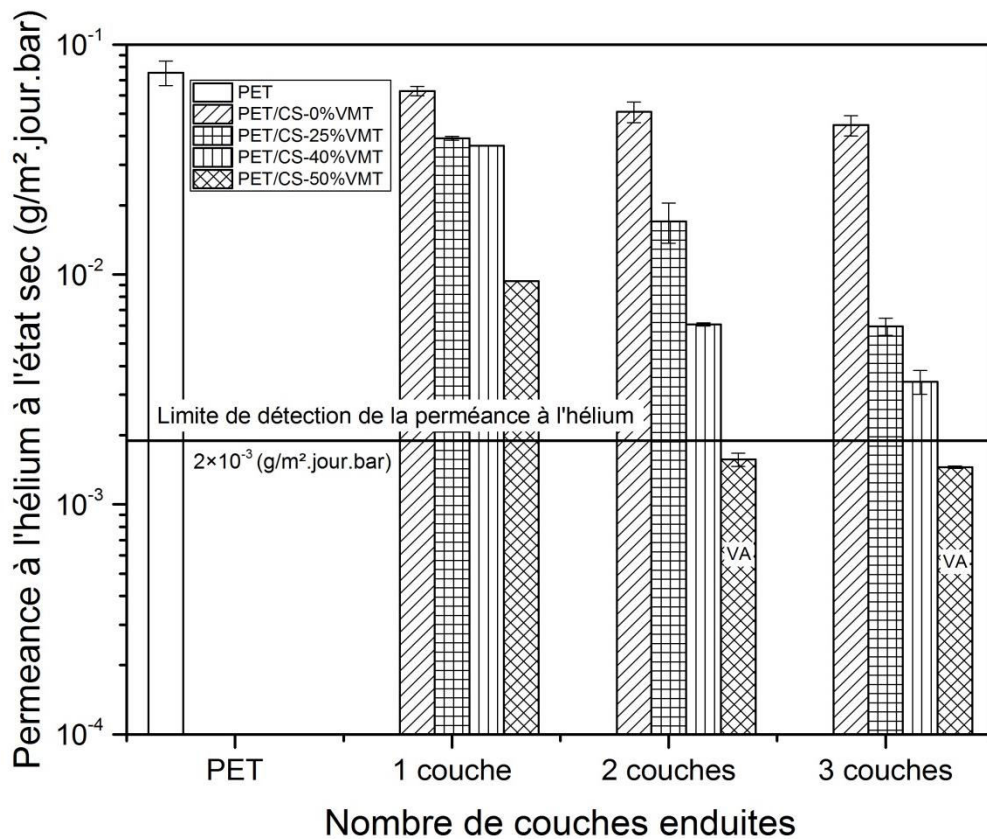


Figure 14. Permeance à l'hélium des films PET revêtues de deux couches de CS-VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR) (VA valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

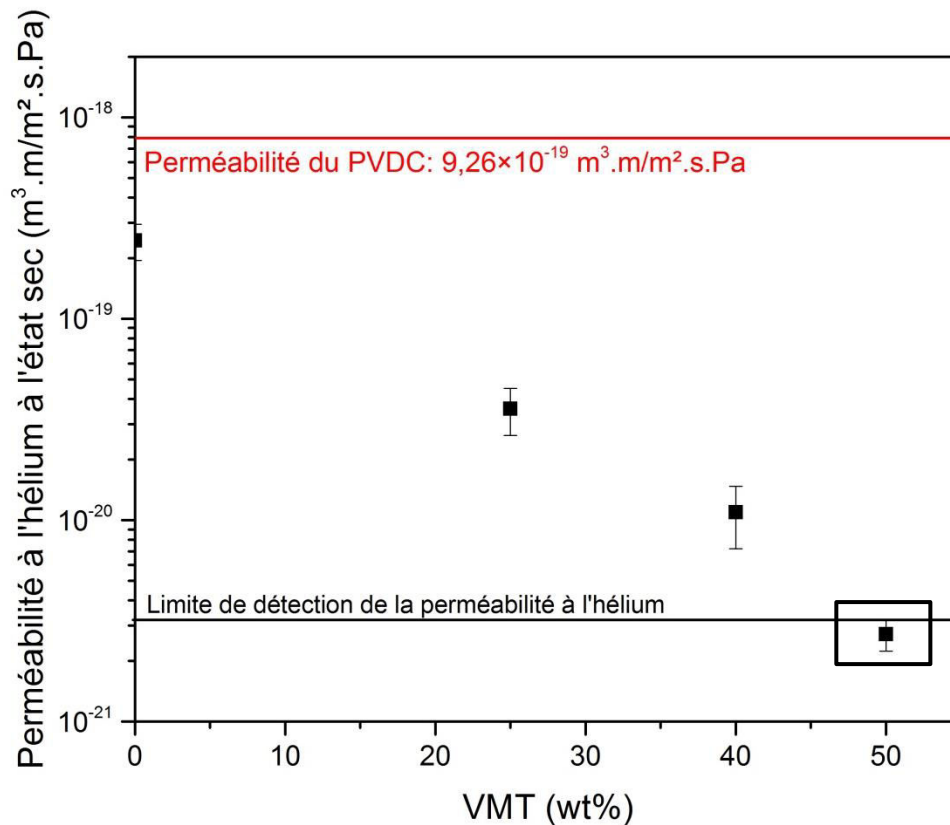


Figure 15. Perméabilité à l'hélium des couches globales de CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23° C et 0% HR) (□ valeur approximative puisqu'on a dépassé la limite de détection)

3.5. Evaluation de la tortuosité

La tortuosité représente le rapport entre le parcours moyen des molécules diffusantes contournant les charges d'argile et le parcours moyen de ces dernières à travers le polymère sans charge compte tenu que l'hélium ne présente aucune interaction spécifique avec les différentes phases constituant notre nanocomposite. En supposant une orientation optimale des feuillets de VMT, c'est-à-dire que les charges sont orientées perpendiculairement au flux de diffusion du gaz, il est possible d'évaluer la tortuosité apportée par la vermiculite. Pour ce faire, nous utilisons l'Équation 1 [178]:

$$\frac{P_C}{P_{CS}} = \frac{1 - \phi_{VMT}}{\tau} \quad \text{Équation 14}$$

Avec :

PC : Perméabilité hélium du nanocomposite

PCS : Perméabilité hélium du chitosane

ϕ_{VMT} : Fraction volumique en VMT

τ : Tortuosité

Afin d'évaluer la tortuosité apportée par la VMT dispersée dans la matrice de chitosane, il convient d'estimer, pour chaque taux de nano-charges, sa fraction volumique. Pour ce faire, nous avons utilisé l'Équation 2 :

$$\phi_{VMT} = \frac{m_{VMT}/\rho_{VMT}}{(m_{CS}/\rho_{CS}) + (m_{VMT}/\rho_{VMT})} \quad \text{Équation 15}$$

Avec :

m_{VMT} : Masse de la VMT (g)

m_{CS} : Masse du chitosane (g)

ρ_{VMT} : Masse volumique de la vermiculite, égale à 2,7 g/cm³

ρ_{CS} : Masse volumique du chitosane, égale à 1,411 g/cm³

Les résultats de mesure de la tortuosité sont représentés dans la figure 16. Comme on peut le voir, la tortuosité augmente lorsque la fraction volumique en VMT augmente, l'augmentation de cette dernière entraîne une réduction de la perméabilité. Ces résultats expliquent l'amélioration de la perméabilité hélium lorsque le taux de VMT augmente. En effet le chitosane est un biopolymère semi-cristallin. Dans ce cas, la sorption et la diffusion de petites molécules gazeuses ne peuvent se faire que dans la zone amorphe, la zone cristalline étant considérée imperméable. La présence des lamelles de VMT au sein de la matrice de chitosane constitue un obstacle pour la pénétration des molécules testées. On peut conclure que la présence de forts taux de nano-charges dans la phase amorphe a pu améliorer l'imperméabilité de la couche de chitosane, même si un effet nucléant des charges aurait pu affecter la cristallinité du CS qu'il nous est impossible de mesurer par DSC et qu'il est difficile de quantifier par DRX.

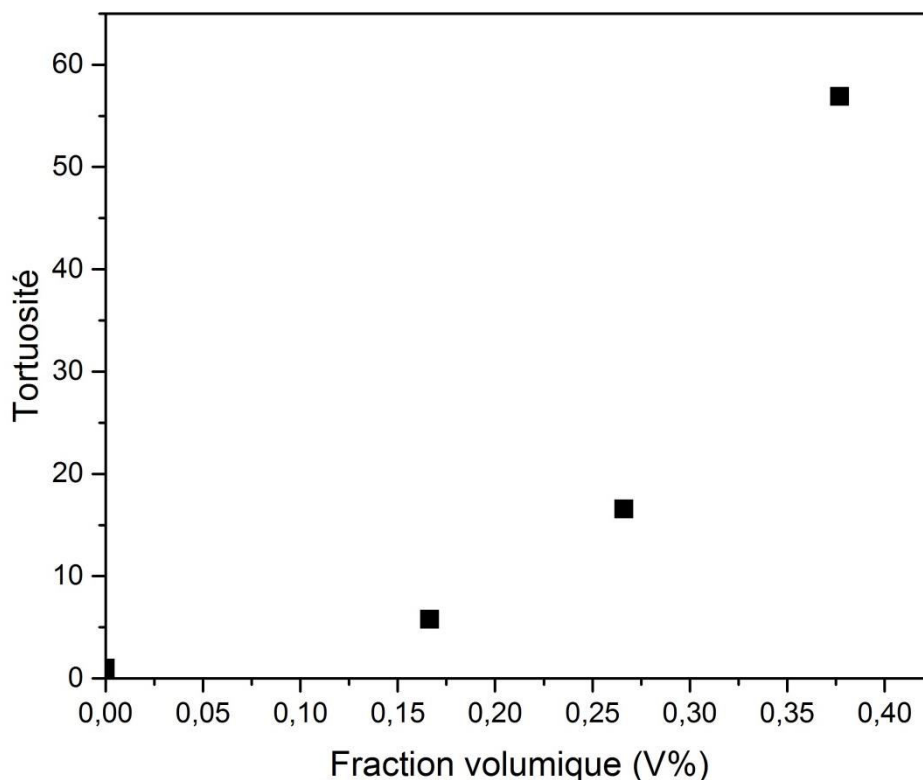


Figure 16. Evolution de la tortuosité en fonction de la fraction volumique en vermiculite

3.6. Evolution des propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane/vermiculite sur film PET 12 micromètres

Compte tenu de la limite de détection du perméamètre hélium qui est de l'ordre de $2 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$, l'évolution des propriétés barrières à l'hélium des films enduits de CS+VMT n'a pas pu être complètement évaluée. Une solution consiste à changer le film PET d'épaisseur de 130 μm utilisé préalablement par un autre film PET plus fin et en l'occurrence d'épaisseur de 12 μm seulement. Les films PET 12 μm ont été revêtus de la même façon que celle de PET 130 μm mais le film étant sujet à des plis, le dépôt est plus délicat à réaliser. La figure 17 représente les résultats des mesures de la perméance à l'hélium des films PET 130 et 12 μm revêtus de deux couches de CS-VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR). Dans un premier temps, la présence de VMT dans les couches de chitosane diminue la perméance à l'hélium des films PET 12 μm revêtus. En outre, il s'accompagne d'une diminution de la perméance lorsque la composition du nanocomposite est augmentée en VMT comme cela a été vu avec le film PET 130 μm mais ne dépasse plus la limite de détection de l'appareil. La perméance diminue de $6,2 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$ pour un taux de 25 % de VMT jusqu'à $3,8 \times 10^{-3}$

$\text{g/m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$ pour un taux de 50% de VMT. Il est à noter également que les perméances des films enduits d'épaisseur 130 μm et 12 μm sont quasi égales, alors que la perméance des 2 films de PET non enduits diffèrent d'un facteur de 10 environ. Ceci montre bien que la différence de perméabilité vue auparavant d'un facteur de près de 100 entre le PET le CS induit que la perméance du film n'est contrôlée que par la couche de CS.

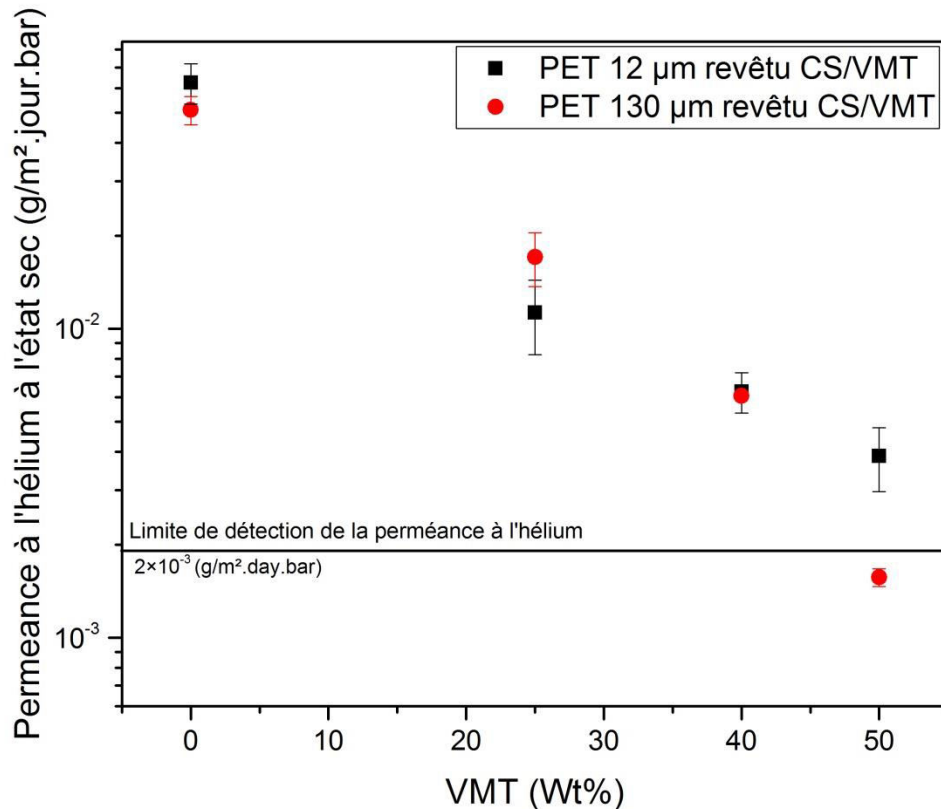


Figure 17 . Perméance à l'hélium des films PET 130 et 12 μm revêtues de deux couches de CS/VMT à différents taux de VMT à l'état sec (23 °C et 0% HR).

Le calcul de la perméabilité des couches enduites CS/VMT sur film PET 12 μm serait intéressant en comparaison de celui des mêmes couches réalisées sur le film 130 μm . Mais la mesure de l'épaisseur des couches enduites a échoué vu la difficulté pour préparer les coupes de films PET 12 μm à l'ultramicrotome et nous n'avons donc pas pu calculer la perméabilité des couches enduites via l'épaisseur mesurée des couches. On peut toutefois conclure que la linéarité en perméance est conservée.

On constate que les points sont quasiment superposés, ceci s'explique par l'enduction qui joue un rôle plus important dans le cas du film PET 12 μm que dans le cas du film PET 130 μm .

Si on prend l'hypothèse que les épaisseurs des enduits sont les mêmes dans les deux films 12 et 130 μm . Un calcul de perméance à 0% de VMT (Équation 3) donne pour le film PET 130 μm une valeur de 0,03 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$) et pour le film PET 12 μm , le calcul donne une valeur de 0,07 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$). Expérimentalement, on a trouvé que la perméance du film PET à 0 % de VMT et de l'ordre 0,05 et 0,06 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$) pour les films PET 130 et 12 μm , respectivement. On peut constater que les perméances calculées et expérimentales ont les mêmes ordres de grandeur.

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_{PET}} + \frac{1}{p_{CS}} \quad \text{Équation 16}$$

Avec :

p : perméance de film PET revêtu chitosane

p_{PET} : perméance de film PET non revêtu

p_{CS} : perméance du chitosane

Suite à ces résultats, on fait l'hypothèse que les épaisseurs d'enduits obtenus sur les films PET 12 μm sont similaires à ceux obtenus sur les films PET 130 μm avec les différents taux de vermiculite. On peut, alors, calculer la perméance à différents taux en vermiculite. Les résultats sont illustrés dans le tableau 2.

Tableau 2. Perméance expérimentale et calculé des films PET 130 μm et 12 μm

		25% VMT	40% VMT	50% VMT
PET 130 μm	Perméance calculée ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$)	0,0138	0,0056	0,0015
	Perméance expérimentale ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$)	0,01747	0,0062	0,0016
PET 12 μm	Perméance calculée ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$)	0,0172	0,00616	0,00159
	Perméance expérimentale ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}\cdot\text{bar}$)	0,01129	0,00626	0,00388

Le tableau montre que les perméances ont les mêmes ordres de grandeur pour les films enduits à différents taux de VMT quelle que soit l'épaisseur du film de PET. On pourra donc calculer les perméabilités des couches enduites du film PET 12 μm en supposant que les épaisseurs de couches sont les mêmes que celles des films 130 μm . Les résultats de mesure sont présentés dans la figure 18.

D'après ce graphe on peut noter que la perméabilité à l'hélium de deux couches de nanocomposite diminue de $2,14 \times 10^{-20}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) à $6,5 \times 10^{-21}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) en ajoutant 50% de vermiculite au chitosane dans des conditions sèches. On peut toutefois conclure que la linéarité en perméance est conservée et donc, on se limitera, par la suite, au film 130 μm pour la suite des travaux car il est plus facile à mettre en œuvre et à analyser.

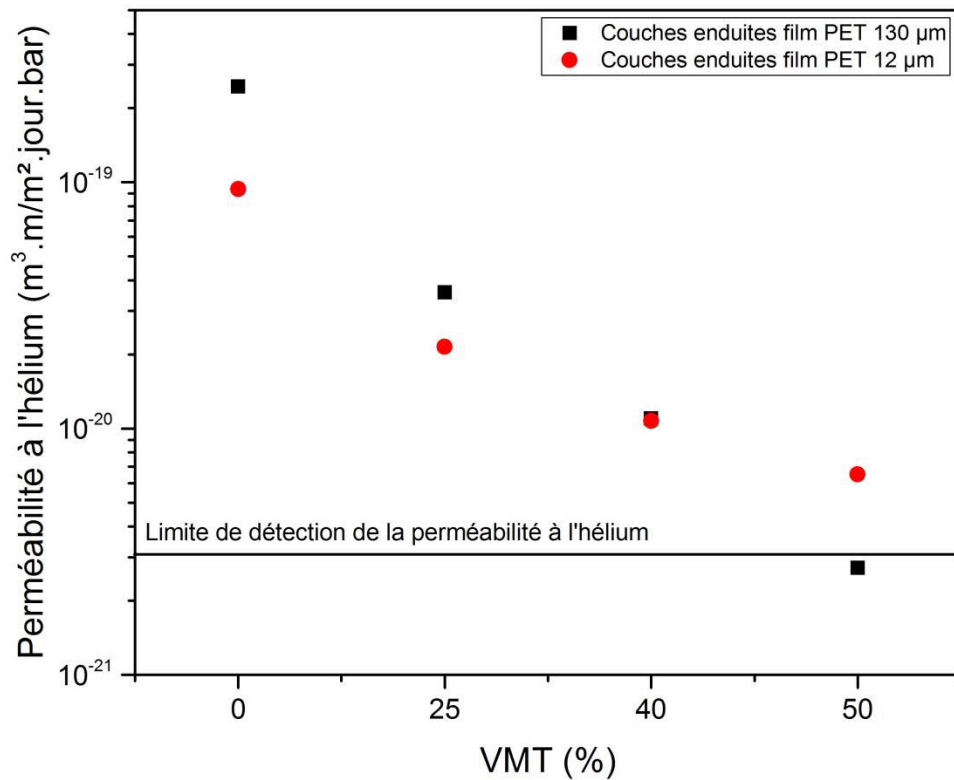


Figure 18. Perméabilité à l'hélium des couches globale de CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23°C et 0% HR).

4. Taux de transmission à l'oxygène des films PET revêtus en chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite

La présence de l'oxygène dans les aliments emballés peut provoquer de nombreuses réactions de détérioration, telles que des pertes d'éléments nutritifs, des changements de couleur, le développement d'arômes indésirables et la croissance microbienne. Il a également un effet considérable sur le taux de respiration et la production d'éthylène dans les fruits et légumes [100]. Pour ces raisons, la limitation de migration d'oxygène à l'intérieur des emballages alimentaires est souhaitable et la mesure de la transmission de l'oxygène par nos films est une mesure importante. Les mesures de la perméabilité en oxygène sont beaucoup plus longues que celles en hélium. Ainsi, la perméabilité à l'hélium a été mesurée initialement ; ce qui nous a permis de montrer un comportement linéaire de la perméabilité en fonction du taux de VMT et aussi de mettre en avant les films les plus intéressants de façon à limiter le nombre de mesures de perméabilité à l'oxygène.

La figure 19 montre les résultats du taux de transmission d'oxygène (OTR) du film PET enduit de deux couches de CS et CS/VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR). Comme nous pouvons observer sur cette figure, le CS apporte une nette amélioration de l'OTR, il diminue de 10,9 à 0,3 cm³/m².jour. Ces résultats nous ont permis également de calculer la perméabilité des couches revêtues (Equation 12 (Chapitre II : Matériels et Méthodes)) (figure 20). Il est ainsi possible de calculer la perméabilité à l'oxygène du CS qui est de 7.5×10⁻²³ m³.m/m².s.Pa. Cette valeur est inférieure à celle des films synthétiques commerciaux de PVDC (1.2×10⁻²¹ m³.m/m².s.Pa). Cette valeur est également inférieure à celles rapportées dans la littérature : 8×10⁻²¹(Duncan, 2011) [11], (Kurek et al 2014) [12], (Sathivel et al 2007) [13], 1.65×10⁻¹⁹ (Kurek, Galus, et al 2014) [14], 6.79×10⁻¹⁸ (Cussler et al 1988) [15], 3.13×10⁻¹⁶ (Kurek et al 2013) [16] et 1.77×10⁻¹⁴ m³.m/m².s.Pa (Kurek et al 2012) [17]. Cette faible valeur observée dans cette étude peut être expliquée par la différence dans le procédé de fabrication utilisé et par l'épaisseur finale de la couche de CS. En effet, la couche enduite est très mince par rapport à ce qui a été présenté par les autres auteurs. Cela peut conduire à un meilleur séchage de la couche par rapport à ce qui est observé dans la littérature. Pour les couches plus épaisses, l'eau ne pouvait peut-être pas être complètement extraite correctement du cœur de la couche dès qu'une couche superficielle de chitosane est séchée et formait une barrière à l'évacuation de l'eau dans les couches inférieures. Ceci signifie qu'une quantité non négligeable d'eau se trouverait dans la couche amenant une plus grande perméabilité au gaz par un effet plastifiant

du chitosane. Dans notre cas, les épaisseurs séchées sont donc plus fines facilitant l'évacuation d'une plus grande proportion d'eau et de plus, le processus de séchage utilisé est également plus long avec une température relativement basse (45 °C) et est sous vide.

Selon les résultats présentés dans la figure 19 et figure 20, on peut remarquer que l'OTR des films revêtus de PET diminue de 3.1×10^{-1} à 1.6×10^{-2} $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{jour}$ en ajoutant seulement 40% de VMT au CS dans des conditions sèches. En outre, un film de PET revêtu de 50% de VMT, où le revêtement a une épaisseur de 2,36 μm , expose un OTR inférieur à la limite de détection de l'instrumentation commerciale ($\leq 0.008 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{jour}$). La perméabilité à l'oxygène diminue après avoir ajouté du VMT au CS, ainsi que lorsque la composition du nanocomposite augmente en VMT. On peut noter que la perméabilité à l'oxygène d'un enduit constitué de deux couches de nanocomposite diminue de $7,5 \times 10^{-23}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) jusqu'à $4,3 \times 10^{-24}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) en ajoutant seulement 40 % en poids de VMT au CS dans des conditions sèches, alors que la perméabilité à l'oxygène de deux couches de nanocomposite peut atteindre une valeur encore inférieure à 2.3×10^{-24} ($\text{m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) pour 50% en poids de VMT. Même si un effet plus important sur les propriétés barrières aux gaz pourrait être attendu, la limite de détection de l'appareil est atteinte et l'évolution ne peut pas être détectée comme le montre la figure 20. Nous pouvons conclure que la présence de nanoparticules d'argiles dispersées dans le matériau a augmenté la longueur de chemin de diffusion de l'oxygène à travers la matrice chitosane. Cette tortuosité est bien dépendante du taux et du niveau d'exfoliation des nano-charges dans la matrice chitosane. Des facteurs d'améliorations de plus de 10 ont été obtenus sur l'OTR d'un film PET de 130 μm revêtu de 2 micromètres de CS/VMT et sur la perméabilité de l'enduit CS en rajoutant des VMT moyennant des taux de charges de 25 à 50%. Il est à noter également que la perméabilité de nos enduits CS et CS/VMT rivalisent avec le PVDC en apportant des facteurs de 10 à 50 en fonction du taux de charge.

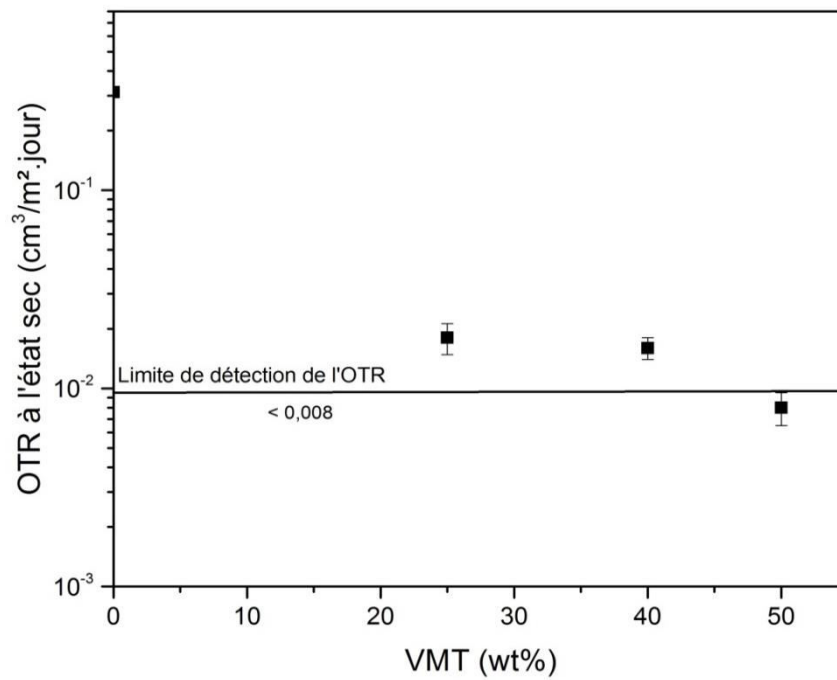


Figure 19. Taux de transmission d'oxygène du film PET enduit en deux couches de CS et CS/VMT à l'état sec en fonction du taux de VMT (23 ° C et 0% HR).

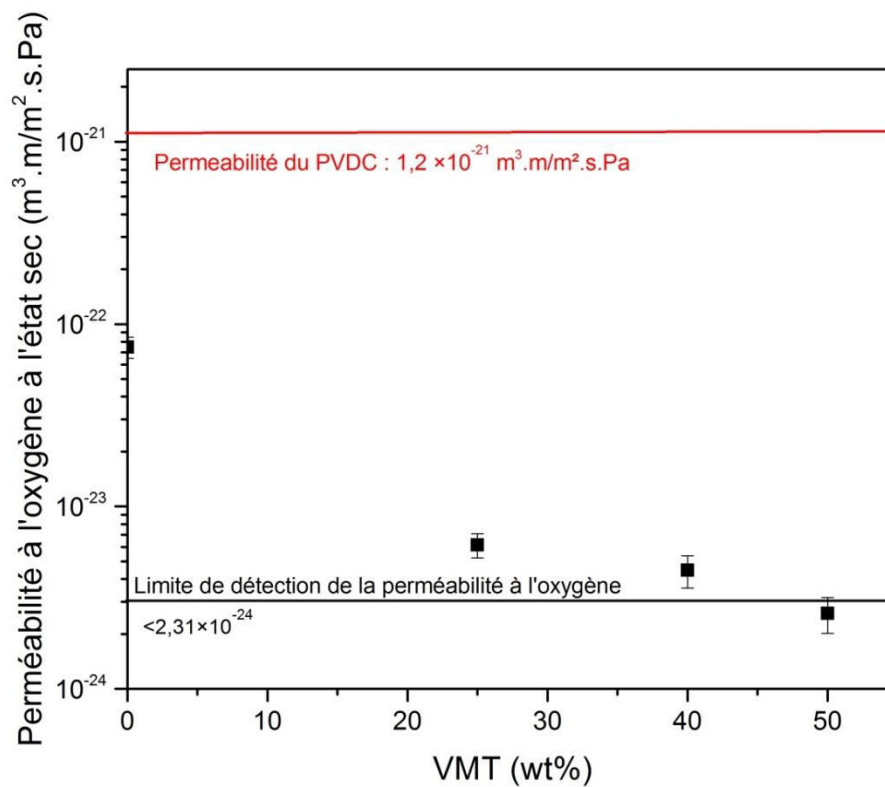


Figure 20. Perméabilité à l'oxygène de deux couches revêtues de nanocomposite CS/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR).

Conclusion

Dans cette étude, le traitement corona des films PET pour les revêtements à base de solutions aqueuses de polymères a été optimisé. Des nanocomposites de CS/VMT peuvent être préparés par un simple mélange d'une solution de VMT modifiée par un acide avec une solution aqueuse acidifiée de CS suivie par le processus de revêtement (Bar-coating) avec une bonne dispersion des charges nanométriques. L'épaisseur des couches revêtues a été déterminée avec succès au MEB (de 1 à 3 μm). Les perméances à l'hélium et à l'oxygène des films PET revêtus de CS ont été mesurées avec une baisse pouvant aller jusqu'à deux décades par rapport au film PET non revêtu pour l'hélium. Après avoir ajouté le VMT au CS, les perméances à l'hélium et à l'oxygène diminuent lorsque la composition du nanocomposite augmente en VMT. On a obtenu un facteur d'amélioration de la barrière (BiF) d'environ 100 pour l'hélium et de plus de 10 pour l'oxygène avec l'addition de 50% de VMT ; ce qui rend ces revêtements plus efficaces que des enduits de PVDC dans des conditions sèches avec des épaisseurs similaires. Ils pourraient donc être une alternative aux enduits PVDC qui sont généralement appliqués à des films de polyester et dont le rôle est de limiter le passage de l'oxygène à sec mais également jusqu'à des forts taux d'humidité.

Ainsi, le chapitre qui suit est consacré à une étude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières des films enduits chitosane et nanocomposites CS/VMT compte tenu des forts caractères hydrophiles de ces matériaux comparativement au PVDC qui peuvent entraîner une diminution drastique de leurs propriétés barrières.

Sommaire

Chapitre IV : Étude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières des films PET revêtus chitosane/VMT et chitosane-g-acide palmitique/VMT	105
Introduction	106
1. Etude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières du film PET revêtu de chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite	106
1.1. Cinétique d'absorption d'eau.....	106
1.2. Propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite en conditions humides	110
1.3. Modification chimique du chitosane par greffage.....	112
1.4. Caractérisation chimique du chitosane modifié par infra-rouge	113
1.5. Propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG)	114
1.6. Propriétés thermiques par analyse enthalpique différentielle (DSC).....	116
1.7. Caractérisation du polymère chitosane-g-acide palmitique par RMN 1H en phase solide	117
1.8. Essais de solubilité du chitosane après greffage.....	118
1.9. Réalisation des films enduits.....	119
2. Microstructure et épaisseurs des couches revêtues en chitosane	120
3. Taux de transmission à l'oxygène des films PET revêtus CS-g-AP et nanocomposite CS-g-AP/VMT en conditions sèches	123
4. Effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières du film PET enduit CS-g-AP/VMT	126
4.1. Cinétique de prise en eau des films enduits	126
4.2. Perméabilité à l'hélium des films enduits en conditions humides	128
5. Effet du taux d'humidité sur la perméance hélium du film PET enduit chitosane non greffé acide palmitique/vermiculite	130

Chapitre IV

Étude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières des films PET revêtus chitosane/VMT et chitosane-g-acide palmitique/VMT

Introduction

Dans le chapitre III, la vermiculite a été associée avec le chitosane pour améliorer les propriétés barrières du film de chitosane. Les films PET revêtus du nanocomposite CS+VMT ont de meilleures propriétés barrières à l'oxygène et à l'hélium que les films PET revêtus chitosane seul dans des conditions sèches (23°C et 0% HR). Par contre la forte sensibilité du chitosane à l'humidité nous conduit naturellement à étudier son comportement sous l'effet de l'humidité.

Dans ce chapitre nous nous intéressons dans un premier temps à étudier l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières des films PET revêtus chitosane ou de nanocomposite chitosane/VMT à différents taux de nano-charges. Par la suite, le chitosane sera modifié chimiquement par une réaction de greffage afin d'obtenir un comportement en perméabilité aux gaz moins sensible à l'humidité. Pour cela, dans notre étude, le greffage de l'acide palmitique sur les chaînes de chitosane a été effectué en suivant la méthode de M. Curcio et al (2009) [23] avec quelques adaptations. L'efficacité de ce greffage sera vérifié par analyse thermique DSC, spectroscopie infra-rouge, et 1H RMN solide. Les polymères chitosane greffés acide palmitique (CS-g-AP) obtenus pourront alors être utilisés de manière similaire au chitosane pur, seul ou mélangé avec de la vermiculite pour obtenir des revêtements du film PET. Les propriétés barrières de ces films ont été étudiées à différents taux d'humidité afin d'observer l'effet de ce greffage par rapport au chitosane pur.

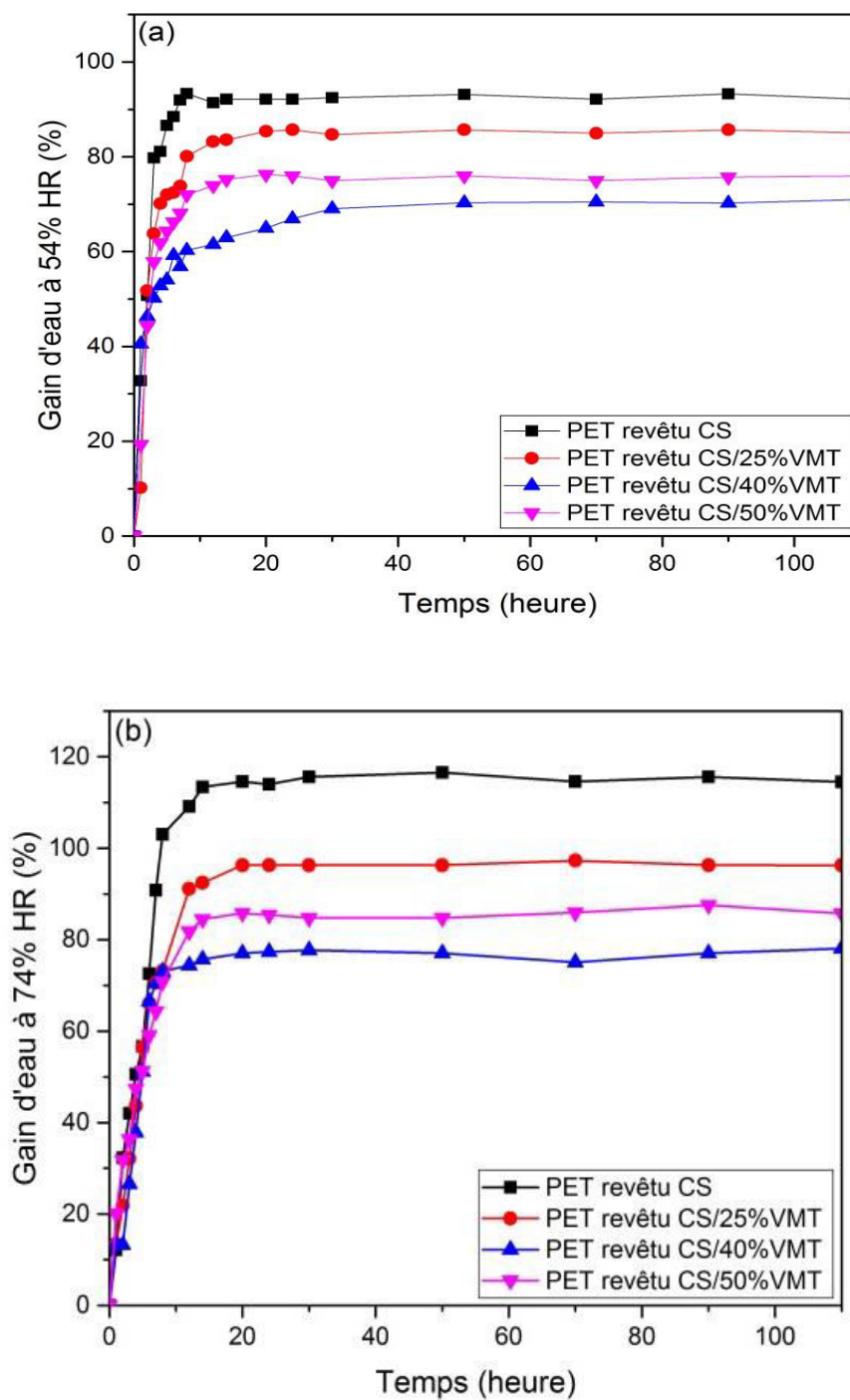
1. Etude de l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières du film PET revêtu de chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite

1.1. Cinétique d'absorption d'eau

Afin de mesurer les propriétés de perméabilité des différents films à différentes humidités relatives, ces derniers ont été mis dans les conditions pour lesquelles ils seront ensuite testés. La perméabilité à l'hélium de tous les films a été étudiée à quatre taux d'humidité relative (0%, 54%, 74% et 98%). Avant de réaliser l'essai, les films doivent être complètement déshydratés. Pour cela, les films sont maintenus à une température de 60°C dans une étuve. La déshydratation cause une réduction progressive de la masse des films et le séchage est considéré terminé lorsque la mesure de la masse d'un film conduit à une valeur constante. Ces valeurs sont alors considérées comme les masses initiales des films. Le film testé à 0% HR est utilisé à cet état.

Pour conditionner les films à 54 et 74% HR, les films déshydratés sont placés dans des dessiccateurs fermés. Les dessiccateurs contenant les films sont maintenus dans un milieu climatisé dont la température est de 23°C. Ils contiennent des solutions salines afin d'obtenir une humidité relative de l'atmosphère dans l'enceinte de 54 et 74%. La cinétique de gain d'eau a été évaluée en mesurant périodiquement l'incrément de masse des films à l'aide d'une balance à haute sensibilité (0,0001 g). Pour le taux de 98 % HR, les films ont été immergés dans l'eau, la surface humide des films a été doucement époncée avec un papier avant la pesée. Le gain en eau de chaque film a été calculé en utilisant l'équation 6 mentionnée précédemment au chapitre II et est montré dans la figure 1. On peut facilement voir que tous les films ont atteint l'état d'équilibre après une certaine période de temps et ont, ensuite, atteint une valeur stable quel que soit le taux d'humidité. Comme le chitosane est de nature hydrophile, le film de chitosane a absorbé de grandes quantités d'eau au cours des premières minutes. Mehdi Abdollahi et al (2012) [179] ont aussi montré que le chitosane pur présentait une plus grande sorption d'eau que le film de nanocomposite de chitosane/argile.

On peut voir sur la figure 2 qui représente le gain d'eau à l'équilibre en fonction du taux en VMT, que l'absorption d'eau des nanocomposites diminue avec l'augmentation de la teneur en VMT de 0 à 40% en poids quel que soit le taux d'humidité, puis augmente légèrement lorsque la teneur en VMT est supérieure à 40% en poids. Ce résultat est en accord avec le résultat de Dajian Huang et al (2012) [113] qui ont aussi montré que l'absorption d'humidité des nanocomposites diminue avec l'augmentation de la teneur en sepiolite de 0 à 4% en poids puis, augmente légèrement lorsque la teneur en sepiolite est supérieure à 4% en poids. Par contre, ces résultats sont en contraste avec le résultat de Lavorgna et al [180] qui montrait que le nanocomposite avec un taux de 3 et 10% en poids présentait une plus grande sorption d'eau que le film de chitosane pur.



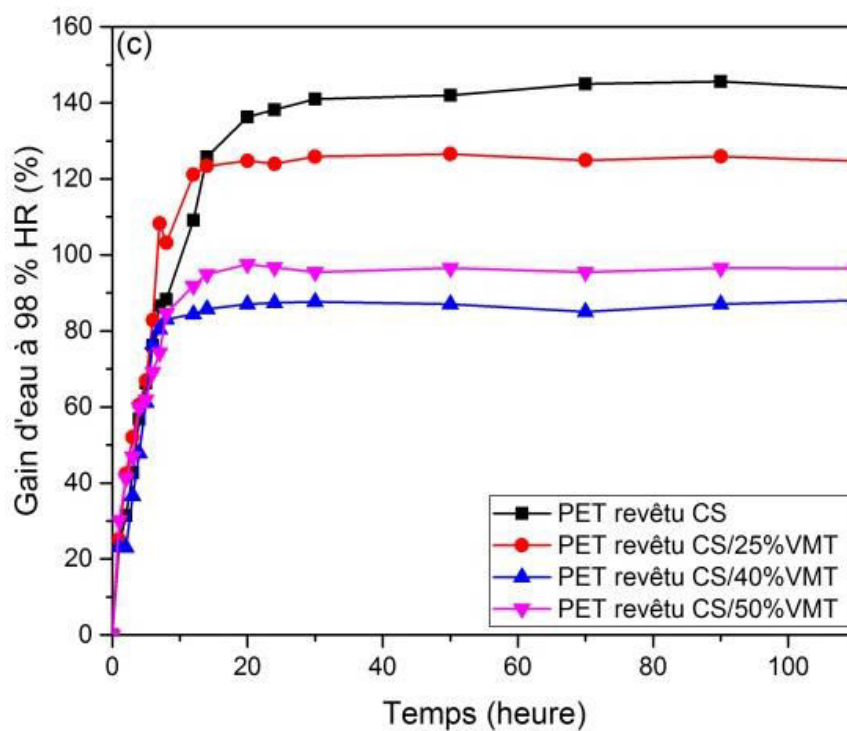


Figure 1. Gain d'eau des films PET enduit CS et PET enduit CS/VMT en fonction du temps à différents taux d'humidité (a) 54% (b) 74% et (c) 98% HR

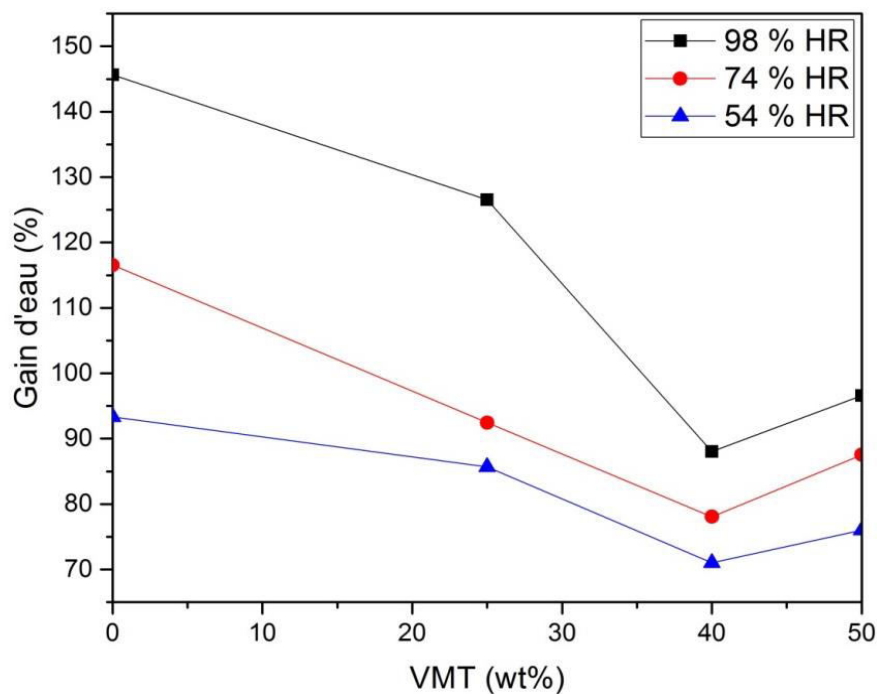


Figure 2. Gain d'eau à l'équilibre en fonction du taux en VMT à T=23°C

1.2. Propriétés barrière à l'hélium des films PET revêtus de chitosane et nanocomposite chitosane/vermiculite en conditions humides

Comme constaté lors du chapitre 3, les films de chitosane ainsi que la version nanocomposite avec ajout de vermiculite présentent de bonnes propriétés barrières aux gaz en conditions sèches. Cependant, leur efficacité de barrière est généralement significativement influencée par l'humidité environnementale [17]. Pour vérifier cela dans le cas de nos films PET avec un revêtement chitosane ou nanocomposites, la perméance à l'hélium en conditions humides a été mesurée. Les résultats sont visibles dans la figure 3. Cette perméance à l'hélium des films de PET non-revêtus n'est pas affectée de manière significative par l'augmentation du taux d'humidité comme on peut le voir sur les colonnes blanches qui n'évoluent pas. A la température d'étude (23°C), le PET est à l'état vitreux et comme il s'agit d'un matériau peu polaire, on constate bien que l'eau n'a pas d'influence notable sur le comportement de ce matériau. Dans le cas des films revêtus des différents enduits, la perméance reste stable jusqu'à 54% HR. Par contre, lorsque le taux d'humidité relative augmente jusqu'à 74 % et au-delà, la perméance augmente drastiquement en passant par exemple pour le film PET/ (CS/VMT 40%) de 6.10^{-3} g/m².j.bar à $3,5.10^{-2}$ g/m².j.bar à 74% HR puis 7.10^{-2} g/m².j.bar à 98% HR, soit la perméance du film de PET simple. La totalité du gain amené par l'enduit est donc perdu à 98% HR. Cependant, il est notable qu'à 74% HR, un gain proche de 3 (de 7.10^{-2} à $2,5.10^{-2}$ g/m².j.bar) est malgré tout obtenu avec l'addition d'un enduit CS/50%VMT. La figure 4 représente ensuite la perméabilité à l'hélium de deux couches revêtues de CS/VMT à différents taux d'humidité. Cette figure montre que la perméabilité des couches diminue lorsque le taux de VMT augmente comme vu au préalable et elle n'est pas modifiée jusqu'à 54% d'HR. Il est acquis que l'humidité joue un rôle important dans le phénomène de transfert gazeux dans la matrice. Lorsque l'HR augmente au-dessus de 74%, la perméabilité augmente fortement jusqu'à faire disparaître le caractère barrière du chitosane et de ses renforts vermiculite. Ceci est principalement dû à la présence de fortes liaisons hydrogène au sein du chitosane ainsi qu'avec la vermiculite et qui peuvent donc être remplacées par des liaisons avec l'eau. A une humidité relative élevée, la teneur en humidité du film augmente et le film est très largement plastifié par l'eau. Ainsi, la mobilité de la chaîne polymère augmente augmentant ainsi, la diffusivité de l'humidité [181].

On peut conclure que l'utilisation de chitosane chargé de 20%, 40% et 50% en VMT semble donc être très intéressante pour améliorer les propriétés barrières du PET à des taux d'humidité relative peu élevés, sachant qu'un gain est toujours notable à 74% de HR.

Toutefois, des travaux complémentaires qui seront présentés au paragraphe suivant à la matrice chitosane sont encore nécessaires pour améliorer les propriétés barrières du PET à fort taux d'humidité tout en restant dans des produits sains en évitant le PVDC.

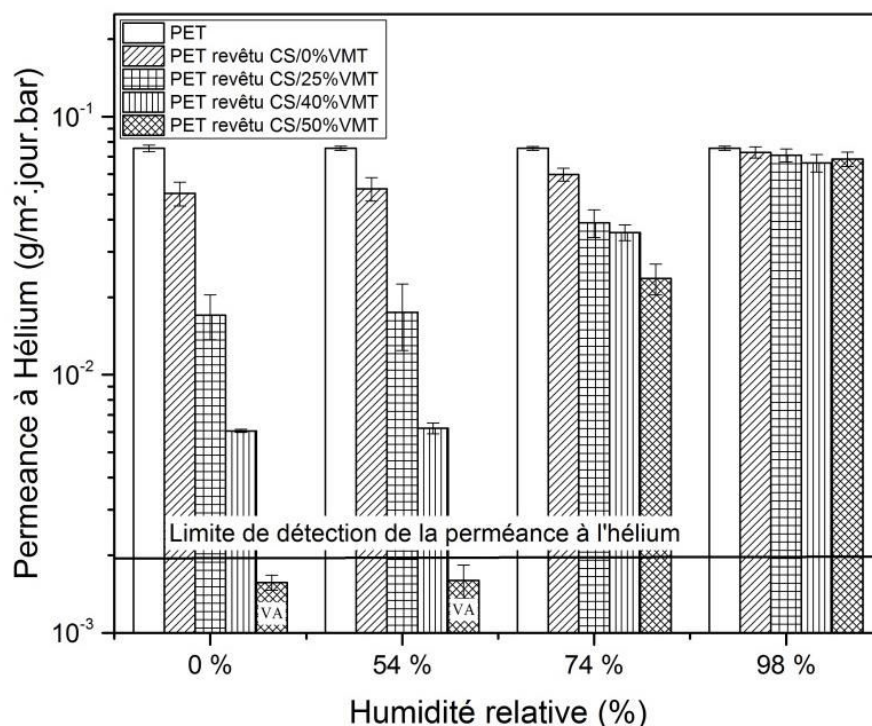


Figure 3. Perméance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

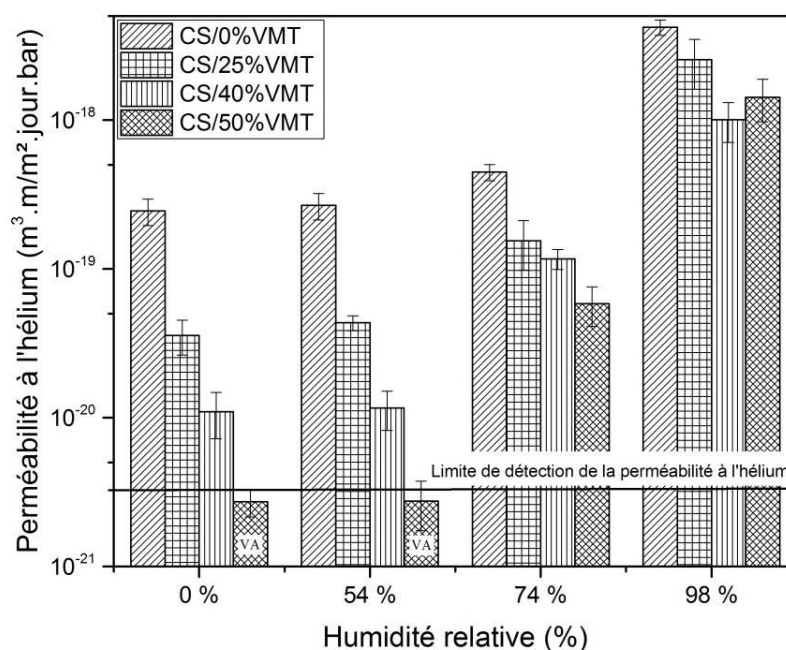


Figure 4. Perméabilité à l'hélium des enduits formés de deux couches revêtues de CS/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

1.3. Modification chimique du chitosane par greffage

Afin de modifier le comportement du chitosane en conditions humides, il a été envisagé de modifier sa structure chimique et notamment de diminuer la quantité de fonctions sensibles aux liaisons hydrogènes, tout en augmentant son hydrophobie par l'ajout de longues chaînes carbonées. Pour cela, dans la structure du chitosane sont présents des groupes hydroxyles et amines qui sont les principaux groupes fonctionnels par lesquels l'hydrophilicité du chitosane peut être modifiée [182]. Dans des études récentes, l'hydrophobie du chitosane a été améliorée avec succès par greffage d'acides gras à longue chaîne hydrophobe tels que l'acide stéarique sur les groupes amines du chitosane [183]. Notre hypothèse de recherche est que la structure de chitosane peut être modifiée par une modification hydrophobe telle que le couplage via les groupements acides carboxyliques de l'acide palmitique en présence d'EDC comme un catalyseur. L'acide palmitique est un acide gras hexadécanoïque saturé ($C_{16}H_{32}O_2$) qui peut être utilisé pour greffer les molécules de chitosane. L'acide palmitique est stable et facile à manipuler comparé à des acides gras insaturés qui sont sensibles à l'oxydation.

L'ajout d'une longue chaîne carbonée fortement hydrophobe au sein du chitosane devrait limiter l'impact de l'humidité sur les propriétés barrières de celui-ci. Le paragraphe qui suit s'intéresse à présenter les différentes méthodes de caractérisation du chitosane greffé.

Le greffage du chitosane avec l'acide palmitique a été préparé en présence d'un agent de réticulation hydrosoluble, l'EDC (Figure 5). La réaction de greffage a eu lieu entre les groupes acides carboxyliques de l'acide palmitique et les groupes amines du chitosane, ce qui a entraîné la formation de ramifications via des fonctions amides et la libération de molécules d'eau.

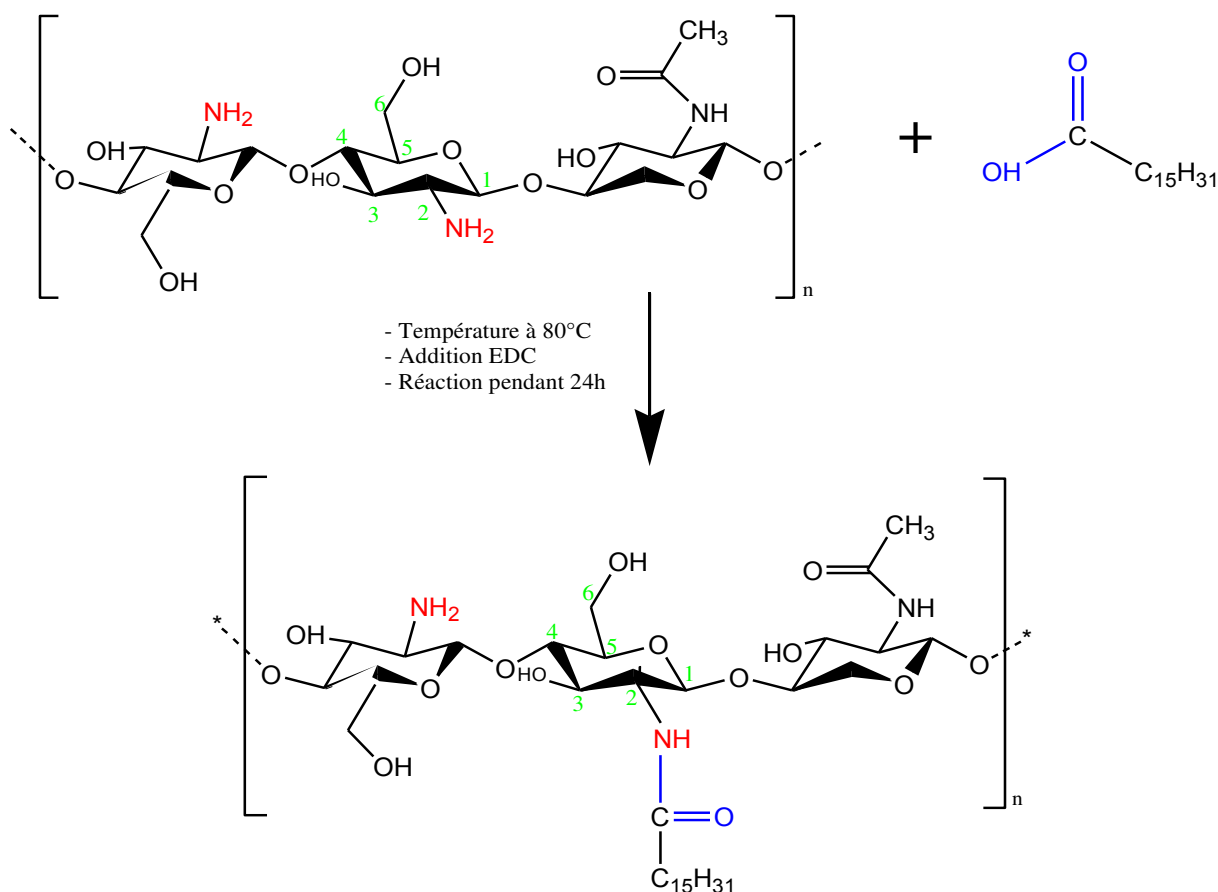


Figure 5. Synthèse du copolymère de chitosane-g-acide palmitique par greffage

1.4. Caractérisation chimique du chitosane modifié par infra-rouge

Afin de vérifier que le greffage a bien été réalisé, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées. Le greffage de ces deux polymères a tout d'abord été observé par spectroscopie FTIR. Les spectres IR du chitosane (CS), du chitosane-g-acide palmitique (CS-g-AP) et d'un mélange chitosane acide palmitique sans réaction de greffage (CS/AP) sont représentés sur la figure 6, le CS présente un pic large dans la région de 3400 cm^{-1} qui correspond au groupe hydroxyle. Les intensités du chitosane greffé à 1311 et 1375 cm^{-1} (qui ont été affectés la déformation C-C) ont augmenté par rapport à l'absorption du CS et CS+AP. Ces pics démontrent la présence résiduelle d'acide palmitique au sein du chitosane. Enfin, la présence du pic à 1652 cm^{-1} qui correspond à un groupement amide démontre que l'acide palmitique a effectivement été greffé sur les chaînes de CS. Afin de confirmer ces résultats, une analyse thermique a été faite.

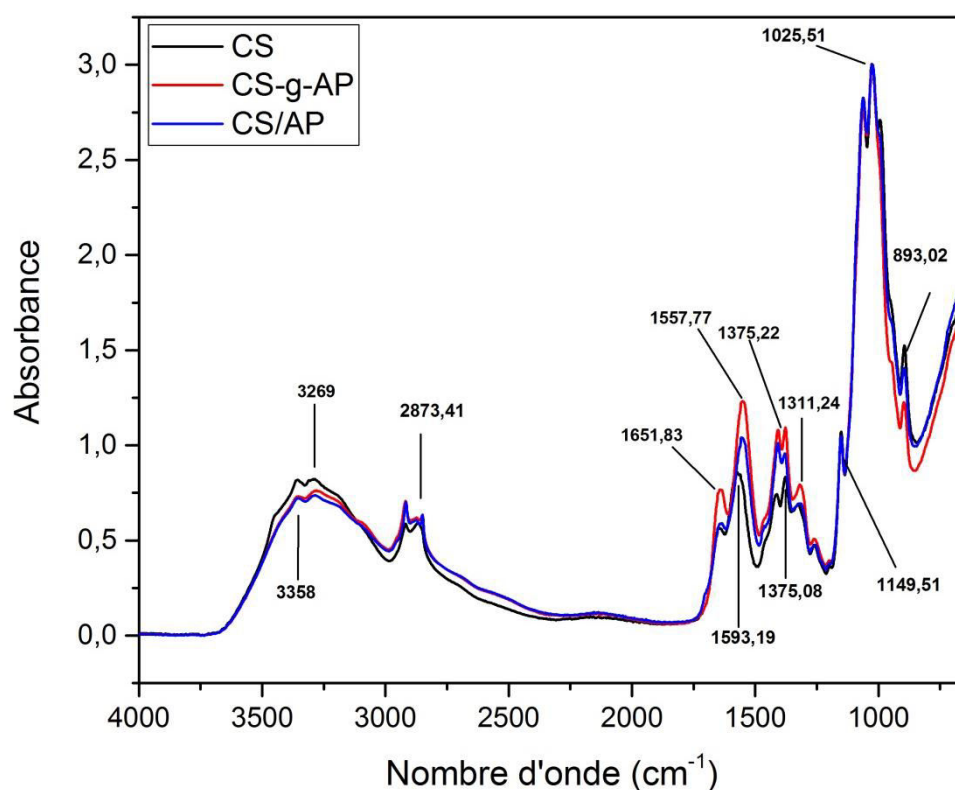


Figure 6 . Spectre infra-rouge du CS, du CS-g-AP et du mélange CS/AP

1.5. Propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée pour étudier la stabilité thermique du CS-g-AP préparé à partir du greffage de l'acide palmitique à la chaîne de chitosane. La courbe de dégradation de l'acide palmitique présente une perte de poids en une seule étape, la décomposition commençant à 145°C (Figure 7 a). D'après le calcul de la dérivée de cette courbe (Figure 7 b), la température de dégradation de l'acide palmitique est de 201°C. Deux principales étapes de la perte en masse apparaissent pour le CS et CS-g-AP. Pour le CS, le premier stade est observé autour de 100 °C dû à la perte d'eau. La deuxième étape de la perte de poids se produit dans la plage de température allant de 250 à 350 °C, cela est associé à la dégradation du squelette du CS qui est à une température de 311°C. La courbe de dégradation de CS-g-AP présente aussi deux étapes de la perte de poids. La première perte de poids est observée autour de 140° C et la deuxième se produit dans la plage de températures de 240 à 330 °C. D'après la Figure 7 b la température de dégradation de chitosane greffé est de 304°C. On peut conclure qu'il y a une légère différence de température de dégradation pour le CS greffé par rapport au CS comme vu dans la littérature [109]. De plus, les figures montrent

qu'il n'y a pas une dégradation de l'acide palmitique greffé dans le CS-g-AP à la même température que celle de l'acide palmitique seul. Ceci démontre que l'acide palmitique a effectivement été greffé sur les chaînes de CS.

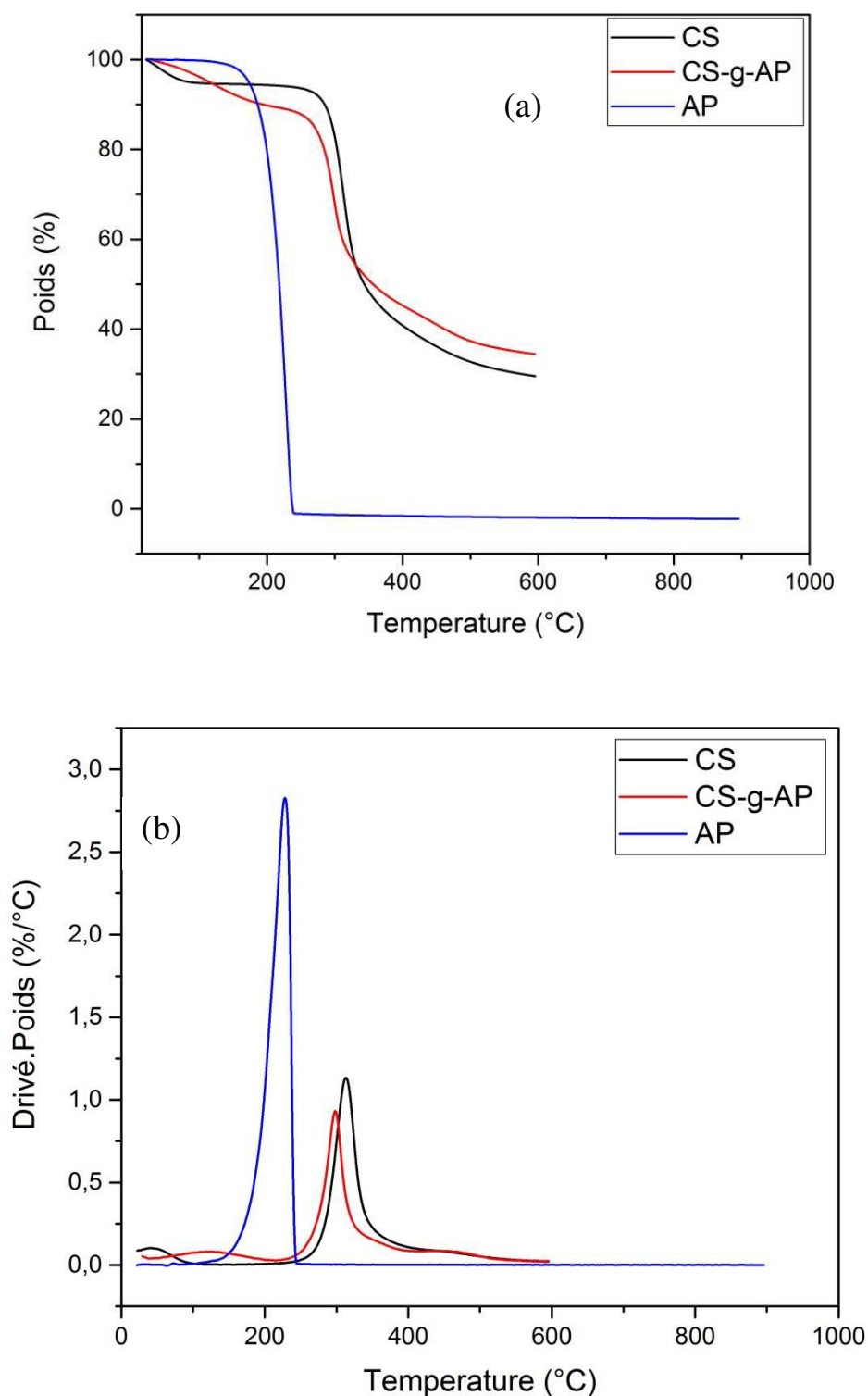


Figure 7. Thermogrammes ATG (a) et les dérivés (b) du CS, de l'acide palmitique et du CS-g-PA

1.6. Propriétés thermiques par analyse enthalpique différentielle (DSC)

Rappelons que la réaction de greffage a eu lieu entre les groupes carboxyles d'acide palmitique et les groupes amines du chitosane, ce qui a entraîné la formation de ramifications d'amides et la libération d'une molécule d'eau en équilibre. Pour ce faire, des proportions respectives de 23 et 77% d'acide palmitique et de chitosane ont été utilisées. Une analyse thermique par DSC a été réalisée afin de confirmer l'hypothèse de greffage de l'acide palmitique à la chaîne de chitosane. Avant les mesures, tous les échantillons ont été conditionnés à sec (0% HR, 23°C). Les thermogrammes DSC obtenus à la deuxième chauffe pour le CS, AP et le CS-g-AP sont présentés dans la figure 8. Le thermogramme de l'acide palmitique montre un pic de fusion à 65°C. Dans le cas du CS-g-AP, la présence d'acide palmitique a bien été confirmée par FTIR mais lors de l'analyse DSC, aucun pic de fusion n'est observé à 65°C. Par contre, ce pic est bien présent dans le cas du mélange entre le chitosane et l'acide palmitique (CS+AP). Si ce pic a disparu après le greffage sur le CS, cela implique qu'il ne peut pas cristalliser dans cette situation. Cela peut s'expliquer par le fait qu'étant greffé, les chaînes d'acide palmitique ne peuvent pas s'organiser et donc ne peuvent pas cristalliser. Un pic endothermique très faible est observé, mais à 116°C au lieu des 65°C attendus. Cette modification du comportement de cristallisation a tendance à confirmer que l'acide palmitique résiduel est bien greffé sur les chaînes de chitosane car il ne peut pas cristalliser une fois greffé.

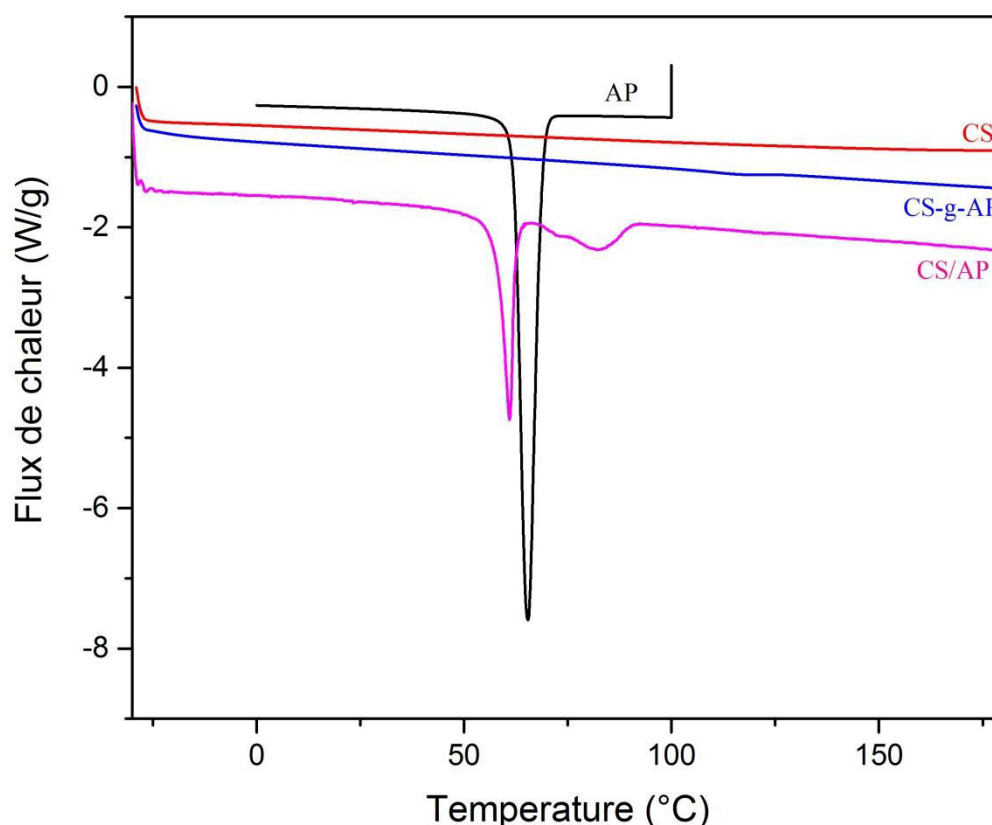


Figure 8. Thermogrammes DSC obtenus au deuxième balayage pour la PA, le CS et CS-g-AP et le mélange CS/AP

1.7. Caractérisation du polymère chitosane-g-acide palmitique par RMN 1H en phase solide

Afin de compléter la caractérisation de la réaction de greffage, une étude structurale a également été faite à l'aide de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire. Le spectre RMN ^1H en phase solide du CS-g-AP est présenté sur la figure 9. Ce spectre correspond à une expérience de polarisation directe ^{13}C avec découplage dipolaire des protons et rotation à l'angle magique. Les contributions des carbones du CS sont présentées en noir. Les pics à 13,6 et 178 ppm sont attribués respectivement aux carbones de méthyle et de carbonyle. Le carbone C_2 , lié au groupe N-acétyle, donne un déplacement chimique de 57 ppm. Le C_6 , correspondant au groupe hydroxyméthyle, résonne à 60 ppm. Les déplacements chimiques assez proches à 74 et 74,4 ppm sont attribués aux carbones de pyranose C_3 et C_5 , respectivement. Un hydroxy méthyle est lié à C_5 tandis qu'un hydroxyle est attaché à C_3 . Les carbones impliqués dans la liaison glycosidique, à savoir C_4 et C_1 , présentent des déplacements chimiques à 83,3 et 104,3 ppm, respectivement. Tous les pics correspondant au chitosane sont bien retrouvés. Les pics en rouge correspondent aux différents groupements

méthyle de l'acide palmitique (CH₂). Malheureusement, aucun déplacement du pic correspondant au carbone lié à la fonction amine qui devient une fonction amide n'a pu être observé. Cependant, puisque le CS a été lavé après la réaction de greffage éliminant de fait toute présence résiduelle d'acide palmitique non réagi, la présence des carbones issus de l'acide palmitique (après greffage) sur les spectres de RMN 13C en phase solide montre que la réaction a bien eu lieu.

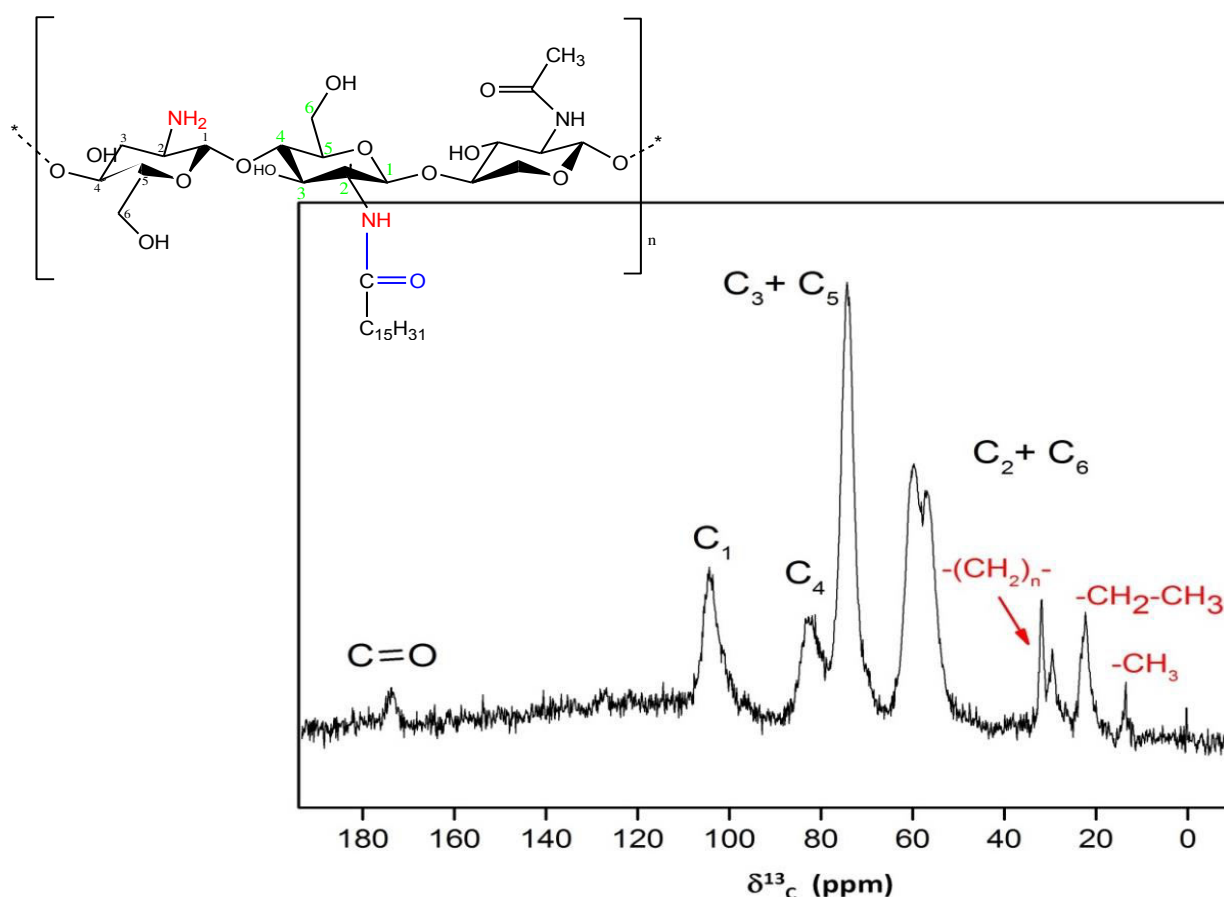


Figure 9. Spectre RMN ¹³C obtenu en phase solide du CS-g-AP (vitesse de rotation du rotor de 4 kHz, T = 27°C)

1.8. Essais de solubilité du chitosane après greffage

Comme le caractère hydrophile/hydrophobe du chitosane est censé évoluer avec le greffage de l'acide palmitique, la solubilité de ce dernier n'est pas attendue comme similaire. Le tableau 1 regroupe les différents solvants utilisés pour solubiliser le chitosane après greffage. Le CS-g-AP présente effectivement une solubilité différente du chitosane pur. Le chitosane est soluble dans une solution aqueuse acidifiée tandis que les deux copolymères ne sont pas solubles dans aucun des solvants testés et ont seulement gonflés dans l'acide acétique

(1%). Cette différence de solubilité confirme qu'il y a eu une modification chimique sur la chaîne du chitosane. D'après ce test de solubilité, le solvant choisi pour la solubilisation du CS-g-AP est le mélange de la solution aqueuse d'acide acétique 1% et l'acétone (2 :1 (v/v)). Ce dernier est utilisé pour préparer le film pur de CS-g-AP et CS-g-AP/VMT.

Tableau 1. Test de solubilité de CS-g-AP

Solvants pur	Chitosane	CS-g-PA
H ₂ O	Insoluble	Insoluble
H ₂ O/Acide acétique (1%)	très soluble	un peu soluble
Acétonitrile	Insoluble	Insoluble
Ethanol	Insoluble	Insoluble
Acétone	Insoluble	Insoluble
DMSO	Insoluble	Insoluble
Mélange H₂O/acide acétique 1% / solvants (2 :1 (v/v))		
H ₂ O/acide acétique 1% / Acétone		Soluble
H ₂ O/acide acétique 1% / Acétonitrile		Insoluble
H ₂ O/acide acétique 1% / Ethanol		Insoluble
H ₂ O/acide acétique 1% / DMSO		Insoluble

1.9. Réalisation des films enduits

Après le test de solubilité, nous avons procédé à l'élaboration des enduits à base de CS-g-AP et CS-g-AP/VMT de manière similaire à ce qui a été fait avec le chitosane non greffé pour pouvoir observer l'effet du greffage sur les propriétés de l'enduit. Deux taux de VMT ont été choisis : 25 et 60%. Le 25% permettra d'obtenir une valeur raisonnable, notamment en termes de propriétés mécaniques et constitue un bon compromis propriétés barrières/qualité générale de l'enduit. Le 60% quant à lui servira de valeur limite, ce taux étant très élevé par rapport à ce qui se fait classiquement. La figure 10 présente les images des films PET revêtus de deux couches de CS, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT avec différents taux de

VMT. On peut remarquer que le film PET enduit de CS-g-AP a une surface un peu translucide par rapport au film PET enduit CS. De plus, la teinte jaune augmente avec l'augmentation du taux de VMT comme observé précédemment pour le non greffé. Globalement tous les films sont visuellement transparents. Ces résultats sont en accord avec les résultats des films PET enduits CS/VMT.

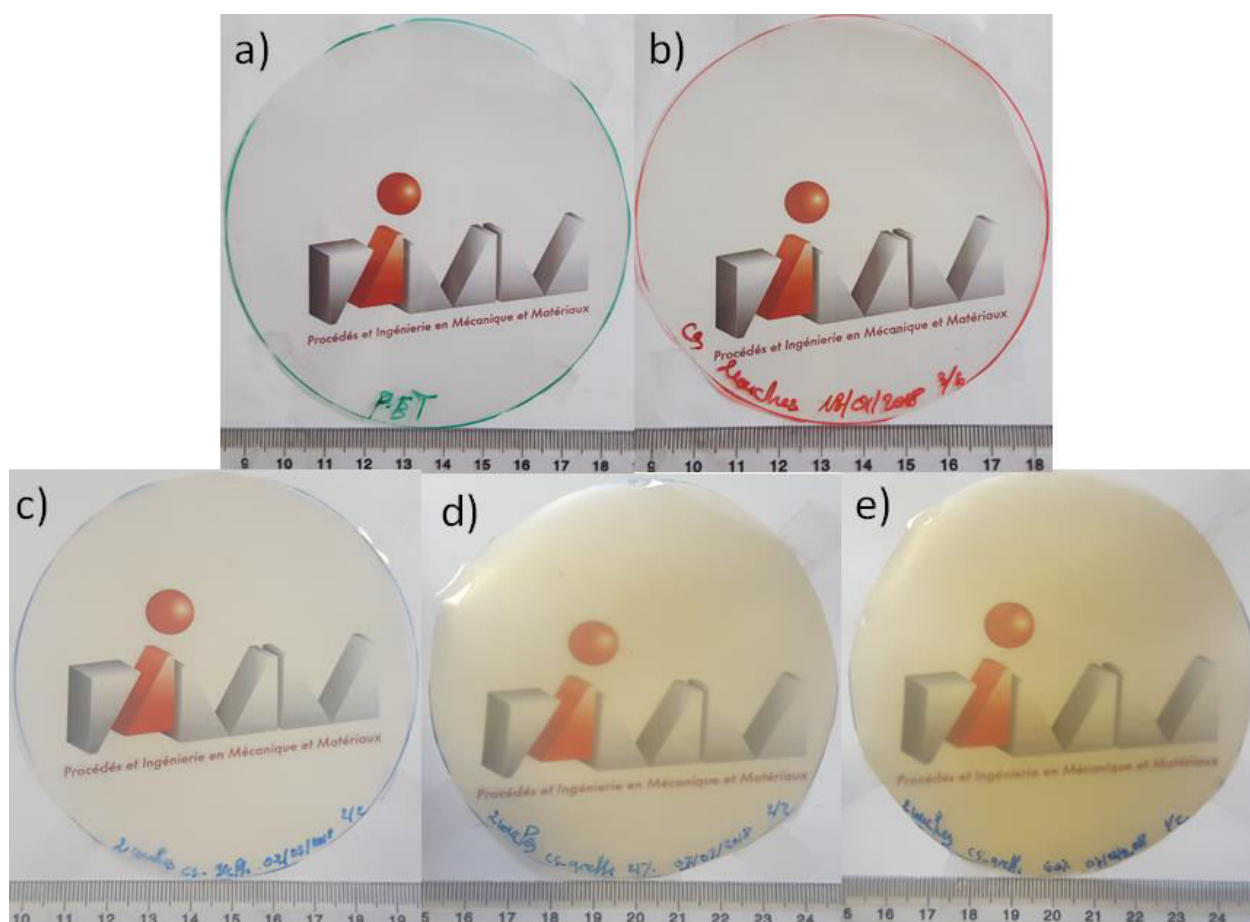


Figure 10. Images des films PET revêtus de deux couches: a) PET non revêtu b) PET revêtu de CS c) PET revêtu de CS-g-PA/ VMT d) PET revêtu de CS-g-PA/25% VMT e) PET revêtu de CS-g-PA/60 % VMT

2. Microstructure et épaisseurs des couches revêtues en chitosane

Les films PET ont donc été enduits en deux couches de CS-g-AP/VMT avec un taux de 25 et 60% en VMT. L'épaisseur de ces couches a été mesurée de la même manière que les films PET revêtus CS/VMT par observation MEB. La figure 11 présente le cliché MEB des films PET enduits en deux couches de CS-g-AP/VMT. Comme on peut le voir, les couches enduites présentent une bonne adhésion au film PET et ne présentent aucun défaut. De plus,

ces images montrent l'absence de pores ou d'autres inclusions. On peut conclure que la qualité des couches de chitosane greffé obtenue est similaire à celle obtenue avec le CS non greffé. Cependant, la figure 12 montre que les épaisseurs des couches enduites de CS-g-PA sont plus épaisses que celle des couches préparées en CS non greffé pour les mêmes taux de nano-charges. L'épaisseur de la couche de CS-g-AP est de l'ordre de 2,5 μm . Par contre, l'épaisseur de la couche de CS est de l'ordre de 2,1 μm , soit une augmentation de 0,4 μm . Après l'ajout de la VMT, l'épaisseur des couches passe de 3,01 à 2,9 μm pour 25 et 60% de VMT, respectivement. Cela peut être dû à la méthode de bar coater (les couches ont été étalées manuellement) mais également à la différence de densité entre le chitosane pur (1,411 g/cm^3) présentant une très forte cohésion via les liaisons hydrogènes et le chitosane greffé (1,317 g/cm^3) où les greffons repoussent les chaînes les unes des autres.

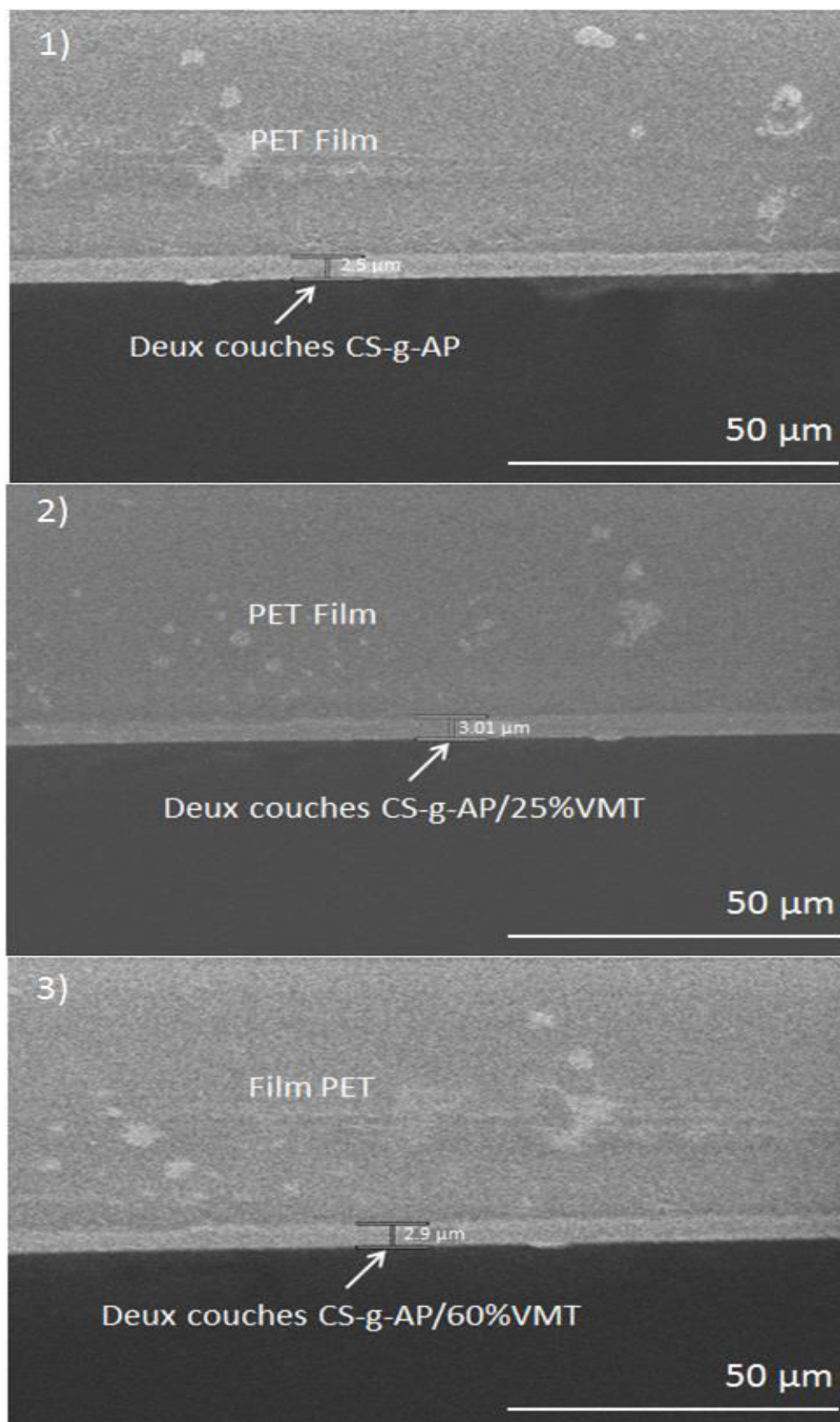


Figure 11. Images MEB de l'épaisseur des couches revêtues du film PET : 1) deux couches CS-g-AP, 2) deux couches CS-g-AP/25% VMT et 3) deux couches CS-g-AP/60% VMT

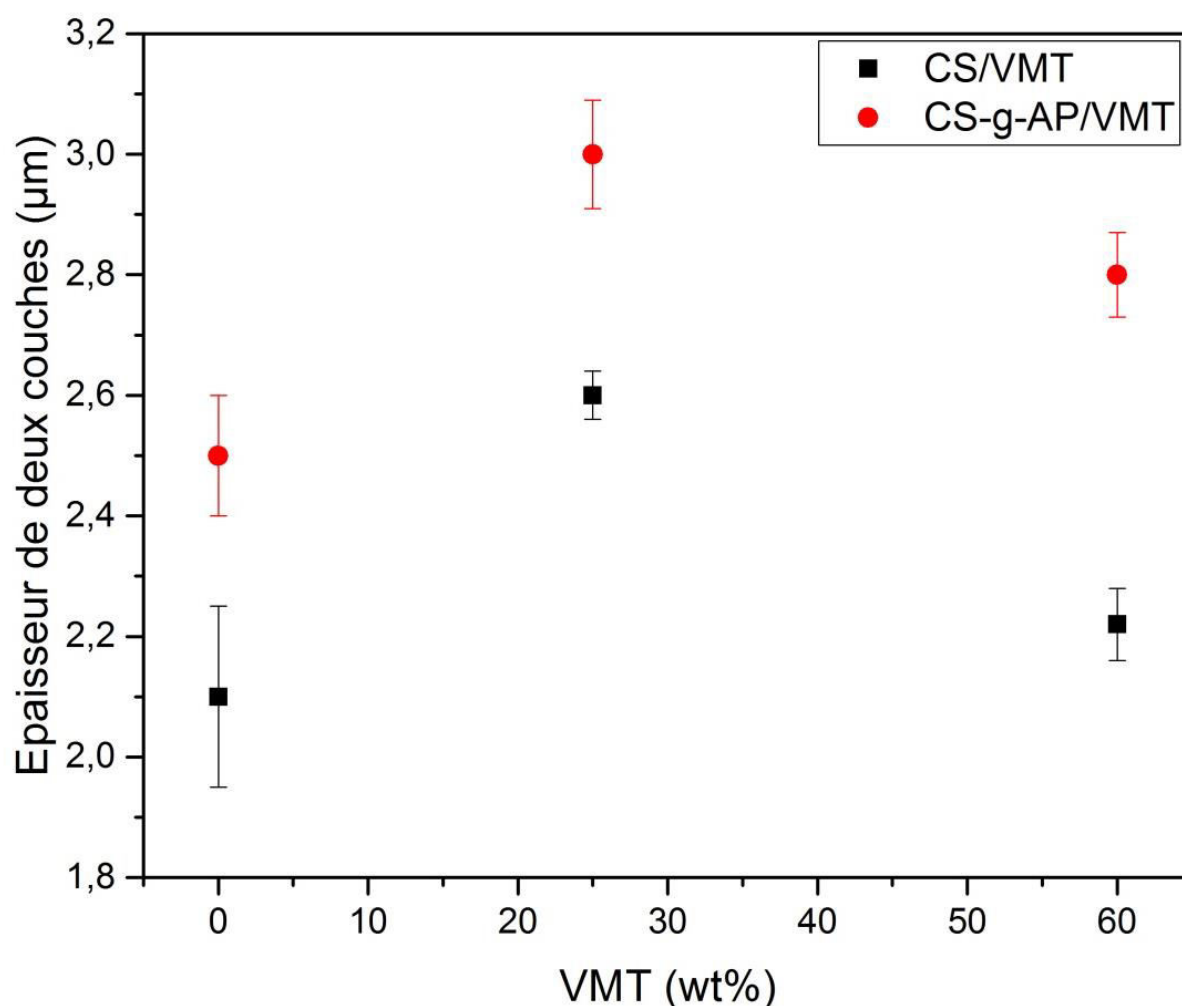


Figure 12. Épaisseurs moyennes des couches CS/VMT et CS-g-AP/VMT revêtues du film PET mesurées au MEB

3. Taux de transmission à l'oxygène des films PET revêtus CS-g-AP et nanocomposite CS-g-AP/VMT en conditions sèches

Etant donné que les couches enduites de chitosane greffé présentent les mêmes qualités que celles de chitosane pur et que les épaisseurs sont comparables, les études de perméabilité peuvent être menées de manière similaire au chapitre précédent. Il importe tout d'abord de connaître la modification du comportement barrière à l'état sec. En effet, l'ajout de greffons sur les fonctions amines du chitosane doit diminuer la quantité de liaisons hydrogène présentes dans le matériau. Or, ces liaisons hydrogènes sont responsables des bonnes propriétés barrières. Il est donc nécessaire que ces propriétés ne soient pas trop affectées par le greffage. La figure 13 montre une comparaison entre les résultats du taux de transmission

d'oxygène (OTR) du film PET enduit de deux couches de CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT à l'état sec (23°C et 0% HR).

D'après cette figure, on remarque que l'OTR du chitosane greffé et non-greffé se superpose parfaitement et ce, quel que soit le taux de nano-charges ajouté. Ce dernier diminue lorsqu'on a ajouté la VMT au CS-g-AP. En outre, un film de PET revêtu de 60% de VMT, où l'épaisseur de la couche enduite est de l'ordre de 2,9 μm , expose un OTR inférieur à la limite de détection de l'instrumentation commerciale ($\leq 0.008 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{day}$). On peut conclure que ces résultats sont semblables aux résultats du chitosane non greffé et les propriétés ne sont pas dégradées par la présence du greffage même si les épaisseurs déposées avec le CS greffé sont un peu supérieures à celles du CS non greffé.

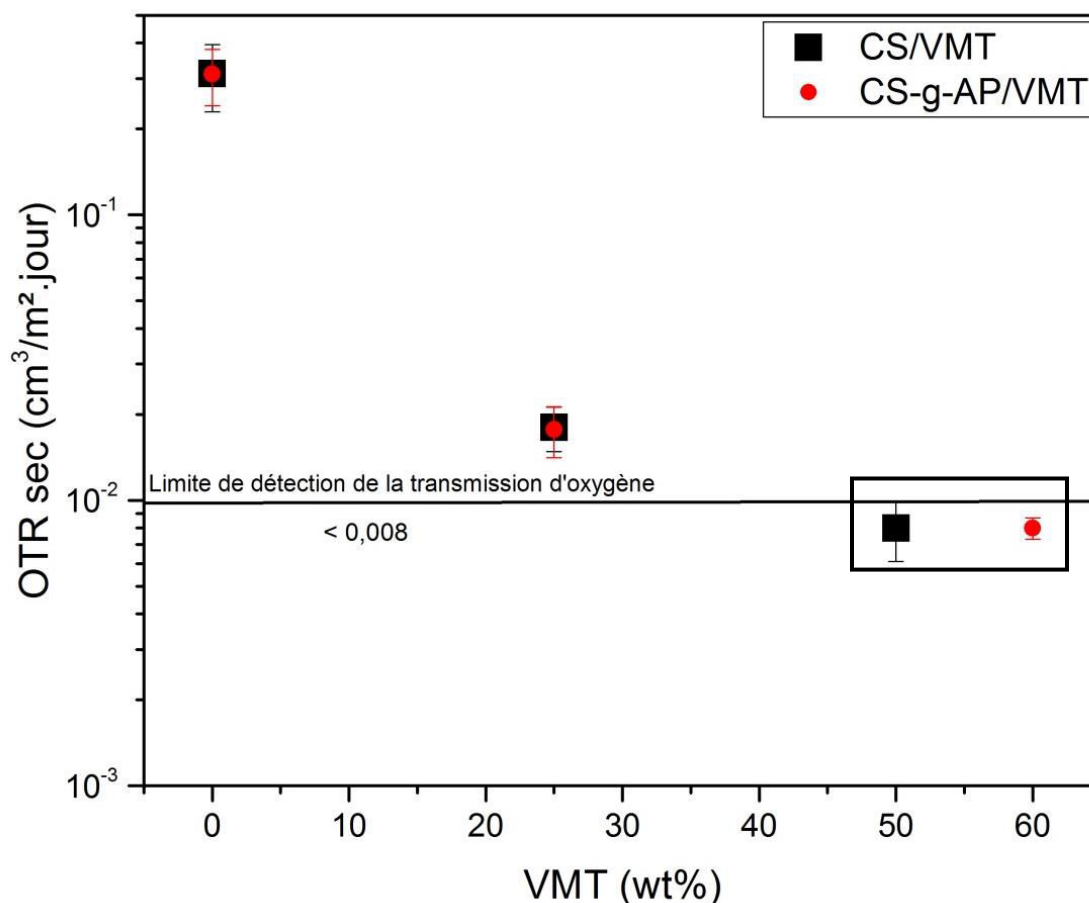


Figure 13. Taux de transmission d'oxygène du film PET enduit en deux couches de CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR) (□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

Les résultats d'OTR nous permettent de calculer la perméabilité des couches enduites et de prendre en compte les différences d'épaisseur. Ces résultats sont présentés dans la Figure 14.

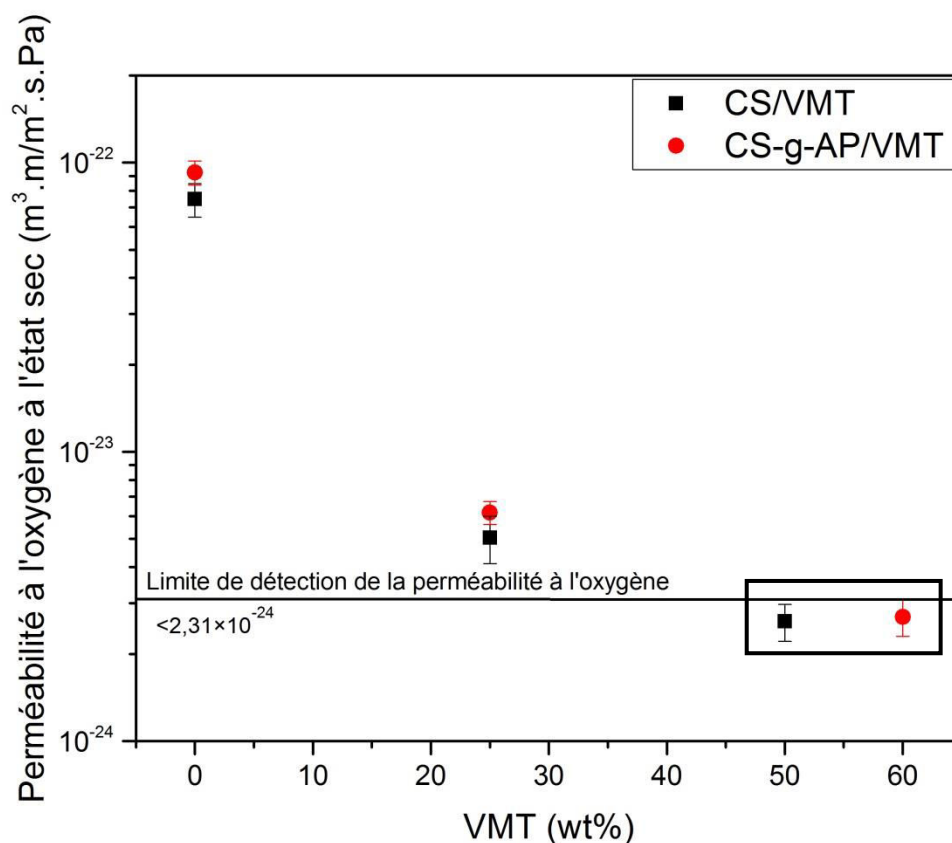


Figure 14. Perméabilité à l'oxygène de deux couches revêtues de nanocomposite CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23 ° C et 0% HR)
(□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

On peut voir sur la figure que la perméabilité des couches à base du chitosane greffé est légèrement moins bonne que la perméabilité des couches en chitosane seule, cela est dû à la différence de l'épaisseur. On peut noter que la perméabilité à l'oxygène des deux couches de nanocomposite diminue après l'ajout de 25% de VMT, cette couche expose une perméabilité de l'ordre de $6,18 \times 10^{-24}$ et une épaisseur de $3,01 \mu\text{m}$. Même si un effet plus élevé sur les propriétés barrières aux gaz pourrait être attendu lorsqu'on a ajouté 60% de VMT, la limite de détection de l'appareil est atteinte et l'évolution ne peut pas être détectée comme le montre la figure 14. Nous pouvons conclure que la perte de propriétés barrières due au greffage n'est pas suffisamment importante pour impacter le comportement général. Le greffage n'affecte que très faiblement le comportement à sec.

4. Effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières du film PET enduit CS-g-AP/VMT

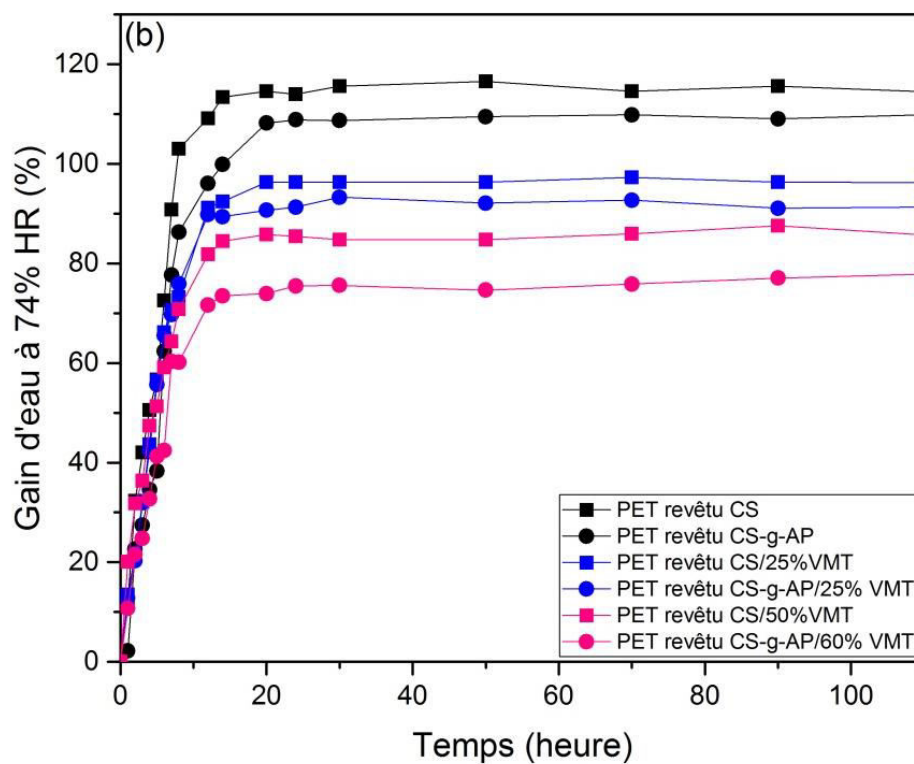
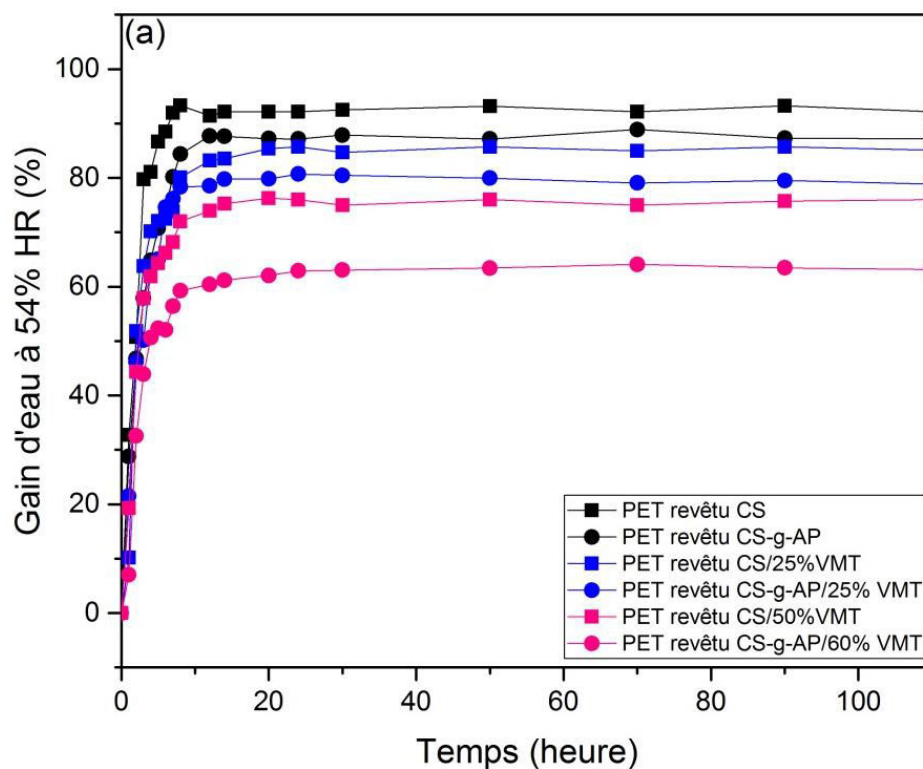
Après avoir vérifié que les propriétés barrières du chitosane greffé restent acceptables à sec, il importe de regarder l'évolution du comportement en conditions humides et de le comparer au chitosane pur.

4.1. Cinétique de prise en eau des films enduits

Comme précédemment, les films ont été déshydratés puis, placés dans des dessiccateurs fermés à 23°C contenant des solutions salines dans leur cuve. L'humidité relative utilisée varie de 0%, 54%, 74% et 98%. Pour le taux de 98 % HR, les films ont été immergés dans l'eau, la surface humide des films a été doucement époncée avec un papier avant la pesée. Le gain en eau de chaque film a été calculé en utilisant l'équation 6 mentionnée précédemment au chapitre II. Une comparaison du gain en fonction du temps entre le chitosane pur et greffé est montrée dans la figure 15. D'après ces figures, les films absorbent rapidement de l'eau jusqu'à atteindre un état d'équilibre (la saturation) pour tous les taux d'humidité étudiés. On peut voir aussi que la quantité d'eau absorbée par les films à base de CS-g-AP/VMT diminue lorsque le taux de VMT augmente. De plus, les films à base de chitosane greffé absorbent moins d'eau par rapport au chitosane pur quel que soit le taux de nano-charges et d'humidité (Tableau 2).

Tableau 2. Gain d'eau à l'équilibre du CS et CS-g-AP à différent taux en VMT

Gain d'eau à l'équilibre (%)						
Humidité relative (%)	CS/0%VMT	CS-g-AP/0%VMT	CS/25%VMT	CS-g-AP/25%VMT	CS/50%VMT	CS-g-AP/60%VMT
54	93,3	87,8	85,6	78,5	75,9	63,4
74	116,5	108,8	92,4	90,6	87,5	75,5
98	145,6	130,6	126,5	113,7	96,5	84,6



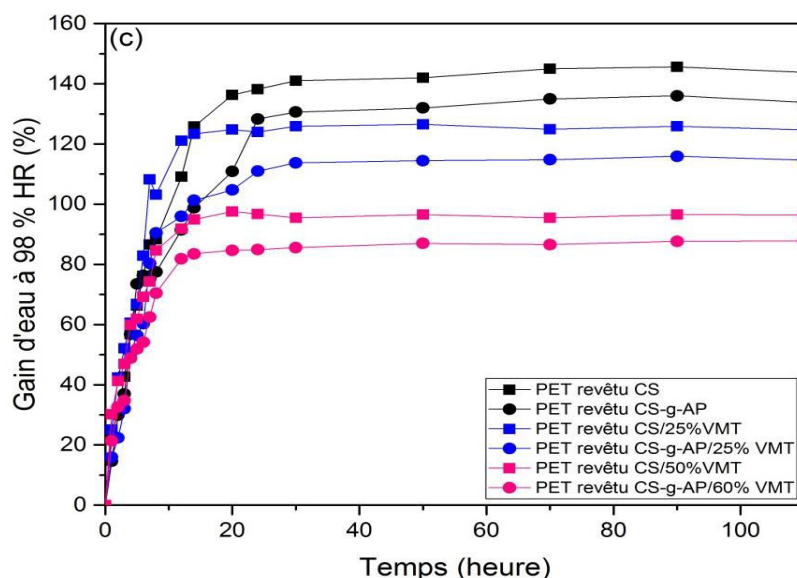


Figure 15. Comparaison du gain d'eau des films PET enduit CS-g-AP, CS-g-AP/VMT et PET enduit CS, CS/VMT en fonction du temps à différents taux d'humidité (a) 54% HR (b) 74% et c (98%)

4.2. Perméabilité à l'hélium des films enduits en conditions humides

On a montré précédemment que la perméance des films PET revêtus CS et CS/VMT semble être invariable jusqu'à 54 % HR contrairement lorsque l'HR augmente au-dessus de 74 %, la perméance augmente jusqu'à une perméabilité totale des revêtements à 98% HR. La figure 16 regroupe les résultats des mesures de la perméance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS-g-AP et CS-g-AP/VMT à différents taux d'humidité en comparaison avec le CS et CS/VMT.

A 0% HR, une diminution de la perméance à l'hélium est observée entre les versions avec chitosane pur et celles avec chitosane greffé, quel que soit le taux de VMT. Ce résultat est assez étonnant en comparaison de ce qui a été observé en OTR où les propriétés barrières sont similaires pour les deux cas de la figure 13. L'impact de l'épaisseur de la couche peut être un facteur expliquant cette différence étant donné que nous avons une épaisseur de chitosane greffé plus importante que de chitosane pur. Le comportement à 54% HR suit la même tendance entre le greffé et le non greffé avec des propriétés stables par rapport aux conditions sèches, comme déjà observé. A partir de 74% HR, la tendance du chitosane greffé est la même que celle du non greffé à savoir, une augmentation de la perméance du film. Cependant, dans les films réalisés, on obtient malgré tout, des valeurs de perméance plus faibles grâce à l'enduit de chitosane greffé acide palmitique. Enfin à 98% HR, la perméabilité est fortement remontée pour tous les cas de figure. Cependant, l'enduit de chitosane greffé

contenant 60% de VMT présente toujours une valeur plus faible que celle du PET simple. Une amélioration d'un facteur 2 est observé dans ces conditions extrêmes. Afin d'éliminer le fait que les couches n'ont pas toutes la même épaisseur, les perméabilités des couches enduites ont été calculées à l'aide des épaisseurs mesurées et des valeurs de perméance. On remarque que la perméabilité des couches (Tableau 3) de chitosane greffé reste meilleure que celle du chitosane pur, quelles que soient les conditions. Cependant, la différence de perméabilité est d'autant plus nette avec l'incorporation de la VMT dans l'enduit. Il semblerait que l'effet conjugué du greffage et de l'addition de vermiculite permet de limiter l'impact de l'humidité sur les propriétés barrières du matériau jusqu'à 74 % HR uniquement. L'effet d'amélioration du greffage est en tout cas plus notable dans les conditions les plus humides. Ce qui est logique car l'hydrophilie reste faiblement modifiée par l'ajout de notre greffon et son effet sera plus visible aux humidités relatives les plus élevées. Les films préparés à base de chitosane greffé présentent donc de meilleurs résultats que ceux des films préparés à base de chitosane en conditions humides, comme espéré. Il semble donc y avoir un effet synergique du greffage et de la VMT pour le comportement de barrière à l'hélium du chitosane.

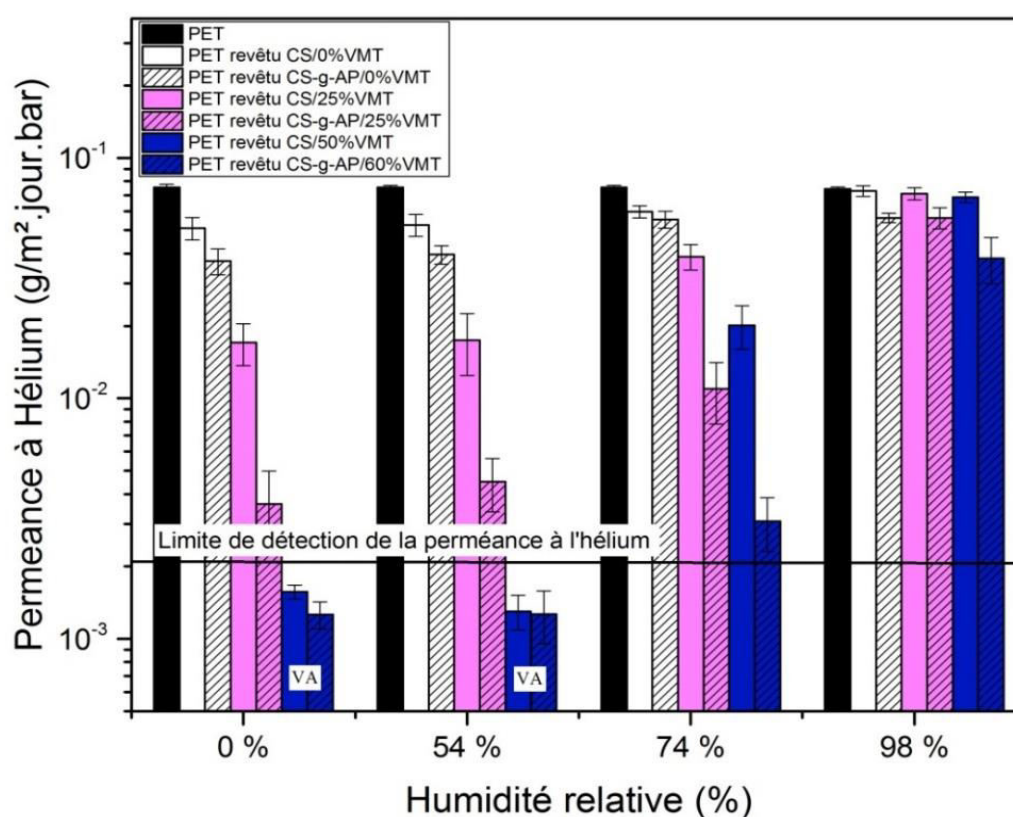


Figure 16. Permeance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

Tableau 3. Perméabilité à l'hélium de deux couches revêtues de CS, CS-g-AP, CS/VMT et CS-g-AP/VMT à différents taux d'humidité (□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

Humidité relative (%)	Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-19})$)					
	CS/0%VMT	CS-g-AP/0%VMT	CS/25%VMT	CS-g-AP/25%VMT	CS/50%VMT	CS-g-AP/60%VMT
0	0,24 ± 0,4	0,13 ± 0,1	0,035 ± 0,09	0,01 ± 0,02	0,0027 ± 0,004	0,0026 ± 0,007
54	0,26 ± 0,5	0,15 ± 0,4	0,04 ± 0,05	0,008 ± 0,03	0,0021 ± 0,01	0,0025 ± 0,006
74	0,44 ± 0,5	0,38 ± 0,2	0,15 ± 0,5	0,02 ± 0,09	0,04 ± 0,1	0,0064 ± 0,018
98	4,2 ± 4,8	0,41 ± 0,3	2,54 ± 9,3	0,5 ± 1,38	1,35 ± 4,5	0,15 ± 0,4

5. Effet du taux d'humidité sur la perméance hélium du film PET enduit chitosane non greffé acide palmitique/vermiculite

La présence d'acide palmitique a montré son efficacité. Toutefois, le fait que les propriétés barrières à l'état sec n'ont pas, ou très faiblement, évolué pousse à se demander si la réaction de greffage a une incidence sur le comportement global du chitosane. Afin de vérifier que la réaction de greffage de l'acide palmitique sur les chaînes de chitosane est vraiment nécessaire pour obtenir cette amélioration, l'ajout d'acide palmitique directement au mélange de chitosane et chitosane/VMT sans aucune réaction de greffage a été effectué. Le mélange est donc réalisé en solution avec ajout de chitosane, d'acide palmitique et de VMT dans des proportions similaires aux précédentes mais en omettant l'étape de greffage et d'élimination de l'acide palmitique non greffé.

Les solutions ont donc été préparées via la même procédure que précédemment à température ambiante. Les mêmes concentrations en vermiculite, chitosane et acide palmitique ont été conservées. L'EDC nécessaire à la réaction de greffage n'est pas ajouté. Puis les enduits ont été réalisés suivant le même protocole que précédemment. La figure 17 représente les images de films PET revêtus de deux couches de chitosane non greffé acide palmitique (CS/AP) et chitosane non greffé acide palmitique/vermiculite (CS/AP/VMT) avec un taux de 0, 25 et 60% en VMT. Ces images montrent que les films sont semblables aux

films PET enduits chitosane-g-AP/VMT. Visuellement ces films sont transparents même si ils sont aussi un peu plus translucides que les films PET.

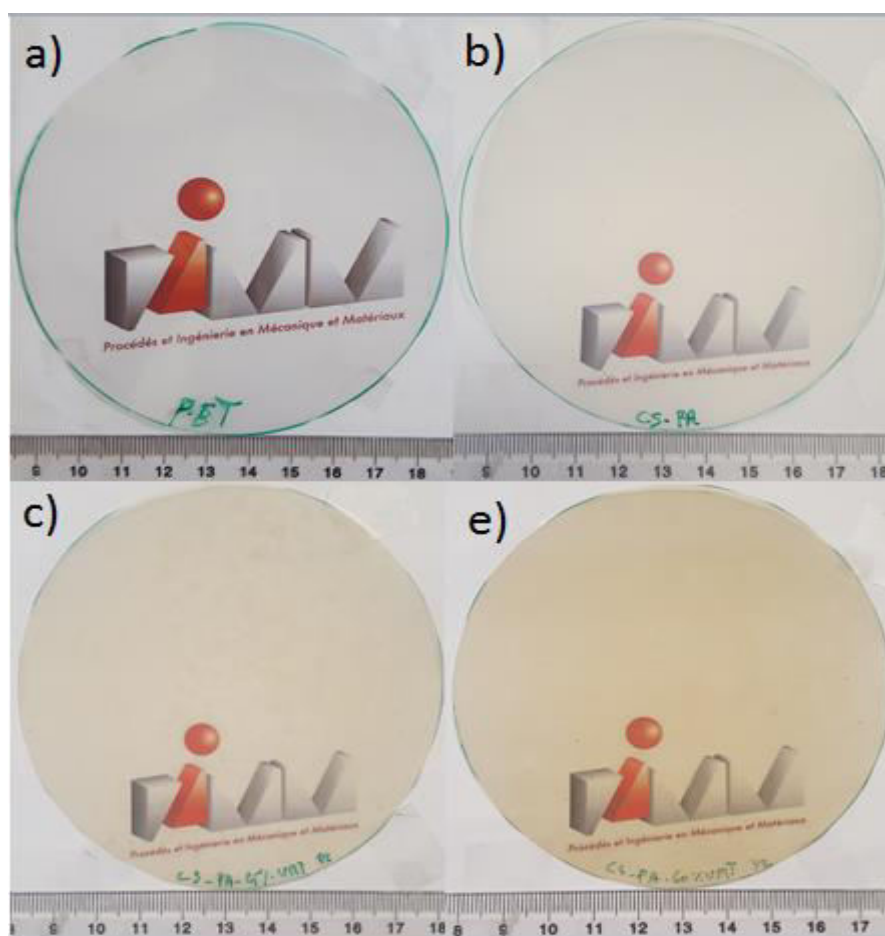


Figure 17. Images des films PET revêtus de deux couches: a) PET non revêtu b) PET revêtu de CS/AP c) PET revêtu de CS/AP/25VMT d) PET revêtu de CS-g-AP/60% VMT

Avant la mesure de la perméance hélium de ces films, ces derniers ont été déshydratés, puis placés dans le même dessiccateur fermé à 23°C et contenant la solution saline de chlorure de sodium (NaCl) afin d'avoir un taux d'humidité de 74%. Le gain en eau de chaque film a été calculé en utilisant la même équation 6 mentionnée précédemment au chapitre II. Une comparaison du gain en fonction du temps entre le chitosane greffé et non greffé est montrée dans la figure 18. Cette figure montre que la quantité d'eau absorbée par les trois films diminue lorsque le taux de nano-charges augmente et ces trois films atteignent l'état d'équilibre après une certaine période de temps. Les films à base de chitosane non greffé absorbent moins d'eau par rapport au chitosane greffé pour un taux de 0 et 25% de nano-charges. Le gain d'eau est presque similaire pour le chitosane greffé et non greffé à un taux de 60% en vermiculite. Par la suite, nous avons procédé à la mesure de la perméance hélium.

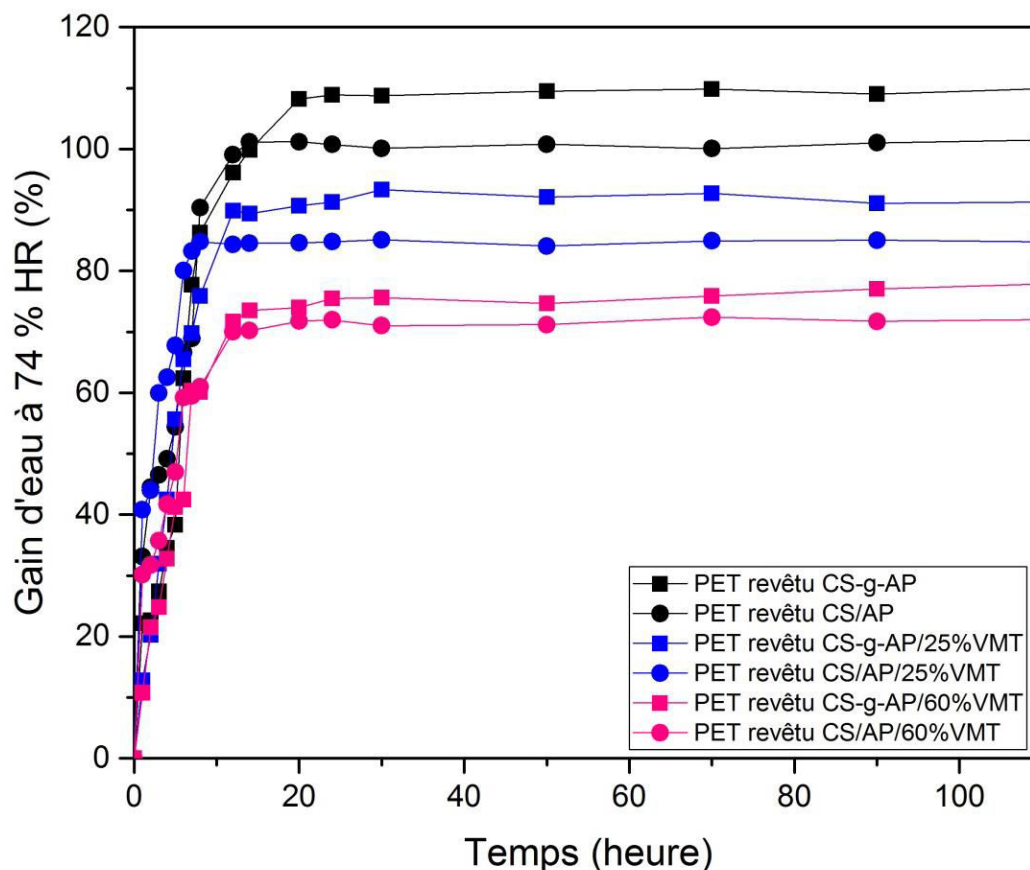


Figure 18. Comparaison du gain d'eau des films PET enduit CS-g-AP, CS-g-AP/VMT et PET enduit CS/AP, CS/AP/VMT en fonction du temps à 74% HR

On a montré précédemment que la perméance des films PET revêtu CS greffé présente une meilleure perméance à 74% d'humidité que les mêmes versions avec du CS non greffé. La figure 19 regroupe les résultats des mesures de la perméance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS-g-AP, CS/AP, CS-g-AP/VMT et CS/AP/VMT à 0 et 74% d'humidité relative.

Comme on peut le voir sur la figure, les perméances des films PET revêtu CS/AP et CS/AP/VMT présentent des valeurs inférieures à celles des films PET revêtus CS greffé AP quel que soit le taux de VMT. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que les films revêtus CS/AP contiennent une quantité plus importante d'acide palmitique par rapport au CS greffé car, pour ce dernier, une partie de l'acide palmitique incorporée qui n'a pas réagi a été éliminée par dialyse. L'impact de l'acide palmitique sur les propriétés barrières ne semble donc pas lié au fait qu'il soit greffé à la chaîne de chitosane mais simplement à sa présence au sein du matériau.

On peut conclure de cette observation que les effets obtenus sont liés à la balance hydrophile/hydrophobe du matériau et n'est donc pas lié au fait que le chitosane ait eu un comportement différent. Il serait intéressant d'augmenter la quantité d'acide palmitique pour connaître l'impact d'une augmentation drastique et d'arriver à déterminer une valeur optimum de chaînes hydrophobes sur les propriétés barrières en conditions humides. Il sera également important de vérifier le vieillissement d'un enduit contenant de l'acide palmitique non greffé et notamment, de savoir s'il restera bien ancré au sein de l'enduit sans migration. Le fait de greffer cet acide palmitique aurait alors l'avantage d'éviter une modification des propriétés avec le temps en empêchant cette migration.

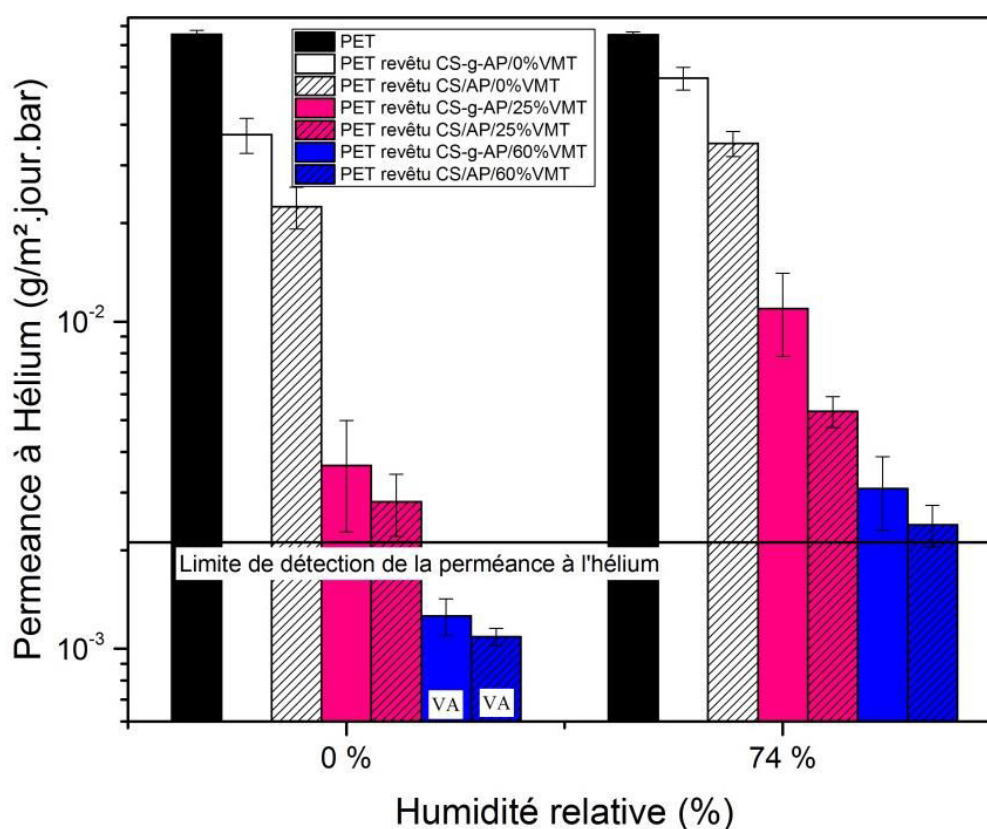


Figure 19. Permeance à l'hélium des films PET revêtus de deux couches de CS-g-AP/VMT et CS-g-AP/VMT à différents taux d'humidité (VA : valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré que la perméabilité des couches enduites en CS et CS/VMT reste stable jusqu'à un taux de 54% en humidité relative et qu'à partir de 74% d'humidité relative, les couches perdent progressivement leurs propriétés barrières quel que soit le taux de nano-charges (Tableau 4 et Tableau 5). A 98% HR, la totalité des propriétés barrières des enduits est perdue et la perméance du film correspond à celle du PET seul. Pour améliorer ce point critique d'un point de vue applicatif, le greffage d'un acide gras, l'acide palmitique, sur la chaîne de chitosane a été réalisé avec succès. Ce greffage a été confirmé par l'apparition du pic d'amide dans le spectre infrarouge ainsi que par le thermogramme DSC du CS-g-AP qui ne montre pas de pic correspondant à la fusion de l'acide palmitique qui est donc contraint à ne pas cristalliser. Enfin, l'analyse RMN ^1H en phase solide a confirmé la présence des pics correspondant aux groupes méthyles de l'acide palmitique (CH_2) dans le spectre de RMN CS-g-AP avec une étape d'élimination d'acide palmitique résiduel. De plus, le test de solubilité a prouvé que le chitosane greffé n'est pas soluble dans les solvants organiques ou dans une solution aqueuse acidifiée qui est un bon solvant du chitosane pur. Le greffage de l'acide palmitique à la chaîne de chitosane a permis d'améliorer les propriétés barrières du film de chitosane et chitosane/VMT à des taux d'humidité relative égaux ou supérieurs à 74%. A 98% HR, un facteur d'amélioration de 2 est obtenu par rapport au PET pur avec un enduit de chitosane-greffé-acide palmitique et VMT à 60% en masse. Au même taux d'humidité, la valeur de la perméabilité à l'hélium du même échantillon (CS-g-AP/60%VMT) est mesurée à $1,5 \times 10^{-19} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ avec une épaisseur de couche de $2,9 \mu\text{m}$. Cette valeur est inférieure à celle de l'enduit classique de PVDC qui est de $9,4 \times 10^{-19} \text{m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. Cet effet a ensuite été confirmé comme dû à la présence d'acide palmitique en réalisant la même expérience sans greffage.

Tableau 4. Perméabilité à l'hélium de deux couches revêtues de CS, CS-g-PA, CS/VMT et CS-g-PA/VMT à différents taux d'humidité (□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-19})$)		
Humidité relative (%)	CS/0%VMT	CS-g-AP/0%VMT
0	0,24 \pm 0,4	0,13 \pm 0,1
54	0,26 \pm 0,5	0,15 \pm 0,4
74	0,44 \pm 0,5	0,38 \pm 0,2
98	4,2 \pm 4,8	0,41 \pm 0,3
Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-19})$)		
	CS/25%VMT	CS-g-AP/25%VMT
0	0,035 \pm 0,09	0,01 \pm 0,02
54	0,04 \pm 0,05	0,008 \pm 0,03
74	0,15 \pm 0,5	0,02 \pm 0,09
98	2,54 \pm 9,3	0,5 \pm 1,38
Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-19})$)		
	CS/40%VMT	CS-g-AP/40%VMT
0	0,010 \pm 0,09	-
54	0,011 \pm 0,04	-
74	0,12 \pm 0,5	-
98	1,0 \pm 9,3	-
Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-19})$)		
	CS/50%VMT	CS-g-AP/50%VMT
0	0,0027 \pm 0,004	-
54	0,0021 \pm 0,01	-
74	0,04 \pm 0,1	-
98	1,35 \pm 4,5	-
Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-20})$)		
	CS/60%VMT	CS-g-AP/60%VMT
0	-	0,0026 \pm 0,007
54	-	0,0025 \pm 0,006
74	-	0,0064 \pm 0,018
98	-	0,15 \pm 0,4

Tableau 5. Perméabilité à l'oxygène de deux couches revêtues de nanocomposite CS, CS/VMT, CS-g-AP et CS-g-AP/VMT en fonction du taux de VMT à l'état sec (23 °C et 0% HR) (□ valeurs approximatives puisqu'on a dépassé la limite de détection)

Perméabilité à l'hélium ($\times 10^{-23} \text{ m}^3 \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$) ($\pm (\times 10^{-24})$)		
VMT (wt%)	CS/0%VMT	CS-g-AP/0%VMT
0	7,47 \pm 9,9	9,25 \pm 8,9
25	0,51 \pm 0,9	0,61 \pm 0,56
50	0,25 \pm 0,3	--
60	--	0,26 \pm 0,3

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était le développement d'un système barrière à base d'un coating de faible épaisseur (quelques micromètres), issu d'un polysaccharide, pour constituer une solution au remplacement des matériaux multicouches traditionnels qui posent des problèmes de recyclabilité. Compte tenu des quantités mises en œuvre, le coating est une voie permettant de considérer le matériau comme un monomatériau. Il devrait permettre de remplacer les PVOH dans les systèmes multicouches ou des coatings existants qui sont agressifs pour l'environnement lors de leur recyclage tel que le PVDC. Le chitosane pourrait remplacer le PVDC compte tenu de ses bonnes propriétés antimicrobiennes et barrières aux gaz, mais il présente l'inconvénient d'être sensible à l'humidité, ce qui limite ses applications dans le domaine de l'emballage. L'objectif principal de notre étude était donc d'améliorer ses propriétés barrières à sec par l'ajout des nano-charges d'argile et à sa résistance à l'humidité par la modification chimique de sa structure.

Dans la première partie de ce travail, des mélanges chitosane/vermiculite ont été réalisés pour fabriquer des films nanocomposites dans lesquels les nano-charges de vermiculite sont bien incorporées et réparties dans la matrice du chitosane. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux mélanges chitosane/vermiculite car la vermiculite, par rapport à d'autres nano-charges (montmorillonite, saponite, hectorite...), présente les avantages suivants : elle est disponible commercialement en grande quantité et en solution aqueuse (ce qui limite les problèmes hygiène et sécurité liés à l'utilisation de nanocharges) et elle possède surtout un haut facteur de forme. Les coatings de nanocomposites chitosane/vermiculite ont permis d'améliorer les propriétés barrières à l'hélium et à l'oxygène à sec des films PET et ceci à différents taux de vermiculite variant de 0 à 50% en poids à l'aide d'un processus de revêtement en solution (Bar-coating), moyennant un traitement corona classique du film PET. La bonne dispersion de la vermiculite dans le chitosane a été confirmée par DRX, DLS et observation TEM. L'efficacité de la vermiculite incorporée pour diminuer la perméabilité au gaz du chitosane a été confirmée moyennant un dépôt d'épaisseur mesurée au MEB entre 2,6 et 2,4 μm respectivement pour des taux de 0% et 50% en VMT et surtout moyennant un dépôt en 2 couches successives. Un facteur d'amélioration de la barrière (BiF) de l'ordre de 100 pour l'hélium et de plus de 10 pour l'oxygène avec l'addition de 50% de VMT a été obtenu. Ces résultats ont montré que le revêtement du film PET en

nanocomposite est plus efficace que des enduits de PVDC dans des conditions sèches avec des épaisseurs similaires.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée, dans un premier temps, à étudier l'effet du taux d'humidité sur l'évolution des propriétés barrières des films enduits chitosane et nanocomposites CS/VMT compte tenu des forts caractères hydrophiles de ces matériaux comparativement au PVDC. Les résultats de cette étude ont montré qu'à un taux de 54% d'humidité, la perméabilité des couches enduites reste stable. Cependant, les couches enduites perdent une partie de leurs propriétés barrières à 74 % d'humidité et perdent la totalité de leurs propriétés barrières à 98% d'humidité quel que soit le taux de nano-charges.

Dans un deuxième temps, pour limiter cet effet de l'humidité, le greffage d'acide palmitique sur les fonctions amine pendantes de la chaîne de chitosane a été effectué en modifiant la méthode de M. Curcio et al (2009) [23]. L'acide palmitique (AP) est un acide gras hexadécanoïque saturé ($C_{16}H_{32}O_2$), stable et facile à manipuler comparer aux acides gras insaturés qui sont sensibles à l'oxydation.

Le greffage de l'acide palmitique a été mis en évidence par l'apparition du pic d'amide dans le spectre infrarouge, la modification de comportement de dégradation thermique en ATG, la disparition du pic correspondant à la fusion de l'acide palmitique en DSC et par la présence des pics correspondant aux groupes méthyles de l'acide palmitique (CH_2) dans le spectre RMN 1H solide.

L'efficacité du greffage d'acide palmitique pour améliorer la perméabilité aux gaz à fort taux d'humidité du chitosane et des nanocomposites chitosane/vermiculite a été confirmée. Les résultats de la perméabilité en oxygène à sec montrent dans un premier temps que les propriétés barrières ne sont pas dégradées par le greffage et même améliorées de façon inattendue. Les résultats de mesures de la perméabilité hélium à 98% HR montrent une amélioration du facteur d'amélioration de la barrière (BIF) de 2 d'un PET revêtu d'une couche de chitosane-greffé-acide palmitique et VMT à 60% en poids par rapport au PET non revêtu. Ces résultats ont été confirmés par la réalisation des mêmes expériences en introduisant l'AP directement au mélange, sans réaction de greffage. Notre étude montre clairement que l'ajout d'acide palmitique au chitosane ainsi que celui de nano-charges peuvent être une bonne solution pour améliorer l'hydrophobie du chitosane. Toutefois, il manque aujourd'hui des mesures de perméabilité au dioxygène en fonction de l'humidité

relative pour évaluer la possibilité de remplacer le PVDC par des nanocomposites chitosane / vermiculite.

Les travaux de cette étude sont donc loin d'être terminés et plusieurs aspects méritent d'être creusés pour la suite de ces travaux :

Dans un premier temps, il conviendrait d'étudier l'effet du taux d'humidité sur les propriétés barrières au dioxygène du film PET enduit CS-g-AP/VMT et CS+AP/VMT. En effet, ce sont ces conditions qui sont réellement impactantes en termes applicatifs en emballage alimentaire. De mêmes, les propriétés mécaniques doivent être étudiées, en particulier avec l'ajout de tels taux de charge qui risquent de fragiliser énormément les enduits finaux et bloquer leur utilisation potentielle.

Il serait ensuite intéressant d'étudier le vieillissement des enduits de mélange de chitosane et d'acide palmitique pour connaître l'évolution des propriétés barrières avec la possible migration de cet acide gras, ce qui permettrait de justifier ou non la nécessité d'une réaction de greffage.

Par la suite, il serait intéressant de faire évoluer le taux de greffage en acide palmitique afin de savoir jusqu'à quelle teneur le chitosane conserve ses bonnes propriétés barrières alors qu'il perd ses liaisons hydrogènes. L'augmentation de l'hydrophobie jusqu'à une valeur optimale pourrait permettre d'obtenir encore de meilleurs résultats en conditions humides.

A la fin de ces études de faisabilité, une utilisation d'outils d'enduction plus industriels pour un meilleur contrôle des épaisseurs et un passage à l'échelle industrielle est à envisager. De même, un changement du support PET par un bioplastique type PLA pourrait permettre d'obtenir un ensemble entièrement bio-sourcé et biodégradable ; ce qui répondrait aux fortes attentes actuelles dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Références

- [1] T. Bhaskar, M. Tanabe, A. Muto, et Y. Sakata, « Pyrolysis study of a PVDC and HIPS-Br containing mixed waste plastic stream: Effect of the poly(ethylene terephthalate) », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 77, no 1, p. 68-74, août 2006.
- [2] G. Liu et al., « Field pilot study on emissions, formations and distributions of PCDD/Fs from cement kiln co-processing fly ash from municipal solid waste incinerations », *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, p. 471-478, déc. 2015.
- [3] M. Ohta et al., « Formation of PCDDs and PCDFs during the combustion of polyvinylidene chloride », *Chemosphere*, vol. 44, no 6, p. 1389-1394, sept. 2001.
- [4] M. Ohta, S. Oshima, N. Osawa, T. Iwasa, et T. Nakamura, « Formation of PCDDs and PCDFs during the combustion of polyvinylidene chloride and other polymers in the presence of HCl », *Chemosphere*, vol. 54, no 10, p. 1521-1531, mars 2004.
- [5] H. Sun, X. Shao, R. Jiang, Z. Shen, et Z. Ma, « Mechanical and barrier properties of corn distarch phosphate-zein bilayer films by thermocompression », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 118, p. 2076-2081, oct. 2018.
- [6] S. Y. Cho, S. Y. Lee, et C. Rhee, « Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 43, no 8, p. 1234-1239, oct. 2010.
- [7] C. D. Grande-Tovar, C. Chaves-Lopez, A. Serio, C. Rossi, et A. Paparella, « Chitosan coatings enriched with essential oils: Effects on fungi involve in fruit decay and mechanisms of action », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 78, p. 61-71, août 2018.
- [8] K. Divya, V. Smitha, et M. S. Jisha, « Antifungal, antioxidant and cytotoxic activities of chitosan nanoparticles and its use as an edible coating on vegetables », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 114, p. 572-577, juill. 2018.
- [9] M. R. S. Abdallah, M. A. Mohmaed, H. M. H. Mohamed, et M. M. T. Emara, « Improving the sensory, physicochemical and microbiological quality of pastirma (A traditional dry cured meat product) using chitosan coating », *LWT*, vol. 86, p. 247-253, déc. 2017.
- [10] K. A. Martin Xavier, Hauzoukim, N. Kannuchamy, A. K. Balange, M. K. Chouksey, et V. Gudipati, « Functionality of chitosan in batter formulations for coating of fish sticks: Effect on physicochemical quality », *Carbohydr. Polym.*, vol. 169, p. 433-440, août 2017.
- [11] T. V. Duncan, « Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no 1, p. 1-24, nov. 2011.
- [12] M. Kurek, A. Guinault, A. Voilley, K. Galić, et F. Debeaufort, « Effect of relative humidity on carvacrol release and permeation properties of chitosan based films and coatings », *Food Chem.*, vol. 144, p. 9-17, févr. 2014.
- [13] S. Sathivel, Q. Liu, J. Huang, et W. Prinyawiwatkul, « The influence of chitosan glazing on the quality of skinless pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fillets during frozen storage », *J. Food Eng.*, vol. 83, no 3, p. 366-373, déc. 2007.
- [14] M. Kurek, S. Galus, et F. Debeaufort, « Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein », *Food Packag. Shelf Life*, vol. 1, no 1, p. 56-67, mars 2014.
- [15] E. L. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward, et R. Aris, « Barrier membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 38, no 2, p. 161-174, août 1988.

- [16] M. Kurek et al., « Carvacrol affects interfacial, structural and transfer properties of chitosan coatings applied onto polyethylene », *Carbohydr. Polym.*, vol. 97, no 1, p. 217-225, août 2013.
- [17] M. Kurek, M. Ščetar, A. Voilley, K. Galić, et F. Debeaufort, « Barrier properties of chitosan coated polyethylene », *J. Membr. Sci.*, vol. 403-404, p. 162-168, juin 2012.
- [18] A. Giannakas, C. G. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis, et A. Ladavos, « Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites », *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no 12, p. 3915-3921, déc. 2008.
- [19] E. Picard, A. Vermogen, J.-F. Gérard, et E. Espuche, « Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling », *J. Membr. Sci.*, vol. 292, no 1, p. 133-144, avr. 2007.
- [20] J.-W. Rhim, « Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films », *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no 2, p. 691-699, août 2011.
- [21] R. Sothornvit, S.-I. Hong, D. J. An, et J.-W. Rhim, « Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 43, no 2, p. 279-284, mars 2010.
- [22] G. Gorrasi, R. Pantani, M. Murariu, et P. Dubois, « PLA/Halloysite Nanocomposite Films: Water Vapor Barrier Properties and Specific Key Characteristics », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, no 1, p. 104-115.
- [23] M. Curcio et al., « Covalent Insertion of Antioxidant Molecules on Chitosan by a Free Radical Grafting Procedure », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no 13, p. 5933-5938, juill. 2009.
- [24] F. A. A. Sagheer, M. A. Al-Sughayer, S. Muslim, et M. Z. Elsabee, « Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf », *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no 2, p. 410-419, juin 2009.
- [25] M. N. V. Ravi Kumar, « A review of chitin and chitosan applications », *React. Funct. Polym.*, vol. 46, no 1, p. 1-27, nov. 2000.
- [26] F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, et Y.-J. Jeon, « Food applications of chitin and chitosans », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 10, no 2, p. 37-51, févr. 1999.
- [27] S. Taylor, *Advances in Food and Nutrition Research*. Elsevier, 2005.
- [28] C. K. S. Pillai, W. Paul, et C. P. Sharma, « Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no 7, p. 641-678, juill. 2009.
- [29] M. Matet, « Préparation de films à base de chitosane par voie fondue », phd, École Polytechnique de Montréal, 2014.
- [30] J.-H. Pa et T. L. Yu, « Light Scattering Study of Chitosan in Acetic Acid Aqueous Solutions », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no 7, p. 985-991, avr. 2001.
- [31] J. Z. Knaul, S. M. Hudson, et K. A. M. Creber, « Crosslinking of chitosan fibers with dialdehydes: Proposal of a new reaction mechanism », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, no 11, p. 1079-1094.
- [32] « Effect of Molecular Weight, Acid, and Plasticizer on the Physicochemical and Antibacterial Properties of β -Chitosan Based Films - Chen - 2012 - Journal of Food Science - Wiley Online Library ». [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1750-3841.2012.02686.x>. [Consulté le: 29-mai-2018].

- [33] M. Rinaudo, « Chitin and chitosan: Properties and applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no 7, p. 603-632, juill. 2006.
- [34] K. Kurita, « Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans », *Mar. Biotechnol.*, vol. 8, no 3, p. 203, mars 2006.
- [35] Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application. Presses Univ. Franche-Comté, 2009.
- [36] G. A. F. Roberts et J. G. Domszy, « Determination of the viscometric constants for chitosan », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 4, no 6, p. 374-377, oct. 1982.
- [37] C. Caner, P. J. Vergano, et J. L. Wiles, « Chitosan Film Mechanical and Permeation Properties as Affected by Acid, Plasticizer, and Storage », *J. Food Sci.*, vol. 63, no 6, p. 1049-1053.
- [38] K. Kurita, « Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans », *Mar. Biotechnol.*, vol. 8, no 3, p. 203, juin 2006.
- [39] C. Tual, E. Espuche, M. Escoubes, et A. Domard, « Transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no 11, p. 1521-1529, mai 2000.
- [40] R. a. A. Muzzarelli et C. Muzzarelli, « Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical Sciences », in *Polysaccharides I*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 151-209.
- [41] « Chitine et chitosane - L'Actualité Chimique ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lactualitechimique.org/Chitine-et-chitosane>. [Consulté le: 11-sept-2018].
- [42] C. Tual, E. Espuche, M. Escoubes, et A. Domard, « Transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no 11, p. 1521-1529.
- [43] S. Roller et N. Covill, « The Antimicrobial Properties of Chitosan in Mayonnaise and Mayonnaise-Based Shrimp Salads », *J. Food Prot.*, vol. 63, no 2, p. 202-209, févr. 2000.
- [44] M. Aider, « Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 43, no 6, p. 837-842, juill. 2010.
- [45] M. J. Costa, L. C. Maciel, J. A. Teixeira, A. A. Vicente, et M. A. Cerqueira, « Use of edible films and coatings in cheese preservation: Opportunities and challenges », *Food Res. Int.*, vol. 107, p. 84-92, mai 2018.
- [46] S. Roller et al., « Novel combinations of chitosan, carnocin and sulphite for the preservation of chilled pork sausages », *Meat Sci.*, vol. 62, no 2, p. 165-177, oct. 2002.
- [47] Y. Jiang et Y. Li, « Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of longan fruit », *Food Chem.*, vol. 73, no 2, p. 139-143, mai 2001.
- [48] D. Zhang et P. C. Quantick, « Effects of chitosan coating on enzymatic browning and decay during postharvest storage of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit », *Postharvest Biol. Technol.*, vol. 12, no 2, p. 195-202, oct. 1997.
- [49] O. Martínez, J. Salmerón, L. Epelde, M. S. Vicente, et C. de Vega, « Quality enhancement of smoked sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets by adding resveratrol and coating with chitosan and alginate edible films », *Food Control*, vol. 85, p. 168-176, mars 2018.
- [50] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, et K. Ariga, « Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials », *Adv. Mater.*, vol. 22, no 3, p. 323-336, janv. 2010.

- [51] M. Darder, M. Colilla, et E. Ruiz-Hitzky, « Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite », *Chem. Mater.*, vol. 15, no 20, p. 3774-3780, oct. 2003.
- [52] B. Perrine, P. Eric, B. Serge, et A. Luc, « Structure and Properties of PHA/Clay Nano-Biocomposites Prepared by Melt Intercalation », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, no 14, p. 1473-1484, juill. 2008.
- [53] J.-W. Rhim, S.-I. Hong, et C.-S. Ha, « Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 42, no 2, p. 612-617, mars 2009.
- [54] Q.-X. Zhang, Z.-Z. Yu, X.-L. Xie, K. Naito, et Y. Kagawa, « Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites », *Polymer*, vol. 48, no 24, p. 7193-7200, nov. 2007.
- [55] B. Chen et J. R. G. Evans, « Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics », *Carbohydr. Polym.*, vol. 61, no 4, p. 455-463, sept. 2005.
- [56] C. D. Delhom, L. A. White-Ghoorahoo, et S. S. Pang, « Development and characterization of cellulose/clay nanocomposites », *Compos. Part B Eng.*, vol. 41, no 6, p. 475-481, sept. 2010.
- [57] S. Tunç et O. Duman, « Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 44, no 2, p. 465-472, mars 2011.
- [58] Y. Liu, Y. Zheng, et A. Wang, « Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites », *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no 4, p. 486-493, janv. 2010.
- [59] E. Padilla-Ortega, M. Darder, P. Aranda, R. Figueredo Gouveia, R. Leyva-Ramos, et E. Ruiz-Hitzky, « Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake », *Appl. Clay Sci.*, vol. 130, p. 40-49, sept. 2016.
- [60] K. X, B. L. A, S. J, et G. E. P, « Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no 8, p. 1351-1358, août 1998.
- [61] H. Gülbiçim, M. Ç. Tufan, et M. N. Türkan, « The investigation of vermiculite as an alternating shielding material for gamma rays », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 130, p. 112-117, janv. 2017.
- [62] K. Yoshitsugu, U. Arimitsu, K. Masaya, O. Akane, K. Toshio, et K. Osami, « One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 31, no 7, p. 1755-1758, juin 1993.
- [63] J. George et H. Ishida, « A review on the very high nanofiller-content nanocomposites: Their preparation methods and properties with high aspect ratio fillers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 86, p. 1-39, nov. 2018.
- [64] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley, et J.-F. Gerard, « Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors », *Appl. Clay Sci.*, vol. 25, no 3-4, p. 207-219, juin 2004.
- [65] G. W. Brindley, « DISCUSSIONS AND RECOMMENDATIONS CONCERNING THE NOMENCLATURE OF CLAY MINERALS AND RELATED PHYLLOSILICATES* », in *Clays and Clay Minerals*, S. W. Bailey, Éd. Pergamon, 1966, p. 27-34.
- [66] « La Vermiculite contient elle de l Amiante ?? » .

- [67] O. Folorunso, C. Dodds, G. Dimitrakis, et S. Kingman, « Continuous energy efficient exfoliation of vermiculite through microwave heating », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 114-117, p. 69-79, nov. 2012.
- [68] S. A. Suvorov et V. V. Skurikhin, « Vermiculite — a Promising Material for High-Temperature Heat Insulators », *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 44, no 3, p. 186-193, mai 2003.
- [69] F. Bergaya et G. Lagaly, « Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science », in *Developments in Clay Science*, vol. 5, F. Bergaya et G. Lagaly, Éd. Elsevier, 2013, p. 1-19.
- [70] V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut, E. F. Panteleenko, et N. V. Kirshina, « Composition, structure, and property formation of heat insulation fire- and heat-reflecting materials based on vermiculite for industrial power generation », *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 53, no 4, p. 254-258, nov. 2012.
- [71] G. M. Reeves, I. Sims, et J. C. Cripps, *Clay Materials Used in Construction*. Geological Society of London, 2006.
- [72] C. Marcos et I. Rodríguez, « Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000°C », *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no 3, p. 492-498, avr. 2010.
- [73] D. Mysore, T. Viraraghavan, et Y.-C. Jin, « Treatment of oily waters using vermiculite », *Water Res.*, vol. 39, no 12, p. 2643-2653, juill. 2005.
- [74] H. F. Muiambo, W. W. Focke, M. Atanasova, I. van der Westhuizen, et L. R. Tiedt, « Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no 1, p. 51-57, sept. 2010.
- [75] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, et S. A. Korili, « Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment », *Powder Technol.*, vol. 189, no 1, p. 2-5, janv. 2009.
- [76] W. K. Mekhamer et F. F. Assaad, « Thermodynamics of Sr–Mg vermiculite exchange and the effect of PVA on Mg release », *Thermochim. Acta*, vol. 334, no 1, p. 33-38, août 1999.
- [77] X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, T. F. Hung, A. V. Rajulu, et S. C. Tjong, « Synthesis of poly(arylene disulfide)-vermiculite nanocomposites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers », *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no 8, p. 1735-1739, août 2003.
- [78] M. Alexandre et P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 28, no 1, p. 1-63, juin 2000.
- [79] S. Sinha Ray et M. Okamoto, « Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no 11, p. 1539-1641, nov. 2003.
- [80] O. Khayankarn, R. Magaraphan, et J. W. Schwank, « Adhesion and permeability of polyimide–clay nanocomposite films for protective coatings », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, no 11, p. 2875-2881, sept. 2003.
- [81] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, et I. J. Chung, « Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites », *Polymer*, vol. 42, no 24, p. 9819-9826, nov. 2001.
- [82] J. Zhang et C. A. Wilkie, « Preparation and flammability properties of polyethylene–clay nanocomposites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no 1, p. 163-169, janv. 2003.
- [83] T. Liu, K. Ping Lim, W. Chauhari Tjiu, K. P. Pramoda, et Z.-K. Chen, « Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites », *Polymer*, vol. 44, no 12, p. 3529-3535, juin 2003.

- [84] A. Tidjani, O. Wald, M.-M. Pohl, M. P. Hentschel, et B. Schartel, « Polypropylene–graft–maleic anhydride-nanocomposites: I—Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 82, no 1, p. 133-140, janv. 2003.
- [85] M. Zanetti, G. Camino, et R. Mülhaupt, « Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no 3, p. 413-417, janv. 2001.
- [86] S. D. Burnside et E. P. Giannelis, « Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites », *Chem. Mater.*, vol. 7, no 9, p. 1597-1600, sept. 1995.
- [87] M. Alexandre et P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 28, no 1, p. 1-63, juin 2000.
- [88] R. Krishnamoorti et K. Yurekli, « Rheology of polymer layered silicate nanocomposites », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no 5, p. 464-470, nov. 2001.
- [89] P. C. LeBaron, Z. Wang, et T. J. Pinnavaia, « Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview », *Appl. Clay Sci.*, vol. 15, no 1, p. 11-29, sept. 1999.
- [90] A. B. Morgan, R. H. Harris, T. Kashiwagi, L. J. Chyall, et J. W. Gilman, « Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: Carbonaceous char formation », *Fire Mater.*, vol. 26, no 6, p. 247-253.
- [91] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, et D. R. Paul, « Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties », *Polymer*, vol. 43, no 22, p. 5915-5933, janv. 2002.
- [92] B. Tan et N. L. Thomas, « A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites », *J. Membr. Sci.*, vol. 514, p. 595-612, sept. 2016.
- [93] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, « Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 31, no 10, p. 2493-2498, sept. 1993.
- [94] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, « Sorption of water in nylon 6-clay hybrid », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, no 7, p. 1259-1264, août 1993.
- [95] Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, et D. D. Kee, « Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, no 7, p. 1101-1107, juill. 2007.
- [96] K. E. Strawhecker et E. Manias, « Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na+ Montmorillonite Nanocomposites », *Chem. Mater.*, vol. 12, no 10, p. 2943-2949, oct. 2000.
- [97] M. Frounchi, S. Dadbin, Z. Salehpour, et M. Noferesti, « Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites », *J. Membr. Sci.*, vol. 282, no 1, p. 142-148, oct. 2006.
- [98] F. Debeaufort, J.-A. Quezada-Gallo, et A. Voilley, « Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review », *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 38, no 4, p. 299-313, mai 1998.
- [99] B. I. Butler, P. j. Vergano, R. f. Testin, J. m. Bunn, et J. I. Wiles, « Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and Storage », *J. Food Sci.*, vol. 61, no 5, p. 953-956, sept. 1996.

- [100] M. Z. Elsabee et E. S. Abdou, « Chitosan based edible films and coatings: A review », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no 4, p. 1819-1841, mai 2013.
- [101] C. Madeleine-Perdrillat, T. Karbowiak, J. Raya, R. Gougeon, P. R. Bodart, et F. Debeaufort, « Water-induced local ordering of chitosan polymer chains in thin layer films », *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, p. 107-114, mars 2015.
- [102] M. Kurek, A. Guinault, A. Voilley, K. Galić, et F. Debeaufort, « Effect of relative humidity on carvacrol release and permeation properties of chitosan based films and coatings », *Food Chem.*, vol. 144, p. 9-17, févr. 2014.
- [103] M. Kurek, S. Galus, et F. Debeaufort, « Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein », *Food Packag. Shelf Life*, vol. 1, no 1, p. 56-67, mars 2014.
- [104] S. Mir, T. Yasin, P. J. Halley, H. M. Siddiqi, et T. Nicholson, « Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no 2, p. 414-421, janv. 2011.
- [105] L. Ren, X. Yan, J. Zhou, J. Tong, et X. Su, « Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 105, p. 1636-1643, déc. 2017.
- [106] G. Laufer, C. Kirkland, A. A. Cain, et J. C. Grunlan, « Oxygen barrier of multilayer thin films comprised of polysaccharides and clay », *Carbohydr. Polym.*, vol. 95, no 1, p. 299-302, juin 2013.
- [107] S. Wang et Y. Jing, « Effects of formation and penetration properties of biodegradable montmorillonite/chitosan nanocomposite film on the barrier of package paper », *Appl. Clay Sci.*, vol. 138, p. 74-80, mars 2017.
- [108] S. Woranuch et R. Yoksan, « Preparation, characterization and antioxidant property of water-soluble ferulic acid grafted chitosan », *Carbohydr. Polym.*, vol. 96, no 2, p. 495-502, juill. 2013.
- [109] G.-B. Jiang, Z.-T. Lin, X.-J. Xu, Hai Zhang, et K. Song, « Stable nanomicelles based on chitosan derivative: In vitro antiplatelet aggregation and adhesion properties », *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no 1, p. 232-238, mars 2012.
- [110] P. C. Srinivasa, M. N. Ramesh, et R. N. Tharanathan, « Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films », *Food Hydrocoll.*, vol. 21, no 7, p. 1113-1122, oct. 2007.
- [111] N. BenBettaïeb, T. Karbowiak, S. Bornaz, et F. Debeaufort, « Spectroscopic analyses of the influence of electron beam irradiation doses on mechanical, transport properties and microstructure of chitosan-fish gelatin blend films », *Food Hydrocoll.*, vol. 46, p. 37-51, avr. 2015.
- [112] N. Benbettaïeb, T. Karbowiak, C.-H. Brachais, et F. Debeaufort, « Coupling tyrosol, quercetin or ferulic acid and electron beam irradiation to cross-link chitosan-gelatin films: A structure-function approach », *Eur. Polym. J.*, vol. 67, p. 113-127, juin 2015.
- [113] D. Huang, B. Mu, et A. Wang, « Preparation and properties of chitosan/poly (vinyl alcohol) nanocomposite films reinforced with rod-like sepiolite », *Mater. Lett.*, vol. 86, p. 69-72, nov. 2012.
- [114] J. F. Rubilar, D. Candia, A. Cobos, O. Díaz, et F. Pedreschi, « Effect of nanoclay and ethyl-N α -dodecanoyl-L-arginate hydrochloride (LAE) on physico-mechanical properties of chitosan films », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 72, p. 206-214, oct. 2016.
- [115] F. Croisier et C. Jérôme, « Chitosan-based biomaterials for tissue engineering », *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no 4, p. 780-792, avr. 2013.

- [116] Y. Wang et al., « Synthesis of chitosan molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of methandrostenolone », *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, p. 517-523, janv. 2014.
- [117] J. Wang et C. Chen, « Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides », *Bioresour. Technol.*, vol. 160, p. 129-141, mai 2014.
- [118] N. M. Alves et J. F. Mano, « Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 43, no 5, p. 401-414, déc. 2008.
- [119] O. Molatlhegi et L. Alagha, « Adsorption characteristics of chitosan grafted copolymer on kaolin », *Appl. Clay Sci.*, vol. 150, p. 342-353, déc. 2017.
- [120] M. O. Abd El-Magied et al., « Cellulose and chitosan derivatives for enhanced sorption of erbium(III) », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 529, p. 580-593, sept. 2017.
- [121] S. K. Shukla, A. K. Mishra, O. A. Arotiba, et B. B. Mamba, « Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 59, p. 46-58, août 2013.
- [122] R. Jayakumar, M. Prabakaran, R. L. Reis, et J. F. Mano, « Graft copolymerized chitosan—present status and applications », *Carbohydr. Polym.*, vol. 62, no 2, p. 142-158, nov. 2005.
- [123] L. Yu, Y. He, L. Bin, et F. Yue'e, « Study of radiation-induced graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in acetic acid aqueous solution », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no 10, p. 2855-2860, sept. 2003.
- [124] A. Aljawish, L. Muniglia, J. Jasniewski, A. Klouj, J. Scher, et I. Chevalot, « Adhesion and growth of HUVEC endothelial cells on films of enzymatically functionalized chitosan with phenolic compounds », *Process Biochem.*, vol. 49, no 5, p. 863-871, mai 2014.
- [125] M. Božič, S. Gorgieva, et V. Kokol, « Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties », *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no 4, p. 2388-2398, mars 2012.
- [126] S. B. Schreiber, J. J. Bozell, D. G. Hayes, et S. Zivanovic, « Introduction of primary antioxidant activity to chitosan for application as a multifunctional food packaging material », *Food Hydrocoll.*, vol. 33, no 2, p. 207-214, déc. 2013.
- [127] A. Aljawish, L. Muniglia, A. Klouj, J. Jasniewski, J. Scher, et S. Desobry, « Characterization of films based on enzymatically modified chitosan derivatives with phenol compounds », *Food Hydrocoll.*, vol. 60, p. 551-558, oct. 2016.
- [128] J. Liu, C. Meng, S. Liu, J. Kan, et C. Jin, « Preparation and characterization of protocatechuic acid grafted chitosan films with antioxidant activity », *Food Hydrocoll.*, vol. 63, p. 457-466, févr. 2017.
- [129] Y.-S. Cho, S.-K. Kim, C.-B. Ahn, et J.-Y. Je, « Preparation, characterization, and antioxidant properties of gallic acid-grafted-chitosans », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no 4, p. 1617-1622, févr. 2011.
- [130] S.-H. Yu et al., « Preparation and characterization of radical and pH-responsive chitosan-gallic acid conjugate drug carriers », *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no 2, p. 794-802, mars 2011.
- [131] W. Pasanphan et S. Chirachanchai, « Conjugation of gallic acid onto chitosan: An approach for green and water-based antioxidant », *Carbohydr. Polym.*, vol. 72, no 1, p. 169-177, avr. 2008.

- [132] J. Liu, J. Lu, J. Kan, Y. Tang, et C. Jin, « Preparation, characterization and antioxidant activity of phenolic acids grafted carboxymethyl chitosan », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 62, p. 85-93, nov. 2013.
- [133] J. Liu, J. Lu, J. Kan, et C. Jin, « Synthesis of chitosan-gallic acid conjugate: Structure characterization and in vitro anti-diabetic potential », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 62, p. 321-329, nov. 2013.
- [134] M. Božič, S. Gorgieva, et V. Kokol, « Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties », *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no 4, p. 2388-2398, mars 2012.
- [135] A. O. Aytekin, S. Morimura, et K. Kida, « Synthesis of chitosan-caffeic acid derivatives and evaluation of their antioxidant activities », *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 111, no 2, p. 212-216, févr. 2011.
- [136] J. C. Shiu et al., « Preparation and characterization of caffeic acid grafted chitosan/CPTMS hybrid scaffolds », *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no 3, p. 724-730, févr. 2010.
- [137] Y. Liu et al., « Tyrosinase-mediated grafting and crosslinking of natural phenols confers functional properties to chitosan », *Biochem. Eng. J.*, vol. 89, p. 21-27, août 2014.
- [138] E. Aracri et al., « Enzymatic grafting of simple phenols on flax and sisal pulp fibres using laccases », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no 21, p. 8211-8216, nov. 2010.
- [139] E. Aracri, M. B. Roncero, et T. Vidal, « Studying the effects of laccase-catalysed grafting of ferulic acid on sisal pulp fibers », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no 16, p. 7555-7560, août 2011.
- [140] W. Zhu et Z. Zhang, « Preparation and characterization of catechin-grafted chitosan with antioxidant and antidiabetic potential », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 70, p. 150-155, sept. 2014.
- [141] I. Brzonova, W. Steiner, A. Zankel, G. S. Nyanhongo, et G. M. Guebitz, « Enzymatic synthesis of catechol and hydroxyl-carboxylic acid functionalized chitosan microspheres for iron overload therapy », *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 79, no 2, p. 294-303, oct. 2011.
- [142] X.-Y. Wang, L. Zhang, X.-H. Wei, et Q. Wang, « Molecular dynamics of paclitaxel encapsulated by salicylic acid-grafted chitosan oligosaccharide aggregates », *Biomaterials*, vol. 34, no 7, p. 1843-1851, févr. 2013.
- [143] F. Lei, F. Liu, F. Yuan, et Y. Gao, « Impact of chitosan-EGCG conjugates on physicochemical stability of β -carotene emulsion », *Food Hydrocoll.*, vol. 39, p. 163-170, août 2014.
- [144] F. Lei, X. Wang, C. Liang, F. Yuan, et Y. Gao, « Preparation and functional evaluation of chitosan-EGCG conjugates », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no 3, p. n/a-n/a, févr. 2014.
- [145] F. Chen, Z. Shi, K. G. Neoh, et E. T. Kang, « Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 104, no 1, p. 30-39, sept. 2009.
- [146] O. Sauperl, J. Tompa, et J. Volmajer-Valh, « Influence of the Temperature on the Efficiency of Cellulose Treatment Using Copolymer Chitosan-Eugenol », *J. Eng. Fibers Fabr.*, vol. 9, no 3, p. 8, 2014.
- [147] J.-Y. Woo et J.-Y. Je, « Antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of a novel chitosan-phloroglucinol conjugate », *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 48, no 6, p. 1172-1178, juin 2013.

- [148] E. Torres et al., « Enzymatic modification of chitosan with quercetin and its application as antioxidant edible films », *Appl. Biochem. Microbiol.*, vol. 48, no 2, p. 151-158, mars 2012.
- [149] M. Božič, S. Gorgieva, et V. Kokol, « Homogeneous and heterogeneous methods for laccase-mediated functionalization of chitosan by tannic acid and quercetin », *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no 3, p. 854-864, juill. 2012.
- [150] L. Pengfei, Z. Maolin, et W. Jilan, « Study on radiation-induced grafting of styrene onto chitin and chitosan », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 61, no 2, p. 149-153, mai 2001.
- [151] L. Yu, Y. He, L. Bin, et F. Yue'e, « Study of radiation-induced graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in acetic acid aqueous solution », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no 10, p. 2855-2860, déc. 2003.
- [152] G. Ström, M. Fredriksson, et P. Stenius, « Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 119, no 2, p. 352-361, oct. 1987.
- [153] J. R. Rocca-Smith et al., « Impact of corona treatment on PLA film properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 132, p. 109-116, oct. 2016.
- [154] G. Xiao, « Solvent-Induced Changes on Corona-Discharge-Treated Polyolefin Surfaces Probed by Contact Angle Measurement », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 171, no 1, p. 200-204, avr. 1995.
- [155] Owens D. K. et Wendt R. C., « Estimation of the surface free energy of polymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no 8, p. 1741-1747, mars 2003.
- [156] D. Claire, « Catalyse électro-microbienne dans les piles à combustible », p. 178.
- [157] B. J. Berne et R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Corporation, 2000.
- [158] M. Mainard et D. Jacob, « Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière », *Photoniques*, no 83, p. 40-44, sept. 2016.
- [159] D. Fabrice, « Microscopie à force atomique », p. 8.
- [160] O. Stephan, « La microscopie électronique », p. 16.
- [161] G. David et J. Pérez, « Combined sampler robot and high-performance liquid chromatography: a fully automated system for biological small-angle X-ray scattering experiments at the Synchrotron SOLEIL SWING beamline », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 42, no 5, p. 892-900, oct. 2009.
- [162] « DOMAINE D'APPLICATION », p. 6, 1996.
- [163] T. Messin et al., « Structure and Barrier Properties of Multinanolayered Biodegradable PLA/PBSA Films: Confinement Effect via Forced Assembly Coextrusion », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no 34, p. 29101-29112, août 2017.
- [164] G. Zhang, P. C. Lee, S. Jenkins, J. Dooley, et E. Baer, « The effect of confined spherulite morphology of high-density polyethylene and polypropylene on their gas barrier properties in multilayered film systems », *Polymer*, vol. 55, no 17, p. 4521-4530, août 2014.
- [165] V. Prattipati et al., « Effect of compatibilization on the oxygen-barrier properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(m-xylylene adipamide) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, no 3, p. 1361-1370, 2005.
- [166] L.-A. O'Hare, J. A. Smith, S. R. Leadley, B. Parbhoo, A. J. Goodwin, et J. F. Watts, « Surface physico-chemistry of corona-discharge-treated poly(ethylene terephthalate) film », *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, no 7, p. 617-625, juill. 2002.

- [167] J. M. Pochan, L. J. Gerenser, et J. F. Elman, « An e.s.c.a. study of the gas-phase derivatization of poly(ethylene terephthalate) treated by dry-air and dry-nitrogen corona discharge », *Polymer*, vol. 27, no 7, p. 1058-1062, juill. 1986.
- [168] C.-Y. Tsay et K.-C. Pai, « Properties of Al-Ga co-doped ZnO semiconductor thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 654, p. 11-15, mai 2018.
- [169] S.-J. Park et J.-S. Jin, « Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 236, no 1, p. 155-160, avr. 2001.
- [170] S.-H. Han, B.-J. Kim, et J.-S. Park, « Effects of the corona pretreatment of PET substrates on the properties of flexible transparent CNT electrodes », *Thin Solid Films*, vol. 572, p. 73-78, déc. 2014.
- [171] M. J. Shenton et G. C. Stevens, « Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 34, no 18, p. 2761, 2001.
- [172] B. Haworth et T. M. Robinson, « The measurement of thin PVdC coatings on PET substrates using fluorescence microscopy », *Polym. Test.*, vol. 10, no 3, p. 205-219, janv. 1991.
- [173] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, et D. Hui, « Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review », *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no 1, p. 308-320, févr. 2013.
- [174] S. Pavlidou et C. D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no 12, p. 1119-1198, déc. 2008.
- [175] S.-F. Wang, L. Shen, W.-D. Zhang, et Y.-J. Tong, « Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites », *Biomacromolecules*, vol. 6, no 6, p. 3067-3072, déc. 2005.
- [176] V. A. Petrova et al., « Specific features of chitosan-montmorillonite interaction in an aqueous acid solution and properties of related composite films », *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 54, no 3, p. 224-230, mars 2012.
- [177] J. W. Rhim, A. Gennadios, C. L. Weller, et M. A. Hanna, « Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate », *Ind. Crops Prod.*, vol. 15, no 3, p. 199-205, mai 2002.
- [178] R. K. Bharadwaj, « Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites », *Macromolecules*, vol. 34, no 26, p. 9189-9192, déc. 2001.
- [179] M. Abdollahi, M. Rezaei, et G. Farzi, « A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan », *J. Food Eng.*, vol. 111, no 2, p. 343-350, juill. 2012.
- [180] M. Lavorgna, F. Piscitelli, P. Mangiacapra, et G. G. Buonocore, « Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films », *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no 2, p. 291-298, sept. 2010.
- [181] C. Han, C. Lederer, M. McDaniel, et Y. Zhao, « Sensory Evaluation of Fresh Strawberries (*Fragaria ananassa*) Coated with Chitosan-based Edible Coatings », *J. Food Sci.*, vol. 70, no 3, p. S172-S178, avr. 2005.
- [182] H.-J. Yang, P. S. Lee, J. Choe, S. Suh, et S. Ko, « Improving the encapsulation efficiency and sustained release behaviour of chitosan/ β -lactoglobulin double-coated microparticles by palmitic acid grafting », *Food Chem.*, vol. 220, p. 123-128, avr. 2017.
- [183] F.-Q. Hu, G.-F. Ren, H. Yuan, Y.-Z. Du, et S. Zeng, « Shell cross-linked stearic acid grafted chitosan oligosaccharide self-aggregated micelles for controlled release of paclitaxel », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 50, no 2, p. 97-103, juill. 2006.

Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire

RESUME : Afin de protéger les denrées alimentaires, l'industrie d'emballage enduit sur un film une couche très fine de polymère pour augmenter ses propriétés barrières aux gaz. Le problème majeur de ces enduits, généralement faits de poly(chlorure de vinylidène), vient de leur production de gaz toxiques à l'incinération. Les restrictions environnementales mondiales évoluent rapidement et sont de plus en plus strictes. De ce fait, des bioplastiques sont envisagés comme alternative. Dans ce contexte, l'objectif de la présente thèse est d'étudier le revêtement de films poly(téréphtalate d'éthylène) avec un polysaccharide, le chitosane. Ce dernier possède de bonnes propriétés barrières au gaz à sec. Cependant, son application dans l'emballage est limitée à cause de son caractère hydrophile. Le but de notre étude est, donc, d'améliorer les propriétés barrières à sec du chitosane par l'ajout de nano-charges d'argile et sa résistance à l'humidité par greffage de l'acide palmitique à la chaîne du chitosane. L'efficacité d'incorporation de la vermiculite a été confirmée par DLS, DVS et DRX. Un facteur d'amélioration de la barrière (BiF) d'environ 100 pour l'hélium et de plus de 10 pour le dioxygène avec l'addition de 50% de vermiculite a été obtenu à sec. Le greffage de l'acide palmitique a été confirmé par spectroscopie IR-TF, ATG, DSC et RMN. Les résultats de mesures de la perméabilité hélium montrent une amélioration de facteur de la barrière (BIF) de 2 d'une couche de chitosane-g-acide palmitique et vermiculite à 60% en poids par rapport au PET non revêtu à 98% HR.

Mots clés : Chitosane, Vermiculite, poly(téréphtalate d'éthylène), Propriétés barrières, Emballages alimentaires, Revêtement

Chitosan based nanocomposites processing for improvement of gas barrier properties of biosourced food packaging films

ABSTRACT: In order to protect food, the packaging industry performs a film coating with a very thin polymer layer to increase its gas barrier properties. The major problem of these coatings is that they are generally made of poly(vinylidene chloride) which leads to a toxic gas production during incineration. In view of the rapid change of the global environmental restrictions that become quite stringent, bioplastics seem promising alternatives. In this context, this thesis deals with a fundamental study of poly(ethylene terephthalate) films coated with a polysaccharide: chitosan. Chitosan offers good barrier properties in dry conditions. However, its application in the packaging is limited because of its hydrophilic character. Therefore, the main goal of our work is on one hand to enhance the dry barrier properties of the material through adding nanoclays and on the other hand to improve its resistance to moisture by incorporating palmitic acid by grafting it to the chitosane backbone. The incorporation efficiency of vermiculite was confirmed by DLS, DVS and XRD. A barrier improvement factor (BiF) of about 100 for helium and more than 10 for dioxygen with the addition of 50% vermiculite was obtained under dry conditions. The grafting of palmitic acid has been confirmed by FTIR spectroscopy, ATG, DSC and RMN. The results of helium permeability measurements showed an improvement of the barrier factor (BIF) of two in the case of a chitosan-grafted-palmitic acid layer with 60 weight% of vermiculite compared to the uncoated PET at 98% RH.

Keywords : Chitosan, Vermiculite, Poly(ethylene terephthalate), Barrier properties, Food packaging, coating.