CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MACROMOLÉCULES VÉGÉTALES



Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale

1/09/98 - 31/05/99

Jordi Reguant & Marguerite Rinaudo

CERMAV-CNRS, BP 53 , 38041 Grenoble Cedex 9, France Tél.: +33 (0)4 76 03 76 – Web: http://www.cermav.cnrs.fr Contact: marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

Etude co-financée par Agrice (Ademe)

Comité de parrainage :

A.Gaset (CATAR)

L.Rigal (CATAR)

R. de Baynast (ARD)

Ph. Leygue (ITCF)

P.Colonna (INRA)

H.Bewa (ADEME)

J.P.Gaouyer (ADEME)

Introduction

Ce travail a été réalisé, au CERMAV, dans le cadre d'un contrat Agrice de 8 mois, par J.Reguant, jeune post-doc espagnol; il a été mené à bien avec l'aide d'un comité de suivi qui s'est réuni tous les 2 à 3 mois pour suivre l'évolution du travail et éventuellement réajuster les objectifs.

Les résultats acquis ont été étoffés par les discussions que J.Reguant a pu avoir lors de ses visites sur certains sites travaillant sur des objectifs couverts par l'étude. MM. A.Gaset et ses collaborateurs à Toulouse, MM. S.Guilbert et M.Vert et leurs collaborateurs à Montpellier, MM.R.de Baynast et J-M Chauvet et leurs collaborateurs à Reims et enfin MM. A.Gandini (EFPG) et J.L. Perrin (CTP) à Grenoble sont ici remerciés pour le temps passé avec J.Reguant et la mise à disposition de documents bibliographiques.

Le document écrit est une synthèse des données bibliographiques recueillies au cours de l'étude; il est complété par une banque de données faisant l'objet d'un complément sur le CD de diffusion.

La contribution du CERMAV et en particulier de l'équipe de Chimie et Physico-chimie a été importante dans cette opération et doit être soulignée.

Notre objectif très ambitieux était de faire le point sur l'utilisation des polymères naturels issus de la biomasse dans le domaine des matériaux ; à cet effet, il s'agissait donc de faire le point sur :

- les polymères de base ou les fibres (dans le cas de la cellulose) en rappelant leurs propriétés et qualités essentielles, leur disponibilité
- les matériaux obtenus et leurs performances en précisant les conditions de mise en œuvre (prétraitement des fibres cellulosiques dans les composites, techniques de transformation..), la dimension du marché pour les différentes applications visées lorsque ces informations sont disponibles
- les matériaux concurrencés (polymères de synthèse, composites armés fibre de verre,...)
- enfin, en indiquant éventuellement les prix des matériaux potentiels pour les situer par rapport aux produits disponibles.

Les données de la littérature sont très dispersées et souvent ne concernent que des résultats de laboratoire. Même dans le cas des quelques développements industriels, nous nous sommes heurtés à l'indication de prix que nous ont refusé les industriels.

On comprendra donc que ce travail présente d'abord un état des lieux et cherche à répondre aux questions suivantes :

-est-il possible de préparer des matériaux convenables à partir des grands polymères naturels issus de la biomasse végétale et en particulier des surplus agricoles dans la mesure où le bois est utilisé majoritairement par la papeterie ?

-comment se situe la concurrence avec les matériaux organiques ex pétrole en tenant compte en particulier du rapport qualité- prix ?

-y a-t-il des domaines d'applications où les matériaux « naturels » apportent un plus en terme par exemple environnemental en relation avec leur cycle de vie ou simplement par une propriété nouvelle (hydrophilie de la cellulose dans le domaine des fibres textiles....)

Pour Agrice, cette étude doit servir de base pour le développement d'axes de recherche prioritaires pour les appels d'offre ultérieurs.

Nous avons cherché durant cette période d'étude relativement courte à donner au lecteur le maximum d'informations sur ces sujets d'actualité au plan mondial en cherchant le cas échéant à analyser la situation de l'avenir des biopolymères végétaux importants dans le domaine des matériaux. Nous retenons généralement comme matériaux les produits utilisables à l'état solide mais devraient être tenus en compte dans les utilisations de la biomasse, les polymères hydrosolubles ou gélifiants pour usage hors alimentaire qui sont mentionnés dans cette étude et qui sont un des grands débouchés des dérivés des polysaccharides naturels (cellulose, amidon...). A cet égard, ces produits représentent une beaucoup plus large variété d'applications et de propriétés physiques que les polymères de synthèse relativement peu développés.

Avant d'aller plus avant, il est bon de revenir sur la situation historique des grands polymères tels que la cellulose et ses dérivés : en effet, le « Celluloïd »,la « Cellophane », la rayonne ... ont été pendant longtemps les polymères les plus utilisés ; ils ont été ensuite remplacés par les polymères de synthèse pour différentes raisons mais en particulier pour des raisons économiques et environnementales (problème de pollution du procédé viscose) mais aussi techniques. Un retour en arrière est-il possible ?

Peut-être, si on peut justifier de propriétés originales, d'une fiabilité dans la qualité, d'un avantage écologique...Il faudra donc viser pour ouvrir de nouvelles places de marché à l'obtention de produits homogènes, obtenus dans des conditions de synthèse « propres » (ce qui doit amener à développer de nouvelles voies de transformation chimique) et reproductibles, à des coûts bas et enfin jouer sur l'originalité des propriétés de certains au moins de ces polymères. Enfin, pour être acceptable sur le plan économique, la valorisation des agro-ressources devra intégrer la récupération et l'exploitation des différentes fractions constitutives de la source végétale.

Madame M.Rinaudo.

BIBIOGRAPHIE GENERALE

- [1] Reyne, M. Technologie des composites, Hermès, 1998.
- [2] Brauns, F. E. and Brauns, D. A. The Chemistry of Lignin, Academic Press, New York, 1960.
- [3] Capparelli Mattoso, L. H., Frollini, E., and Leao, A. ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites., EMBRAPA, Sao Carlos, 1998.
- [4] Cuq, B., Gontard, N., and Guilbert, S., Proteins as agricultural polymers for packaging production, Cereal Chemistry, 75 (1), 1, 1998.
- [5] De, S. K. and White, J. R. Short fibre-polymer composites, Woodheard, 1996.
- [6] Dimitriu, S. Polysaccharides in Medicinal Applications, Marcel Dekker, Sherbrooke (Canada)/New York, 1996.
- [7] Dimitriu, S. Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Inc., Sherbrooke (Canada)/New York, 1998.
- [8] Engelhardt, J., Sources, industrial derivatives and commercial application of cellulose, Carbohydrates in Europe, (12), 5, 1995.
- [9] Fishman, M. L., Friedman, R. B., and Huang, S. J. Polymers from Agricultural Coproducts, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [10] Fritz, H.-G., Seidenstücker, T., Bölz, U., and Juza, M., Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart June 1994 1994.
- [11] Galliard, T. Starch: Properties and Potential, The Society of Chemical Industry, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [12] Gandini, A. Polymers from Renewable Resources, in "Comprehensive Polymer Science". G. Allen, S. Aggarwal, and S. Russo, (Eds.) Pergamon Press, Oxford: 527, 1992.
- [13] Gandini, A. and Belgacem, M. N. Monomers from the Biomass and their Polymerization, in "The Polymeric Materials Encyclopaedia", 10: 8518, 1996.
- [14] Gandini, A. and Belgacem, M. N. Oligomers and their polymerization, in "The Polymeric Materials Encyclopaedia", 10: 8530, 1996.
- [15] Gandini, A. and Belgacem, M. N. High polymers and their derivatives and composites, in "The Polymeric Materials Encyclopaedia", 10: 8541, 1996.
- [16] Gerhartz, W. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Manheim, New York, 1986.
- [17] Introduction à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires. Collection GFP, "Matériaux composites à base de polymères", Vol. 7, 1989.
- [18] Glasser, W. G. and Sarkanen, S. Lignin. Properties and Materials, American Chemical Society, Washington, 1989.
- [19] Godon, B., "Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles," Académie des sciences-CADAS, Paris 13/05/1996.
- [20] Godon, B., Fillet, P., Tissot, B., and Boscher, Y. Valorisations non alimentaires et non énergétiques des produits agricoles, Académie des Sciences. Conseil pour les Applications de l'Académie des Sciences, Paris, 1998.

- [21] Heinze, T. J. and Glasser, W. G. Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures, American Chemical Society, Washington DC, 1998.
- [22] Hinck, J. F., Casebier, R. L., and Hamilton, J. K. Dissolving Pulp Manufacture, in "Sulfite science and technology". O. V. Ingruber, M. J. Kokurek, and A. Wong, (Eds.) TAPPI, Atlanta, 5: 213, 1985.
- [23] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. Ligno-cellulosics. Science, Technology, Development and Use, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [24] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects, Ellis Horwood, Chichester, 1993.
- [25] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. O. Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1995.
- [26] Leao, A. L., Carvalho, F. X., and Frollini, E. Lignocellulosic-Plastics-Composites, USP, UNESP, Sao Paulo, 1997.
- [27] Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., and Menges, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [28] May, C. D., Industrial Pectins: Sources, Production and Applications, Carbohydrate Polymers, 79, 1990.
- [29] Miller, T. A. Introduction to composites, Composite Institute, 1998.
- [30] Piétrasanta, Y. Livre blanc sur le recyclage des matières plastiques, EREC, 1994.
- [31] Pearl, I. A. The chemistry of lignin, Marcel Dekker, 1967.
- [32] Ott, E., Spurlin, H. M., and Grafflin, M. W. Cellulose and Cellulose Derivatives. Part II, Interscience, New York, 1954.
- [33] Ott, E., Spurlin, H. M., and Grafflin, M. W. Cellulose and Cellulose Derivatives. Part III, Interscience, New York, 1955.
- [34] Piskin, E., Biodegradable polymers as biomaterials., Journal of Biomaterial Science Polymer Edition, 6 (9), 775, 1994.
- [35] Praznik, W. and Huber, A. Carbohydrates as Organic Raw Materials IV, WUV Universitätverlag, Wien, 1997.
- [36] Rowell, R. M., Young, R. A., and Rowell, J. K. Paper and Composites from Agro-Based Resources, CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 1997.
- [37] Röper, H., Applications of starch and its derivatives, Carbohydrates in Europe, (15), 22, 1996.
- [38] Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H. Lignin. Ocurrence, Formation, Structure and Reactions, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [39] Satyanarayana, D. and Chatterji, P. R., Biodegradable Polymers: Challenges and Strategies, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C33 (3), 349, 1993.
- [40] Soltes, J. Wood and Agricultural Residues. Research on Use for Feed, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1983.
- [41] Thakur, B. R., Singh, R. K., and Handa, A. K., Chemistry and Uses of Pectin, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 37 (1), 47, 1997.
- [42] Vallette, P. and Choudens, C. Le bois, la pâte, le papier, Centre Tecnique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose, Grenoble, 1992.
- [43] Wurzburg, O. B. Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press, Boca Raton (USA), 1986.

Table des matières.

I- Fibres lignocellulosiques

- I.1.Sources
- I.2.Propriétés
- I.3. Composition chimique des fibres
- I.4.Prétraitement des fibres
- I.5. Utilisation des fibres

Application directe

Panneaux de fibres et de particules

Matériaux composites

I.6. Références bibliographiques

II-Cellulose

- II.1.Sources
- II.2.Structure
- II.3.Propriétés
- II.4.Applications
- II.5.Dérivés de la cellulose
 - A-Esters de cellulose
 - A.1Esters inorganiques
 - A.2Esters organiques
 - B-Ethers de cellulose

Carboxyméthylcellulose (CMC) et éthers mixtes

Méthylcellulose (MC) et éthers mixtes

Hydroxyalkylcelluloses et éthers mixtes

Autres éthers commerciaux

- II.6.Cellulose régénérée
- II.7.Cellulose microcristalline
- II.8. Composites cellulose/polymères de synthèse
- II.9.Mélanges cellulose/polymères de synthèse
- II.10.Références bibliographiques

III-Amidon

- III.1.Sources
- III.2.Structure et propriétés
- III.3.Applications
- III.4.Dérivés de l'amidon

A-Esters d'amidon

A.1Esters inorganiques

A.2Esters organiques

B-Ethers d'amidon

C-Amidon cationique

D-Amidon réticulé

III.5.Mélanges amidon/polymères de synthèse

III.6.Matériaux à base d'amidon

Amidon expansé

Amidon thermoplastique

Composites amidon/fibres

Dépolymérisation

III.7. Références bibliographiques

IV-Hemicelluloses

IV.1Sources et structure.

IV.2Procédés d'obtention

IV.3Propriétés

IV.4Performances et applications

Utilisation comme polymère

Utilisation comme source de monomères ou oligomères

IV.5Production/Entreprises

IV.6 Références bibliographiques

V-Pectines

V.1Sources et structure

V.2Procédés d'obtention

V.3Propriétés

V.4Applications

V.5Production/Entreprises.

V.6 Références biliographiques

VI-Lignine

VI.1Sources et structure

VI.2Propriétés

VI.3Procédés d'obtention

VI.4Applications

Utilisation comme polymère

Copolymérisation

Greffage

VI.5Production/Entreprises

VI.6 Références bibliographiques

VII-Protéines

VII.1Sources

VII.2Structure et propriétés

VII.3Applications

Utilisation pour la fabrication de films/emballages

Autres utilisations

VII.4 Entreprises et production

VII.5 Références bibliographiques

VIII-Biopolymères de synthèse

VIII.1.Poly (α-hydroxyacides)

VIII.2Poly (ε-caprolactone)

VIII.3 Polyhydroxyalkanoates

VIII.4 Autres produits biodégradables de synthèse

VIII.5 Références bibliographiques

IX-Polymères dérivés du pétrole

- IX. 1 Les grands polymères industriels
- IX. 2 Principales applications
- IX. 3 Emballages plastiques
- IX. 4 Références bibliographiques

Conclusions et perspectives.

Annexes.

I-Comparaison des prix et performances entre polymères dérivés du pétrole et polymères d'origine naturelle

II- Rappel sur les caractéristiques mécaniques des matériaux

I-FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

Avant d'aborder l'étude des fibres lignocellulosiques, nous rappelons dans la figure suivante la structure classique d'un matériau naturel avec la localisation des différents constituants.

 $L_{\mathbf{M}}$: lamelle mitoyenne

P: paroi primaire

S : parois secondaires

L : lumen

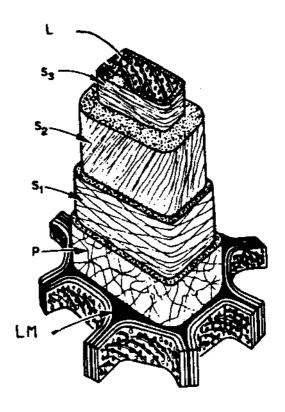


Figure I-1. Structure d'une paroi cellulaire (type bois). L_M contient la lignine, P et S majoritairement les fibres cellulosiques.

I.1- SOURCES

De toute la grande variété de sources lignocellulosiques dont on peut disposer, le bois est le type de lignocellulosique le plus utilisé au niveau mondial spécialement à cause de son utilisation pour la fabrication des pâtes à papier et des pâtes à dissoudre, dans les industries du mobilier et la construction, et aussi comme combustible. La production globale du bois de scierie au niveau mondial était en 1997 de 122,6 10⁶ m³ pour les feuillus et 316,3 10⁶ m³ pour les conifères [1]. Dans les régions déficientes en forêts, la production d'autres types de fibres a été développée. On appelle souvent ce type de fibres «fibres naturelles » bien que ce terme qualifie aussi les fibres de bois mais normalement il qualifie les fibres issues des plantes annuelles. Les principales difficultés que l'on rencontre normalement dans l'exploitation de ce type de matériaux sont la récolte et le stockage.

La majorité des fibres naturelles (fibres lignocellulosiques hors bois) proviennent de plantes qui se trouvent dans les pays en voie de développement comme l'Inde, la Chine ou le Brésil. La production de ce type de fibres est difficile à estimer à cause de la diversité des sources et des espèces. De toute façon, on peut faire une estimation à partir de différentes sources bibliographiques comme dans le **Tableau I-1** [2, 3]

Dans ce type de fibres celles qui sont les plus disponibles sont les pailles de céréales, les tiges de maïs, de sorgho et la bagasse de canne à sucre [4]. A cause de leurs bonnes caractéristiques physiques et mécaniques, comme on le discute ci-dessous, dans les dernières années, il y a eu une croissance importante dans l'application de ce type de fibres également pour la production de pâtes à papier ou la fabrication de matériaux composites.

Tableau I-1. Inventaire des principales fibres disponibles au plan mondial.[2].

Source de fibres	Milliers tonnes fibres sèches *
Bois	1 750 000
Pailles (Blé, riz, orge, avoine, seigle, lin)	1 145 000
Tiges (maïs, sorgho, coton)	970 000
Bagasse de canne à sucre	75 000
Roseaux	30 000
Bambou	30 000
Fibres de Coton	15 000
Tiges (jute, kénaf, chanvre)	8 000
Papyrus	5 000
Périlibériennes (jute, kénaf, chanvre)	2 900
Linters de coton	1 000
Alfa	500
Feuilles (sisal, abaca, henequen)	480
Sabai (herbe à éléphant)	200

^{*} disponibilité par an ; le bois est principalement utilisé en papeterie

I.2- PROPRIETES

Les dimensions typiques et les propriétés mécaniques des fibres sont présentées dans les **Tableaux I-2** et **I-3.** L'utilisation historique de beaucoup de fibres naturelles a produit un volume important de bibliographie au niveau de la comparaison des propriétés mécaniques et physiques pour les différents types de fibres. Jusqu'à ce jour la majorité de la bibliographie fait référence à l'utilisation des fibres dans l'industrie textile. Pour ce type d'utilisation, la résistance et la rigidité sont évaluées selon l'axe de la fibre. Les propriétés dans la direction parallèle à la fibre peuvent être 100 fois plus grandes que dans la direction perpendiculaire [5]. Dans le bois, l'orientation des cristallites dans la fibre varie selon la position dans la fibre (voir **Figure I-1**).

Dans le **Tableau I-4** nous présentons les propriétés de quelques fibres synthétiques. Ce type de fibres peut se diviser en 2 catégories : les fibres dites techniques (fibre de verre, carbone et aramide), et les autres fibres plutôt textiles (polyester, rayonne).

Si on compare mécaniquement les fibres naturelles avec les fibres synthétiques, on peut voir qu'en général, toutes les fibres naturelles ont des valeurs de rigidité qui se situent entre les valeurs typiques des deux types de fibres synthétiques. La résistance des fibres naturelles est plus proche à celles des fibres synthétiques non techniques avec des élongations plus proches à celles des fibres techniques [5].

Les fibres qui ont la rigidité la plus élevée sont le chanvre avec environ 29 GPa et le lin avec 28 GPa. En général les fibres périlibériennes sont celles qui ont la plus grande rigidité. Si on

compare ces fibres (lin, jute, chanvre, kénaf) avec les fibres de verre on peut voir que la valeur dans ce dernier cas est deux ou trois fois plus grande. Dans le cas des fibres de feuilles (abaca, sisal, henequen, palme, ananas) les valeurs de rigidité représentent à peu près la moitié de celles des fibres périlibériennes. La résistance à la rupture est plus élevée d'une façon générale pour les fibres périlibériennes mais dans les fibres naturelles, l'abaca a également une valeur élevée (environ 900 MPa). La valeur la plus élevée dans tout le groupe correspond au **kénaf** avec une résistance d'environ 1600 MPa. Ces valeurs sont cependant faibles si on les compare avec, par exemple, la fibre de verre, mais par contre elles sont comparables aux valeurs du polyester ou de la rayonne viscose. On peut voir aussi que la teneur en humidité est plus élevée dans le cas des fibres naturelles que pour des composés de synthèse comme l'aramide ou le polyester. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de rendre la fibre hydrophobe pour certains types d'application. Dans le chapitre correspondant aux polymères de synthèse, on présente aussi les propriétés correspondant à d'autres polymères.

Etant donné le caractère de polymère des fibres de cellulose, en théorie ses propriétés mécaniques devraient être déterminées par la force des liaisons inter- et intramoléculaires et par la conformation des chaînes polymères. En pratique, les performances mécaniques de ces fibres sont le résultat des interactions complexes entre différentes variables externes comme l'humidité ou la présence d'autres produits chimiques et de variables liés à la structure moléculaire de la fibre au niveau macroscopique et microscopique ainsi qu'à sa composition. Parmi les paramètres les plus importants, il y a le degré de polymérisation, la cristallinité, l'orientation des chaînes de cellulose, la teneur en lignine et en hemicelluloses ou les défauts moléculaires de la fibre [5].

Tableau I-2. Dimensions typiques et propriétés physiques et mécaniques des fibres naturelles [2, 4, 6, 7-12]

Types	Longueur L (mm)	Largeur D (µm)	L/D	Masse volumique (g/cm³)	Taux d'humidité à 50% HR	Rigidité (GPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allon- gement (%)
Paille de blé	1.5	18	83					
Bagasse de canne à sucre	1.2	15	80					
Bambou	2.4	20	120					
Roseaux	1.4	15	93					
Lin	30.0	20	1500	1.5	12	28.1	346	2.5
Jute	2.5	20	125	1.5	13.7	25.9	571	1,5
Chanvre	15.0	22	682	1.48	12	29.2	810	3.5
Ramie	75.0	50	1500	1.51	6	22.3	823	4
Kénaf	2.5	20	125	1.47			1578	2.7
Abaca	5.0	20	250	1.35		19.5	898	3.5
Sisal	3.0	20	150	1.45		17.0	517	2.8
Palmier						14.8	571	3.3
Ananas	4.5	10	450	1.35		15.2	136	0.88
Henequen				1.5		13.5	530	4.9
Coton	18.0	20	900			8.1	544	5
Kapok						19.2		1.2
Feuillus	1.2	30	40					
Conifères	3.0	35	35					

Tableau I-3. Dimensions des fibres des végétaux utilisés dans la fabrication des pâtes papetières [13]

Type lignocellulosique	Longueur moyenne	Diametre moyen
	(mm)	(µm)
AUTRES QUE LE BOIS		
Paille de blé	1-1.5	10-16
Paille de riz	1-1.4	8-10
Bagasse	1-1.2	26-30
Bambou	2-4	15-25
Roseaux	1-2	10-20
Sorgho	1.0-1.2	
Kénaf	2-3	20
Linters de coton	2-5	20-25
Lin	20-35	20
Chanvre	20	22
Jute	2-2.5	20
Abaca	6	15-25
Sisal	3	15-20
Alfa	1-1.2	9-10
BOIS		
Bois résineux	2.5-5	30-40
Bois feuillus	0.7-1.5	15-35

Tableau I-4. Propriétés physiques et mécaniques de quelques fibres minérales et organiques [14]

Matériaux	Masse volumique (g/cm³)	Teneur en humidité à 50% HR	Rigidité (GPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Elongation (%)
Fibre de verre	1.35	-	71.6	2721	3
Fibre de carbone	1.77	-	231.0	3537	1.5
Aramide	1.44	4.5	122.2	2755	2.5
Polyester	1.39	0.4	3.6	965	20
Rayonne Viscose	1.5	12	2.24	938	25
A.rayonne	1.32	6.4	0.6	163	35

I.3- COMPOSITION CHIMIQUE DES FIBRES

Les composants majoritaires des fibres lignocellulosiques sèches sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Il y a d'autres produits minoritaires comme les extractibles par les solvants organiques, les protéines, l'amidon et d'autres produits inorganiques. La composition chimique des fibres dépend de la source, mais d'une façon générale on peut dire (voir **Tableau I-5**) qu'on a à peu près toujours, une partie majoritaire qui correspond à la cellulose, avec environ 40-50 % mais quelques fois supérieures comme dans le cas des linters de coton, entre 10-30% de lignine (quantités assez variables selon les espèces), et 20-30% d'hémicelluloses. Ces deux dernières substances qui sont des hétéropolymères présentent une grande variabilité en composition selon les différentes espèces. La teneur en cendres varie aussi de façon substantielle selon qu'il s'agisse du bois avec des quantités qui sont normalement inférieures à 1% ou d'autres fibres qui ont normalement des quantités supérieures. Dans le cas de certaines pailles comme le blé, l'avoine, l'orge ou le riz on trouve des pourcentages supérieurs à 5% et particulièrement dans le riz supérieur à 15%. D'autres

fibres comme l'alfa ou le sabai (herbe à éléphant) ont aussi des quantités de cendres importantes.

I.4- PRETRAITEMENT DES FIBRES

La préparation des fibres lignocellulosiques pour leur utilisation avec ou sans combinaison avec d'autres types de matériaux peut être très diverse. Dans certains cas il s'agit de procédés qu'on utilise traditionnellement dans d'autres domaines, comme la fabrication des pâtes à papier. Il peut aussi y avoir des modifications chimiques de façon à améliorer certaines caractéristiques comme l'hydrophobicité ou la compatibilisation avec d'autres polymères. Dans un nombre important de travaux de la littérature, la façon dont la fibre est préparée ou traitée initialement pour son utilisation ultérieure n'est pas spécifiée. Néanmoins, nous exposons ici les quelques méthodes qui sont bien connues et utilisées pour la préparation de fibres pour fabriquer différents types de matériaux (dont les matériaux composites renforcés de fibres végétales).

Tableau I-5. Composition chimique de certaines fibres naturelles.[2, 4, 15]

Type de fibre	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hemicelluloses	Cendres (%)	Silice (%)
	, ,	8 ()	(Pentoses) (%)	()	,
Fibres de pailles					
Riz	28-36	12-16	(23-28)	15-20	9-14
Blé	29-35	16-21	27(26-32)	4.5-9	3-7
Orge	31-34	14-15	$(24-29)^{'}$	5-7	3-6
Avoine	31-37	16-19	(27-38)	6-8	4-6.5
Seigle	33-35	16-19	(27-30)	2-5	0.5-4
Fibres de canne à			, ,		
Sucre	32-44	19-24	22(27-32)	1.5-5	0.7-3.5
Bambou	26-43	21-31	15(15-26)	1.7-5	0.7
Fibres d'herbes.					
Alfa (Esparto)	33-38	17-19	(27-32)	6-8	_
Sabai	22.0	23.9	(24)	6	-
Fibres de roseaux	44.75	22.8	20(20.0)	3	2
Fibres périlibériennes			` /		
Lin	43-47	21-23	16(24-26)	5	_
Kénaf	31-39	15-19	19(22-23)	2-5	-
Jute	45-53	21-26	15(18-21)	0.5-2	-
Fibres centrales			, ,		
Kénaf	31-44	15-21	(18-24)	2-4	_
Jute	41	24	(18-22)	0.6-1	_
Fibres de feuilles			, ,		
Abaca	60.8	8.8	20(15-17)	1.1	_
Sisal (agave)	43-56	7-9	12(21-24)	0.6-1	-
Fibres de graines			,		
Linters de coton	80-85	-	(1-3)	0.8-2	-
Fibres de bois			,		
Conifères	40-45	26-34	(7-14)	<1	-
Feuillus	38-49	23-30	(19-26)	<1	-

A-FABRICATION THERMOMECANIQUE OU CHIMIO-THERMOMECANIQUE DE PATES

A part les procédés d'explosion à la vapeur utilisée en fractionnement il existe aussi d'autres procédés utilisés typiquement dans la fabrication de la pâte à papier qui peuvent aussi être utilisées pour la fabrication de fibres pour utilisation non papetière comme on le verra après. Il s'agit des procédés de fabrication de pâte thermomécanique ou chimio-thermomécanique. Le principe est de réaliser un traitement à la vapeur ou chimique à une température supérieure à 100°C avant le défibrage. De cette façon on améliore les caractéristiques mécaniques des pâtes par rapport aux procédés exclusivement mécaniques [16].

Le traitement d'explosion à la vapeur a été proposé pour fractionner les fibres lignocellulosiques de façon à valoriser les différentes fractions polymères constitutives. Au point de vue opérationnel, ces procédés travaillent avec de la vapeur d'eau à hautes pressions (30-40 bars) et températures assez variables (entre 160-260°C) tandis que les temps de séjour sont de seulement quelques minutes ou secondes. La matière première lignocellulosique est imprégnée pendant le procédé avec de la vapeur d'eau qui se condense à l'intérieur du lignocellulosique. A la fin du traitement, la soudaine expansion que subit l'eau qui est dans les pores du matériel produit sa désintégration [17, 18]. Le résultat du procédé est la solubilisation des extractibles, des substances de faibles masses molaires, des hémicelluloses, la dépolymérisation partielle de la liginine et la déstructuration partielle de la fibre. De toute facon, l'explosion à la vapeur apparemment n'affecte pas la cristallinité de la cellulose [19]. Le fait de travailler pendant des temps de séjour réduits grâce à un chauffage et un refroidissement presque instantanés évite les réactions de dégradation des hémicelluloses et favorise leur récupération sous forme d'oligomères [20-22]. Les fibres qu'on obtient à partir de ce procédé peuvent être utilisées pour la fabrication de panneaux où la lignine joue le rôle d'adhésif dans le matériel fibreux [23]. Cette lignine peut substituer partiellement ou totalement d'autres adhésifs synthétiques [24]. Le procédé d'explosion à la vapeur est peu utilisé industriellement a ce jour [25, 26].

B-MODIFICATION CHIMIQUE POUR AMELIORER LES PROPRIETES

Les fibres lignocellulosiques sont à l'origine des matériaux hygroscopiques et (facilement) dégradables par action biologique, thermique, photochimique, chimique et mécanique. En conséquence on a de mauvaises propriétés physiques comme l'instabilité dimensionnelle, l'inflammabilité ou dans certains cas, des dégradations qui pourraient être diminuées si on modifiait chimiquement les fibres.

Cette modification chimique peut être réalisée en surface ou en masse ; nous considérerons ici essentiellement la modification de surface.

Les propriétés de surface, comme l'adhésion, ou les propriétés diffusionnelles comme la vitesse d'absorption d'eau sont normalement modifiées en utilisant des techniques telles que l'immersion en phase liquide, la réaction en phase gazeuse, ou une technologie de plasma froid.

A cause de la grande surface, de la courte distance de pénétration, et de la facilité à éliminer les réactifs, les modifications de la fibre sont faciles à effectuer. En fonction de chaque besoin de modification des propriétés, on peut utiliser des réactions spécifiques. Une des réactions la plus étudiée est celle utilisant l'anhydride acétique qui réagit avec les groupements hydroxyle accessibles des fibres lignocellulosiques de façon à diminuer notamment la sorption de l'eau [27, 28]. Pour les panneaux de fibres qu'on obtient à partir de bagasse, kénaf, bambou, jute, pin ou peuplier modifiés, on peut montrer que les valeurs de l'humidité en équilibre diminuent sous l'effet de l'acétylation. L'acétylation produit aussi une diminution

du gonflement et favorise la résistance à l'attaque de certains champignons. On peut aussi obtenir de bons résultats en faisant la réaction de greffage avec l'oxyde de butylène, l' isocyanate de méthyle, la β-propionolactone, l'acétate de vinyle, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle ou l'acrylonitrile [29]. L'acétylation améliore la résistance aux radiations ultraviolettes comme ceci a été montré pour des panneaux de particules obtenus à partir de bois de tremble et de pin [30].

I.5-UTILISATION DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES DANS LES MATERIAUX ET LES COMPOSITES

Dans les différents types d'applications on peut distinguer entre les utilisations où la fibre lignocellulosique est utilisée seule ou en présence d'un adhésif et d'autres utilisations où les fibres sont combinées avec d'autres matériaux pour obtenir des matériaux mixtes [31]

APPLICATION DIRECTE DESFIBRES

Géotextiles

Dans ce groupe se trouvent les matériaux (tissus) qui ont une utilisation liée à la terre. Les fibres longues prélibériennes ou de feuilles peuvent être combinées sous forme de feutres. Les deux types les plus communs sont les nappes cardées ou de nappes aiguilletées.

Les géotextiles ont une large variété d'utilisations. Ils peuvent être utilisés comme paillage autour de plants nouveaux. En plus de l'utilisation d'un paillage naturel, on peut ajouter aux nappes, des fertilisants ou les utiliser pour une libération contrôlée d'insecticides et d'herbicides. Les nappes avec des fibres de haute densité peuvent être utilisées pour substituer la terre pour les plantations de pelouse (gazon) autour de nouvelles maisons individuelles ou au long des talus d'autoroutes. La pelouse ou autre type de semences peuvent être incorporées à la nappe de fibres. Les nappes de fibres favorisent la germination et une meilleure rétention de l'humidité. Les nappes de basse et moyenne densité peuvent être utilisées pour la stabilisation du sol autour de construction nouvelles ou existantes.

Les nappes de fibres à haute et moyenne densité peuvent être utilisées sur les routes ou autres types de construction comme séparateur naturel entre matériaux différents sous forme de couches isolantes. Il est important pour éviter le glissage et le mélange entre les différentes couches de placer des séparateurs entre les différentes couches. Le jute et le kénaf ont été appliqués avec succès pour ce type d'applications mais le potentiel existe aussi pour d'autres types de fibres d'origine agricole. La production globale de géotextiles est estimée environ 800 Km², mais pour le moment la partie qui correspond aux géotextiles naturels n'est pas déterminée [32].

Filtres

Les feutres de fibres de densités moyenne et haute peuvent être utilisés pour faire des filtres à air avec une densité variable en fonction de la taille et de la quantité de matériau qui est filtré et du débit volumique d'air. Les filtres à air peuvent être utilisés pour éliminer les particules et dans certains cas peuvent être imprégnés ou réagir avec différents produits chimiques pour la réfrigération ou la purification de l'air. Il est possible d'utiliser ce type de nappes pour la filtration de particules présentes dans les eaux résiduelles ou potables et dans les solvants. Ces fibres peuvent être modifiées pour éliminer spécifiquement certains types de contaminants [32].

Absorbants

Les absorbants fabriqués à partir de fibres d'origine agricole ont été testés pour une utilisation en absorption des métaux lourds, pesticides et huiles qui sont entraînés par l'eau de pluie dans plusieurs villes des Etats-Unis. Des nappes de densité moyenne ou haute peuvent être utilisées pour le nettoyage d'huile (pétrole). On a testé aussi des absorbants fabriqués à partir de kénaf ou de jute pour des applications dans l'élimination du pétrole dans l'eau de la mer. Il y a d'autres applications potentielles comme l'élimination d'encres ou les traces de produits chimiques dans les solvants pour la purification de solvants.

La fibre peut être modifiée, défibrée et utilisée comme phase solide chromatographique pour la séparation sélective de produits chimiques organiques et inorganiques.

Les matériels à partir de tiges peuvent être utilisés aussi dans le nettoyage (balayage). Les fibres lignocellulosiques peuvent être aussi pressées et converties en charbon actif [32].

Emballage

Les sacs fabriqués à partir du jute ont été utilisés pour les produits vendus en sacs comme le café, le cacao, les fruits secs, les céréales et légumes.

PANNEAUX DE FIBRES ET DE PARTICULES

Les produits se distinguent par leur densité donnant des produits durs ou non mais surtout par l'état de division du matériau fibreux. Ils font appel à un liant ou non selon que les constituants de la fibre lignocellulosique soient suffisants pour assurer cette fonction.

Les panneaux de fibres sont obtenus par voie sèche ou humide; les fibres doivent être partiellement raffinées par un traitement le plus généralement alcalin (à faible concentration); dans la voie humide, les fibres sont dispersées en milieu aqueux pour former un matelas fibreux qui passe dans une presse chauffante où la lignine réagit comme un thermoliant. On peut utiliser des polymères synthétiques type urée-formol (dans 90% des cas), mélamine – formol ou phénol-formol. Dans ces derniers cas, on obtient une meilleur stabilité et les produits peuvent être utilisés en extérieur.

Dans la voie sèche, les fibres sont en suspension dans l'air puis forment un matelas qu'on pulvérise de liant avant de passer à la presse chauffante.

Les tanins, phénol ou lignine naturellement présents dans le lignocellulosique réagissent aussi avec le formol ou l'isocyanate.

On prépare des panneaux à densité variable selon la mise en œuvre et le degré de pressage (d= 0.4- 1.2).

Le produit « Stramit » (Grande Bretagne) est produit à partir de paille de céréales sans ajout de liant et constitue un bon isolant thermique et phonique.

Les panneaux de fibres sont utilisés pour le lambrissage, l'isolation, les portes, cloisons, placards, ameublement, menuiserie intérieure.

Les panneaux de particules sont obtenus après mise en pétales du lignocellulosique suivi d'un pressage pour former un aggloméré. La mise en forme se fait par extrusion-pressage ou par pressage après formation d'un matelas.

Les panneaux de particules servent à la fabrication de meubles, portes, emballages, jouets. Les matières premières sont les pailles de lin, de blé, fibres de coco, papyrus, feuille de palmier, bambou...La fabrication de panneaux de particules est moins onéreuse que celle de panneaux de fibres et tous les résidus peuvent être utilisés. Ils peuvent être le cas échéant utilisés comme cœur de matériaux et recouverts d'autres matériaux plus décoratifs.

MATERIAUX COMPOSITES

Il est possible de combiner ou mélanger les fibres de feuilles, les fibres prélibériennes avec d'autres matériaux comme le verre, métaux, plastiques ou autres synthétiques qui conduisent à une bonne synergie entre les composants pour former de nouveaux matériaux avec des caractéristiques améliorées par rapport aux composants individuels [31].

Concurrence avec les fibres de verre

On peut utiliser la fibre de verre seule ou combinée avec une fibre lignocellulosique. Ce type de composites ont un rapport rigidité/poids très élevé. Les fibres prélibériennes longues peuvent être aussi utilisées à la place de la fibre de verre dans différents types de « prémix » ou matières prêtes à l'emploi (liquid composite molding (LCM), resin transfer molding (RTM), structural reaction injection molding (SRIM) and sheet molding compound (SMC)). Toutes ces techniques incluent une nappe fibreuse mélangée avec une résine laquelle est polymérisée pour former un composite renforcé par des fibres. La fibre utilisée au niveau industriel dans ce type d'applications est majoritairement la fibre de verre et les résines incluent polyesters, polyuréthanes, composés phénoliques, mélamines, phtalates, alkydes, isocyanates, époxydes, acrylates et silicones. Les fibres d'origine agricole ont une masse volumique plus basse et une résistance à la traction plus élevée, un coût plus bas et nécessite moins d'énergie pour leur obtention; elles conviennent donc bien pour ce type d'applications. L'application la plus répandue actuellement est dans l'industrie de l'automobile. Il y a des marchés en croissance dans les applications médicales, sportives, spatiales, bacs, bateaux et pour les équipements devant être résistants à la corrosion [31].

Combinaisons avec les métaux

Des films de métal peuvent recouvrir les surfaces planes de composites fibreux pour les stabiliser dimensionnellement en appliquant la technologie de plasma afin de produire des revêtements durables. Ces produits peuvent être utilisés en construction extérieure pour remplacer l'aluminium ou le polychlorure de vinyle.

Des fibres de métal peuvent être combinées aussi avec des fibres stabilisées au sein d'une matrice de la même façon que les fibres de métal sont ajoutées au caoutchouc pour renforcer les pneus d'avion. Les fibres de feuilles ou prélibériennes peuvent être aussi combinées avec une matrice inorganique. Ce type de composites sont stables dimensionnellement et thermiquement et peuvent être utilisés comme substituts des composites d'amiante. On peut aussi produire des composites de ce type avec des fibres de feuilles avec des densités variables qui peuvent être utilisés en applications structurelles [31].

Combinaisons avec les thermoplastiques

Multicouches

Les tissus et feutres produits à partir de fibres longues peuvent être recouvertes de films thermoplastiques comme le polyéthylène ou le polypropylène pour être utilisées comme emballage pour des produits comme le béton, les produits alimentaires (ex:Tetrabrik qui comporte également une couche d'aluminium), les produits chimiques et les fertilisants. Les produits chimiques corrosifs ont besoin d'un film plastique pour rendre l'emballage plus résistant à l'eau et réduire la dégradation des fibres.

On peut aussi trouver des applications potentielles pour les réservoirs (bacs)[33]. Les feutres de fibres de densité moyenne et haute peuvent être utilisées pour de petits réservoirs, par exemple dans l'industrie du thé et pour de larges réservoirs pour le transport maritime des marchandises. Ce type de matériaux peut être formé pour le procédé de moulage ou fabriqués

sous forme de feuilles à bas coût pour ensuite fabriquer les réservoirs. Les composites obtenus à partir des agroressources peuvent être aussi utilisés comme récipients recyclables quand le produit est réutilisé plusieurs fois.

Composites.

Un des objectifs de ce type de mélanges est la réduction du coût des matériaux thermoplastiques en ajoutant des poudres ou des fibres d'origine naturelle aux matériaux plastiques; dans certains cas, ceci peut aussi provoquer une amélioration des propriétés. [34-36]. Le point clé dans ce type de procédés est normalement la compatibilisation entre la partie hydrophobe (plastique) et la part hydrophile (lignocellulosique).

Les mélanges sont possibles grâce à la modification chimique ou greffage de la fibre. Ceci peut se réaliser en tenant compte du fait que les lignocellulosiques eux-mêmes consistent en un composite de fibres cellulosiques dans une matrice thermodurcie. Cependant, la température de transition vitreuse de la matrice à l'état sec est plus haute que la température de décomposition de la fibre. Si la Tg peut être réduite par modification chimique ou dégradation , alors il est possible de rendre la lignine thermoplastique de façon à réaliser un thermoformage à des températures inférieures à la température de décomposition de la fibre.

Si un polymère thermoplastique est ajouté à la fibre modifiée, on peut former un alliage fibre/thermoplastique. Il est possible également de rendre la cellulose thermoplastique par modification chimique des fibres mais en perdant les propriétés de rigidité et de renforcement. Mais, si la cellulose modifiée est plastifiée, il sera possible d'obtenir des films et des mousses basés sur les produits agricoles ; ce point est discuté dans le paragraphe consacré à la cellulose.

On peut par exemple mentionner dans ce domaine des travaux réalisés avec une matrice polypropylène ou polystyrène renforcée avec des fibres annuelles en utilisant comme agent de couplage l'anhydride maléique ou le SMA (anhydride à partir du copolymère styrène-acide maleique). Le renforcement avec des fibres comme le lin et le jute produisent une remarquable augmentation de la résistance et la dureté [37].

Un autre exemple est celui du polyéthylène de basse densité linéaire renforcé avec de la pâte chimio-thermomécanique de bois. Le PEBD renforcé avec la fibre de bois produit une amélioration importante de la résistance à la traction et du module d'élasticité.

La comparaison entre les propriétés de résistance à la traction et à l'impact entre les composites avec des fibres de bois et les composites avec du mica et des fibres de verre montre un avantage potentiel, en termes du coût du matériel et propriétés spécifiques dans le cas des composites qui utilisent des fibres de bois comme renfort. Quelques valeurs sont données dans le **Tableau I-5** [38].

A la **Figure I-2**, nous donnons un exemple d'influence de la teneur en fibre sur le module au seuil d'écoulement d'un composite. Différents types de fibres ont été incorporés dans du PE (LLDPE=linear low density polyethylene) mélangé à du PMPPIC ; on utilise des fibres de pâte chimiothermomécanique de peuplier et de la même pâte blanchie, deux pâtes commerciales Tempure 626 (à 90.9% d' α -cellulose) et Temalfa A-6816 (à 95.6% d' α -cellulose) produits par Tembec.Ltd.

Le module d'élasticité est très peu affecté par la nature des fibres et augmente avec la teneur en fibre.

Tableau I-5 Propriétés mécaniques des composites de LLDPE (linear low density polyethylene) avec bois de tremble, mica, et fibre de verre [38].

Propriété	Elongation (%) Module* (MPa)							
Fibre (%)	10	20	30	40	10	20	30	40
Renfort								
Tremble	6.9	6.3	3.9	-	538	621	772	-
(CTMP) ^a								
Mica	10.8	8.3	4.9	3.1	378	441	561	691
Fibre de verre	14.3	12.1	10.1	-	457	-	845	-
LLDPE			11.3		325			

^{*} module au seuil d'écoulement

A la **Figure I-3**, nous montrons que dans les mêmes conditions l'élongation à la rupture diminue lorsque la teneur en fibres augmente.

Ce comportement est assez généralement observé sur les différents types de composites renforcés par des fibres [38].

Dans l'industrie de la construction on peut utiliser les fibres lignocellulosiques comme charges dans les murs portants, toits, escaliers, composants d'encadrements de fenêtre, meubles, etc. Les composites structurels peuvent varier largement en performance selon les applications. On peut aller des applications envisagées pour l'industrie aérospatiale aux composites à base de bois qui ont de plus faibles exigences de performance. Dans les composites fabriqués à partir de bois, la performance varie du contre-plaqué multicouche jusqu'au panneau de particules de bas coût. Normalement, les matériaux qu'on utilise pour l'extérieur sont un peu plus chers car il faut utiliser une résine thermodurcissable qui soit résistante à l'humidité tandis que dans le cas des composites pour intérieur n'a pas besoin de ces caractéristiques. La performance de ces composites, soit issus du bois soit issus de matières premières agricoles peut être améliorée en réalisant une modification chimique afin de modifier les propriétés comme la stabilité dimensionnelle, la résistance biologique et aux ultraviolets et la stabilité aux acides et bases. On peut aussi faire un traitement avec des retardateurs de flamme ou des agents évitant la pourriture.

D'autres matériaux sont fabriqués à partir d'un thermoplastique avec des textiles ou des particules de bois, et sont utilisés pour portes, fenêtres, meubles, tuiles, parties de l'intérieur d'automobiles, moulage, etc. Ils sont généralement inférieurs en coût par rapport aux composites structurels (avec des thermodurcissables) et ont moins d'exigences. Ils peuvent être produits par des procédés comme l'extrusion, le thermopressage, la pultrusion, le thermoformage et le moulage par injection.

Dans le domaine des applications automobile on a réalisé des combinaisons avec des fibres comme le lin, le sisal ou le coton avec une matrice fabriquée avec des polymères de synthèse comme les résines phénoliques, les résines époxydiques, les polyuréthanes ou le polypropylène. Normalement on utilise ce type de matériaux pour des applications dans la partie intérieure des voitures (garnitures, isolation thermo-acoustique) [39].

^a PMPPIC (polyméthylènepolyphényl isocyanate utilisée comme agent de couplage à 3.0 % par rapport au polymère).

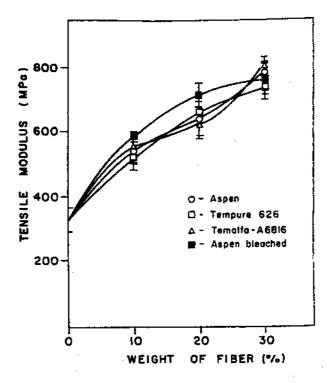


Figure I-2. Influence du traitement au PMPPIC sur le module d'élasticité du composite LLDPE-fibres de bois. Reproduit avec l'autorisation de John Wiley & Sons, Inc., Publishers. Tous droits réservés [38].

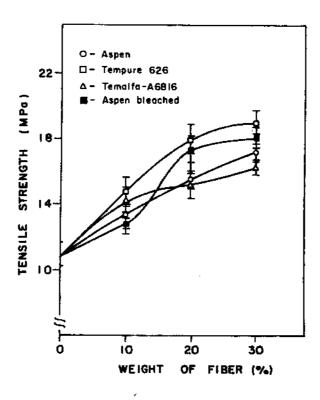


Figure I-3. Influence du traitement au PMPPIC sur la contrainte au seuil d'écoulement des composites LLDPE-fibres de bois. Reproduit avec l'autorisation de John Wiley & Sons, Inc., Publishers. Tous droits réservés [38].

Combinaisons avec le ciment

On peut combiner une grande variété de fibres lignocellulosiques ou de copeaux de bois, sorgho, chanvre, kénaf, bagasse de canne à sucre, ou autres et les mélanger avec du ciment (en présence ou non d'additifs permettant d'obtenir des structures alvéolaires) pour différentes applications. On a développé par exemple une méthode pour fabriquer les parpaings, des blocs de construction et des panneaux préfabriqués que l'on peut scier, clouer et usiner à partir d'une matrice de ciment et des fibres lignocellulosiques soumises à un traitement d'explosion à la vapeur d'eau sous une pression de 25 bars. Ce type de matériaux fibres-bétons alvéolaires ont une masse volumique de 1,2 g/cm3 et une résistance à la rupture en traction de 4,5 MPa [40].

On a réalisé d'autres traitements sur les fibres comme le traitement basique doux (4% NaOH, 90 min et 60°C) pour améliorer légèrement les propriétés de ce type de mélanges [41].

I.6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références dans le texte

- [1] FAO http://www.fao.org, 1999.
- [2] Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., and Jacobson, R. E. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 23, 1997.
- [3] White, G. A. and Cook, C. G. Inventory of Agro-Mass, . R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 7, 1997.
- [4] Young, R. A. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1, 1997.
- [5] Rials, T. G. and Wolcott, M. G. Physical and Mechanical Properties of Agro-Based Fibres, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 63, 1997.
- [6] Mukherjee, P. S. and Satyanarayana, K. G., An empirical evaluation of structure-property relationships in natural fibres and their fracture behaviour, J. of Mat. Sci., 21, 4162, 1986.
- [7] Satyanarayana, K. G., Pillai, C. K. S., Sukumarab, K., Pillai, S. G. K., Rohatgi, P. K., and Vijayan, K., Structure property studies of fibers from various parts of the coconut tree, Journal of Materials Science, 17 (8), 2453, 1982.
- [8] Belmares, H., Castillo, J. E., and Barrea, A., Natural hard fibers of the North American continent. Statistical correlations of physical and mechanical properties of lechuguilla (Agave lechuguilla) fibers, Textile Research Journal, 49 (11), 619, 1979.
- [9] Drean, J. Y., Patry, J. L., Lombard, G. F., and Weltrowski, M., Mechanical characterization and behavior in spinning processing of milkweed fibers, Textile Research Journal, 63, 443, 1993.
- [10] Joseph, M. L. Textile Science Introduction, Holt, Reinhart and Winston, New York, 1986.
- [11] Samal, R. K. and Bhuyan, B. L., Chemical modification of lignocellulosic fibers 1. Functionality changes and graft copolymerization of acrylonitrile onto pineapple leaf fibers; their characterization and behaviour, Journal of Applied Polymer Science, 52, 1675, 1982.
- [12] Young, R. A. Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 10, 1993.
- [13] Perrin, J. L., "Evaluation téchnico-économique des procédés de fabrication de pâtes à papier à partir de végétaux annuels," Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, Grenoble Octobre 1995
- [14] Billmeyer, F. W., Jr. Textbook of Polymer Science, Wiley-Interscience, New-York, 1984.
- [15] Han, J. S. and Rowell, J. S. Chemical Composition of Fibers, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 83, 1997.
- [16] Vallette, P. and Choudens, C. Le bois, la pâte, le papier, Centre Tecnique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose, Grenoble, 1992.
- [17] Yamashiki, T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K., and Sawada, T., Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 2: effect of treatment conditions on changes in

- morphology, degree of polymerisation, solubility in aqueous sodium hydroxide and supermolecular structure of soft wood pulp during steam explosion, British Polymer Journal, 22, 121, 1990.
- [18] Yamashiki, T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K., and Sawada, T., Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1: influence of cellulose resources on changes morphology, degree of polymerisation, solubility and solid structure, British Polymer Journal, 22, 73, 1990.
- [19] Marchessault, R. H., Malhotra, S. L., Jones, A. Y., and Perovic, A. The wood explosion process. Characterization and uses of lignin/cellulose products, in "Wood and agricultural residues. Research on use for feed, fuels and chemicals". E. J. Soltes, (Ed.) Academic Press, New York, 22, 1983.
- [20] Excoffier, G., Peguy, A., Rinaudo, M., and Vignon, M. R. Evolution of lignocellulosic components during steam explosion. Potential applications. Steam Explosion Techniques. Fundamentals and Industrials Applications., Milan (Italie), 97, 1991.
- [21] Brennan, A. H., Hoagland, W., and Schell, S. J., High temperature acid hydrolisis of biomass using an engineering-scale plug flow reactor: results of low solids testing, Biotechnol. Bioeng, 17, 53, 1987.
- [22] Abatzoglou, N., Koeberle, P. G., Chornet, E., Overend, R. P., and Koukios, E. G., Dilute acid hydrolysis of lignocellulosics. An application to medium consistency suspensions of hardwoods using a plug flow reactor, Can. J. Chem. Eng., 68, 627, 1990.
- [23] Calvé, L. R., Shields, J. A., and Sudan, K. K., Commercial trials of a lignin-phenolic waferboard adhesive, Forest Products Journal, 41, 36, 1991.
- [24] Anglés, M. N., Montané, D., Ferrando, F., and Salvado, J. Properties of binderless panels from thermochemical aqueous vapor exploded residual softwood. Biomass for Energy and Industry. 10th European Conference., Würzburg, C.A.R.M.E.N., 435, 1998.
- [25] Capretti, G., Tinctoria, 12, 43, 1991.
- [26] Focher, B. and Marzetti, A. Steam Explosion Techniques: Fundamental and Industrial Applications, Gordon & Breach Sci. Publ., 1991.
- [27] Rowell, R. M., Dawson, B. S., Hadi, Y. S., Nicholas, D. D., Nilsson, T., Plackett, D. V., Simonson, R., and Westin, M. Worldwide In-Ground Stake Test of Acetylated Composite Boards. 28th Annual Meeting (The international reasearch group on wood preservation), Whistler, Canada, IRG Secretariat (KTH-Stockholm, Sweden), 1997.
- [28] Rowell, R. M. Chemical Modification of Agro-resources for Property Enhancement, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) Lewis Publishers, 351, 1997.
- [29] Rowell, R. M., Youngquist, J. A., and Imamura, Y., Strenght tests on acetylated flakeboards exposed to a brown rot fungus, Wood and Fiber Sci., 20 (2), 266, 1988.
- [30] Hecker de Carvahlo, L. Chemical Modification of Fibers for Plastics Reinforrcement in Composites, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 408, 1997.
- [31] Rowell, R. M. Opportunities for Composites from Agro-Based Resources, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 249, 1997.
- [32] English, B. Filters, Sorbents, and Geotextiles, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 403, 1997.
- [33] Rowell, R. M. Potentials for composites from jute and allied fibers. Proceedings, International Jute and Allied Fibre Symposium on Biocomposites and Blends, New Dehli, India, 1, 1994.
- [34] Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E., and Rowell, R. M. Reinforcing poly-propylene with agricultural fibers. Proceedings, International Jute and Alllied Fibre Symposium on Biocomposites and Blends, New Delhi, India, 163, 1994.
- [35] Sanadi, A. R., Caufield, D. F., and Rowell, R. M. Reinforcing polypropylene with natural fibers, 1994.
- [36] Sanadi, A. R., Caufield, D. F., and Rowell, R. M. Kenaf fibers-Potentialy outstanding reinforcing fillers in thermoplastics, in "Proceedings, Sixth Annual International Kenaf Conference, New Orleans", New Orleans, Etats Unis, 155, 1994.
- [37] Snijder, M. H. B., Reinerink, E. J. M., and Bos, H. L. Polypropylene and polystyrene reinforced with annual plant fibres: screening of coupling agents. ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites., Sao Carlos, EMBRAPA, 135, 1998.
- [38] Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., and Daneault, C., Use of Wood Fibers in Thermoplastics. VII. The Effect of Coupling Agents in Polyethylene-Wood Fiber Composites, Journal of Applied Polymer Science, 37, 1089, 1989.

- [39] Schuh, T. and Gayer, U. Automotive Applications of Natural Fiber Composites. Benefits for Environment and Competitiviness with Man-Made Materials, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 181, 1997.
- [40] Ascher, G., Vignon, M., Excoffier, G., and Rinaudo, M. Procédé de fabrication de mortier composite cellulaire chargé de fibres et matériau obtenu par ce procédé, Brévet français 90-14034, 1990.
- [41] Manolas, C., Rigal, L., and Gaset, A. Les agromatériaux composites allégés à base de résidus lignocellulosiques et de liants hydrauliques. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 235, 1994.

Autres réferences

- [42] Bledzki, A. K., Reihmane, S., and Gassan, J., Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites, Journal of Applied Polymer Science, 59, 1329, 1996.
- [43] Cazaurang-Martinez, M. N., Herrera-Franco, P. J., Gonzalez-Chi, P. I., and Aguilar-Vega, M., Physical and Mechanical Properties of Henequen Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 43, 749, 1991.
- [44] Coutinho, F. M. B. and Costa, T. H. S. New horizons in environment and application of polypropylene-wood fiber composites. ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites., Sao Carlos, EMBRAPA, 131, 1998.
- [45] Gandini, A. and Belgacem, M. N. High polymers and their derivatives and composites, in "The Polymeric Materials Encyclopaedia", 10, 8541, 1996.
- [46] Gaset, A. La Fonctionnalisation des Agromolécules. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 75, 1994.
- [47] Gattenholm, P. Interfacial Adhesion and Dispersion in Biobased Composites. Molecular Interactions Between Cellulose and Other Polymers., in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 53, 1997.
- [48] Glasser, W. G. and Davé, V. Fibres from liquid crystalline solutions of cellulose derivatives. Chemical Modification of Lignocellulosics, Rotorua, New Zealand, New Zealand Forest Research Institute, 173, 1992.
- [49] Glasser, W. G. Chemical Modification of Wood, Pulp, and Wood Constituents. The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finlande, 55, 1995.
- [50] Glasser, W. G., Taib, R., Jain, R. K., and Kander, R., Fiber-Reinforced Cellulosic Thermoplastic Composites, Journal of Applied Polymer Science, 1999.
- [51] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. Ligno-cellulosics. Science, Technology, Development and Use, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [52] Kozlowski. The potential of Natural Fibers in Europe. Industrial Applications., in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 267, 1997.
- [53] Leao, A. L., Carvalho, F. X., and Frollini, E. Lignocellulosic-Plastics-Composites, USP, UNESP, Sao Paulo, 1997.
- [54] Peguy, A. New Materials from Cellulose or Lignocellulose Solutions in Amine Oxide Systems, in "Cellulosics Utilization. Research and Rewards in Cellulosics. International Conference on Cellulosics Utilization in the Near Future". H. Inagaki and G. O. Phillips, (Eds.) Elsevier Applied Science, Tokio, 19, 1989.
- [55] Popa, V. I. and Breaban, I. G., Cellulose as a component of biodegradable composites, Cellulose Chemistry and Technology, 29, 575, 1995.
- [56] Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., and Jacobson, R. E. Natural fibres in polymer composites and alloys. Progress in Woodfibre-Plastic Composites: Form concepts to products to markets, Mississauga, Ontario, Canada, University of Toronto Press, 1996.
- [57] Rowell, R. M., Young, R. A., and Rowell, J. K. Paper and Composites from Agro-Based Resources, CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 1997.
- [58] Sanadi, A. R., Rowell, R. M., and Caufield, D. F., Agro-Based Fiber/Polymer Composite Blends and Alloys, Polymer News, 20, 7, 1996.
- [59] Schliephacke, D. and Krämer A European Research Strategy to correct the Imbalances in Agricultural Production, DECHEMA, Frankfurt am Main, 1988.
- [60] Staniforth, A. R. Commercial uses for straw fibre, in "Outlook on Agriculture" Pergamon Press, Grande Bretagne, 11, 21, 1982.
- [61] Vaca-Garcia, C. Etude de la réactivité de la cellulose et de déchets lignocellulosiques sur des acides gras et des esters d'acides gras en milieu hétérogéne solide-liquide. Obtention de matériaux thermoplastiques et hydrophobes, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1997.

- [62] Vaca-Garcia, C. and Borredon, M. E. Progress in the synthesis of lignocellulosic thermoplastics. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 93, 1998.
- [63] Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R., and Herrera-Franco, P. J., Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent, Composites: Part B, 30, 321, 1999.
- [64] Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R., and Herrera-Franco, P. J., Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites, Composites: Part B, 30, 309, 1999.

II-CELLULOSE

II.1-SOURCES

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kénaf, des fibres de feuilles comme l'abaca ou le sisal ou les fibres de graines comme le coton ou les noix de coco [1, 2]. Dans le **Tableau I-4** est montrée la teneur typique en cellulose des différents types de sources. On peut observer la différence entre la teneur en cellulose dans le bois ou les pailles (entre 40-50% par rapport à la matière première sèche) ou d'autres fibres comme le jute, le kénaf et le chanvre (entre 60-75%) ou les linters de coton (entre 85-95 %), traditionnellement très utilisés dans l'industrie des dérivés de la cellulose grâce à sa grande pureté.

La source de cellulose la plus utilisée actuellement est encore le bois avec environ 86% du total de la pâte produite [3, 4]. A peu près 52% de la pâte totale correspond à la pâte de conifères et 35% à la pâte de feuillus. Le prix de la pâte kraft blanchie se situait au mai 1999 à environ 3,13 KF/T pour les conifères et 2,89 KF/T pour les feuillus. D'une façon générale, la quantité et la variété d'autres sources de cellulose (comme la paille de blé ou la bagasse de canne à sucre) augmentent. [5]. Selon les données de la FAO [3], c'est surtout en Asie où l'utilisation des sources de fibres autres que le bois est majoritaire avec 94% par rapport au total de la production mondiale de ce type de fibres. De toute la production mondiale de pâte chimique de cellulose (environ 100·10⁶ T/an) la grande majorité, environ 95 %, est utilisée pour la fabrication de papier et carton. Seuls les 5% restants sont utilisés pour la fabrication de la pâte à dissoudre, c'est à dire pour la fabrication de dérivés et de cellulose régénérée ou non-dérivatisée. Au total, à peu près (environ) 6·10⁶ T/an de pâte à dissoudre et de linters sont mis en oeuvre annuellement pour l'industrie chimique [6]. Dans le **Tableau II-1** on peut voir les spécifications de qualité minimum pour la pâte selon les applications envisagées.

II.2-STRUCTURE

Structure moléculaire

La cellulose est un homopolymère formé d'unités de D-glucose reliées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) (voir **Figure II-1**). La chaîne de cellulose est linéaire et les unités de glucose sont en conformation chaise, la plus stable avec les groupes hydroxyle en position équatoriale. Les deux groupes OH qui se trouvent aux extrémités de la chaîne ont un comportement diffèrent : le C-1 qui se trouve à l'une des extrémités est un groupe aldéhyde et a des propriétés réductrices tandis que le C-4 qui se trouve à l'autre extrémité de la chaîne est un groupement hydroxyle alcool et donc non-reducteur.

La masse molaire de la chaîne de cellulose varie beaucoup (50000<M<2,5x10⁶ g/mol.) en fonction du lignocellulosique d'origine. Etant donné que la cellulose est un homopolymère linéaire, la grandeur de la chaîne moléculaire est habituellement caractérisée par le degré de polymérisation (DP). Celui-ci exprime le nombre de monomères présents dans la chaîne de cellulose. Actuellement, on ne connaît pas la distribution en masses du polymère dans l'état naturel. Pour mesurer ses propriétés il faut solubiliser la cellulose dans un solvant approprié et ce procédé modifie plus ou moins sa structure; une autre solution est de préparer un dérivé soluble sans modifier la masse molaire du produit natif,ce qui paraît exclu[7]. A ce jour, la cupriéthylènediamine semble le meilleur solvant pour déterminer le DP de la cellulose (Norme AFNOR NF G 06-037(1981)[8]. Dans le **Tableau II-2** on montre quelques exemples de cellulose caractérisées par leur degré de polymérisation.

Tableau II-1. Spécifications minimales pour la pâte selon les applications finales [9-11, 12, 13]. La composition s'exprime comme % en poids excepté pour les métaux où elle est donnée en mg/kg

	Papier	Charge	Cellophane	Rayonne	Rayonne	Rayonne	Viscose	Nitrate	Acetate	Acetate	CMC	MFC	Cellulose	MCC
		dans les		(textile)	(fils)	standard			(plastiques)	(films)		(ITT)	micronisée	(Avicel)
		plastiques				(fibrane)							(Elcema)	
α -cellulose	87.1	86.7	89.7	95.2	98.2	> 90	97.8	91.8	97.0	97.7	> 87	93.1	91.2	97.2
β-cellulose	1.8	2.1	6.8	1.8	0.7	-	1.2	2.4	1.4	1.2		1.9	1.6	0.4
γ-cellulose	11.1	11.1	4.5	3.0	1.1	-	1.0	5.8	1.6	1.1		5.0	-	-
Xylanes	2.1	2.1	1.1	2.0	0.6		-	1.5	0.8	0.6		1.3	4.3	1.1
Mannanes	6.7	6.7	1.5	1.1	0.7	< 4.5*	0.6*	2.3	1.0	0.8		1.0	3.0	1.3
Ext. org.	0.10	0.11	0.16	0.01	0.01	-	-	0.13	0.03	0.04		0.03	-	-
Cendres	0.16	0.16	0.19	0.09	0.08	< 0.1	0.04	0.15	0.01	0.05	< 0.2	0.09	-	-
SiO_2	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	< 250	0.016	0.002	0.002	0.004		0.003	-	-
Fe	1.6	2.0	2.0	3.0	5.0	< 10	8.0	4.0	3.0	4.0		3.0	-	-
Cu	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	-	2.0	0.3	0.5	1.0		0.6	-	-
Mn	0.05	0.10	0.01	0.20	0.30	< 1	0.3	0.10	0.08	0.1		0.1	-	-
Blancheur	95.7	95.7	94.4	91.9	85.9	> 90	-	91.6	95.1	94.4	> 89	93.0	-	-
(%)														

^{*} Valeurs en pentoses totaux MFC= cellulose microfibrillaire

MCC= cellulose microcristalline

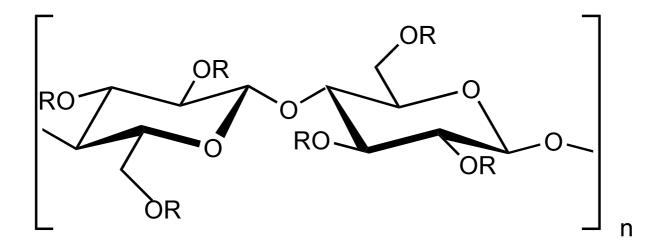


Figure II-1. Structure de la chaîne de cellulose (R=H) et ses dérivés (R≠H)

Tableau II-2. Degré de polymérisation de celluloses de différentes origines [13, 14]

TYPE DE CELLULOSE	DP
	Y 1.12000
Coton natif	Jusqu'a 12000
Coton purifié	300-1500
Linters coton	6500
Lin	8000
Ramie	6500
α-Cellulose isolée à partir de bois	800-1100
Pâte à dissoudre	600-1200
Pâte d'épicea	3300
Pâte de hêtre	3050
Pâte de tremble	2500
Cellulose bactérienne	2700
Filaments et fibres de cellulose régénérée	250-500
Poudres de cellulose (préparés par hydrolyse partielle et désintég	gration 100-200
mécanique)	

En solution, les molécules de cellulose se trouvent sous forme de pelotes expansées. Mais, les solutions de cellulose et de dérivés de la cellulose contiennent aussi souvent des particules de gel supramoléculaire.

Dans la cellulose à l'état solide, les structures cristallines hautement ordonnées ou régions cristallines alternent avec des zones de degré d'organisation plus faible [13]. De ce fait, on dit que la structure est semi-cristalline. De plus, la structure cristalline de la cellulose dépend des conditions d'isolement ou de transformation adoptées. [15].

Structure supramoléculaire

A cause de la présence de groupes hydroxyle (-OH) nombreux, la chaîne de cellulose a une grande tendance à former des ponts hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Ce type de liaisons sont responsables de la formation de structures supramoléculaires. Les structures de base stabilisées par ponts hydrogène sont les microfibrilles, de dimensions assez variables selon la source d'origine [13], visibles par microscopie électronique, à partir desquelles se forment des agrégats nommés fibrilles et à partir desquelles se forment les fibres, observables au microscope optique [15]. Cette structure supramoléculaire des matériaux initiaux avec les différentes liaisons intra et intermoléculaires en plus du degré de cristallinité (qui contrôle la diffusion des réactifs) vont déterminer l'accessibilité des réactifs et aussi la réactivité des différents OH. Il n'y a qu'en passant par une complète déstructuration de la cellulose par dissolution et rupture de tous les ponts hydrogène qu'on peut obtenir une modification chimique homogène, c'est-à-dire régulière le long des chaines de glucanes.

II.3-PROPRIETES

Les propriétés de la cellulose utilisée pour les différentes applications varient beaucoup en fonction de la source et du traitement d'obtention selon le procédé de préparation (type de pâtes), ou du traitement ultérieur (par exemple si on veut obtenir de la cellulose régénérée). En conséquence, les propriétés comme la cristallinité ou la porosité (voir **Tableau II-3**), qui influencent l'accessibilité et la réactivité de ces matériaux, varient en fonction de l'origine et du traitement de la cellulose.

II.4-APPLICATIONS

L'utilisation de la pâte de cellulose pour d'autres applications que la fabrication de pâte à papier représente un pourcentage faible mais non négligeable, surtout si on considère la grande variété de produits et applications, qui sont de plus haute valeur ajoutée que le papier. La **Figure II-2** montre les principaux types de produits qu'on fabrique à partir de la pâte à dissoudre.

II.5-DERIVES DE LA CELLULOSE

Parmi la grande variété des dérivés de la cellulose on peut distinguer deux groupes principaux en fonction du type de substituant. Ce sont les esters et les éthers. Dans le **Tableau II-4** on montre les principaux types de dérivés en indiquant les degrés de substitution et la substitution molaire selon les cas.

Tableau II-3. Données sur la cristallinité et sur la porosité de différents types de matériaux [16, 17]

Echantillons	(%) pores (%)		Surface intérieure	Grandeur moyenne des	
			des pores (m2/g)	pores(nm)	
Linters coton (secoués et blanchis)	56-63	1.7-1.8	5.3-6.0	11.6-13.1	
Pâte a dissoudre (sulfite)	50-56	0.7-1.5	1.7-3.2	10.1-25.4	
Poudre de cellulose (pâte sulfite hydrolysée)	54	1.4	5.2	10.4	
Poudre de cellulose mercérisée		1.7	15.8	4.4	
Poudre de cellulose traitée enzymatiquement		2.5	6.2	15.9	
Pâte au sulfate (préhydroliyée)	46	1.2	3.7	13.1	
Rayonne viscose	27-40				
Film cellulose régénérée	40-45				
Filament de cellulose II expérimental (filé à partir d'une solution de cellulose dans N-NMMO	42				
et eau)	1.1				
Filament de Cellulose II expérimental (filé à partir d'une solution de triméthylsilylcellulose dans un bain d'acide)	11				

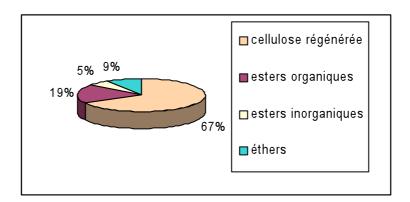


Figure II-2. Principaux produits industriels obtenus à partir de la pâte à dissoudre [6].

A-ESTERS DE CELLULOSE

Les esters de cellulose s'obtiennent par estérification des groupements hydroxyle libres de la cellulose au moyen d'un ou plusieurs acides. Dans ce cas la cellulose agit comme un alcool polymère trifonctionnel. L'estérification peut se faire en utilisant des acides minéraux et aussi organiques, ou leurs anhydrides avec l'aide de substances déshydratantes. De cette façon on peut diviser les esters de la cellulose en deux types principaux, les esters inorganiques et les esters organiques, tous les deux ayant une grande importance industrielle [6, 18].

Tableau II-4. Substituants principaux des dérivés commerciaux de la cellulose

Produit	Groupe fonctionnel	DS	MS
Nitrate de cellulose	-NO ₂	1.8-2.8	
Acétate de cellulose	-C(O)CH ₃	0.6-3.0	
Xanthate (intermédiaire)	-O-CSSNa	0.2-0.6	
Carboxyméthylcellulose	-CH ₂ COONa	0.5-2.9	
Méthylcellulose	-CH ₃	0.4-3.0	
Hydroxyéthycellulose	$-[CH_2CH_2O]_xH(x=1,2,3,)$	0.8-1.2	1.7 - 3.0
Hydroxypropylcellulose	-[CH ₂ CH(CH ₃)O] _x H (x=1,2,)		< 4.6
Ethylcellulose	-CH ₂ CH ₃	0.5-2.6	

0< DS<3 est le degré de substitution; MS est la substitution molaire (donne le nombre moyen de moles de réactif ajoutés par unité anhydroglucose)

A-1. ESTERS INORGANIQUES

Les deux types d'esters inorganiques de la cellulose les plus importants commercialement sont les nitrates et les xanthates.

Nitrates

Il s'agit du dérivé de la cellulose le plus ancien, préparé pour la première fois en 1833. C'est aussi le matériel à partir duquel on a fait la première matière plastique en 1870, en le mélangeant avec du camphre pour obtenir le Celluloïd. Actuellement sa production est encore très importante pour diverses applications [19].

Caractéristiques demandées pour la matière première

Jusqu'au début de la Première Guerre Mondiale le seul matériel utilisé pour la fabrication de la cellulose fut le coton sous forme de linters blanchis à cause de son haut degré de pureté (α -cellulose > 98%), ce qui conduit à un fort rendement et à des produits ayant une bonne clarté et peu de jaunissement. Exceptionnellement on utilisait d'autres celluloses issues du bois ou de plantes annuelles, mais il y avait souvent des problèmes liés à la présence de pentosanes qui amoindrissent la qualité finale du produit.

En raison de la fluctuation du prix du coton et de l'augmentation de la demande, à partir des années 30, on a constaté un développement des procédés de fabrication de pâtes de cellulose plus purifiées à partir du bois et qui ont évolués jusqu'à nos jours. Une partie de ces procédés, basés sur le raffinement des pâtes par un traitement alcalin à chaud ou plus récemment à froid après la cuisson, permettent d'obtenir des pâtes de cellulose appelées pâtes chimiques avec une pureté entre 92-95 %, ce qui permet de les utiliser de la même façon que les linters de coton pour la production de nitrates de cellulose spéciaux et de haute viscosité. D'autres pâtes obtenues à partir d'une préhydrolyse acide avant la cuisson ont une teneur en cellulose supérieure à 96% et sont spécialement appropriées pour la nitration.

La gamme de viscosités des produits peut être ajustée a priori en choisissant une cellulose initiale avec un DP adéquat. Pour ces matières premières il est important d'avoir une faible

teneur en cendres et surtout une faible teneur en calcium pour prévenir la précipitation du sulfate de calcium pendant le procédé industriel de nitration.

A cause des différences entre linters de coton et pâtes du bois au point de vue de la morphologie des fibres, de la composition chimique et de la polydispersité, de même que de la quantité et distribution topographique des hémicelluloses et de la lignine résiduelles, leur capacité à la nitration varie également. En ce cas la nitration est plus uniforme par les linters de coton ce qui donne de meilleures propriétés [18-20].

Procédé d'obtention

Utilisé dès 1847 le système acide nitrique/acide sulfurique/eau est encore ce qui s'applique comme agent nitrant dans l'industrie. Actuellement, le plus haut degré de substitution qu'on atteint est de DS = 2.7, soit 13.4% N en utilisant un rapport molaire HNO₃ : H_2SO_4 : H_2O de 1:2:2.

Le procédé de nitration est réalisé soit en opérant en « batch » soit en continu. Le procédé en continu assure une qualité du produit plus uniforme et une opération (manipulation) plus sure. Ce procédé de production a lieu en phase hétérogène. Le procédé comprend une première étape de désintégration avant la nitration. Après la nitration il y a une étape de séparation où l'acide est récupéré par centrifugation et traité dans une unité séparée. Puis dans les étapes de stabilisation, tout l'acide restant est extrait par l'eau. Dans le but d'ajuster la masse molaire, on procède à une digestion consistant à chauffer le nitrate de cellulose dans l'eau sous pression à 132°C. Le temps de chauffage est contrôlé pour obtenir la viscosité appropriée. Certaines qualités sont stabilisées sous forme humide avec des alcools, l'eau résiduelle ayant été progressivement déplacée par un alcool, typiquement alcool éthylique ou isopropylique [6, 18, 19]. On peut ajouter des plastifiants comme un ester phtalique la nitrocellulose étant mise sous forme de copeaux par malaxage.

D'autres types de réactions ont été réalisées au niveau du laboratoire en utilisant un mélange acide nitrique, anhydride acétique et acide acétique [21-25]. Le but dans ce cas était l'obtention d'un dérivé de la cellulose ayant une bonne solubilité dans les solvants organiques et représentatifs de la cellulose initiale de façon à tester le mécanisme de dépolymérisation par les acides forts et les enzymes. Il existent aussi d'autres systèmes de nitration qui, bien qu'ils améliorent la nitration ou au moins accroissent le degré de substitution, n'ont pas été capables de déplacer au niveau industriel le système HNO₃/H₂SO₄/H₂O. [7, 26-28]

Propriétés des produits

Le nitrate de cellulose est une substance blanche, inodore et insipide. Ses caractéristiques physiques dépendent du degré de substitution. Le **Tableau II-5** montre quelques propriétés des nitrates de cellulose. Les propriétés les plus importantes au point de vue de son utilisation en laquage, teinture et adhésifs sont la viscosité, la compatibilité avec les plastifiants, résines et pigments, et sa stabilité.

Tableau II-5. Propriétés du nitrate de cellulose [19].

Caractéristiques	Valeur
Teneur en N (%)	10.5-13.6
Degré de substitution	1.8-2.8
Viscosité en solution à 12.2% (SUs) ^a	5-5000 mPa.s
Masse volumique (g/cm ³)	1.58-1.65
Indice de réfraction	1.51
Absorption d'humidité à 21°C en 24 h, 80% RH, (%)	1.0
Perméabilité à 21°C (g cm)/(cm ² h) 10 ⁻⁴	2.8
Résistance à la traction à 23°C, 50% RH (MPa)	62-110.3
Elongation à 23°C, 50% RH. (%)	13-14

^aViscosimètre à chute de bille, ASTM 301-72 et 1343-69 (le solvant est un mélange de toluène-éthanol-acétate d'éthyle 55 :25: 20 wt%)

Utilisation et performances

Les différentes qualités commerciales des produits se distinguent par leur teneur en azote, solubilité et viscosité (**Tableau II-6**).

Tableau II-6.Caractéristiques des nitrates de cellulose en fonction de la teneur en N, solubilité et applications [6, 18].

Type/qualité	% N	DS	Solvants	Applications
Celluloïd	10.5-11.0	1.82-1.87		
Laque qualité A (soluble dans	10.9-11.3	1.94-2.06	éthanol, esters	Plastiques « compounds »,
l'alcool)				revêtement Celluloïd
Laque qualité AM (soluble	11.4-11.7	2.08-2.17	éthers, éthanol, méthanol,	couches, encres d'impression
modérément dans l'alcool)			esters, cétones	
Dynamite	12.10	2.30		
Laque qualité E	11.8-12.2	2.20-2.32	esters, cétones, éthers	adhésifs, couches, vernis
			glycoliques	
Poudre explosif	12.3-12.9	2.35-2.57		explosifs
Fulmicoton	13.0-13.6	2.58-2.76	acétone, esters	explosifs

Laques

L'application la plus importante des nitrates de cellulose est comme laque de protection et de décoration [19]. Les nitrocelluloses sont solubles dans une grande variété de solvants organiques. Ils produisent des films clairs et résistants et sont compatibles avec beaucoup d'autres matières premières utilisées dans la fabrication des laques ; ils peuvent être utilisés avantageusement en combinaison avec des résines, des adoucissants, des pigments et des additifs. Les utilisations des laques en nitrocellulose sont les laques pour bois (spécialement en ameublement), métal, papier, cuir, feuilles, adhésifs pour ciments, encres d'imprimerie.

Explosifs et propulsants.

La première utilisation commerciale significative du nitrate de cellulose fut comme explosif militaire. Ceux qui sont utilisés comme explosifs et propulsants ont généralement les produits de plus haute viscosité (masse molaire) et de plus forte teneur en azote (12.6%-13.8% N) que

ceux utilisés en revêtements industriels. Le nitrate de cellulose combiné avec la nitroglycérine a une beaucoup plus grande énergie potentielle et une bien meilleure performance que les anciennes formulations contenant uniquement les nitrocelluloses. Ce type de produits est utilisé pour les munitions sportives et diverses applications militaires. On peut encore ajouter un troisième agent explosif à ce dernier type de produits comme la nitroguanidine et obtenir des explosifs à triple base.

Des nitrates de cellulose se présentant sous forme de petites particules ont aussi été préparés à partir de la nitration directe de la cellulose microcristalline. Ce produit a une taille de particules moyenne de 2.4 µm et une plus forte densité que les CN ordinaires [6, 18, 19].

Plastiques et films

Une utilisation spéciale du nitrate de cellulose est la production de Celluloïd. Dans ce cas, les nitrocelluloses (70-75%) d'une teneur en N de 10.5 à 11.0% sont mélangés avec du camphre (25-30%) et éventuellement des alcools. A cause de sa haute inflammabilité il a été largement substitué par autres thermoplastiques synthétiques. Néanmoins, l'utilisation du celluloïd est encore économiquement important pour la fabrication de peignes et ornements pour les cheveux, articles de toilette, accessoires de bureau, balles de ping-pong, et d'autres utilisations spéciales. [6, 18, 19].

Capacités de production

La capacité de production sous forme de collodion est de 165.000 tonnes/an avec un niveau d'utilisation d'environ 70 % de la capacité de production. Dans le cas du nitrate de cellulose hautement nitré la capacité de production est de 90.500 tonnes/an, mais le niveau d'utilisation n'est pas supérieur au 40% [6]. La production totale annuelle de nitrate de cellulose est autour de 200.000 tonnes (cette valeur dépend des sources documentaires).

En France actuellement la SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs) produit des nitrates de cellulose dans l'entreprise de Bergerac NC. Cette entreprise a une site de production à Bergerac (Dordogne) et deux installations en Chine (Shangai, Xin Xiang) [29]. Il y a aussi d'autres sites importants de production en Allemagne, Grande Bretagne, Italie, Espagne, Suède, Etats-Unis, Japon et d'autres pays de l'Amérique du Sud, Asie et l'Europe de l'Est.

Prix

Entre 2.80 et 3.15 \$/kg [19]

Concurrence

Comme on l'a déjà dit, le Celluloïd a été remplacé par d'autres thermoplastiques synthétiques pour la fabrication de plastiques et films. De toute façon le marché global du nitrate de cellulose est encore important.

Xanthates

Le xanthate est présenté dans le paragraphe sur les celluloses régénérées; c'est un intermédiaire important dans le procédé de fabrication de la viscose; il peut être considéré comme un ester d'acide inorganique obtenu à partir de la réaction de l'alcali-cellulose avec le sulfure de carbone (Voir le paragraphe sur les celluloses régénérées).

Autres esters inorganiques

La pâte de cellulose ou les linters de coton peuvent réagir avec l'acide phosphorique dans l'urée à l'état fondu ou avec un mélange d'acide phosphorique et de pentoxyde de phosphore en milieu alcoolique pour obtenir le phosphate de cellulose. Les phosphites et phosphonates sont produits par transestérification des alkylphosphites. Tous ces composés ont des propriétés de rétardeurs de flamme et les phosphates de cellulose sont intéressants pour la fabrication de tissus et papiers. Ce type de produits a aussi un intérêt pour ses propriétés d'échangeur d'ions. Le phosphate de cellulose est aussi utilisé pour le traitement des néphrites. La production annuelle n'est que de 20 t/a [6].

D'autres produits comme les sulfates, halogénates, borates, titanates ou nitrites ont été synthétises mais ils n'ont pas encore d'application industrielle [6, 18, 19, 30].

A-2. ESTERS ORGANIQUES

La cellulose peut former théoriquement un nombre illimité d'esters acides organiques à cause de la présence des unités anhydroglucose avec trois groupements hydroxyle. Néanmoins, les possibilités industrielles sont réduites à un nombre limité de dérivés en raison de la nature complexe de la molécule de cellulose. En conséquence, les esters organiques hautement substitués ne sont produits industriellement qu'avec un groupe réduit d'acides aliphatiques, ceux qui ont de deux à quatre carbones. Dans ce groupe, ceux qui ont une large échelle de production sont l'acétate, l'acétate-propionate et l'acétate-butyrate. Hors ce groupe seulement l'acétate-phtalate a trouvé une utilisation limitée dans la fabrication de comprimés comme revêtement dans l'industrie pharmaceutique. D'autres esters de cellulose décrits dans la bibliographie comme le palmitate, le stéarate ou d'autres esters cellulosiques d'acides gras jusqu'au 20 atomes de carbone ne sont pas utilisés actuellement peut-être à cause d'une évaluation incomplète de leurs propriétés et aussi parce que les procédés de fabrication actuels ne sont pas rentables et/ou bien adaptés aux exigences environnementales actuelles [31-35]. Des recherches ont permis toutefois d'éliminer l'utilisation de solvants toxiques [35, 36]. Des esters d'acides insaturés ou dicarboxyliques ont été aussi synthétisés au laboratoire mais ils ne sont pas utilisés industriellement [6, 37, 38].

Dans la **Figure II-3**, nous reprenons l'influence de la longueur des chaines alkyles sur la températures de fusion des esters de cellulose.Une chaine avec 8 carbones conduit au Tm minimum (environ 85°C); sur la **Figure II-4**, nous montrons l'influence de la longueur de chaine alkyle sur la résistance à la traction; elle décroit rapidement jusqu'à 8 carbones . Le degré d'hydratation des dérivés est également très sensible à la longueur des chaines alkyle; il décroit rapidement jusqu'à 5 carbones.

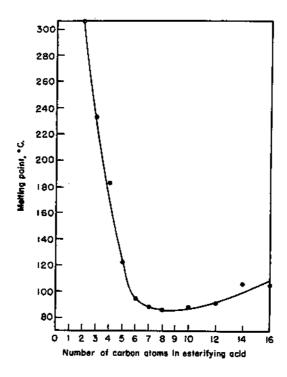


Figure II-3. Influence de la longueur des chaines alkyle sur la température de fusion du triester de cellulose. Reproduit avec la permission de John Wiley & Sons, Inc. Tous droits réservés [39].

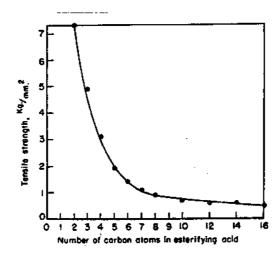


Figure II-4. Influence de la longueur des chaines alkyle sur la résistance à la traction du triester de cellulose. Reproduit avec la permission de John Wiley & Sons, Inc. Tous droits réservés [39].

Acétates

L'acétate de cellulose est l'ester de cellulose largement le plus utilisé avec une production relative de plus de 90% du totale des esters produits, à cause de son application importante dans le domaine des fibres et plastiques.

Caractéristiques demandés de la matière première

La cellulose utilisée comme matière première provient typiquement de deux sources, les linters de coton hautement purifiés avec une teneur en α-cellulose de plus de 99% et les celluloses qui proviennent des pâtes du bois et qui contiennent entre 90 et 97% d'α-cellulose. Pendant longtemps, la cellulose provenant des pâtes du bois était seulement utilisée pour la fabrication d'esters de cellulose de basse qualité en raison de sa teneur en α -cellulose faible (entre 90-95%). Au contraire d'autres procédés dans lesquels la pâte de cellulose est aussi utilisée comme matière première, il n'y a pas de purification pendant la fabrication de l'acétate de cellulose. Toutes les impuretés qui sont dans la cellulose, essentiellement dans le cas d'une teneur en hémicelluloses supérieure à 3%, réagissent aussi en donnant des problèmes de filtrabilité, une viscosité trop élevée, jaunissement, turbidité, et aussi une perte de stabilité thermique. Néanmoins il y a aussi d'autres impuretés à contrôler comme la teneur élevée en groupes carboxyliques et la présence de cations comme le calcium dans la pâte, l'indice de viscosité de la pâte ainsi que sa blancheur. Depuis ces 20 dernières années, on dispose de celluloses issues du bois avec une teneur en α -cellulose de 96%. A cause de procédés spéciaux utilisés, on peut obtenir des esters de cellulose comparables à ceux produits à partir de linters de coton au point de vue des résistances à la traction, de la couleur, de la clarté des solutions, de la stabilité à la lumière, ainsi que de la stabilité thermique [20, 37]. Récemment certaines études ont été réalisées de façon à synthétiser des triacétates à partir de pâtes avec une teneur de 86-87% en α-cellulose et l'utilisation de solvants comme le nitrométhane ou l'acide dichloroacétique de façon à réduire le résidu insoluble. De cette façon on obtient un acétate de haute qualité [40-43].

Procédé d'obtention

Le procédé d'acétylation peut se dévélopper soit en système homogène soit en phase hétérogène. Dans le cas du système homogène on utilise l'acide acétique glacial ou le chlorure de méthylène comme solvant. Le procédé hétérogène conduit à la formation de triacétate de cellulose parce que l'étape d'hydrolyse partielle ultérieure conduisant à de plus faibles DS n'est pas mise en œuvre , contrairement au cas du procédé homogène. Avant l'estérification, la cellulose est partiellement séchée et prétraitée avec l'acide acétique et parfois avec de petites quantités d'acide sulfurique de façon à améliorer la diffusion des réactifs d'acétylation. Après le procédé d'estérification en système homogène (interrompu par addition d'eau ou d'acide acétique dilué) une hydrolyse contrôlée est réalisée pour réduire le degré de substitution jusqu'à la valeur requise. Après l'hydrolyse et la séparation des réactifs acétylants résiduels (acide acétique ou chlorure de méthylène) le produit précipite et dans certains cas, quand on veut obtenir des produits de haute qualité, il est stabilisé et blanchi [20, 30, 37, 38].

Dans le cas de la production d'esters mixtes comme l'acétate-propionate ou l'acétate-butyrate l'estérification en système homogène seul est développée industriellement. Dans ce cas, le mélange d'estérification consiste en un mélange d'anhydrides d'acide acétique et d'acide propionique ou d'acide acétique et d'acide butyrique respectivement.

L'évolution des propriétés des acétates-butyrates en fonction de leur composition est donnée à la **Figure II-5**.

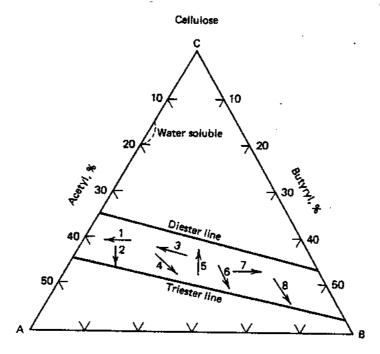


Figure II-5. Effets de la composition sur les propriétés physiques, A=acétyle ; B=butyryle ; C=cellulose. 1.Augmentation de la contrainte à la traction, rigidité ; 2. Diminution de l'absorption de l'eau ; 3. Température de fusion ; 4. Augmentation de la compatibilité avec les plastifiants ; 5. Augmentation de la solubilité dans les solvants polaires ; 6. Augmentation de la solubilité dans les solvants apolaires ; 7. Augmentation de la flexibilité ; 8. Diminution de la masse volumique [39]. Reproduit avec la permission de John Wiley & Sons, Inc. Reproduction ultérieure interdite.

Propriétés des produits obtenus

Les acétates de cellulose sont blancs, amorphes, non-toxiques, sans odeur, sans goût et moins inflammables que le nitrate de cellulose. En fonction de la teneur en groupes acétyle, l'acétate de cellulose est soluble dans différents solvants organiques ou l'eau. Ils sont résistants aux acides faibles et largement stables dans les acides minéraux, huiles grasses et pétrole. Les deux caractéristiques principales qui définissent les propriétés et les applications de l'acétate de cellulose sont sa viscosité en solution et son degré d'estérification ou teneur en groupes acétyle. La viscosité est une mesure du degré de polymérisation et détermine les propriétés mécaniques des produits qu'on obtient. Dans le cas des esters mixtes de cellulose, les propriétés comme la densité, le point de fusion, l'absorption de l'eau, l'humidité relative ou la solubilité varient largement en dépendance de la teneur en groupes acétyle ou propionate ou butyrate.

Utilisation et performances

Films

Des films peuvent être obtenus par coulage ou par extrusion. Le triacétate est plus largement utilisé que l'acétate-butyrate de cellulose (CAB) pour la production de films isolants électriques [44, 45]. Ce type de films a été remplacé dans beaucoup d'applications par des polymères de synthèse comme le polyester ou le polycarbonate qui ont un module plus élevé, une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure stabilité (insensibilité) à l'humidité. Son utilisation dans l'industrie de la photographie est maintenant limitée à une petite partie du marché amateur [6, 38, 44]. Toutefois, à cause de sa brillance, sa transparence, sa faible charge électrostatique et sa bonne imprimabilité, les acétates sont encore utilisées comme matériau d'emballage décoratif. Les acétates ou les acétates mixtes comme le CAP ou le CAB

peuvent être utilisées pour quelques applications spéciales comme membranes (osmose inverse pour le traitement de l'eau, ultrafiltration pour le traitement de l'eau et des jus de fruits, fibres creuses pour la purification du sang, désalement de l'eau de mer). D'autres types d'applications peuvent être prévus dans le futur pour les acétates de cellulose à cause de sa biodégradabilité [6, 38]. Dans le **Tableau II-7**, on montre les propriétés des films formés à partir de l'acétate de cellulose et comparés avec des films formés à partir d'autres dérivés de la cellulose.

Revêtements de surface

Les laques en CA ont d'excellentes qualités : brillance, faible combustibilité, bonne stabilité thermique, couplées à une insensibilité aux hydrocarbures, huiles, graisses ; ils ont été utilisés dans un grand nombre d'applications. Actuellement l'acétate de cellulose a cédé de la place au CAP ou au CAB à cause de leurs meilleures propriétés, essentiellement leur plus faible absorption d'eau et leur bonne compatibilité avec les charges. Les produits de basse viscosité sont utilisés en rêvetements avec une grande teneur en solide. L'application majeure est dans la production et la fabrication de peintures pour l'industrie de l'automobile [6, 44].

Fibres

Les fibres (textiles, filtres pour cigarettes, membranes) représentent environ 80% de la production totale d'esters organiques de cellulose. Les avantages de ce type d'acétate (DS~2.5) dans le secteur textile sont sa grande capacité d'absorption de l'eau et, pour les applications comme filtre de cigarettes, son goût et son odeur neutres et sa capacité d'absorption des substances toxiques [6].

Thermoplastiques pour moulage

La température de fusion du triacétate de cellulose est environ 300°C. Quand la longueur de chaîne du substituant des groupes hydroxyle augmente, la température de fusion peut descendre au-dessous de 100°C (**Tableau II-8**). Dans ce cas, il est donc nécessaire d'ajouter des plastifiants de façon à pouvoir réaliser le procédé de thermoformage. L'acétate de DS= 2, le propionate de cellulose et l'acétate-butyrate de cellulose sont utilisées comme thermoplastiques pour le moulage et sont suffisamment compatibles avec les plastifiants de basse masse molaire comme les esters phtaliques, citriques et palmitiques et les aryl phosphates. Dans le **Tableau II-9**, on montre les principales propriétés des acétates et des esters mixtes utilisés en moulage.

En plus des modifications de propriétés proportionnelles à la teneur en additifs, un grand nombre de propriétés comme la résistance à l'impact, la rigidité, l'absorption à l'eau, la température de fusion, la compatibilité avec les plastifiants, la solubilité en solvants polaires et non polaires, la flexibilité et la densité peuvent varier beaucoup en fonction de la quantité relative de chaque type de substituant.

Grâce à leurs caractéristiques de transparence, résistance à l'impact, résistance à la fissure, résistance à la désagrégation, bon isolement électrique, capacité d'insonorisation, les esters de cellulose extrudés ou moulés sont utilisés au lieu d'autres matériaux plastiques dans une grande variété d'applications (montures optiques, visières, lunettes protectrices, manches d'outils, têtes de marteau, brosses, peignes, couvercles de lampes, sièges de toilettes, etc) [6].

Production/entreprises

L'acétate de cellulose est l'ester le plus abondamment produit avec plus de 90% du marché des esters organiques. La production totale est de 850,000 t/a [46]. Les deux principaux produits dérivés des acétates de cellulose sont les fibres textiles (280,000 t/a), principalement sous forme d'acétate secondaire (DS~2) et les filtres pour cigarettes (370,000 t/a) aussi sous forme d'acétate secondaire [47].

Tableau II-7. Propriétés mécaniques disponibles pour les dérivés de cellulose [48]. Reproduit avec la permission de John Wiley&Sons,Inc.Reproduction ultérieure interdite.

	Cellophane	Acétate de cellulose	Acétate de cellulose (haut taux d'acétyle)	Acétate butyrate de cellulose	Nitrate de cellulose	Ethyl cellulose	Test
Module de Young sur plastiques (MPa)	-	5900-27580	6900-24000	4800-13800	13100- 15200	6900-20700	ASTM D638
Allongement de rupture (%) - sur plastiques - sur films	- 15-45	6-70 15-45	4-55 -	40-88 60-70	40-45 30-40	5-40 30-65	ASTM D638
Contrainte à la rupture - sur plastiques - sur films (MPa)	- 124-193	13-59 34-83	21-55	18-48 41-62	48-55 69-76	14-55 48-69	ASTM D638
Résistance à la flexion sur plastiques (MPa)	-	14-110	24-90	12-64	62-76	28-83	ASTM D790
Résistance à la pliure sur film	_	250-400	-	250-400	50-250	2700	a
Résistance à la compression sur plastiques (MPa)	-	89-248	97-248	52-152	152-586	69-241	ASTM D695
Résistance à l'impact Izod sur plastiques (Nm/m)	-	21-277	21-277	43-363	267-373	106-427	ASTM D256
Résistance à la déchirure (g) sur films	2-10	2-25	-	4	-	7-36	b

^a Courbure dans un « Schopper bending endurance tester » sur un film de 1-mm d'épaisseur

^b « Bimendorf tear » pour la force requise pour continuer la déchirure d'un film de 1 mm avec entaille

Tableau II-8. Propriétés des triesters [39]. Reproduit avec la permission de John Wiley&Sons,Inc.Reproduction ultérieure interdite.

		Comportement	hermique				% Rep	rise d'hum	idité			
Ester	Atomes C	Température de retrait (°C)	Point fusion (°C)	de	Point de carbonisation (°C)		25% R.H.	50% R.H.	75% R.H.	95% R.H.	Masse volumique (g/ml)	Résistance à la traction (kg/mm²)
Cellulose ^b	0	(C)			(c)	_	5.4	10.8	15.5	30.5	1.52	(Kg/IIIII)
Acétate	2		306		315	54.4	0.6	2.0	3.8	7.8	1.28	7.3
Propionate	3	229	234		>315	26.9	0.1	0.5	1.5	2.4	1.23	4.9
Butyrate	4	178	183		>315	16.1	0.1	0.2	0.7	1.0	1.17	3.1
Valérate	5	119	122		>315	10.2	0	0.2	0.3	0.6	1.13	1.9
Caproate	6	84	94		>315	5.88	0	0.1	0.2	0.4	1.10	1.4
Heptylate	7	82	88		290	3.39	0	0.1	0.2	0.4	1.07	1.1
Caprylate	8	82	86		315	1.14	0	0.1	0.1	0.2	1.05	0.9
Caprate	10	87	88		310	-	0	0.1	0.2	0.5	1.02	0.7
Lauréate	12	89	91		>315	_	0	0.1	0.1	0.3	1.00	0.6
Myristate	14	87	106		315	_	0	0.1	0.1	0.2	0.99	0.6
Palmitate	16	90	105		315	-	0	0.1	0.1	0.2	0.99	0.5

^aMillilitres d'eau requis pour précipiter l'ester à partir de 125 ml d'une solution d'acétone de 0.1% de concentration. ^bCellulose de départ préparée par désacétylation de l'acétate de cellulose commercial de viscosité moyenne (40.4% teneur en acétate)

Le prix actuel de l'acétate de cellulose [49] est de 25,6 F.F./kg

Principaux producteurs :Akzo [50, 51], Celanese [52], Daicel [53], Eastman [54], Rhodia-Rhone Poulenc [55]

Concurrence

Films: polyesters, polycarbonates

Fibres : viscose, rayonne, fibres type Lyocell, fibres synthétiques, laine, soie, coton, et autres

fibres naturelles

Tableau II-9. Propriétés des acétates et esters mixtes au moulage [38].

Caractéristiques	acétate	acétate/propionate	acétate/butyrate
T de fusion (°C)	230	190	140
T moulage par compression (°C)	127-216	129-204	129-199
T moulage par injection(°C)	168-255	168-268	168-249
Masse volumique (g/cm ³)	1.22-1.34	1.17-1.24	1.15-1.22
Indice de réfraction	1.46-1.50	1.46-1.49	1.46-1.49
Propriétés mécaniques			
Résistance à la traction (MPa)	12.1-62.1	13.8-53.8	17.9-47.6
Elongation (%)	6-70	29-100	44-88
Module de Young (10 ² MPa)	4.48-27.6	4.14-14.8	3.44-13.8
Expansion thermique (10 ⁻³ %/°C)	8-18	11-17	11-17

Autres esters organiques

L'acétate-phtalate de cellulose est produit en petites quantités pour des applications spéciales en pharmacie pour l'enrobage de comprimés [6, 56]. D'autres dérivés comme le palmitate de cellulose, le stéarate de cellulose, les esters d'acides insaturés, ou les esters d'acides dicarboxyliques ne sont pas utilisés industriellement [37].

Les esters organiques de la cellulose présentent une certaine biodégradabilité qui dépend du degré de substitution et de la longueur de chaîne alkyle ; une série de données est présentée dans la **Figure II-6.**

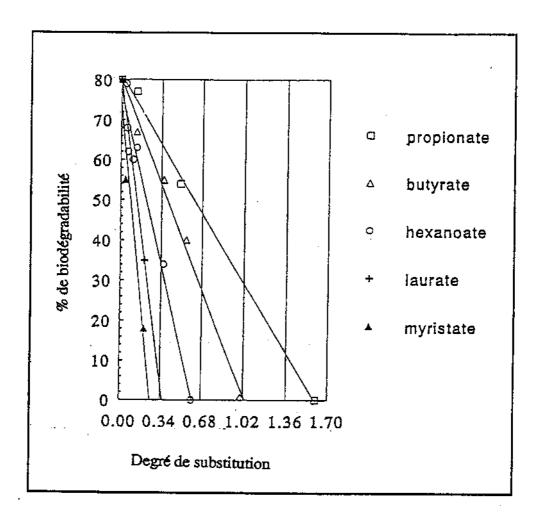


Figure II-6. Aptitude à la biodégradabilité des esters de cellulose [57]. Reproduit avec la permission de l'American Chemical Society. Tous droits réservés.

B-ETHERS DE CELLULOSE

Les éthers de cellulose sont obtenus par la substitution des groupements hydroxyle par des groupements éther. Ce type de composés, en fonction du type de substituant peuvent être solubles dans l'eau ou les solvants organiques. Il existe différents types de réactions en fonction du dérivé à synthétiser

Caractéristiques demandées à la matière première

Les matières premières typiques pour la production d'éthers de cellulose sont les pâtes de bois et les linters de coton. Les linters de coton sont utilisés pour la production d'éthers de viscosité élevée de par son haut degré de polymérisation. Pour les types de forte viscosité on peut éviter la dégradation par élimination de l'oxygène. On peut ajouter aussi des antioxydants pendant le procédé de fabrication.

Pour la production d'éthers de cellulose avec des viscosités inférieures à 50000 mPa.s (pour une solution aqueuse à 2% à température ambiante), la pâte de bois au sulfite est plus économique comme matière première. Ce type de pâte est similaire à la pâte à dissoudre qu'on utilise pour la production de fibres ou films de rayonne. C'est une pâte blanchie hautement purifiée, pratiquement sans lignine et avec une teneur en α -cellulose de plus de 86%. La pâte au sulfate a une utilisation mineure pour la production des éthers de cellulose. L'origine de ce type de pâte est de préférence du bois de conifère à cause de son haut DP et sa forte teneur en α -cellulose.

Pour quelques applications, des solutions aqueuses de basse viscosité et de solubilité incomplète peuvent être acceptables. Dans ce cas, la matière première peut être une pâte de hêtre, un résidu d'hydrocellulose ou même de la sciure. Les linters peuvent être utilisés sous forme de feuille, de rouleau ou de poudre [58, 59-63]

Carboxyméthylcellulose (CMC) et autres éthers mixtes

Procédé d'obtention

La production de CMC présente l'avantage d'opérer à pression atmosphérique, contrairement à d'autre type d'éthers de cellulose où il faut travailler sous pression. La réaction se produit entre l'alcali-cellulose et le chloroacétate de sodium ou l'acide chloroacétique. Afin d'améliorer la diffusion de l'alcali et des agents d'éthérification dans la cellulose, des solvants inertes comme l'alcool isopropylique ou l'alcool t-butylique sont utilisés. De cette façon on obtient un meilleur degré de substitution, ce qui produit une meilleure solubilité dans eau. Après estérification, le mélange de produits obtenus (slurry) doit être neutralisé avec de l'acide acétique et/ou de l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu après ces étapes est la CMC qui à une teneur en sels (glycolate de sodium ou chlorure de sodium) allant jusqu'à 40%. Dans le cas où on a besoin d'une purification ultérieure, les sels sont extraits avec l'alcool (normalement éthanol ou méthanol) ou avec des mélanges eau-méthanol avant séchage, mouture, stockage du produit [58, 64, 65].

Propriétés des produits obtenus

La carboxyméthylcellulose sodique est un solide blanc, sans odeur, et non toxique. La gamme de viscosités en solution aqueuse varie de 10 jusqu'au 50.000 mPa·s pour des solutions aqueuses à 2% (dépendant du DS et de la masse molaire). Le degré de substitution (DS) des produits commerciaux peut se situer entre 0,3 et 1,2 bien que les solutions de CMC plus claires et sans fibres résiduelles requièrent un DS minimum d'environ 0,5. La majorité de produits commerciaux ont un DS qui se situe entre 0,65 et 0,85. La solubilité dans l'eau varie selon le degré de substitution. Un produit commercial de degré de substitution 0,75 peut être dissout complètement dans l'eau en obtenant une solution exempte de fibres. La CMC est un polymère très hygroscopique. La majorité des solutions de CMC sont hautement pseudoplastiques. Elles montrent souvent un comportement thixotropique qui décroît quand la CMC est plus uniformément substituée. La viscosité des solutions aqueuses de CMC varient en fonction du pH avec un maximum à un pH entre 6-7 [58, 64, 65]. Ce fait est lié aux propriétés polyelectrolytes de ce type de dérivés.

Les principales propriétés de la CMC qui déterminent son utilisation ultérieure sont le caractère hydrophile, la forte viscosité en solutions aqueuses (épaississant), les bonnes propriétés à former des films, l'innocuité, et l'excellent comportement comme colloïde et adhésif.

Utilisation

Le **Tableau II-10** montre les principales applications de la carbométhylcellulose.

Tableau II-10. Applications de la carbométhylcellulose sodique [4]

Application	Fonction					
Industrie textile	Ensimage, auxiliaire de lavage, agent pour impression, épaississant, améliorant de					
madstile textile	repassage, résistance à la putréfaction, absorbant, antiplis, résistance aux graisses,					
	dégraissage de la laine					
Industrie papetière	Amélioration de la rétention des charges, couchage					
Impression	Lithographie, gravure photosensible					
Peintures	Enlèvement de vernis, peinture anti feu, tissus, films siccatifs					
Boues de forage et	1 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
émulsions	nitroglycérine, suspensif de la saleté, émulsions d'huile					
Détergents	Savon, solutions détergentes, agents de lavage, supresseur de la rédéposition de la saleté					
Industrie	Lait glacé, glaces, stabilisant, concentrés lactiques, conservation du poisson et viande en					
alimentaire	conserve, conservation des œufs, agent gélifiant, jus de fruits, concentrés de végétaux,					
	concentrés de boissons, farine améliorée, gelées de sucre, graisses stables, condiments					
	solides, fabrication de pain					
Cosmétiques	Shampoings, teinture cheveux, lotion					
Pharmacie	Préparations de pénicilline et streptomycine, injectables, radiologie, antiacides, pilules,					
1 11011110010	antiseptiques, onguents, remèdes topiques, cicatrisants, anticoagulants, hémostatiques,					
	suspensions aqueuses, gelées pharmaceutiques					
Agriculture	conditionnement de terrains, protecteur de racines, pesticides, fongicides					
Construction	Retardateur de prise du ciment					
Autres	Tixotropique, fluide obturateur, mousse extinctrice, élimination de la rouille sur les couches					
1141100	abrasives, agents pour faire briller, émaillage, procédés de mouture, détection de gaz,					
	explosifs					
	CAPIOSIIS					

Production /entreprises

La carboxyméthylcellulose est l'éther de cellulose dont la production est la plus importante. Environ 300.000 t/an sont produites chaque année [6, 66].

Le prix actuel de la carboxyméthylcellulose se situe entre [49] 7,8 et 29 F.F./kg

Principal fabriquant: Aqualon-Hercules (Aquacel, Aqualon or Blanose Cellulose Gum) [67, 68]

Concurrence

Selon les applications : Autres éthers de cellulose, gommes naturelles

Autres éthers mixtes

A part la carboxyméthylcellulose sodique, d'autres éthers mixtes existent sur le marché comme la carboxyméthylhydroxyéthylcellulose (CMHEC) utilisée dans les boues de forage et la carboxyméthylméthylcellulose (CMMC) utilisée comme liant et comme adhésif pour papier à tabac. D'autres types d'éthers modifiés hydrophobiquement ont été obtenus par réaction d'au moins trois différents types de réactifs.

Méthylcelluloses (MC) et autres éthers

Procédé d'obtention

La méthylcellulose est produite par réaction entre l'alcali cellulose et le chlorure de méthylène. Dans le cas de la production des dérivés hydroxyalkylés comme hydroxyéthylméthylcellulose (HEMC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et l'hydroxybutylméthylcellulose (HBMC) la réaction d'hydroxyalkylation peut se produire simultanément à la réaction de méthylation. La purification de la méthylcellulose et de ses dérivés hydroxyalkylés se produit après l'élimination des volatiles par lavage dans l'eau chaude grâce au fait que ces produits sont insolubles dans l'eau chaude. De cette façon les sels et les glycols coproduits pendant l'hydroxyalkylation peuvent être éliminés [58, 64, 65]. D'autres dérivés comme l'éthylméthylcellulose (EMC) ou la carboxyméthylméthylcellulose (CMMC) avec des propriétés similaires à la MC sont aussi produits.

Propriétés des produits obtenus

La méthylcellulose se présente sous forme de poudre blanche ou légèrement colorée, sans odeur et sans saveur. La solubilité de la méthylcellulose varie en fonction du degré de substitution. La MC avec un degré de substitution entre 1,4 et 2,0 est soluble dans l'eau froide, tandis que les MC avec un degré de substitution plus faible sont solubles en milieu alcalin dilué. La MC est aussi soluble dans l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le benzène, et le toluène pour un DS plus élevé. La HPMC et la HEMC sont solubles dans les solvants organiques si la valeur du DS en groupes méthyle est dans la gamme de 1.9-2.0 et la substitution molaire de groupes hydroxyalkyl est environ 0.3. HBMC avec un DS en groupes hydroxybutyl de 0.1 et un DS en groupes méthyle de 1.8 est aussi soluble dans les solvants organiques. Par contre, l'EMC avec un DS en groupes méthyle de 0.9 et un DS en groupes éthyle de 0.4 sont solubles dans l'eau. De la même façon que dans le cas de la CMC, les valeurs de ces paramètres varient en fonction de la masse molaire moyenne. La viscosité apparente à 2% dans l'eau et 20°C peut varier entre 10 et 19000 mPa·s dans un intervalle de masse molaire moyenne entre 13.000 et 140.000.

La méthylcellulose et ses dérivés forment des gels à des températures spécifiques au cours d'un chauffage [65]. Pour un degré de substitution donné, la température de gélification décroît légèrement quand la viscosité de la solution augmente à cause de l'augmentation de la concentration ou de la masse molaire. La température de gélification est aussi influencée par la vitesse de chauffage, l'agitation et les additifs, spécialement les sels. Les sels et additifs modifient la température de gélification en fonction de la concentration et de la nature de l'anion et du cation. Les solutions de métylcellulose sont stables et les températures de gélification augmente lorsqu'on ajoute des solvants organiques polaires miscibles à l'eau comme les alcools ou glycols, car ces solvants forment des ponts hydrogène plus forts et des complexes avec le polymère [58, 64, 65].

Au-dessous du point de gélification, les solutions de méthylcelluloses présentent un comportement pseudoplastique, mais elles sont newtoniennes à faible taux de cisaillement. Les méthylcelluloses ont d'excellentes propriétés de rétention à l'eau.

<u>Utilisation</u>

Le **Tableau II-11** montre les principales applications des méthylcelluloses

Tableau II-11. Applications des méthylcelluloses [65]

Application	Fonctions					
Adhésifs	Epaississant et adhésif					
Alimentation	Epaississant, liant, émulsifiant, stabilisant et agent de suspension					
Céramiques	Lubrification, rétention de l'eau					
Produits chimiques par l'agriculture Construction	Spray adhérent, film protecteur, et dispersant pour poudre humidifiable Contrôle de rétention d'eau et facilité d'applicabilité de ciments de jointure, stuc et lait de ciment, ciments Portland					
Contre-plaqué Cosmétiques	Contrôle de la rhéologie de la colle Contrôle de la rhéologie, émulsification et stabilisation, lubrification et stabilisation de mousses					
Cuir	Gélification thermique de pâtes adhésives					
Encres d'impression	Epaississant et agent de suspension					
Papier	Formation de films de couchage, adhésifs et apprêts					
Peintures	Colloïde protecteur, épaississant et agent de suspension					
Dissolvant pour peintures	Epaississants organiques et solubles dans l'eau					
Pharmacie	Adhésif, agent de granulation, filmogéne, laxatif, épaississant et stabilisant					
PVC	Colloïde protecteur en polymérisation en suspension					
Résines et gommes	Agent moulage et épaississant d'émulsions aqueuses et stabilisant					
Tabac	Epaississant, filmogène et adhésif					
Textiles	Adhésif en pâtes d'impression, couches latex et agents apprêtage, épaississant					

Production/entreprises

La production annuelle en 1995 pour ce type de produits est de environ 80.000 t/a [6].

Le prix de la méthylcellulose en 1998 se situe entre [49] 48,5 et 62,6 F.F./kg

Entreprises et marques déposés: Aqualon-Hercules (Culminal, Benecel) [67], Clariant (Tylose) [69], Dow Chemical (Methocel, Celacol) [70], Shin-Etsu (Metolose) [71], Wolff Walsrode-Bayer (Walocel) [72].

Concurrence

Selon les applications : Autres éthers de cellulose, gommes naturelles

Hydroxyalkylcelluloses et autres éthers mixtes

Les deux types principaux types d'hydroxyalkylcelluloses sont l'hydroxyéthylcellulose (HEC) et hydroxypropylcellulose (HPC). D'autres éthers mixtes existent tels que hydroxyéthylhydroxypropylcellulose (HEHPC), carboxyméthylhydroxyéthylcellulose (CMHEC), et dérivés nitrogénés.

Procédé d'obtention

HEC et HPC sont synthétisés par réaction de l'alcali cellulose avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène respectivement par un procédé en milieu organique. Dans le cas du HPC il est possible d'utiliser l'oxyde de propylène liquide comme milieu de réaction. Après l'éthérification le produit brut est purifié par lavage avec de l'eau chaude [58, 64, 65].

Propriétés des produits obtenus

L'HEC est disponible dans une large gamme de viscosités (de 10 a 100.000 mPa.s en solution à 2% à température ambiante); selon le DS, elle est soluble dans l'eau froide, l'eau chaude ou des mélanges d'eau et de solvants organiques miscibles avec l'eau. La structure non-ionique et sa solubilité dans l'eau froide et dans l'eau chaude sont les avantages principaux pour l'utilisation de l'HEC.

L'HPC a une température de gélification comme la méthylcellulose et est thermoplastique. Les viscosités se situent entre 10 et 30000 mPa.s (en solution aqueuse à 2% et 25°C). A cause de son haut degré de substitution (MS environ 4) et de son caractère hydrophobe, l'HPC est soluble dans un grand nombre de solvants organiques mais également dans l'eau.

Utilisation

Les **Tableaux II-12 et II-13** montrent les différentes applications de l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose

Tableau II-12. Applications de l'hydroxyéthylcellulose [65].

Propriété	Applications			
Colloïde protecteur	Polymérisation de l'acétate de vinyle et du chlorure de vinyle			
-	Emulsions pharmaceutiques			
	Peintures de latex			
Lubrification	Adhésifs			
	Gels pharmaceutiques			
	Jonc de soudure			
Retenteur d'eau	Plastiques			
	Ciments (aussi comme retardateur)			
	Texture des peintures			
	Vernis céramique			
	Jonc de soudure			
	Pâtes d'impression			
	Solutions size-press (papier)			
Filmogène	Ensimage textile			
	Aérosol d'amidon			
	Ensimage de fibre verre			
Epaississant	Adhésifs			
	Peintures latex			
	Shampoings et conditionneurs de cheveux			
	Pâte dentifrice			
	Crèmes cosmétiques et lotions			
	Pâtes d'impression et encres			
	Ciments de jointure			

Production/entreprises

La production annuelle d'hydroxyéthylcellulose se situe à environ 50000 t/a [46].

Le prix actuel de la hydroxyéthylcellulose standard est de [49] 35,7 F.F./kg et celui de l'hydroxypropylcellulose se situe entre 28,9 et 52,6 F.F./kg.

Tableau II-13. Applications de l'hydroxypropylcellulose [65]

Application	Fonctions
Adhésifs	Epaississant dans les systèmes à base de solvants
	Thermoplastique hot-melt
Alimentation	Stabilisant
	Barrière à l'huile pour emballage de fruits secs et caramels
	Liant pour moulage et extrusion d'aliments manufacturés
Colles/liants	Ready saturation, soluble en solvants et bas résidu en cendres et céramique et isolants
	électriques
	Epaississant, liant, agent de suspension en alcool et composants core-wash
	Soluble en solvants en la fabrication de matrix-board
Cosmétiques	Epaississant soluble dans l'alcool et filmogène par coiffures, parfums et eaux de
	Cologne
Encapsulation	Films solubles, comestibles et barrière pour micro et macro-encapsulation
Encres	Epaississant, liant, agent suspension pour encres en solution aqueuse (et autres)
Extrusion/moulage	Colles, thermoplastique
Dissolvants pour	Soluble en solvants, épaississant résistant aux acides
peintures	
Papier	Film barrière thermoplastique, flexible et soluble en solvants organiques
Pharmacie	Couche soluble en solvant et liant pour comprimés
	Stabilisant, épaississants, agents en suspension pour médicaments solubles en milieu
	alcoolique
PVC	Colloïde protecteur actif pour polymérisation en suspension de PVC

Entreprises et marques déposées

HEC: Aqualon-Hercules (Natrosol) [67], Clariant (Tylose) [69], Shin-Etsu [71]

HPC: Aqualon-Hercules (Klucel) [67], Shin-Etsu [71]

Concurrence

Selon les applications : Autres éthers de cellulose, gommes naturelles

Ethylcelluloses

L'éthylcellulose et son dérivé, l'éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC) sont les principaux éthers insolubles dans l'eau. De toute façon, un produit soluble dans l'eau peut-être obtenu en diminuant le degré de substitution. La production de l'EC en utilisant le chlorure d'éthylène comme agent éthérifiant ressemble à celle qu'on utilise pour la production de la méthylcellulose, mais on opére à plus hautes températures (environ 110°C) et on a besoin de temps de réaction plus longs (8-16 h). L'EC est filmogène et thermoplastique [58].

La production annuelle d'éthycellulose se situe à environ 4000 t/a [46].

Les entreprises Dow(Ethocel) [70] et Aqualon-Hercules (Aqualon EC) [67, 68] commercialisent l'ethylcellulose tandis que Akzo Nobel [50] produit le dérivé EHEC (Bermocoll). Les applications principales sont présentées dans le **Tableau II-14**.

Tableau II-14. Applications de l'éthylcellulose [65].

Application	Fonctions
Laques	Papier, linoléum, sparadrap chirurgical, cellophane, gommes, mélanges de bronzage,
	finition des bois, papier de verre, polystyrène
Encres	Procédé de gravure et flexographie
Vernis	Diminution temps séchage, augmentation dureté, diminution tack en surface
Adhésifs	Flexibilité à basse température, résistance, augmentation point fusion, diminution de
	l'écoulement plastique
Hot melts	Excellente thermoplasticité, solubilité en mélanges fondus, revêtement amovible
Coulage des plastiques	Surface de reproduction précise pour la préparation de pièces pour l'industrie
	aéronautique
Agent de broyage des	Haute stabilité et collant à température
pigments	
Film et feuille	Matériel d'emballage, isolation électrique
Plastiques	adaptable aux procédés d'extrusion et injection, haute résistance à l'impact à basses
	températures, dureté, stabilité dimensionnelle dans l'eau
Liant pour pigment et	Charge pour disques, cadres pour tableaux
charge	

Autres éthers commerciaux

Il y a d'autres composés commerciaux comme les éthers esters (comme le CMC acétate ou l'HPMC phtalate) utilisés dans l'industrie pharmaceutique pour la fabrication de comprimés. Il existe aussi d'autres composés nitrogénés tels que la 2-N,N-diéthylamino-éthylcellulose utilisés comme support de chromatographie ou comme échangeur d'anions, et la cyanoéthylcellulose utilisée dans l'industrie papetière [58].

II.7. CELLULOSE REGENEREE

Afin de transformer la cellulose native en cellulose régénérée, on peut préparer un dérivé soluble suivi d'une régénération ; c'est le cas de la viscose. Une autre voie est l'utilisation de solvants ou d'un mélange de solvants qui ne dérivatisent pas le polymère mais que l'on considère comme des solvants directs. Deux méthodes de ce type ont une certaine application commerciale : le procédé de la rayonne au cuivre et le procédé avec le solvant N- oxyde de N-méthylmorpholine (MMNO).

Viscose

Si on veut obtenir la cellulose en solution, il est nécessaire de rompre les ponts hydrogène. Une solution possible est de modifier les groupements hydroxyle de façon à pouvoir dissoudre les dérivés ainsi formés. Il y a différents types de solvants ou de systèmes de solvants qui ont été testés mais seul le système NaOH aq./CS2 est utilisé industriellement dans le procédé Viscose [6, 73]. Dans ce procédé, la pâte à dissoudre est traitée d'abord avec une solution de soude (18-24%) et pressée. L'alcali-cellulose est ensuite défibrée et mûrie de façon à contrôler le degré de polymérisation. L'alcali-cellulose réagit avec le disulphure de carbone(en réacteurs en discontinu ou en continu) et produit le xanthate de cellulose. Le xanthate de cellulose brut est dissout dans la soude aqueuse et homogénéisé. La viscose est ensuite filtrée de façon à séparer les fibres résiduelles et les particules de gel. Après, il y a un nouveau stade de maturation qui, dans ce cas, peut durer plusieurs jours. A la fin de ce procédé le degré de substitution en xanthate de la cellulose diminue jusqu'à 30% et est homogène dans la masse cellulosique. Ultérieurement la viscose est filtrée, puis régénérée

dans l'acide sulfurique, lavée, blanchie et plastifiée avec l'éthylène glycol ou le glycérol, coulée sous forme de film ou filée puis séchée.

La production de xanthate de cellulose au niveau mondial se situe à environ 3.200.000 t/a [46]. Actuellement l'utilisation de ce type de produit est en diminution à cause des problèmes de pollution associés à l'utilisation du CS₂ et à son coût[74].

Les applications se situent dans le domaine textile pour des applications courantes (tissus de doublure, fibres normales), tricots et tapis , pneus (fibres de haute ténacité, fibres de module extra haut), et pour des tissus d'extérieur, vêtement de pluie (fibres, fibres à haut module à l'état humide), fibres résistantes au feu, résistantes aux bactéries, hydrophobes et anti-graisse ou fibres échangeuses d'ions pour applications spéciales (fibres de viscose modifiées) [6, 20]. La fabrication des films de cellulose implique le coulage de la viscose dans un bain de coagulation. Le film régénéré passe ensuite à travers plusieurs bains de coagulation, lavage et conditionnement (désulfuration, blanchiment et addition de colorants , agents de liaison et plastifiants).

Après séchage jusqu'à une humidité résiduelle de 4-6%, le film est dévidé en bobines et emballé.

La fabrication de boîtes à partir de viscose de haute qualité implique l'imprégnation d'un papier avec la viscose mais dans de boîtes de petit diamètre on peut même travailler sans le substrat papier. On peut utiliser aussi des additifs ou revêtements de façon à modifier ses propriétés (comme par exemple les propriétés barrières à l'oxygène ou à la vapeur de l'eau)[75].

Rayonne au cuivre

Dans ce procédé, on dissout la pâte de bois ou linters de coton dans une suspension d'hydroxyde de cuivre (CuOH₂) en solution aqueuse d'ammoniac à 25% pendant 4-5 h. Ce procédé est plus simple que le procédé viscose car il ne passe pas par le stade de préparation de l'alcali-cellulose et que les étapes de réaction chimique de substitution et de maturation ultérieure sont supprimées. La précipitation primaire dans l'eau ou dans les alcalis dilués produisant un filament étirable est suivie par un deuxième bain contenant H₂SO₄. Les performances principales de la rayonne au cuivre sont leur haute résistance et leur aspect soyeux. Actuellement l'application industrielle de ce procédé est en décroissance à cause des problèmes de pollution occasionnés par la présence d'ions cuivre dans les eaux résiduelles. Malgré le plus fort taux de récupération des produits chimiques impliqués, ce procédé ne peut pas concurrencer le procédé de fabrication de la viscose pour des raisons économiques . De plus, le type de fibres obtenues ne peut être utilisé que dans un nombre limité d'applications. Une application importante concerne les membranes de dialyse [6, 15].

Procédés type Lyocell

Depuis les années 70, on recherche de nouveaux procédés alternatifs au procédé viscose, qui a déjà 90 ans, en raison du coût et des problèmes de pollution. Le premier procédé fut le procédé Newcell développé par American Enka consistant en solutions de cellulose à 17-20 % dans le N-oxyde de N-méthylmorpholine [74]. Actuellement il y a trois entreprises qui produisent industriellement les fibres de cellulose à partir de solution aqueuse de NMMO; Akzo Nobel (Newcell) [50], Courtaulds (Tencel) [76, 77] and Lenzing (Lenzing Lyocell) [78]. Récemment les sections de fabrication des fibres des entreprises Akzo Nobel et Courtaulds ont fusionnés pour créer Acordis [51]. Ce type de fibres est désigné sous le nom générique de Lyocell (**Figure II-7**) [79].

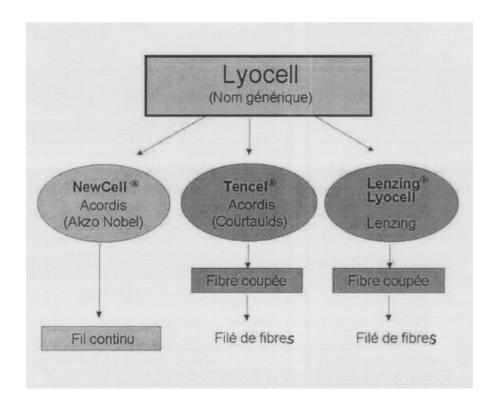


Figure II-7. Representation schématiques des différents types de fibres Lyocell [77, 79]

Etant donné que le procédé n'implique pas de réaction chimique (intérêt d'un solvant direct de la cellulose), ce procédé requiert une cellulose d'une pureté supérieure. La solution à filer est filtrée et filée au moyen de filières fixées dans le bain de coagulation (eau). Lorsque la coagulation se produit la section tranversale de la fibre peut être contrôlée. La dernière étape est la récupération du solvant pour sa réutilisation en raison de son coût élevé. Dans les conditions d'installation pilote on recycle plus de 97% du solvant; le solvant est concentré et réutilisé en circuit fermé [15, 75, 79, 80].

Comme caractéristiques principales, ce type de fibres présente sa biodégradabilité, un filage très fin, une bonne stabilité à sec et une bonne résistance à l'état humide, un allongement relativement faible, une excellente stabilité dimensionnelle des tissus et des vêtements, une grande absorption d'humidité, une capacité de fibrillation et de texturation et une grande versatilité des produits finaux.

En fonction des propriétés, ce type de fibre peut concurrencer les autres fibres dérivées de la cellulose comme la rayonne viscose, la rayonne au cuivre, avec d'autres fibres naturelles comme le coton et la soie, et d'autres fibres synthétiques comme le nylon et les polyesters. Dans le **Tableau II-15** on peut voir les différentes propriétés de ce type de fibres.

Leur utilisation principale se trouve dans la confection féminine, la lingerie et les tricots fins [75].

Tableau II-15. Propriétés mécaniques de quelques fibres cellulosiques utilisées pour la fabrication de filaments textiles [75]

Fibres textiles cellulose	Newcell ^c	Viscose ^d	Cuivre	Acétate
Decitex (diamètre du fil)	40-150	67-600	67-167	50-167
Decitex (diametre du III)	40-130	07-000	07-107	30-107
Ténacité à sec ^a (cN/tex)	30-42	16-20	16-25	10-14
Ténacité à l'état humide ^a (cN/tex)	20-27	6-10	10-16	7-10
Elongation à sec ^a (%)	6-9	16-22	9-15	20-28
Elongation à l'état humide ^a (%)	8-13	20-27	17-30	25-35
Retrait dans l'eau bouillante (%)	0.5-1.5	0.5-2.0	1-6	1-1.7
Absorption d'humidité ^b (%)	11-13	11-14	11-14	6-7
Capacité de rétention d'eau (%)	60-70	90-100	80-90	20-30

^aen fonction du décitex

II.7. CELLULOSE MICROCRISTALLINE

Procédé d'obtention

La cellulose microcristalline est issue d'un prétraitement chimique contrôlé qui détruit les liaisons moléculaires dans les zones amorphes. Il s'agit d'une dégradation complète catalysée par les acides (par exemple HCl, H_2SO_4 , $110^{\circ}C$, 15 min) des régions amorphes de la cellulose native ou de la cellulose régénérée jusqu'à un DP limite. Il faut aussi appliquer une énergie mécanique appropriée pour assurer la dispersion d'une quantité suffisante de cristallites dans la phase aqueuse. De cette façon, on obtient des gels colloïdaux de cellulose microcristalline stables et présentant de la thixotropie. Les systèmes de gels stables se forment uniquement quand l'énergie mécanique fournie à une suspension aqueuse de cellulose avec un degré de polymérisation limite présente une concentration totale de solides supérieure à 5% . Les dispersions hautement diluées de microcristaux de cellulose ne donnent pas de produits commercialement valables [82].

Propriétés, utilisation et performances des produits obtenus

La taille et la forme des microcristaux de cellulose contenus dans les dispersions colloïdales aqueuses stables sont fortement déterminées par la nature du matériau d'origine, et spécialement, on note une différence entre cellulose native et cellulose régénérée.

Les différentes qualités des celluloses microcristallines commerciales apportent des propriétés très utiles à une grande variété de produits commerciaux. La qualité pharmaceutique permet la préparation de mélanges en poudre qui peuvent être directement utilisés pour la fabrication de comprimés [83]. Une qualité pharmaceutique spéciale a une utilisation très importante comme excipient et diluent pour les comprimés grâce à ses propriétés de liant et de bon désintégrateur [56].

D'autres qualités sont utilisées dans l'industrie de l'alimentation. Par exemple, la cellulose microcristalline est utilisée comme additif « soluble » pour les glaces. Les particules de cellulose microcristalline préviennent la croissance de cristaux de glace dans les produits surgelés. De cette façon la distribution plus homogène des cristaux permet des desserts plus onctueux. De plus, les suspensions microcristallines colloïdales sont utilisées pour contrôler

^batmosphère standard : 20°C ; 65% humidité relative

^cNewcell [79]

^dViscose Enka [81]

le comportement rhéologique par exemple comme épaississants stables à la température en assaisonnement pour salades, sauces, etc.

Les microcristaux de cellulose s'utilisent aussi industriellement comme agents de contrôle rhéologique dans les applications comme les peintures à l'eau, les planches décoratives et pour une qualité spéciale comme additif pour l'industrie de la céramique. Ils ont aussi des applications dans l'industrie cosmétique comme conditionneurs de cheveux, teintures, shampoings et pâte dentifrice.

Les suspensions de cellulose microcristalline peuvent se mélanger avec la carboxyméthylcellulose pour obtenir des propriétés en solution différentes de celles des gommes, des gels d'amidon, et d'autres viscosifiants solubles dans l'eau. Ces mélanges sont très utiles dans l'industrie alimentaire car elles ne sont pas affectées par les acides des aliments qui dégradent normalement les amidons et les autres polysaccharides à un pH d'environ 2.5. Dans le **Tableau II-16**, on montre un résumé des principales applications des celluloses microcristallines et le rôle qu'elles jouent sur les propriétés et performances du produit final.

Production/entreprises

Marques déposées : [6, 83] Heweten (J.Rettenmaier & Söhne), Vivacel (J.Rettenmaier & Söhne), Avicel (FMC) [84], Sanaq (Wei Ming Pharmaceutical), Microcel.

Tableau II-16. Applications des celluloses microcristallines [82]

Application	Fonction de la MCC
comprimés	Liant inerte, diluant, désintégrant, lubrifiant, additif pour l'enrobage sucré
suspensions	Agent de suspension, stabilisant, agent épaississant
émulsions	Emulsifiant, stabilisant
chromatographie	Chromatographie de colonne et d'échange ionique; chromatographie en
	couche mince ou sur plaque
dérivés	Contrôle de la grandeur de particule des dérivés
céramiques	Durcissement des vernis
alimentation	Matière de remplissage non nutritive pour la réduction de la valeur calorique
cosmétiques	Rétention de principes volatils
peintures	Contrôle de l'écoulement et la viscosité

II.8-COMPOSITES CELLULOSE/ POLYMERES de SYNTHESE

Dans le domaine de la fabrication de mélanges et composites à partir de cellulose on peut utiliser ce polymère de diverses manières : 1) après l'avoir transformé pour le mettre en œuvre seul ou en mélange avec des polymères synthétiques ou naturels 2) à l'état natif sous forme de fibre, en cherchant à garder ses propriétés de départ 3) dans le but d'en faire une charge peu coûteuse, et de masse volumique plus faible que celle des charges minérales classiques [85].

Les matériaux composites sont par définition polyphasés et constitués d'une matrice dans laquelle on a dispersé des charges ayant une rigidité supérieure à celle de la matrice en jouant le rôle de renfort. En fonction du facteur de forme ξ , défini en première approximation, comme le rapport de la plus grande dimension à la plus petite, on peut distinguer les polymères chargés par des charges minérales (carbonate de calcium, noir de carbone ou organiques comme la sciure de bois...), des composites à fibres courtes ($10 < \xi < 300$), et des composites à fibres longues ($\xi \rightarrow \infty$).

Les matériaux composites classiques à matrice polymère sont chargés avec des fibres minérales (verre, carbone), ayant un diamètre de l'ordre de $10 \mu m$ (ξ =100). Dans ces produits se posent deux types de problèmes, celui de la dispersion des fibres dans la matrice et celui de l'interface. Ce type de matériaux présente aussi des problèmes au niveau de recyclage. Pour toutes ces raisons, il est intéressant d'utiliser des fibres organiques naturelles. Parmi les propriétés de ces renforts ou charges, on peut mentionner sa relative basse densité et la taille réduite de l'équipement de mise en œuvre. En plus, il y a la possibilité de désintégrer la fibre en microfibrilles après une hydrolyse contrôlée ou défibrillation mécanique. Ce type de microfibrilles peuvent montrer une dureté et une résistance identiques à celles trouvées pour les fibres de carbone [86].

Les renforts de cellulose peuvent être combinés avec des thermoplastiques comme les polyéthylènes de basse et haute densité (PE bd, PE hd), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et polyamide 6 (PA-6). La cellulose peut être utilisée sous forme de fibres blanchies, de poudre, de fibres préhydrolysées ou de cellulose microcristalline (type Avicel). Ce type de charges ou de renforts ne sont souvent pas compatibles avec les thermoplastiques cités. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'ajouter des agents de couplage. Parmi les agents de couplage, on retrouve le copolymère anhydride maleique-propylène qui est particulièrement efficace. Les **Figures II-8** et **II-9** montrent l'effet de la modification chimique des fibres de cellulose par ce type de copolymères sur l'amélioration des propriétés mécaniques des composites de fibre de cellulose/polypropylène. Concrètement dans ce cas, on peut observer l'amélioration de la résistance à la traction et du module. On peut voir comment au fur et à mesure que la teneur en fibres de cellulose dans le composite augmente les propriétés mécaniques s'améliorent [87, 88].

La **Figure II-10** montre l'influence de la teneur en fibres de cellulose de henequen sur les proprietés physiques d'un composite PVC. On montre l'influence positive du greffage de la cellulose avec du PMMA à deux concentrations [89].

Les fibres de cellulose peuvent aussi se combiner avec d'autres polymères naturels au lieu des polymères de synthèse. On a utilisé par exemple les microfibrilles de cellulose avec des matrices d'amidon de façon à améliorer les propriétés thermomécaniques et diminuer la sensibilité à l'eau des matériaux, en préservant sa biodégradabilité [90].

On a modifié chimiquement différents types de celluloses comme la cellulose microcristalline, la cellulose régénérée à partir de solution dans NMMO, des feuilles de papier sans additif ni couchage, ou des fibres de viscose avec différents agents de greffage ayant des groupes anhydride et isocyanate. Le but principal de ce type de réactions est d'obtenir différents types de surfaces de cellulose avec des chaînes greffées de longueur et de polarité variable, de façon à pouvoir les adapter aux matrices polymères utilisées de façon spécifique [91, 92]. En particulier, le greffage des fibres avec des polymères non-polaires comme les copolymères styrèniques permet d'améliorer remarquablement la qualité de l'interface entre fibres et matrices macromoléculaires qui possèdent un comportement dispersif comme le polypropylène [91].

On a réalisé aussi des composites à partir de microcristaux de cellulose de dimensions très réduites (5 nm x 150-300 nm) et de matrices de latex de poly(styrène-co-acrylate de butyle). L'utilisation de ces microcristaux ou « whiskers » améliore les propriétés thermiques et mécaniques de la matrice polymère de synthèse. Le remarquable renforcement de la matrice polymère n'est pas seulement une conséquence de la géométrie et de la rigidité des « whiskers » mais aussi de l'interaction des microcristaux, de leur organisation topologique et de la formation probable d'aggrégats dans la matrice polymère [93].

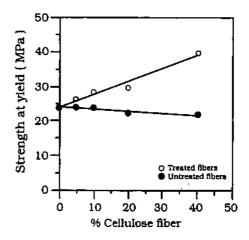


Figure II-8. Effet de la teneur en fibres et du traitement des fibres(par greffage) sur la résistance à la traction à la rupture. Reproduit avec l'autorisation de John Wiley & Sons, Inc. Tous droits réservés [87].

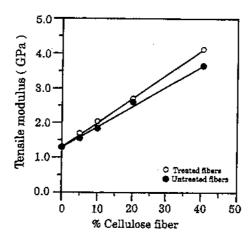


Figure II-9. Effet de la teneur en fibres et du traitement des fibres sur le module de traction. Reproduit avec l'autorisation de John Wiley & Sons, Inc. Tous droits réservés [87].

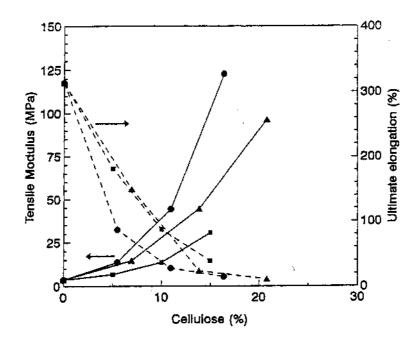


Figure II-10. Influence de la teneur en fibres sur le module et l'allongement à la rupture d'un composite PVC/cellulose (■ cellulose, ▲ cellulose-g-PMMA (30% PMMA), ● cellulose-g-PMMA (45% PMMA)) [89]. Reproduit avec l'autorisation de John Wiley & Sons, Inc. Tous droits réservés.

II.9-MELANGES DE POLYMERES

Etant donné que la cellulose n'est pas thermofusible, sa mise en œuvre nécessite donc, soit d'être modifiée chimiquement par exemple sous forme de rayonne viscose, soit d'être mise en solution avec par exemple le N-oxyde de N-méthylmorpholine (NMMO). Ce solvant est peu polluant et facile à recycler [94]. En utilisant cette méthode, il est possible de réaliser des mélanges de polymères en préparant deux solutions dans le même solvant et en les mélangeant. Le mélange de ces solutions a les propriétés d'un thermoplastique et peut être filé ou utilisé pour faire des films. Après une étape de précipitation ou coagulation on obtient le matériau final.

Les mélanges peuvent donner lieu a des systèmes homogènes ou à des systèmes polyphasés. Récemment, on a étudié par exemple les mélanges du type cellulose/poly(vinyl pyrrolidone) [95] et aussi cellulose/polyamide 6,6 [96].

Liste des abréviations pour les dérivés de cellulose.

DS: Degrée de substitutionMS: Substitution molaireCN: Nitrate de celluloseCA: Acétate de cellulose

CAB: Acétate butyrate de cellulose **CAP**: Acétate propionate de cellulose

CMC: Carboxyméthylcellulose

CMHEC: Carboxyméthylhydroxyéthylcellulose

CMMC: Carboxyméthylméthylcellulose

MC: Méthylcellulose

HEMC: Hydroxyéthylméthylcellulose **HBMC**: Hydroxybutylméthylcellulose **HPMC**: Hydroxypropylméthylcellulose

EMC: Ethylméthylcellulose **HEC**: Hydroxyéthylcellulose **HPC**: Hydroxypropylcellulose

HEHPC: Hydroxyéthylhydroxypropylcellulose

EHEC: Ethylhydroxyéthylcellulose

EC: Ethylcellulose

CMC acétate: Acétate de carboxyméthylcellulose

HPMC phtalate: Phtalate d'hydroxypropylméthylcellulose

Lyocell: Nom générique donné aux fibres produites à partir de NMMO

MFC : Cellulose microfibrillée MCC : Cellulose microcristalline

II.10-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références dans le texte

- [1] Young, R. A. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1, 1997.
- [2] Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., and Jacobson, R. E. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 23, 1997.
- [3] FAO http://www.fao.org, 1999.
- [4] Reguant, J. These. Tarragona (Espagne), 1998.
- [5] Atchinson, J. E., Twenty-five years of global progress in nonwood plant fiber repulping, Tappi J., 79 (10), 87, 1996.
- [6] Engelhardt, J., Sources, industrial derivatives and commercial application of cellulose, Carbohydrates in Europe, (12), 5, 1995.
- [7] Fengel, D. and Wegener, G. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions., De Gruyter, Berlin-New York, 1983.
- [8] Rinaudo, M., La Papeterie, 90, 479, 1968.
- [9] Turbak, A. F., Snyder, F. W., and Sandberg, K. R., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial product, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 37, 815, 1983.
- [10] Hinck, J. F., Casebier, R. L., and Hamilton, J. K. Dissolving Pulp Manufacture, in "Sulfite science and technology". O. V. Ingruber, M. J. Kokurek, and A. Wong, (Eds.) TAPPI, Atlanta, 1985.
- [11] Baehr, M., Fürhrer, C., and Puls, J., Molecular weight distribution, hemicellulose content and batch conformity of pharmaceutical cellulose powders, Eur. J. Pharm. Biopharm., 37 (3), 136, 1991.
- [12] Jollez, P. Communication Personal. Université de Sherbrooke, 1993.
- [13] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry. Fundamentals and Analylical Methods, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [14] Treiber, E. Die Chemie der Pflanzenzellwand, Springer Verlag, Berlin-Götingen-Heidelberg, 1957.
- [15] Krässig, H. and Schurz, J. Cellulose, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 375, 1986.
- [16] Fink, H.-P., Phillip, B., Zscunke, C., and Hayn, M., 43, 270, 1992.
- [17] Fink, H.-P. and Walenta, E., Papier (Darmstadt), 48, 739, 1994.
- [18] Balser, K. and Hoppe, L. Inorganic Cellulose Esters, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 419, 1986.
- [19] Brewer, R. J. and Bogan, R. T. Cellulose inorganic esters, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 139, 1985.
- [20] Hinck, J. F., Casebier, R. L., and Hamilton, J. K. Dissolving Pulp Manufacture, in "Sulfite science and technology". O. V. Ingruber, M. J. Kokurek, and A. Wong, (Eds.) TAPPI, Atlanta, 5, 213, 1985.
- [21] Rinaudo, M. and Merle, J. P., C.R.Acad.Sci (France), 268, 593, 1969.
- [22] Rinaudo, M., Barnoud, F., and Merle, J. P., J. Polym.Sci. part C, 28, 800, 1969.
- [23] Rinaudo, M. and Merle, J. P., Eur. Polym. J., 6, 41, 1970.
- [24] Moins, J. Thesis. Grenoble (France), 1970.
- [25] Merle, J. P. Thesis. Grenoble (France), 1968.
- [26] Hiatt, G. D. and Rebell, W. J. Esters, in "Cellulose and Cellulose Derivatives, part V". N. M. Bikales and L. Segal, (Eds.) Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronto, 741, 1971.
- [27] Barsha, J. Inorganic Esters, in "Cellulose and Cellulose Derivatives, part II". E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, (Eds.) Interscience Publ., New York-London, 713, 1954.
- [28] Fabel, K. Nitrocellulose, Enke Verlag, Stuttgart, 1950.
- [29] Groupe-SNPE, http://www.snpe.fr, , 1999.
- [30] Bogan, R. T., Kuo, C. M., and Brewer, R. J. Cellulose derivatives, esters, in "Encyclopedia of Chemical Technology". H. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg, (Eds.) John Wiley and Sons, New York, 5, 118, 1979.
- [31] Glasser, W. G., Samaranayake, G., Dumay, M., and Dave, V., Novel Cellulose Derivatives; Thermal Analysis of Mixed Esters with Butyric and Hexanoic Acid, J. Polym. Sci. (B: Polym. Phys.), 33 (14), 2045, 1995.

- [32] Sealey, J. E., Samaranayake, G., Todd, J. G., and Glasser, W. G., Novel Cellulose Derivatives; Preparation and Thermal Analysis of Waxy Esters of Cellulose, J. Polym. Sci. (B: Polym. Phys.), 34 (9), 1613, 1996.
- [33] Wang, P. L. and Tao, B. Y., Synthesis and Characterization of Long-Chain Fatty Acid Cellulose Ester (FACE), J. Appl. Polym. Sci., 52 (6), 755, 1994.
- [34] Vaca-Garcia, C., Thiebaud, S., Borredon, M. E., and Gozzelino, G., Cellulose Esterification with Fatty Acids and Acetic Anhydride in Lithium Chroride/N,N-Dimethylacetamide Medium, JAOCS, 75 (2), 315, 1998.
- [35] Vaca-Garcia, C. Etude de la réactivité de la cellulose et de déchets lignocellulosiques sur des acides gras et des esters d'acides gras en milieu hétérogéne solide-liquide. Obtention de matériaux thermoplastiques et hydrophobes, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1997.
- [36] Thiebaud, S. and Borredon, M. E., Solvent-Free wood esterification with fatty acid chlorides, Bioresource Technology, 52, 169, 1995.
- [37] Eicher, T. Organic Esters. Cellulose Acetate., in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 438, 1986.
- [38] Bogan, R. T. and Brewer, R. J. Cellulose organic esters, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 158, 1985.
- [39] Malm, C. J., Mench, J. W., Kendall, D. L., and Hiatt, G. D., Aliphatic Acid Esters of Cellulose, Industrial and Engineering Chemistry, 43 (3), 684, 1951.
- [40] Matsumura, H. and Saka, S., Cellulose Triacetate Prepared from Low-Grade Wood Pulp. (1). Insoluble Residue in Acetylation Solution, J. Jpn. Wood Res. Soc., 38 (3), 270, 1992.
- [41] Saka, S. and Ohmae, K., Thermal Properties of Cellulose Triacetate as Prepared from Low-Grade Dissolving Pulp, J. Appl. Polym. Sci., 62 (7), 1003, 1996.
- [42] Saka, S. and Takanashi, K., Cellulose Triacetate Prepared from Low-Grade Hardwood Dissolving Pulp and Its Insoluble Residues in Acetylation Mediums, J. Appl. Polym. Sci., 67 (2), 289, 1998.
- [43] Matsumura, H. and Saka, S., Cellulose Triacetate Prepared from Low-Grade Wood Pulp. (2). Remedies for Reducing the Insoluble Residue in Acetylation Solution, J. Jpn. Wood Res. Soc., 38 (9), 862, 1992.
- [44] Eicher, T. and Wandel, M. Cellulose Mixed Esters, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 445, 1986.
- [45] Wandel, M. Plastic Molding Compounds from Cellulose Esters, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 448, 1986.
- [46] Heinze, T., New ionic polymers by cellulose functionalization, Macromol. Chem. Phys., 199 (11), 2341, 1998.
- [47] Différents. Cellulose, in "Dictionary of Renewable Resources". H. Zoebelein, (Ed.) VCH, 36, 1997.
- [48] Ott, E., Spurlin, H. M., and Grafflin, M. W. Cellulose and Cellulose Derivatives. Part III, Interscience, New York, 1955.
- [49] Hoffman, J. Chemical Prices, 1998.
- [50] Akzo-Nobel http://www.akzonobel.com, 1999.
- [51] Acordis-Acetate-Products http://www.filtertow.co.uk, 1999.
- [52] Celanese http://www.celanese.com, 1999.
- [53] Daicel-Chemical-Industries http://www.daicel.co.jp, 1999.
- [54] Eastman-Chemical-Company, http://www.eastman.com, , 1999.
- [55] Rhone-Poulenc http://www.rhone-poulenc.com, 1999.
- [56] Hon, D. N. S. Cellulose and Its Derivatives: Structures, Reactions and Medical Uses, in "Polysaccharides in Medicinal Applications". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Sherbrooke (Canada)/New York, 87, 1996.
- [57] Glasser, W. G., McCartney, G., and Samaranayake, G., Cellulose derivatives III; The biodegradability of cellulose esters using a simple enzyme assay, Biotech. Progress, 10, 214, 1994.
- [58] Brandt, L. Cellulose ethers, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 461, 1986.
- [59] Savage, A. B., in "Cellulose and Cellulose Derivatives, part V". N. Bikales and L. Segal, (Eds.) Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronto, 5, 785, 1971.
- [60] Savage, A. B., Young, A. E., and Maasberg, A. T., in "Cellulose and Cellulose Derivatives part II". E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, (Eds.) Interscience, New-York-London, 5, 882, 1954.
- [61] Segal, L., in "Cellulose and Cellulose Derivatives, part V". N. Bikales and L. Segal, (Eds.) Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronto, 5, 719, 1971.
- [62] Nicoll, W. D., Cox, N. L., and Conaway, R. F., in "Cellulose and Cellulose Derivatives part II". E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, (Eds.) Interscience, New-York-London, 5, 825, 1954.

- [63] Spurlin, H. M., in "Cellulose and Cellulose Derivatives part II". E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, (Eds.) Interscience, New-York-London, 5, 673, 1954.
- [64] Greminger, G. K. Cellulose derivatives, ethers, in "Encyclopedia of Chemical Technology". H. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg, (Eds.) John Wiley and Sons, 5, 143, 1979.
- [65] Just, E. K. and Majewicz, T. G. Cellulose ethers, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 226, 1985.
- [66] Heinze, T. J. and Glasser, W. G. The Role of Novel Solvents and Solution Complexes for the Preparation of Highly Engineered Cellulose Derivatives, in "Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures". T. J. Heinze and W. G. Glasser, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 688, 2, 1998.
- [67] Aqualon http://www.herc.com/businesses/aqualon/aqualon.htm, 1999.
- [68] Hercules-Incorporated http://www.herc.com, 1999.
- [69] Clariant http://www.clariant.com, 1999.
- [70] Dow-Chemical-Company http://www.dow.com, 1999.
- [71] Shin-Etsu http://www.shinetsu.co.jp/english, 1999.
- [72] Bayer http://www.bayer.com, 1999.
- [73] Fritz, H.-G., Seidenstücker, T., Bölz, U., and Juza, M., "Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials," Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart June 1994 1994.
- [74] Turbak, A. Rayon, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 45, 1985.
- [75] Rimpp, W., Newcell-Un Nouveau Filament Révolutionaire, Japan Textite News (JTN), (Mai 1998), 43, 1998.
- [76] Courtaulds-Textiles http://www.courtaulds-textiles.com, 1999.
- [77] Tencel http://www.tencel.com, 1999.
- [78] Lenzing http://www.lenzing.de, 1999.
- [79] Newcell, http://www.newcell.de, , 1999.
- [80] Mortimer, S. A. and Peguy, A. Spinning of fibres through the N-methylmorpholine -N-oxide process, in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 561, 1995.
- [81] Enka http://www.enka.de, 1999.
- [82] Battista, O. A. Cellulose, microcrystalline, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 86, 1985.
- [83] Dittgen, M., Fricke, S., and Gerecke, H., Microcrystalline cellulose in direct tableting, Manufacturing Chemist, 64 (7), 17, 1993.
- [84] Avicel http://www.avicel.com, 1999.
- [85] Cavaillé, J. Y. Potentialités des matériaux à base cellulose: mélanges et composites. Valorisations nonalimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 219, 1994.
- [86] Klason, C. and Kubat, J. Cellulosic Fillers for Thermoplastics, in "Polymer Composites". B. Sedlacek, (Ed.) Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1986.
- [87] Felix, J. M. and Gatenholm, P., The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, 42, 609, 1991.
- [88] Felix, J. M., Gatenholm, P., and Schreiber, H. P., Controlled Interaccions in Cellulose-Polymer Composites I: Efect on mechanical properties, Polym. Eng. Sci., 1992.
- [89] Canché-Escamilla, G., Rodriguez-Trujillo, G., Herrera-Franco, P. J., Mendizabal, E., and Puig, J. E., Preparation and Characterization of Henequen Cellulose Grafted with Methyl Methacrylate and its Application in Composites, Journal of Applied Polymer Science, 66, 339, 1997.
- [90] Dufresne, A. and Vignon, M., Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils, Macromolecules, 31 (8), 2693, 1998.
- [91] Trejo-O'Reilly, J., Cavaille, J., and Gandini, A., The Surface Chemical Modification of Cellulosic Fibers in View of Their Use in Composite Materials, Cellulose, 4 (4), 305, 1997.
- [92] Botaro, V. R. and Gandini, A., Chemical modification of the surface of cellulosic fibres. 2. introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate funtions, Cellulose, 5, 1, 1998.
- [93] Helbert, W., Cavaillé, J. Y., and Dufresne, A., Thermoplastic Nanocomposites Filled With Wheat Straw Cellulose Whiskers. Part I: Processing and Mechanical Behavior, Polymer Composites, 17 (4), 604, 1996.

- [94] Johnson, D. L. Process for strengthening swellable fibrous material with an amine oxide and the resulting material, 1969.
- [95] Paillet, M. Etude des mélanges de cellulose et d'un polymère synthétique, la polyvinyl pirrolidone., Université Joseph Fourier, Grenoble, 1993.
- [96] Garcia Ramirez, M., Cavaille, J. Y., Dupeyre, D., and Peguy, A., Cellulose Polyamide 66 blends. I. Processing and characterization, J.Polym. Sci. Polym. Phys., 1994.

Autres réferences

- [97] Albrecht, W. Regenerate Cellulose, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 401, 1986.
- [98] Arthur Jr., J. C. Cellulose, Graft Copolymers, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 68, 1985.
- [99] Astheimer, H. J. Cellulose acetate fibers., in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 447, 1986.
- [100] Batelaan, J. G., Dijk, J. B., and Van der Horst, P. M. Hydrophobically modified anionic cellulose ethers, Akzo Nobel, PCT WO 98/56825, English, 1998.
- [101] Belgacem, M. N., Czeremuszkin, G., and Sapieha, S., Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography, Cellulose, 2, 145, 1995.
- [102] BeMiller, J. N. Gums, Industrial, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 226, 1985.
- [103] Benhaddou, R., Granet, R., Guilbert, S., Krausz, P., Chanliaud, E., Saulnier, L., and Thibault, J. F. Obtention de polymères biodégradables à partir de résidus cellulosiques. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 231, 1994.
- [104] Bledzki, A. K., Reihmane, S., and Gassan, J., Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites, Journal of Applied Polymer Science, 59, 1329, 1996.
- [105] Bochek, A. M., Petropavlovsky, G. A., and Yakimansky, A. V. Solubility of cellulose and its derivatives, in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 131, 1995.
- [106] Bogan, R. T. and Brewer, R. J. Cellulose organic esters. Plastics, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 181, 1985.
- [107] Botaro, V. R. and Gandini, A., Modificação do acetato de celulose em meio homogêneo via reações de condensação com diferentes isocianatos, Polimeros: Ciência e Tecnologia (Brasil), .
- [108] Buchanan, C. M., Gedon, S. C., White, A. W., and Wood, M. D., Cellulose Acetate Butyrate and Poly(Hydroxybutyrate-co-Valerate) Copolymer Blends, Macromolecules, 25 (26), 7373, 1992.
- [109] Buchanan, C. M., Gardner, R. M., and Komarek, R. J., Aerobic Biodegradation of Cellulose Acetate, J. Appl. Polym. Sci., 47 (10), 1709, 1993.
- [110] Buchanan, C. M., Gedon, S. C., White, A. W., and Wood, M. D., Cellulose Acetate Propionate and Poly(tetramethylene Glutarate) Blends, Macromolecules, 26 (11), 2963, 1993.
- [111] Buchanan, C. M., Gedon, S. C., Pearcy, B. G., White, A. W., and Wood, M. D., Cellulose Ester-Aliphatic Polyester Blends: Influence of Diol Length on Blend Miscibility, Macromolecules, 26 (21), 5704, 1993.
- [112] Canché-Escamilla, G., Cauich-Cupul, J. I., Mendizabal, E., Puig, J. E., Vazquez-Torres, H., and Herrera-Franco, P. J., Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibres and their application in composites, Composites: Part A: applied science and manufacturing, 30, 349, 1999.
- [113] Capparelli Mattoso, L. H., Frollini, E., and Leao, A. ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites., EMBRAPA, Sao Carlos, 1998.
- [114] Charpentier, D., Mocanu, G., Carpov, A., Chapelle, S., Merle, L., and Muller, G., New hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives, Carbohydrate polymers, 33 (3), 177, 1997.
- [115] Chatlapalli, R. and Rohera, B. D., Physical characterization of HPMC and HEC and investigation of their use as pelletization aids, Int. J. Pharm., 161 (2), 179, 1998.
- [116] Ciovica, S., Sunel, V., and Asandei, N., Cellulose Reactions in Homogeneous Systems; Cellulose Esters of Asparagic Acid, Cellul. Chem. Technol., 28 (6), 581, 1994.
- [117] Colvin, J. R. Cellulose, biosynthesis, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley and Sons, New York, 3, 60, 1985.

- [118] Dave, V. and Glasser, W. G. Cellulose-Based Fibers from Liquid Crystalline Solutions. Solution Properties of Cellulose Esters., in "Viscoelasticity of Biomaterials". W. G. Glasser and H. Hatakeyama, (Eds.) American Chemical Society, Washington, 489, 144, 1992.
- [119] Dave, V. and Glasser, W. G., Cellulose-Based Fibers from Liquid Crystalline Solutions. (3). Processing and Morphology of Cellulose and Cellulose Hexanoate Esters, J. Appl. Polym. Sci, 48 (4), 683, 1993.
- [120] Dave, V., Glasser, W. G., and Wilkes, G. L., Cellulose-Based Fibers From Liquid-Crystalline Solutions. (2). Processing and Morphology of Acetate/Butyrate Esters, J. Polym. Sci. (B: Polym. Phys.), 31 (9), 1145, 1993.
- [121] Dave, V., Wang, J. Z., Glasser, W. G., and Dillard, D. A., Cellulose-Based Fibers from Liquid Crystalline Solutions. (4). Effects of Lithium Chloride on Acetate/Butyrate Esters, J. Polym. Sci. (B: Polym. Phys.), 32 (6), 1105, 1994.
- [122] Dave, V. and Glasser, W., Cellulose-Based Fibers from Liquid Crystalline Solutions; Processing and Morphology of CAB Blends with Lignin, Polymer, 38 (9), 2121, 1997.
- [123] Davé, V., Frazier, C. E., and Glasser, G., Novel Cellulose Derivatives. I. Liquid Crystal Phase Formation in Tri-O-α-Naphthylmethyl Cellulose Solutions, Journal of Applied Polymer Science, 49, 1671, 1993.
- [124] De Oliveira, W. and Glasser, W. G., Novel Cellulose Derivatives; Synthesis and Characteristics of Monofunctional Cellulose Propionate Segments, Cellulose 1, 1, 77, 1994.
- [125] Demaret, V. and Glasser, W. G., Multiphase materials with lignin: 7. Block copolymers from hydroxypropyl lignin and cellulose triacetate, Polymer, 30, 570, 1989.
- [126] Desbrieres, J., Hirrien, M., and Rinaudo, M. Relation Between the Conditions of Modification and the Properties of Cellulose Derivatives: Thermogelation of Methylcellulose, in "Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures". T. J. Heinze and W. G. Glasser, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 688, 332, 1998.
- [127] Diamantoglou, M. and Kundiger, E. F. Derivatisation of cellulose in homogenous reaction, in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 141, 1995.
- [128] Dufresne, A., Cavaille, J.-Y., and Vignon, M. R., Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils, J. Appl. Polym. Sci., 64 (6), 1185, 1997.
- [129] Edgar, K. J., Arnold, K. M., Blount, W. W., Lawniczak, J. E., and Lowman, D. W., Synthesis and Properties of Cellulose Acetoacetates, Macromolecules, 28 (12), 4122, 1995.
- [130] Fink, H. P., Hofmann, D., and Purz, H. J. Lateral order in microfibrils of native and regenerated cellulose, in "Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, (Eds.) Ellis Horwood, Chichester, 165, 1993.
- [131] Gandini, A. Polymers from Renewable Resources, in "Comprehensive Polymer Science". G. Allen, S. Aggarwal, and S. Russo, (Eds.) Pergamon Press, Oxford, 527, 1992.
- [132] Gandini, A. and Belgacem, N. M., Recent Advances in the Elaboration of Polymeric Materials Derived from Biomass Components, Polymer International, 46, 1998.
- [133] Gardner, R. M., Buchanan, C. M., Komarek, R., Dorschel, D., Boggs, C., and White, A. W., Compostability of Cellulose Acetate Films, J. Appl. Polym. Sci., 52 (10), 1477, 1994.
- [134] Gattenholm, P., Bertilsson, H., and Mathiasson, A., The effect of chemical composition of interphase on dispersion of cellulose fibers in polymers. I. PVC-Coated Cellulose in Polystyrene, J. Appl. Pol. Sci., 49, 197, 1993.
- [135] Gattenholm, P. Interfacial Adhesion and Dispersion in Biobased Composites. Molecular Interactions Between Cellulose and Other Polymers., in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 53, 1997.
- [136] Gilbert, R. D., Making Strong Cellulose Fibers, CHEMTECH, 25 (11), 44, 1995.
- [137] Glasser, W. G. and Davé, V. Fibres from liquid crystalline solutions of cellulose derivatives. Chemical Modification of Lignocellulosics, Rotorua, New Zealand, New Zealand Forest Research Institute, 173, 1992.
- [138] Glasser, W. G. Chemical Modification of Wood, Pulp, and Wood Constituents. The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finlande, 55, 1995.
- [139] Glasser, W. G., Taib, R., Jain, R. K., and Kander, R., Fiber-Reinforced Cellulosic Thermoplastic Composites, Journal of Applied Polymer Science, 1999.
- [140] Godon, B., "Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles," Académie des sciences-CADAS, Paris 13/05/96 1996.
- [141] Godon, B., Fillet, P., Tissot, B., and Boscher, Y. Valorisations non alimentaires et non énergétiques des produits agricoles, Académie des Sciences. Conseil pour les Applications de l'Académie des Sciences, Paris, 1998.

- [142] Guo, J. X. and Gray, D. G., Preparation, Characterization, and Mesophase Formation of Esters of Ethyl Cellulose and Methyl Cellulose, J. Polym. Sci. (A: Polym. Chem.), , 1994.
- [143] Han, J. S. and Rowell, J. S. Chemical Composition of Fibers, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 83, 1997.
- [144] Haque, A. and Morris, E. R., Thermogelation of Methyl Cellulose. (1). Molecular Structures and Processes, Carbohydr. Polym., 22 (3), 161, 1993.
- [145] Haque, A., Richardson, R. K., Morris, E. R., Gidley, M. J., and Caswell, D. C., Thermogelation of Methyl Cellulose. (2). Effect of Hydroxypropyl Substituents, Carbohydr. Polym., 22 (3), 175, 1993.
- [146] Harms, H. Wood, a versatile chemical material. European Conference on Renewable Raw Materials, Gmunden (Austria), 1998.
- [147] Hattori, M., Shimaya, Y., and Saito, M. Gelation of Cellulose/Calcium Thiocyanate Solution and Its Application to Spinning for Fiber., Osaka, 112, 1998.
- [148] Hebeish, A., Abd El-Thalouth, I., and El-Kashouti, M. A., Agricultural Wastes as Base Materials for the Synthesis of Carboxymethyl Cellulose, Cellul. Chem. Technol., 26 (3), 277, 1992.
- [149] Heinze, T. J. and Glasser, W. G. Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures, American Chemical Society, Washington DC, 1998.
- [150] Herrera-Franco, P. J. and Aguilar-Vega, M., Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of LDPE-Henequen Cellulosic Fiber Composites, J. Appl. Polym. Sci., 65, 197, 1997.
- [151] Hladon, T. and Cwiertnia, B., Studies of the effect of physical and chemical interactions of cellulose ethers and sulfonamides in tablets on the drug release, Acta Pol. Pharm., 54 (6), 421, 1997.
- [152] Ibrahim, A. A., Nada, A. M. A., Hagemann, U., and El Seoud, O. A., Preparation of Dissolving Pulp from Sugar Cane Bagasse and its Acetylation Under Homogeneous Solution Condition, Holzforschung, 50 (3), 221, 1996.
- [153] Izeboud, E., Biocompatibility of Cellulose and Cellulose Derivatives, Papier, 12, 722, 1992.
- [154] Jane, J., Lim, S., Paetau, K., Spence, K., and Wang, S. Biodegradable Plastics Made from Agricultural Biopolymers, in "Polymers from Agricultural Coproducts". M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 575, 92, 1994.
- [155] Kawada, T., Nakatsubo, F., Umezawa, T., Murakami, K., and Sakuno, T., Synthetic Studies of Cellulose; First Chemical Synthesis of Cellooctaose Acetate, J. Jpn. Wood Res. Soc., 40 (7), 738, 1994.
- [156] Kästner, U., Hoffmann, H., Dönges, R., and Ehrler, R. Structure and solution properties of modified hydroxyethyl cellulose, in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 331, 1995.
- [157] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. Ligno-cellulosics. Science, Technology, Development and Use, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [158] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects, Ellis Horwood, Chichester, 1993.
- [159] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. O. Cellulose and cellulose derivatives: physicochemical aspects and industrial applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1995.
- [160] Kennedy, J. F., Knill, C. J., and Taylor, D. W. Conversion of Cellulosic Feedstocks into Useful Products, in "Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Inc., Sherbrooke (Canada)/New York, 835, 1998.
- [161] Klemm, D. and Vogt.S. Preparation of new unsaturated polysaccharide derivatives and investigation of crosslinking reactions, in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 169, 1995.
- [162] Klemm, D., Stein, A., Heinze, T., Philipp, B., and Wagenknecht, W. Cellulose (Regioselectively Substituted Esters and Ethers), in "Polymeric Materials Encyclopedia". J. C. Salamone, (Ed.) CRC Press, Boca Raton, 2, 1043, 1996.
- [163] Klemm, D., Heinze, T., Philipp, B., and Wagenknecht, W., New approaches to advanced polymers by selective cellulose functionalization, Acta Polymer, 48, 277, 1997.
- [164] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry. Functionalization of Cellulose, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [165] Koda, S., Hori, T., Nomura, H., and Kawaizumi, F., Hydration of Methyl Cellulose, Polymer, 32 (15), 2806, 1991.
- [166] Komarek, R. J., Gardner, R. M., Buchanan, C. M., and Gedon, S., Biodegradation of Radio-Labeled Cellulose Acetate and Cellulose Propionate, J. Appl. Polym. Sci., 50 (10), 1739, 1993.

- [167] Kondo, T. Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives, in "Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Inc., Sherbrooke (Canada)/New York, 131, 1998.
- [168] Kotelnikova, N. E., Fengel, D., Kotelnikov, V. P., and Stoll, M. New metallic derivatives of cellulose. Compounds of microcrystalline cellulose and potassium., in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 185, 1995.
- [169] Kozlowski. The potential of Natural Fibers in Europe. Industrial Applications., in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 267, 1997.
- [170] Leao, A. L., Carvalho, F. X., and Frollini, E. Lignocellulosic-Plastics-Composites, USP, UNESP, Sao Paulo, 1997.
- [171] LeNest, J. F., Gandini, A., Xu, L., and Schoenenberger, C., Polymer Networks for Ionic Conduction: A New Family Based on Polysaccaride Precursors, Polymers for Advanced Technologies, 4, 92, 1993.
- [172] Liu, H., Zhang, L., Takaragi, A., and Miyamoto, T., Effect of Substituent Distribution on Water Solubility of O-Methyl Cellulose, Cellulose 4, (4), 321, 1997.
- [173] Magro, C. Valorisation des pailles de ble par fractionnement thermo-mecano-chimique dans un reacteur bivis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (France), 1995.
- [174] Malm, C. J. and Hiatt, G. D. Organic esters, in "Cellulose and Cellulose Derivatives. Part II". E. Ott, H. M. Spurlin, and M. W. Grafflin, (Eds.) Interscience, New York, 763, 1955.
- [175] Manley, R. S. J. Blends of Cellulose and Synthetic and Polymers, in "Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures". T. J. Heinze and W. G. Glasser, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 688, 235, 1998.
- [176] Mischnick, P., Determination of the Substitution Pattern of Cellulose Acetates, J. Carbohydr. Chem., 10 (4), 711, 1991.
- [177] Mischnick, P. Characterization of Polysaccharide Derivatives with Respect to Substituent Distribution in the Monomer Unit of the Polymer Chain, in "Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures". T. J. Heinze and W. G. Glasser, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 688, 118, 1998.
- [178] Narayan, R., Kotnis, M., Tanaka, H., and Miyachi, N. Microfiber reinforced biodegradable starch ester composites with enhanced shock absorbance and good processability (PCT WO 97/28214), Evercorn inc., anglais, 1997.
- [179] Nomura, H., Koda, S., and Hattori, F., Viscosity of Aqueous Solutions of Polysaccharides and Their Carboxylate Derivatives, Journal of Applied Polymer Science, 41 (11-12), 2959, 1990.
- [180] Ott, E., Spurlin, H. M., and Grafflin, M. W. Cellulose and Cellulose Derivatives. Part II, Interscience, New York, 1954.
- [181] Paul, D., Gensrich, O., Quintela, Q., and Ramirez, E. Textile fibers from bagasse pulp, in "Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, (Eds.) Ellis Horwood, Chichester, 123, 1993.
- [182] Peguy, A. New Materials from Cellulose or Lignocellulose Solutions in Amine Oxide Systems, in "Cellulosics Utilization. Research and Rewards in Cellulosics. International Conference on Cellulosics Utilization in the Near Future". H. Inagaki and G. O. Phillips, (Eds.) Elsevier Applied Science, Tokio, 19, 1989.
- [183] Pernikis, R. and Lazdina, B., Photosensitive Derivatives of Cellulose and Its Ethers, Cellul. Chem. Technol., 30 (3/4), 187, 1996.
- [184] Popa, V. I. and Breaban, I. G., Cellulose as a component of biodegradable composites, Cellulose Chemistry and Technology, 29, 575, 1995.
- [185] Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., and Yamamoto, N., Edible Films Made from Natural Resources: Microcrystalline Cellulose (MCC) [or] Methyl Cellulose (MC) and Cornstarch, and Polyols, Carbohydr. Polym., 31 (4), 193, 1996.
- [186] Racz, I. and Borsa, J., Swelling of Carboxymethylated Cellulose Fibers, Cellulose 4, (4), 293, 1997.
- [187] Rahn, K., Diamantoglou, M., Klemm, D., Berghmans, H., and Heinze, T. Homogeneous synthesis of cellulose p-toluenesulfonates in N,N-dimethylacetamide/LiCl solvent system, Hüthig & Wept, 143, 1996.
- [188] Ramos, M. A. and De Maria, M. R. Polimeros derivados de la celulosa, in "Ingenieria de los materiales plasticos" Diaz de Santos, Barcelona, 215, 1988.
- [189] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Multiphase Materials with Lignin. IV. Blends of Hydroxypropyl Cellulose with Lignin, Journal of Applied Polymer Science, 37, 2399, 1989.
- [190] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Multiphase Materials with. VI. Effect of Cellulose Derivative Structure on Blend Morphology with Lignin., Wood and Fiber Science, 21 (1), 80, 1989.

- [191] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Multiphase materials with lignin: 5. Effect of lignin structure on hydroxypropyl cellulose blend morphology, Polymer, 31, 1333, 1990.
- [192] Rials, T. G. and Wolcott, M. G. Physical and Mechanical Properties of Agro-Based Fibres, in "Paper and Composites from Agro-Based Resources". R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 63, 1997.
- [193] Rinaudo, M. Comparative behaviour of cellulose derivatives and microbial polysaccarides. Relation between stiffness and rheological properties, in "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. O. Williams, (Eds.) Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 257, 1995.
- [194] Rinaudo, M., de Baynast, R., and Colonna, P. Biopolymères et Agromatériaux, in "AGRICE Agriculture pour la Chimie et l'Energie. Colloque avril 1997". AGRICE, (Ed.) ADEME Editions, Paris, 123, 1997.
- [195] Rinaudo, M., Lowys, M. P., and Desbrières, J., Characterization and properties of cationic cellulosic microfibrils, Polymer, , 1998.
- [196] Rowell, R. M., Young, R. A., and Rowell, J. K. Paper and Composites from Agro-Based Resources, CRC Lewis Publishers, Boca Raton (USA), 1997.
- [197] Sanadi, A. R., Rowell, R. M., and Caufield, D. F., Agro-Based Fiber/Polymer Composite Blends and Alloys, Polymer News, 20, 7, 1996.
- [198] Sarkar, N. and Walker, L. C., Hydration/Dehydration Properties of Methyl Cellulose and Hydroxypropylmethyl Cellulose, Carbohydr. Polym., 27 (3), 177, 1995.
- [199] Sarko, A., What is the crystalline structure of cellulose?, Tappi Journal, 61 (2), 59, 1978.
- [200] Schoenenberger, C., Le Nest, J. F., and Gandini, A., Polymer electrolytes based on modified polysaccarides. 2. Polyether-modified cellulosics, Electrochimica Acta, 40 (13-14), 2281, 1995.
- [201] Schulz, L., Burchard, W., and Dönges, R. Evidence of Supramolecular Structures of Cellulose Derivatives in Solution, in "Cellulose Derivatives. Modification, Characterization, and Nanostructures". T. J. Heinze and W. G. Glasser, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 688, 2, 1998.
- [202] Serad, G. A. Cellulose organic esters. Fibres, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 200, 1985.
- [203] Sioumis, A. A. A novel solvent system for the production of regenerated cellulose fibers, in "Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, (Eds.) Ellis Horwood, Chichester, 129, 1993.
- [204] Smith, J. E. Fibrets: cellulose acetate microfibers for filtration applications, in "Cellulosics: Pulp, Fibre and Environmental Aspects". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, (Eds.) Ellis Horwood, Chichester, 237, 1993.
- [205] Steadman, R. G. Natural Cellulosic Fibers, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". W. Gerhartz, (Ed.) VCH, Manheim, New York, A5, 392, 1986.
- [206] Sunel, V., Ciovica, S., Soldea, C., and Asandei, N., Synthesis of Some Cellulose Derivatives in Homogeneous Medium. Obtaining of New Cellulose Hydrazides Derived from N-(p-Nitro-Benzoil)-DL-Asparagine, Cellulose Chemistry and Technology, 28, 493, 1994.
- [207] Suto, S. Structures and Properties of Membranes from Polysaccharide Derivatives, in "Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Inc., Sherbrooke (Canada)/New York, 925, 1998.
- [208] Teratani, F., Tanzawa, S., Ogawa, Y., Kai, Y., Nishida, T., and Maekawa, E., Hydrolysis of Water-Soluble Cellulose Acetate Prepared from Waste Newspapers by Immobilized Cellulase, J. Jpn. Wood Res. Soc., 43 (11), 956, 1997.
- [209] Toffey, A. and Glasser, W. G., Cure Characterization of Polyurethanes with Lignin and Cellulose Derivatives, Holzforschung, 51 (1), 71, 1997.
- [210] Trejo-O'Reilly, J. A., Cavaille, J., Belgacem, N. M., and Gandini, A., Surface Energy and Wettability of Modified Cellulosic Fibres for Use in Composite Materials, J. Adhesion, 67, 359, 1998.
- [211] Uragami, T. Structures and Properties of Membranes from Polysaccharide Derivatives, in "Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Inc., Sherbrooke (Canada)/New York, 887, 1998.
- [212] Vaca-Garcia, C. and Borredon, M. E. Progress in the synthesis of lignocellulosic thermoplastics. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 93, 1998.
- [213] Vallette, P. and Choudens, C. Le bois, la pâte, le papier, Centre Tecnique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose, Grenoble, 1992.
- [214] Van Collie, R. Les dérivés de la cellulose et leurs applications comme agents filmogènes. Substances Alimentaires Filmogènes et leurs applications., ADRIA, Paris, France, 16 Mars, 1994.

- [215] Vigo, T. L. Cellulose derivatives, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 90, 1985.
- [216] Vogt, S., Heinze, T., Rottig, K., and Klemm, D., Preparation of Carboxymethyl Cellulose of High Degree of Substitution, Carbohydr. Res., 266 (2), 315, 1994.
- [217] Yang, Y., Kloczkowski, A., Mark, J. E., Erman, B., and Bahar, I., Novel Orientation Technique for Semirigid Polymers; Preparation of Crosslinked Cellulose Acetate and Hydroxypropyl Cellulose Films Having Permanent Anisotropy in the Swollen State, Colloid Polym. Sci., 272 (3), 284, 1994.
- [218] Zhang, J. W., Li, D. L., Zhang, X. H., and Shi, Y. Q., Solvent Effect on Carboxymethylation of Cellulose, J. Appl. Polym. Sci., 49 (4), 741, 1993.

III. AMIDON

III.1- SOURCES D'AMIDON

La principale source d'amidon au niveau mondial est le maïs avec une production d'environ 25 10⁶ t/a, ce qui représente presque trois quarts de l'amidon total produit (environ 35 10⁶ t/a l'année 1997) (voir **Figure III-1**). Les Etats-Unis sont les premiers producteurs de ce type d'amidon. Dans l'union européenne la production de ce type d'amidon est d'environ 3.4 10⁶ t/a, ce qui représente environ la moitié de la production totale chiffrée à 7 10⁶ t/a (voir **Figure III-2**). Les autres sources importantes d'amidon sont la pomme de terre (3.2 10⁶ t/a) et le blé (2.5 10⁶ t/a). Il y a aussi d'autres sources minoritaires comme le manioc, le riz ou les légumes [1].

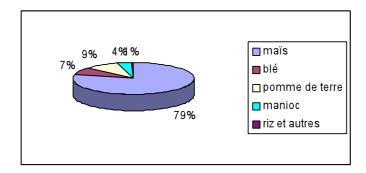


Figure III-1. Distribution de la production mondiale d'amidon par matières premières l'année 1997 [1]

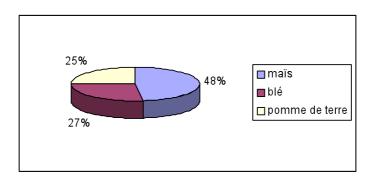


Figure III-2. Distribution de la production d'amidon dans l'Union Européene par matières premières l'année 1997 [1]

III.2-STRUCTURE ET PROPRIETES

L'amidon se trouve dans la nature sous forme de granules insolubles dans l'eau. La forme est caractéristique de l'origine de la source avec une grandeur qui se situe entre 1 et 100 µm. Le granule d'amidon est partiellement cristallin. La majorité des amidons consistent en un mélange d'amylose et d'amylopectine. Alors que la teneur en amylose peut se situer de 0 à environ 85%, une valeur typique est 20-25% comme le montre le **Tableau III.1**. Dans le

même tableau on présente également d'autres propriétés physico-chimiques des différents types d'amidon. La structure moléculaire de ce polysaccharide consiste en une chaîne linéaire de $1\rightarrow 4$ α D-glucose avec une masse molaire de l'ordre de 2 10^6 g/mol. L'amylopectine est un polymère hautement ramifié qui consiste aussi en une chaîne principale de $1\rightarrow 4$ α D-glucose ramifiée par des liaisons α 1-6; la masse molaire est environ 100 fois plus grande que celle de l'amylose. Généralement il y a deux types de chaînes : des chaînes courtes (DP environ 15) et des chaînes plus longues (DP environ 45). La fraction de chaînes courtes est plus abondante [2]. Les **Figures III-3 a et b** montrent la structure des chaînes d'amylose et d'amylopectine.

Industriellement, le granule d'amidon est mis en oeuvre par chauffage en présence d'eau. L'excès d'eau produit une gélatinisation du granule d'amidon. Au-dessus d'un étroit intervalle de température le granule perd son ordre et gonfle irréversiblement avec solubilisation préférentielle de l'amylose. Si on réduit la teneur en eau, la température de gélatinisation augmente et la transition devient plus complexe car on introduit une distribution hétérogène de l'eau dans l'échantillon.

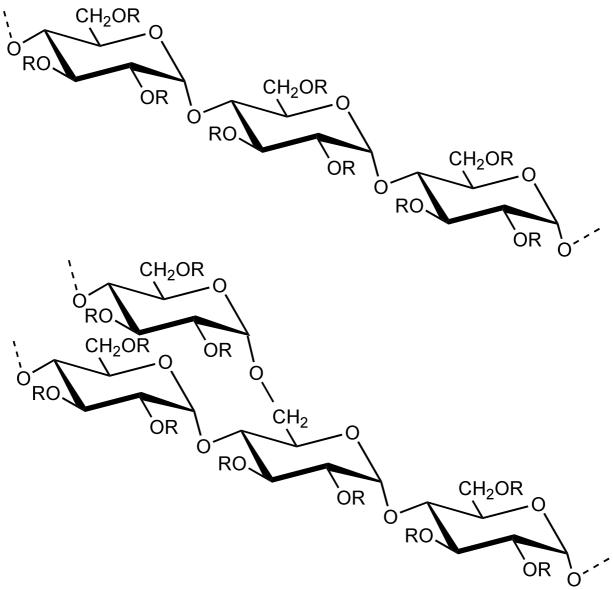


Figure III-3a. Structure des chaînes d'amylose et amylopectine (R=H) ou leurs dérivés (R≠H)

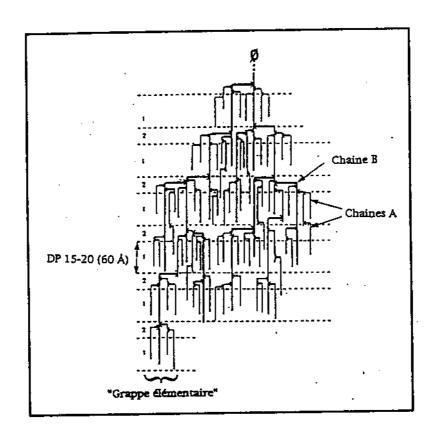


Figure III-3b. Structure proposée pour la molécule d'amylopectine.

Tableau III-1. Caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon [3-5].

amidon	amylose (% amidon sec < 1% H ₂ 0)	Degré de cristallinité	Eau (%) à 65% H.R. ;20°C	Surface specifique moyenne (cm²/g)	Intervalle T gélification (°C)
blé	23-28	0.36	13	0.507	80-85
maïs	24-28	0.39	12-13	0.521	75-80
maïs cireux	<1	0.39	-	-	63-72
maïs haute teneur en amylose	50-85	0.19	-	-	>85
pomme de terre	20-24	0.25	18-19	0.308	56-66
tapioca			13	_	65-70
sorgho					69-75
riz					61-78

III.3-APPLICATIONS

Actuellement, l'amidon est utilisé dans l'industrie sous la forme d'amidon natif (production mondiale : 10-12 10⁶ t/a), amidon modifié (7 10⁶ t/a) ou amidon partiellement ou totalement dégradé (16-17 10⁶ t/a) [6]. Au niveau européen l'application principale est également sous forme d' hydrolysats (4.0 10⁶ t/a), suivie de l'amidon natif (1.8 10⁶ t/a) et de l'amidon modifié (1.1 10⁶ t/a). Dans les **Figures III.4** et **III.5** on peut voir la distribution de l'utilisation de l'amidon au niveau européen par type de produits et marché d'utilisation respectivement. Les principaux marchés d'utilisation dans l'union européenne sont l'alimentaire (3.9 10⁶), l'industrie du papier et carton (1.9 10⁶ t/a), la pharmacie et la chimie (1.6 10⁶ t/a) et l'alimentation animale (0.14 10⁶ t/a).

Parmi les grands producteurs d'amidon et dérivés, nous citerons : Amylum, AVEBE, Béghin-Say Cerestar, Cargill, National Starch, Novo Nordisk et Roquette, [7-11]

III.4-DERIVES DE L'AMIDON

Parmi les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyle de l'amidon, les plus remarquables sont les esters et les éthers, de la même façon que pour la cellulose. On montre les principaux substituants de l'amylose et l'amylopectine dans le **Tableau III-2**.

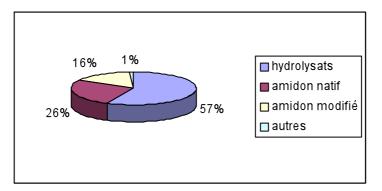


Figure III-4. Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'UE selon le type de produits pour l'année 1997 [1]

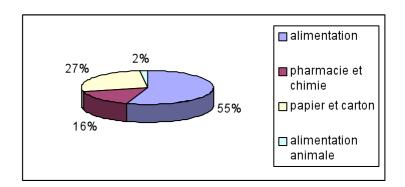


Figure III-5. Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'UE selon le type d'industrie pour l'année 1997 [1]

Tableau III-2. Principaux substituants des dérivés de l'amidon

Produit	Groupe fonctionnel	DS	MS
Acétate d'amidon	-C(O)CH ₃ 0.04-3		
Phosphate d'amidon	-OPO ₃ HNa 0.02-0.25		
Hydroxyéthylamidon	$-[CH_2CH_2O]_xH$ (x=1,2,3,)		0.05-1.25
Hydroxypropylamidon	$-[CH_2CH(CH_3)O]_xH(x=1,2,)$		0.1-1.0
Esters d'ammonium quaternaire	-OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH3) ₃ Cl entre autres	0.1-0.7	
Alkénylsuccinates d'amidon	-OC(O)CH ₂ CH(R')C(O)ONa	0.02	

A-ESTERS D'AMIDON

Les esters d'amidon sont synthétisés par réaction d'un acide carboxylique, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec les groupements hydroxyle des chaînes d'amylose ou d'amylopectine. Comme dans le cas des dérivés de la cellulose, il existe les esters organiques ou inorganiques selon l'origine du substituant.

A.1. ESTERS ORGANIQUES

Acétates

Types et procédés

L'acétate d'amidon est l'ester d'amidon le plus important produit industriellement.

Les produits commerciaux sont traditionnellement des dérivés de faible degré de substitution (DS<0.3). Dans cette gamme de DS, il est possible préparer les dérivés en préservant la structure granulaire, en purifiant par lavage avec de l'eau et en récupérant le produit par centrifugation ou filtration. L'agent d'acétylation est communément l'anhydride acétique en milieu aqueux en présence d'hydroxyde de sodium dilué. La dérivatisation facilite la formation et la stabilité des dispersions colloïdales d'amidon et l'ajustement des propriétés colloïdales selon le type d'application envisagée. Les produits ont une grande pureté et une faible teneur en cendres [12].

Des produits d'un degré de substitution plus élevé ont été aussi synthétisés. On a étudié beaucoup de systèmes pour obtenir des DS élevés. Normalement il s'agit de combinaisons d'anhydride acétique avec d'autres réactifs comme la pyridine ou la soude concentrée[13, 14, 15]. On a essayé aussi d'autres combinaisons comme l'anhydride acétique solubilisé dans le diméthylsulfoxide (DMSO)[16].

Proprétés et applications.

Esters à faible degré de substitution

L'utilisation de ce type d'amidon est liée aux caractéristiques principales de l'amidon, c'est-àdire à la structure granulaire et à l'insolubilité dans l'eau chaude, la dispersibilité colloïdale en cuisson, la formation de films, l'adhésion, la capacité d'agir comme épaississant ou texturant. Comme on l'a déjà dit, la faible acétylation aide à élargir l'applicabilité de l'amidon, spécialement en favorisant la dispersion et la stabilité de l'amidon [12]. Au-delà des applications alimentaires, les esters de bas degré de substitution sont utilisés comme apprêt dans le textile, les fibres de verre et le papier (couchage) et comme adhésif[6].

Esters à haut degré de substitution

Quand le DS augmente, les acétates d'amidon perdent leurs propriétés de gonflement dans l'eau et de formation d'une pâte. Jusqu'à 15% de groupes acétyle, les acétates d'amidon sont encore gonflables dans l'eau entre 50 et 100°C. A 40% en acétyle, ils deviennent solubles en solvants organiques comme l'acétone, le trichlorométhane ou les hydrocarbures aromatiques [6, 17, 18].

Les acétates d'amylose sont particulièrement intéressants pour la fabrication de films. Les premiers essais d'utilisation d'esters d'amidon comme films et fibres ont échoué à cause de son inhérente faiblesse et fragilité [19]. Néanmoins, les films et fibres de triacétate d'amylose semblent s'approcher de ceux obtenus à partir de la cellulose par rapport à la résistance à la traction (6.2 kg/m² à 9-12 kg/m² respectivement pour les triacétates d'amylose et cellulose sans plastification) [20, 21]. L'élongation à la rupture et le claquage électrique des films d'acétate d'amylose peuvent être considérés du même ordre de grandeur que ceux des acétates de cellulose. La réponse relative à la plastification des films d'acétate d'amylose ainsi que le durabilité au pliage semblent plus élevés que dans le cas des films d'acétate de cellulose[22, 23]. Quand on teste l'application de ces produits pour des revêtements, les films d'acétate d'amylose montrent une excellente résistance aux acides gras et une résistance satisfaisante à l'eau chaude, à l'eau froide et à l'humidité. Par contre, ils montrent une adhésion faible(écaillement des plaques de tests mécaniques)[22].

L'intêret de l'acétylation de l'amidon est d'obtenir un matériaux hydrophobe dont le degré d'hydrophobie est modulé par le degré d'acétylation [13, 14]. On peut alors montrer que les propriétés mécaniques des matériaux deviennent insensibles à l'humidité.

Autres esters et esters mixtes.

D'autres esters organiques à plus longues chaînes (C3-C18) ont été synthétisés mais uniquement au niveau laboratoire[14, 24-26, 27, 28-30].

Propriétés et applications

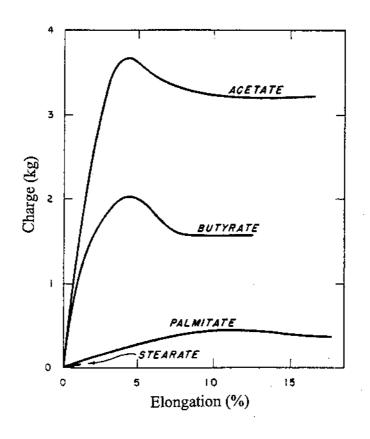
La **Figure III-6** montre les courbes traction-allongement pour différents types d'esters ; un maximum d'allongement est obtenu avec le caprate (soit une chaîne à 10 carbones)

L'intérêt de ces dérivés pourrait être le rôle de plastification interne du matériaux par les chaînes longues du substituant et un contrôle de la position du Tg.

Ces dérivés préservent un certain degré de biodégradabilité. Il a été montré récemment que même à DS ~3, l'acétate d'amidon restait biodégradable bien que la cinétique soit beaucoup plus lente qu'avec l'amidon non modifié [14, 31].

Dans le **Tableau III-3** on présente les propriétés physiques des esters d'amylose. Comme on peut le voir la température de fusion diminue quand on augmente la longueur de la chaîne alkyle. Dans le cas des acétates, la densité et le point de fusion diminuent avec le degré d'acétylation [16]. Le **Tableau III-4** montre les intervalles de point de fusion comparés des esters

Les esters mixtes comme l'acétate-butyrate et l'acétate-propionate produisent des films ayant une résistance légèrement inférieure et une grande plasticité et élongation[32].



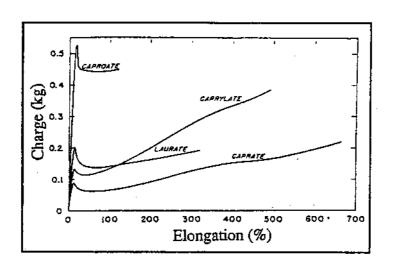


Figure III.6. Courbes contrainte-déformation pour différents triesters d'amylose [21]. Reproduit avec l'autorisation de l' »American Oil Chemists'Society. Tous droits réservés.

Tableau III-3. Propriétés des esters d'amylose

Type d'ester	Ref.	DS	Tf (°C)	E *(x10	% (Elongation)
				MPa)	
Acétate	[21]	2,91	295	4.4	16.1
Acétate	[32]	3		6.2	13
Butyrate	[21]	2.86	175	2.45	10.6
Caproate	[21]	2.72	142	0.62	135
Caprylate	[21]	2.72	118	0.42	483
Caprate	[21]	2.77	95.8	0.24	632
Laurate	[21]	2.86	70	0.22	306
Myristate	[21]	2.89	49.8		
Palmitate	[21]	2.75	51.5	0.49	21.1
Stéarate	[21]	2.94	56.2	0.37	0.95
Acétate-butyrate	[32]	2.55-0.45	239	5.8	14
Acétate-butyrate	[32]	1.6-1.4	226	5.1	18
Acétate-propionate	[32]	2.6-0.4	280	5.6	18
Acétate-propionate	[32]	1.6-1.4	247	5.4	20

^{*}Contrainte à la rupture

Tableau III-4. Intervalles de températures de fusion des triesters d'amylose, amylopectine et amidon [32]

Triester	Ester d'amylose	Ester d'amylopectine	Ester d'amidon
	Tf(°C)	Tf (°C)	Tf (°C)
Acetate	300-301	205-265	270-292
Propionate	244	195-230	230-250
Butyrate	168-200	110-155	130-160
Caproate	196-208	65-125	65-155
Palmitate	90-140	65-135	60-140
Benzoate	215-240	195-210	200-220

Succinates

L'amidon peut réagir directement avec l'amidon pour former le succinate. L'amidon peut réagir aussi avec les dérivés alkyle ou alkényle de l'anhydride succinique pour former des alkénylsuccinates. Parmi ce type de produits, l'un des plus utilisés est l'octènylsuccinate de sodium. A cause de la présence de groupes hydrophobes et hydrophiles, ce produit a une activité interfaciale et des propriétés émulsifiantes [33].

A.2-ESTERS INORGANIQUES

Phosphates

Les phosphates d'amidon sont des dérivés qui s'obtiennent à partir de l'acide phosphorique. Il est aussi possible d'obtenir des mono-, di- ou tri- phosphates d'amidon. Les di- ou tri-esters forment des dérivés réticulés qui contiennent également des mono-phosphates. Les monoesters peuvent être aussi produits par réaction de l'amidon avec des phosphates inorganiques, avec ou sans urée et avec des réactifs qui contiennent du phosphore organique. Les produits qu'on obtient sont des composés anioniques qui produisent une haute viscosité et des dispersions plus stables que l'amidon non modifié. Quand le degré de substitution augmente, la température de gélification diminue. Les dispersions sont très stables à la congélation grâce aux propriétés ioniques et bons comme agents émulsifiants.

Les phosphates sont utilisés dans l'industrie papetière, le textile, la pharmacie, l'alimentation, la floculation [34].

Autres

D'autres esters inorganiques comme les sulfates sont utilisés dans l'industrie alimentaire, la pharmacie ou l'industrie pétrolière ; les nitrates sont utilisés comme explosifs [34].

B-ETHERS D'AMIDON

L'amidon peut être éthérifié par réaction avec un halogénure d'alkyle ou un époxyde en milieu alcalin. En fonction de la nature du substituant, il est possible obtenir des produits anioniques, hydroalkylés et cationiques.

Hydroalkylethers

Types et procédés

Les deux types d'hydroxyalkyléthers industriellement produits sont l'amidon hydroxyéthylé et l'amidon hydroxypropylé. Ce type de composés est synthétisé par réaction de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène respectivement avec l'amidon en conditions alcalines [35].

Les produits hydroxyalkylés de faible degré de substitution (MS<0.1) sont préparés par réaction d'un époxyde sur une suspension en milieu aqueux et alcalin. Un sel comme le sulfate de sodium est souvent rajouté de façon à protéger l'amidon du gonflement puisqu'il faut ajouter une charge alcaline importante de façon à accroître l'efficacité de la réaction. C'est généralement le cas quand les températures sont entre 25°C et 50°C. Si la température augmente, le sel est éliminé et il est possible de produire la réaction en solution d'amidon et d'obtenir des substitutions molaires plus élevées[35, 36].

Les produits à forte substitution molaire sont préparés par réaction du composé époxyde avec une suspension dans l'alcool en conditions alcalines. Les alcools typiquement utilisés sont le méthanol, les mélanges méthanol et isopropanol. Une autre possibilité est de combiner l'amidon à faible humidité (5 à 15%) avec oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène sous pression et en présence d'un catalyseur alcalin. Dans ce procédé l'amidon maintient sa forme granulaire [35, 36].

Propriétés

Les hydroxyalkylamidons avec une faible substitution molaire sont très similaires en apparence aux amidons non modifiés. Néanmoins, il y a deux différences principales dans leurs propriétés à cause de la présence de groupements hydroxyalkyle. D'un coté ces groupes affaiblissent les ponts hydrogène entre les molécules d'amidon et facilitent la réduction de la température de gélatinisation. D'un autre coté quand le produit est solubilisé, la rétrogradation des chaînes d'amidon est inhibée, donnant une pâte plus fluide avec une amélioration des propriétés comme la clarté, la stabilité de viscosité, la stabilité et la cohésion.

Quand la substitution molaire augmente la température de gélatinisation diminue, jusqu'à ce que le produit devienne soluble dans l'eau froide. Ce type de produits ont une excellente stabilité de viscosité sur un large intervalle de conditions. La viscosité des solutions d'hydroxyéthylamidon avec un haut MS est assez stable aux changements de cisaillement, au pH, et à l'attaque enzymatique. Les sels ont peu d'effet sur ces produits [35, 36].

<u>Utilisation et performances</u>

Hydroxyéthylamidon

Fabrication du papier

L'hydroxyéthylamidon est utilisé sous forme granulaire comme additif à cause de sa température de gélatinisation basse. Grâce à des propriétés comme la clarté, la flexibilité et une bonne continuité des films, ce type de dérivés est spécialement approprié pour l'apprêt et les revêtements du papier en raison de la bonne stabilité de la viscosité des solutions. Quand l'hydroxyéthylamidon est utilisé dans ces applications, il contribue à l'amélioration des propriétés comme le brillant, l'imprimabilité, et la résistance aux produits huileux. Ce type de propriétés est essentiel pour le papier d'écriture de haute qualité, les magazines ou les papiers spéciaux en contact avec la graisse ou l'huile (par exemple : emballage de boucherie, boîtes de pâtisserie, cartons de margarine).

Industrie textile.

L'hydroxyéthylamidon est largement utilisé dans le filage et l'ensimage textile grâce à ses propriétés comme la résistance et la flexibilité des films, l'adhésion, la stabilité de la viscosité ou la réactivité avec les résines thermodurcissables. Il est aussi utilisé dans la formulation de pâtes d'impression textiles grâce à sa clarté et stabilité.

Adhésifs

L'hydroxyéthylamidon est aussi utilisé dans la fabrication d'adhésifs. Dans les adhésifs, on profite des propriétés comme la stabilité de la pâte ou la température de gélatinisation faible. Dans le cas des adhésifs en couches, on profite des propriétés comme la capacité de ce dérivé à former des films continus, sans pénétration dans les substrats tel que le papier.

Une autre application est la fabrication de joints secs grâce à ses bonnes propriétés de collage des particules solides. Ce dérivé d'amidon donne une bonne rhéologie aux constituants du joint; en outre, il présente un intérêt dans les constructions subissant de grandes variations de température par sa stabilité à la congélation et décongélation [36].

Medicine et pharmacie

Les amidons avec des substitutions molaires élevées sont utilisés pour augmenter le volume du plasma sanguin et comme moyen de protection des cellules sanguines pendant la congélation et décongelation [37-48].

Hydroxypropylamidon

A la différence de l'hydroxyéthylamidon, l'hydroxypropylamidon peut être utilisé comme épaississant dans une grande variété de produits alimentaires et dérivés. La stabilité au stockage, ainsi que la stabilité à la congélation/décongélation font de ce dérivé un produit très apprécié dans l'industrie alimentaire. En fait c'est l'utilisation majoritaire de ce type de produits.

Les principales applications non alimentaires sont liées aux propriétés de revêtements/couches et de formation de films. Pour l'ensimage des produits textiles et le traitement de surface du papier, on l'utilise pour former une couche claire, flexible et soluble dans l'eau.

D'autres utilisations sont dans les matériaux de construction ou gélifiant pour parfums et liquides organiques. Dans ce cas , on profite de ses propriétés adhésives et de solubilité dans différents solvants [35].

Dans l'industrie de la pharmacie on l'utilise pour la fabrication de systèmes de libération contrôlée. Dans ces dernières années on a étudié par example la production de copolymères hydroxypropylcellulose-méthylméthacrylate pour la fabrication de comprimés [49, 50].

C-AMIDONS CATIONIQUES

Types et procédés

Les amidons cationiques s'obtiennent par réaction de l'amidon avec des réactifs qui contiennent des groupes amino, imino, ammonium et sulphonium. Les deux principaux types de produits commerciaux sont les éthers d'amines tertiaires et les éthers d'amines quaternaires [51].

Ethers d'amidon avec des groupes aminoalkyle tertiaires. Il y a différents types de réactions pour obtenir ce type de produits. Les réactions les plus typiques se réalisent avec les chlorures de 2-diéthyaminoéthyle dans l'eau et en milieu alcalin ou avec le 2,3-

époxypropyldiéthylamine ou l'acide N-(2-chloroéthyl) iminobis(méthylène) diphosphonique.

Ethers d'amidon avec des groupes ammonium quaternaires. Parmi les réactifs qui peuvent être utilisés pour synthétiser ce type de produits avec l'amidon, le plus utilisé est certainement le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium.

Dans certains cas, la cationisation peut se combiner avec d'autres traitements comme l'hydrolyse acide, l'oxydation ou la dextrinisation pour obtenir des produits avec un large gamme de viscosités. Les groupes neutres ou anioniques peuvent être introduits pour changer les propriétés de dispersion et la balance de charges.

Propriétés

Les dispersions d'amidons cationiques montrent une clarté et une stabilité (résistance à la rétrodégradation) améliorées par rapport au polymère initial. Les amidons avec des modifications cationiques montrent une grande dispersibilité et une bonne solubilité et gonflent à partir d'un degré de substitution de 0.07. Comme le groupe aminé tertiaire a besoin d'une protonation sur l'azote, les types quaternaires ont une charge plus élevée dans un large intervalle de pH, en particulier en milieu alcalin. Les viscosités montrent un comportement typique de polyélectrolytes cationiques. Les amidons cationiques commerciaux ont une teneur en azote entre 0.2 et 0.4%.

Utilisation et performances

Fabrication du papier

Quand ils sont utilisés comme additifs dans la partie humide, l'affinité entre la charge positive de l'amidon cationique et charge négative des fibres de cellulose conduit à une adsorption pratiquement complète et irréversible de l'amidon. D'autres applications concernent le traitement de surface du papier de surface (couchage).

Textiles

Les amidons cationiques ou amphotères ont été utilisés comme agents d'ensimage dans la fabrication textile. Dans ce domaine les propriétés clé sont la capacité à former des films, la stabilité de la viscosité ou la compatibilité avec les agents de traitement synthétiques comme l'alcool polyvinylique. Les amidons cationiques seuls ou copolymérisés avec des monomères comme l'acétate de vinyle ou l'acide crotonique sont très utiles comme agents d'amidonnage. D'autres applications sont l'utilisation comme agents de conditionnement ou détergents dans la lessive ou bien dans le nettoyage de tapis et tapisserie.

Floculation

Les amidons cationiques sont des floculants excellents pour les suspensions de matière organique et inorganique qui ont une charge négative. L'efficacité est liée à la masse molaire et au degré de substitution.

Détergents

Les dérivés ammonium quaternaire ont été utilisés dans les détergents liquides pour la vaisselle et comme émulsifiants dans les émulsions huile et eau.

Cosmétiques et pharmacie

Les éthers d'amidon avec des groupements ammonium quaternaire ont été combinés avec d'autres ingrédients pour fabriquer des shampoings. Les amines tertiaires fabriquées à partir d'amidon avec une haute teneur en amylose ont été utilisés dans des fixateurs de cheveux. D'autres dérivés ont été utilisés en pharmacie comme bactéricides.

Autres utilisations

Les amidons cationiques sont aussi utilisés dans les fluides de forage pour leur stabilité en présence de calcium et de haute salinité, comme adhésifs ou dans les films photographiques.

D-AMIDON RETICULE

Types et procédés

Les chaînes d'amidon peuvent être réticulées avec des réactifs bifonctionnels de façon à former des diéthers ou des diesters. Ces dérivés se distinguent des éthers ou esters d'amidon parce que les propriétés qu'on obtient avec la réticulation sont spécifiques. En général la réticulation renforce l'intégrité du grain, modifie la capacité de rétention d'eau, procure une haute résistance mécanique et améliore les propriétés des films.

Les amidons réticulés qui ont le plus grand nombre d'applications sont les diadipates d'amidon, les diphosphates d'amidon et les diglycérols d'amidon.

Les diadipates d'amidon sont produits par traîtement de l'amidon granulaire en suspension aqueuse avec un anhydride mixte adipique-acétique en conditions alcalines diluées. On obtient un anhydride mixte. Les diphosphates d'amidon sont synthétisés par traitement de l'amidon en suspension aqueuse en conditions alcalines avec l'oxychlorure de phosphore ou trimétaphosphate de sodium. Les diglycérols d'amidon sont normalement produits par réaction des granules d'amidon en suspension aqueuse avec l'épichlorhydrine en conditions alcalines. Les réactifs utilisés pour la réticulation sont détruits par réaction avec les groupements hydroxyle d'amidon ou hydrolyse avec l'eau et les bases. Les sous-produits de réaction sont intensivement lavés à l'eau.

La réticulation s'utilise quand on a besoin d'une pâte de haute viscosité et particulièrement quand la dispersion est soumise à haute température, fort cisaillement et bas pH.

La réticulation joue un rôle très important quand on l'utilise avec d'autres méthodes de modification de l'amidon comme les conversions avec les acides, les oxydations ou les dérivatisations pour introduire des dérivés monosubstitués.

Utilisation et performances

La majeure partie du marché des dérivés réticulés concerne les amidons acétylés ou hydroxypropylés dont les propriétés ont été modifiées par réticulation qui élimine les défauts caractéristiques de ces dérivés. Normalement les applications sont celles typiques des dérivés correspondants. Néanmoins, il y a des applications spécifiques de ces produits dans l'alimentation, la papeterie, le textile, les adhésifs, la pharmacie, les batteries et autres.

III.5- MELANGES AMIDON/POLYMERES DE SYNTHESE

Pour l'utilisation de l'amidon dans la filière matériaux pour l'obtention des mélanges avec des polymères de synthèse, il y a deux types de stratégies

MATERIAUX A BASE DE POLYMERES SYNTHETIQUES ET D'AMIDON NATIF

Dans ce cas, on ajoute l'amidon déshydraté ou les granules qui ont été éventuellement rendus hydrophobes par traitement chimique (comme par exemple avec le silane) et on les mélange avec un polymère de synthèse au cours de procédé de transformation (extrusion, moulage). On a également hydrophobé l'amidon par estérification afin d'obtenir et d'étudier les matériaux composites amidon/polyoléfines [24]. Ce type de systèmes fut développé pour la première fois dans les années 1970 [52]. L'amidon natif est ajouté comme une charge et affaiblit les propriétés mécaniques du matériau ; il n'est pas possible d'en ajouter plus de 20%. Normalement dans la pratique les taux oscillent entre 6 et 10%. Comme un des objectifs principaux dans l'utilisation de ce polymère naturel est la biodégradabilité ou si c'est possible la bioassimilation, des agents d'auto-oxydation et d'organo-métalliques sont additionnés complémentairement ; ils ont pour rôle de provoquer la rupture chimique des chaînes du polymère synthétique jusqu'à un stade où elles deviennent assimilables par les micro-organismes rendant ainsi l'amidon accessible [53].

Il existe différents exemples au niveau commercial de ce type de combinaisons :

Ecopolym (Société Polychim). Dans ce cas le polymère de synthèse, le polyéthylène, est associé à un catalyseur qui fonctionne indépendamment de l'amidon présent à 10%. Le PE est dégradé par oxydation et par clivage de chaînes résultant des radicaux formés par le catalyseur alors que l'amidon devenu accessible est biodégradé par les micro-organismes.

Ecostar (Société St. Lawrence Starch Company, USA) Ce produit associe le polyéthylène à un mélange d'amidon et d'acides gras insaturés auto-oxydants. La teneur globale en amidon est de 6-15% [54]. Le procédé de dégradation suit alors deux mécanismes : l'amidon est fragmenté puis assimilé par les micro-organismes alors que l'interaction entre l'auto-oxydant et les complexes métalliques du sol ou de l'eau produit des peroxydes qui attaquent les chaînes de polymère synthétique [54].

Ce type de produits est communément utilisé en films de paillage agricole, en sacs et en emballage.

En plus des combinaisons avec le polyéthylène, d'autres systèmes ont été étudiés ; quelques uns sont complètement biodégradables comme la combinaison amidon/poly- ε-caprolactone [55], d'autres sont partiellement biodégradables, comme l'amidon/PVC/poly-ε-caprolactone [56] et ses dérivés ou combinaisons amidon/polyesters modifiés[57].

MATERIAUX A BASE DE POLYMERES SYNTHETIQUES ET D'AMIDON GELATINISE OU FONDU

Dans ce type de matériaux on utilise l'amidon déstructuré de façon à permettre que les chaînes macromoléculaires se mélangent à celles du polymère de synthèse. Le degré de déstructuration de l'amidon au niveau granulaire et au niveau cristallin est très important dans le procédé. De toute façon il est nécessaire d'ajouter un plastifiant pour que l'amidon ait les mêmes propriétés de thermoplasticité que le polymère. Pour faciliter la compatibilité entre les deux phases polymères, on ajoute des agents compatibilisants ou émulgateurs. Les propriétés mécaniques se situent entre celles des composants pris séparément, mais la dégradabilité est limitée à cause du mélange intime des deux constituants.

Les applications initiales de ce type étaient des mélanges d'amidon gélatinisé et de PVA utilisés avec la technologie de coulage. L'utilisation de la cuisson extrusion de l'amidon a permis d'améliorer les mélanges amidon-polymère synthétique. On a réalisé des films avec des mélanges d'amidon gélatinisé et de poly(éthylène-co-acide acrylique) (EAA) ou un mélange d'EAA et de polyéthylène de basse densité. De cette façon on peut introduire des quantités d'amidon de l'ordre de 40 à 60%. L'EAA procure une bonne compatibilité entre les polymères synthétiques et naturels. On a aussi développé des formulations à base d'amidon gélatinisé et d'EAA, dont la teneur en amidon a pu atteindre 60%[58]. Dans ce cas on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium à l'EAA pour le compatibiliser avec l'amidon. Les film obtenus avec une teneur d'environ 50%en amidon montrent de bonnes propriétés en traction(**Tableau III-5**). Le problème principal du EAA est qu'il ne s'agit pas du tout d'une polymère biodégradable.

Les mélanges d'amidon avec des copolymères d'alcool polyvinylique ont été aussi étudiés en obtenant des propriétés mécaniques suffisamment bonnes pour répondre aux besoins des applications industrielles. La moulabilité est comparable à celle des plastiques traditionnels comme le polystyrène (PS) ou le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Ce type de matériaux est commercialisé par Novamont (Mater-Bi) [59] et est défini comme biodégradable et non-compostable.

Ce type de matériaux est mis en œuvre par les techniques classiques de moulage comme le moulage par injection, le soufflage des films, le thermoformage, l'extrusion- soufflage, etc. Une autre propriété intéressante est l'antistaticité et les propriétés barrière à l'oxygène. Depuis 1990, on a commercialisé ces produits surtout pour des objets moulés par injection comme en coutellerie, stylos, jouets pour animaux, bacs, films, mousses, etc. Le Tableau III-6 présente quelques propriétés de ce type de produits en comparaison avec d'autres produits de synthèse. D'autres combinaisons possibles de l'amidon déstructuré avec des polymères plus hydrophobes comme les polyesters aliphatiques existent. Dans ce cas, le mélange de ces polymères de synthèse avec l'amidon améliore la mise en oeuvre et la biodégradabilité. Parmi ces polyesters, sont particulièrement intéressants les poly(ε-caprolactone) et ses copolymères, ou les polymères avec un haut point de fusion formées par la réaction du 1,4 butanediol avec l'acide succinique ou avec l'acide sébacique, l'acide azélaique ou l'acide polylactique. On ajoute aussi de préférence des compatibilisants. Ce type de matériaux est caractérisé par une excellente compostabilité, de bonnes propriétés mécaniques et une sensibilité réduite à l'eau. Ils sont commercialisés par Novamont (Mater-Bi) et Novon. Dans le cas de Novamont, on commercialise des mélanges avec la caprolactone à 50% comme principal constituant synthétique. Ce type de produits est utilisé pour la fabrication de films et feuilles. Le **Tableau** III-7 montre les propriétés de ce type de composés en comparaison avec le LDPE.

Cette même entreprise produit d'autres types de matériaux avec une teneur en amidon supérieure à 85% et qui sont utilisées comme mousse. Ce type de produits sont biodégradables, compostables et solubles [59, 60].

D'autres entreprises commercialisent (ou ont commercialisé dans les dernières années) des mélanges de ce type.

L'entreprise suisse EMS-Chemie AG produit des matériaux constitués d'amidon thermoplastique à 100% et des mélanges avec 60% d'amidon thermoplastique et 40% de copolyamides. L'amidon thermoplastique consiste en un fort pourcentage d'amidon additionné de plastifiants naturels. On peut mettre en oeuvre ces matériaux par soufflage de films, extrusion de films plats, coextrusion, moulage par extrusion soufflage et injection. Selon les fabricants, les produits qu'on obtient par injection sont flexibles[61].

L'entreprise suisse Fluntera AG produit différents produits : le premier produit est un amidon thermoplastique consistant jusqu'à 90% d'amidon déstructuré, 2-7% d'eau et d'autres additifs ; le deuxième produit est un mélange d'au moins 50% d'amidon thermoplastique

mélangé avec une polymère hydrophobe et biodégradable; le troisième produit est un amidon thermoplastique (75-95%) mélangé avec 5-25% de polyéthylène. Ce matériel peut être imprimé et teinté, il est imperméable à l'air (équivalent au PVC) et résistant à l'eau [37, 62, 63].

L'entreprise NOVON International, précédemment Werner Lambert, produit des matériaux constitués d'amidon déstructuré de maïs et de pomme de terre (50-95%), de polymères d'alcool polyvinylique (ou ses copolymères) (0-50%), d'additifs de mise en oeuvre (1-5%), plastifiants (glycérol :0-10%) et d'eau (8-17%) ainsi que des petites molécules naturelles et non-toxiques utilisés comme colorants, charges et ignifugeants. Ce type de matériaux peuvent être mis en oeuvre par injection, extrusion- soufflage, thermoformage, extrusion de profilés, extrusion de films.

Ce type de matériaux ont été proposés pour une grande variété d'applications comme par exemple dans l'industrie de la restauration rapide où les produits d'emballage et les restes de repas peuvent être compostés en même temps, pour les capsules en pharmacie ou tees de golf [64, 65].

Dans le **Tableau III-8** on montre les propriétés des différents mélanges commerciaux d'amidon déstructuré avec polymères de synthèse.

Tableau III-5. Influence du rapport amidon/EAA et de la substitution partielle de l'EAA avec PE ou PVOH sur la résistance à la traction et l'élongation des films d'amidon/EAA [66, 67].

Amidon	EAA (%)	PE (%)	PVOH (%)	Elongation (%)	UTS (MPa)
10	90	-	_	260	23.9
30	70	_	_	150	22.2
40	60			92	26.7
40	40	20		66	23.9
40	25	25		85	21.7
40	20	40		34	20.1
40	55		5	97	32.0
40	40		20	59	39.1

UTS= résistance à la rupture (ultimate tensile strength)

Tableau III-6 Quelques propriétés physiques des produits Mater-Bi classe A (mélanges d'amidon avec des copolymères d'éthylene/alcool vinylique) en comparaison aux plastiques traditionnels [68]

Test			Procédé	Unité	A105H	SA031	1128RR	PP	PS
MFI			ASTM D1238	g/10 min	2.5	30	0.5	0.3-40 a	1.2-25 b
Contrainte rupture	à	la	ASTM D638	MPa	20	13	30	23	30-60
Elongation rupture	à	la	ASTM D638	%	80	500	20	400-900	1-4.5
Module de Y	oun	g	ASTM D638	MPa	1300	230	2000	1400-1800	3000-3500
Choc IZOD			ASTM D256	KJ m ²	6.6	_	1.5	3-10	2-3

MFI = melting flow index= indice de fluidité à l'état fondu

^a 23°C, 2.16 kg

^b200°C, 5 kg

Tableau III-7 Quelques propriétés physiques des produits Mater-Bi classe Z (mélanges d'amidon et poly-ε-caprolactone) en comparaison avec le LDPE[69]

Test			Procédé	Unité	ZF03U	ZF02U	LDPE
MFI			ASTM D1238	g/10 min	5 ^a	5.5 ^a	0.1 22
Contrainte rupture	à	la	ASTM D882	MPa	30	28	8-10
Elongation rupture	à	la	ASTM D882	%	800	650	150-600
Module de Y	oung	g	ASTM D882	MPa	290	370	100-200
Résistance	à	la	ASTM D1938	N/mm^{2b}	80	43	60
traction							

^a150 °C, 5 kg

Tableau III-8. Propriétés des différents mélanges d'amidon déstructuré avec d'autres polymères[16]

Matériel	EMS SB 220.0 (1)	TPS 100-C (2)	Mater-Bi (3)	NOVON (4)
Prix (ECU/kg) (1994)	5	3.5	4	3-6
Propriétés mécaniques				
Masse volumique (g/cm ³)	1.25-1.3	1.24	1.25-1.3	1.3-1.45
Résistance à la traction Rm (MPa)	15-25 (DIN 53455)	29	13-29	8-50
Module de Young (MPa)	350-400 (DIN 53457)	560	240-4500	200-4000
Allongement (%)	200-500 (DIN 53455)	690	4-500	3-300
Indice de fluidité (g/10 min)	20-35	6	0.8-35	
(160°C/21.6 kg)				
Propriétés thermiques				
Température de transition vitreuse	Non spécifié		-	
T ° d'utilisation (min-max)	0 à 110	-30 à 60	0 à 50	0 à 65
Point de fusion (°C)	110-130	80	135-150	
Température de traitement (°C)	110-150	120	130-190	160-190
Stabilité				
Eau chaude/froide	-/+	Résistant à l'eau	-/+	$(de - \dot{a} +)$
Graisses, huiles	+	+	+	+
Acides, concentration :basse/haute		O/-	+/-	
Alcaline, concentration : basse/haute		O/-	+/-	
Alcool		+	+	
Absorption à l'eau (%)	9 (65 % HR)	2.4 (60 % HR)	2.7	$(de - \dot{a} +)$

^{(1) 60%} amidon thermoplastique avec une haute teneur en amylose (avec 2-5% eau) plus 40% de copolyamide.

III.6- MATERIAUX A PARTIR D'AMIDON

AMIDON EXPANSE

Des matériaux d'emballage ont été produits par Biopac (Autriche), PSP Papierschaum Priehs GmbH (Allemagne), National Starch (Etats Unis), « chips » d'emballage par Reichenecker Gmbh (Allemagne) et par Südstärke (Allemagne) à partir d'amidon modifié physiquement

^b190 °C, 2.16 kg

⁽²⁾ Au moins 50% d'amidon thermoplastique mélangé avec un polymère hydrophobe et biodégradable.

⁽³⁾ Amidon (50-80%), (copolymères d'alcool polyvinylique, EAA, et autres)

⁽⁴⁾ Amidon (50-95% de la matière sèche), copolymères d'alcool polyvinylique (0-50%), agents de mise en oeuvre (1-5%), plastifiants (0-10%), H₂0 (8-17%), colorants et agents retardateurs de flamme

(ou bien partiellement déstructuré ou dans certains cas gelatinisé) et constitués à pratiquement 100% d'amidon et additifs. Les principaux fabriquants sont donnés dans le **Tableau III.9**. Quelques additifs possibles sont les fibres phytogéniques, le papier recyclé et les épaississants comme le guar. Les procédés de mise au point sont les méthodes classiques dans les techniques de mise en œuvre à l'état fondu. Malgré un coût d'investissement bas, le profil des propriétés de ces matériaux est insuffisant pour des applications avancées, à cause principalement de son caractère hydrophile, de son aptitude à la mise en oeuvre limitée (par rapport aux polyoléfines), et ses propriétés mécaniques insuffisantes [70-73, 74, 75].

Tableau III-9. Producteurs de d'amidon expansé obtenu par extrusion [70-75].

producteur	licence	marque déposée	autres additifs	
Südstärke (Allemagne)	-	Aeromyl	-	loose-fill
National Starch (USA)	-	Eco-Foam	-	id.
Flo-Pack (NL)	National Starch	-	-	id.
Folag	id.	-	minéraux,	id.
			autres	
Storopack (Allemagne)	Novon (Suisse)	Renatur	papier recyclé,	id.
			autres	
PSP, Achim (Allemagne)	-	-	Flupis	id.
Zerzog (Allemagne)	PSP	-	id.	id.
Sibo	PSP	-	id.	id.
BIOPAC (Allemagne)	-	BIOPAC®	fibres	produits:
			naturelles	plats, autres

Dans le procédé Biopac, les matières premières sous forme de poudre sont mélangées avec de l'eau pour former une suspension. Ce mélange est alors coulé dans des moules chauffés et formé pendant 1 ou 2 min à 160-180°C dans un procédé combiné de moussage et séchage. Après une courte phase de refroidissement le matériel est conditionné par exposition à l'air humide permettant de cette façon d'arriver à l'élasticité désirée. Le produit fini est léger et poreux avec une masse volumique de 0.2-0.3 g/cm³. De plus, il s'agit d'un matériel isolant contre la chaleur, résistant au choc et résistant à l'oxygène de l'air et la lumière [76].

AMIDON THERMOPLASTIQUE

Dans ce cas on substitue l'eau du polymère par des substances qui ont un point d'ébullition à des températures plus élevées. Néanmoins on retient une teneur d'eau de 5%. Ce type de matériaux sont commercialisés par EMS-Chemie (Suisse), Fluntera AG (Suisse), Novon (Suisse). Un autre type de matériau est produit par une entreprise française, Roverc'h, à partir de farine de seigle plastifié à l'aide d'alcools naturels. Le nom commercial de ce produit est Polynat et on peut l'utiliser en assiettes et couverts pour restaurants « bio » ou le pique-nique, emballages séparateurs de pièces techniques, boîtes de pellicules photo, boites de rillettes, gamelles pour animaux des champs. Le prix de ce matériau est de 12 à 18 FF/kg.

COMPOSITES FIBRES/AMIDON

Comme on l'a mentionné dans le chapitre sur la cellulose, les fibres ou microfibrilles de ce polymère peuvent être utilisées comme renforcement de la matrice amidon au lieu d'utiliser des polymères de synthèse. On a utilisé par exemple la pulpe de betterave comme source de ces microfibrilles. Pour isoler et purifier les microfibrilles de la matière première on peut réaliser une extraction alcaline et un blanchiment avec une solution de chlorite de sodium. Ensuite on réalise un traitement mécanique de façon à obtenir une suspension homogène des microfibrilles. L'utilisation des microfibrilles améliore les propriétés thermomécaniques du composite formé et diminue sa sensibilité à l'eau [77, 78].

DEPOLYMERISATION CHIMIQUE

Pour ce type de produits on utilise comme matière première les amidons de maïs avec une haute teneur en amylose (environ 65%) on obtient alors un amidon de faible masse molaire également avec une haute teneur en amylose. Les entreprises qui fabriquent ce type de produits sont National Starch (Hylon VII) et Roquette (Eurylon).

Dans ce procédé,on fait un traitement de l'amidon avec une solution de formamide contenant 2% d'acide dichloracétique à une température de 130-180°C pendant 20-40 min. De cette façon on désintègre les granules d'amidon et on commence à couper les chaînes en diminuant de façon contrôlée la masse molaire. Finalement on refroidit, on précipite et on purifie ces amidons modifiés[79]. Après on ajoute des adoucissants et parfois d'autres substances pour obtenir un matériau polymère approprié. Ce type de matériaux peuvent être mis en œuvre en utilisant les technologies des thermoplastiques. Il est également possible d'utiliser le procédé de coulage. Dans ce procédé, les molécules sont dissoutes en même temps que les additifs dans un solvant approprié comme l'eau, les alcools, formaldéhyde / eau, DMSO de préférence à hautes températures

Les films qu'on obtient ont des propriétés mécaniques acceptables, une bonne flexibilité et transparence. De plus, ils sont résistants à la lumière, colorables, collable et scellable, non hygroscopiques et peuvent être marqués avec différents types de stylos. Ils sont résistants aux graisses, huiles et solvants organiques comme l'acétone, éthanol, esters ou solvants chlorés. La dégradabilité, capacité de gonflement et vieillissement peuvent être modifiés en fonction de l'humidité.

Dans le **Tableau III-10** on peut observer les caractéristiques de quelques films de ce type. Les résultats montrent que l'éthylèneglycol semble donner le meilleur effet plastifiant tandis que l'addition de l'alcool polyvinylique diminue la transmission de la lumière plus que l'addition d'autres substances. De toute façon il faut considérer qu'il y a une certaine variabilité au niveau de l'épaisseur des différents films comparés.

Tableau III.10. Propriétés de films d'amylose [79]

Epaisseur films (μm)	%	Transmission la lumière %	de Résistance à traction (MPa)	la Epaisseur des films	Elongation en %
Ethylèneglycol	4.76	89.95	4.20	107.5	9.3
	9.10	84.93	4.44	112.5	11.7
	20.00	89.53	2.50	105.8	16.3
	33.30	89.10	0.60	105.0	50.0
Triéthylèneglycol	4.76	89.43	4.95	94.2	7.8
	9.10	87.50	3.72	73.0	7.8
Alcool	9.10	62.74	4.60	101.7	7.2
polyvinylique					
Glycérine	9.10	88.96	5.63	68.3	8.8
	16.60	89.95	2.80	89.1	10.0
	10.00	88.10	1.95	197.5	14.7

III.7-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références dans le texte

- [1] International-Starch-Institute http://home3.inet.tele.dk/starch/index.html, 1999.
- [2] Parker, R. and Ring, S. G., Starch structure and properties, Carbohydates in Europe, (15), 6, 1996.
- [3] Tegge, G. Stärke und Stärkederivate., Behr's Verlag, Hamburg, 1984.
- [4] Woelk, H. U. Stärke in Kunststoffen-K.-stoffe aus Stärke. Mit Kunststoffen auf neuen Wegen im Landbau, . KTBL, (Ed.) , 9, 1989.
- [5] Woelk, H. U., Stärke als Chemierohstoff-Möglichkeiten und Grenzen, Starch/Stärke, 33 (12), 397, 1981
- [6] Différents. Starch, in "Dictionary of Renewable Resources". H. Zoebelein, (Ed.) VCH, 262, 1997.
- [7] Cargill http://www.cargill.com, 1999.
- [8] Eridania-Beghin-Say http://www.eridania-beghin-say.com, 1999.
- [9] National-Starch http://www.nationalstarch.com, 1999.
- [10] Novo-Nordisk http://www.novo.dk, 1999.
- [11] Roquette http://www.roquette.fr, 1999.
- [12] Jarowenko, W. Acetylated Starch and Miscellaneous Organic Esters, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 1986.
- [13] Fringant, C., Desbrières, J., and Rinaudo, M., Physical properties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristics, Polymer, 37 (13), 2663, 1996.
- [14] Fringant, C. Obtention de materiaux thermoplastique a hydrophobie controlée par modification chimique de l'amidon, Thèse de l'Université Joseph-Fourier, Grenoble, 1996.
- [15] Rinaudo, M. and Fringant, C. Structure and Properties of Starch Acetates, in "Carbohydrates as Organic Raw Materials IV". W. Praznik and A. Huber, (Eds.) WUV Universitätverlag, Wien, 218, 1998.
- [16] Fritz, H.-G., Seidenstücker, T., Bölz, U., and Juza, M., "Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials," Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart June 1994 1994.
- [17] Burkhard, C. A. and Degering, E. F., Derivatives of starch. III. Properties of starch acetates, Rayon Text. Mon., 23, 416, 1942.
- [18] Degering, E. F. Derivatives of starch, in "Chemistry and Industry of Starch". R. W. Kerr, (Ed.) Academic Press, New York, chap. 10, 1950.
- [19] Mullen, J. M. and Pacsu, E., Possible industrial utilization of starch esters, Ind.Eng.Chem., 35, 1943.
- [20] Kruger, L. H. and Rutenberg, M. W. Production and uses of starch acetates, in "Starch: Chemistry and Technology". R. L. Whistler and E. F. Pashall, (Eds.) Academic Press, New York, 2, chap. 15, 1967.
- [21] Gros, A. T. and Feuge, J., Properties of the fatty acid ester of amylose, J. Am.Oil Chemists Soc, 39, 19, 1962.
- [22] Wolff, I. A., Olds, D. W., and Hilbert, G. E., Triesters of Corn Starch, Amylose, and Amylopectin. Properties, Ind. Eng. Chem., 43 (4), 911, 1951.
- [23] Whistler, R. L. and Hilbert, G. E., Mechanic properties of films from amylose, amylopectin, and whole starch triacetates, Ind. Eng. Chem., 36, 796, 1944.
- [24] Aburto, J., Thiebaud, S., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., and Panayiotou, C., Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene, Carbohydrate Polymers, 34, 101, 1997.
- [25] Aburto, J. A. Etude de la réactivité de l'amidon vis-a-vis de dérivés d'acides gras. Obtention de matériaux thermoplastiques et hydrophobes, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1998.
- [26] Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Botev, M., Betchev, C., and Panayiotou, C., Mechanical Properties and Biodegradability of LDPE Blends with Fatty-Acid Esters of Amylose and Starch, Journal of Applied Polymer Science, 1998.
- [27] Aburto, J., Alric, I., and Borredon, E., Preparation of Long-Chain Esters of Starch using Fatty Acid Chlorides in the Absence of Solvent, Starch/Stärke, 51, 132, 1998.
- [28] Sagar, A. D. and Merrill, E. W., Properties of Fatty-Acid Esters of Starch, J. Appl. Polym. Sci., 58, 1647, 1995.
- [29] Wolff, I. W., Olds, D. W., and Hilbert, G. E., Triesters of Corn Starch, Amylose and Amylopectin.-Properties, Ind. Eng. Chem., 43(4), 911, 1951.
- [30] Wolff, I. A., Olds, D. W., and Hilbert, G. E., Mixed Esters of Amylose., Ind. Eng. Chem., 49 (8), 1247, 1957.
- [31] Fringant, C., Rinaudo, M., Gontard, N., Guilbert, S., and Derradji, H., A Biodegradable Starch Based Coating to Waterproof Hydrophilic Materials, Starch/Stärke, 50 (7), 292, 1998.

- [32] Wolff, I. A., Olds, D. W., and Hilbert, G. E., Mixed Esters of Amylose, Ind. Eng. Chem., 49 (8), 1247, 1957.
- [33] Trubiano, P. C. Succinate and Substituted Succinate Derivatives of Starch, in "Modified starches: Properties and uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 131, 1986.
- [34] Solarek, D. B. Phosphorilated Starches and Miscellaneous Inorganic Esters, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 97, 1986.
- [35] Tuschhoff, J. V. Hydroxypropylated Starches, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 90, 1986.
- [36] Moser, K. B. Hydroxyethylated Starches, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 79, 1986.
- [37] Fluntera-AG Product information, Zurich-CH, 1993.
- [38] Koerber, C. and Scheibe, M. W., The cryoprotective properties of hydroxyethyl starch investigated by means of differential thermal analysis, Cryobiology, 17, 54, 1980.
- [39] Greenwood, C. T., Muir, D. D., and Whitcher, H. T., Hydroethylstarch as a cryoprotective agent for human red blood cells. The relation between the molecular properties and the cryoprotective effect, Die Stärke, 29, 343, 1977.
- [40] Landgraf, H., Ehrly, A. M., Saeger Lorenz, K., and Vogel, C., Effect of infusions of middle molecular weight hydroxyethyl starch (HAES Steril 10%) on the flow properties of blood of healthy volunteers, Infusionsther. Klin. Ernaehr. Forsch. Prax., 8, 200, 1981.
- [41] Polushina, T. V., Prostakova, T. M., Andrianova, Y. I., Lukyanova, N. A., Kuznetsova, V. M., and Lifanova, O. B., Physicochemical and biological properties of hydroxyethylated starch, Probl. Gematol. Pereliv. Krovi., 25, 12, 1980.
- [42] Ehrly, A. M., Landgraf, H., Saeger-Lorenz, K., and Hasse, S., Improvement of the flow properties of blood by infusion of low molecular weight hydroxyethyl starch (Expafusion) in healthy volunteers, Infusionsther. Klin. Ernaehr. Forsch. Prax., 6, 331, 1979.
- [43] Seidemann, J., Hydroxyethyl starch, a new, interesting colloidal plasma substitute. I. Synthesis, structure and chemophysical characteristics, Zentralbl. Pharm. Pharmakother. Laboratoriumsdiagn., 117, 339, 1978.
- [44] Sakamoto, R., Kojima, T., and Yamaguchi, S., Characterization of hydroxyethyl starch used as a plasma expander, Kobunshi Ronbunshu, 34, 275, 1977.
- [45] Tamada, T., Okada, K., Ishida, R., Kamishita, K., and Irikura, T., Hydroxyethyl starch as a plasma expander. II. Influences of molecular weight of hydroxyethyl starch on its physicochemical and biological properties, Chem. Pharm. Bull., 19, 286, 1971.
- [46] Granath, K., Stromberg, R., and DeBelder, A. N., Hydroethyl starch. Fractionation and molecular weight. Distribution by gel chromatography, Die Starke, 21, 251, 1969.
- [47] Greenwood, C. T. and Hourston, D. J., Physicochemical studies on starches. XXXIII. Some physicochemical properties of hydroxyethyl starch used as a volume extender for blood plasma, Die Stärke, 19, 243, 1967.
- [48] Greenwood, C. T., Muir, D. D., and Whitcher, H. W., A novel method for the preparation of hydroethyl starch for the cryoprotection of human red blood cells, Die Stärke, 27, 109, 1975.
- [49] Castellano, I., Goñi, I., Gurruchaga, M., Velasco, M. V., Muñoz, A., and Jiménez-Castellanos, M. R., Contribution to the study of new graft copolymer matrixes for drug delivery systems. Technological study., Int. J. Pharm., 146 (1), 71, 1997.
- [50] Ferrero, M. C., Velasco, M. V., Muñoz, A., Jiménez-Castellanos, M. R., Castellano, I., Gurruchaga, M., and Goñi, I., Drug release from a new family of graft copolymers of methyl methacrylate., Int. J. Pharm., 149 (2), 233, 1997.
- [51] Solarek, D. B. Cationic Starches, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 114, 1986.
- [52] Griffin, G. J. L. Biodegradable Fillers in Thermoplastics, in "ACS Advances in Chemistry", ACS Symposium Series N° 134, 1975.
- [53] Savary, C. Mélanges amidon-polymères synthétiques, structure et biofragmentation, Thèse de l'Université de Grenoble I, 1992.
- [54] Johnson, R., An overview of degradable plastics, Journal of plastic film and sheeting, 4, 155, 1988.
- [55] Chuo-Chemical-Co. J.P. Pat. Appl. 1469653, 1992.
- [56] Aime, J. M., Mention, G., and Thouzeau, A., US Pat. 48.73.270, 1989.
- [57] Gallagher, F. G., Shin, H., and Tietz, R. F., US Pat., 1993.
- [58] Otey, F. H., Westhof, R. P., and Russel, C. R., Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer, Ind.Eng.Chem., Prod. Res. Dev., 16, 305, 1977.
- [59] Bastioli, C. Starch-polymer composites, in "Degradable Polymers. Principles & Applications". G. Scott and D. Gillead, (Eds.) Chapman & Hall, London, 112, 1995.

- [60] Bastioli, C. State of The Art and Future Perspectives of Starch Based Materials, in "Carbohydrates as Organic Raw Materials IV". W. Praznik and A. Huber, (Eds.) WUV Universitätverlag, Wien, 247, 1998.
- [61] EMS-Chemie Product information., Domat-CH, 1992.
- [62] Eidenbenz, M. Fluntera-Plast: Kunstoff aus der Schweiz. Westerman, K. (Ed.) Verpackungen aus nachwachsenden Rohnstoffen. Verlag der ökologischen Briefe, Frankfurt/M.-D., 125, 1992.
- [63] Tomka, I. Biologisch abbaubare Kunstoffe aus nachwaschsenden Rohstoffen, Fluntera AG, Zurich-CH, 1992
- [64] Hanna, G. Speech at K'92, Novon Polymers AG, Arlesheim-CH, 1992.
- [65] Novon Product information. Novon Speciality Polymers, Commitment to safety & biodegradab. Arlesheim-CH, 1992.
- [66] Swanson, C. L., Shogren, R. L., Fanta, G. F., and Imam, S. H., J. Environ. Polymer Soc., 1 (2), 155, 1993.
- [67] Otey, F. H., Westhoff, R. P., and Doane, W. M., Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 592, 1980.
- [68] Novamont Technical Bulletin: Mater-Bi Converting: Blown Film Extrusion, 1992.
- [69] Novamont, Technical Bulletin: Mater-Bi: Properties, Applications, Markets, 1992.
- [70] PSP-Papierschaum-Priehs-GmbH Verpackungsfüll- und Polstermaterial aus Papier- schaum, product information., Achim (Allemagne), .
- [71] National-Starch Product information, Etats Unis, .
- [72] Storopack-Reichenecker-GmbH Renatur, product information, Metzingen (Allemagne).
- [73] Südstärke-GmbH Biologisch abbaubares Verpackungsmaterial auf Basis Stärke, product information, Schrobenhausen (Allemagne), .
- [74] Delheye, G. Oral Communication.
- [75] Biopac Information produit. Angaben über Zusammensetzung, Herstellung und Entsorgung. Biopac-Verpackungsmaterial, Biolo- gische Verpackungsysteme GmbH., Vienne (Autriche).
- [76] Sacharow, S., Austrian firm's biopolymer offer environmental option. Pap., Film Foil Conv. (1991), pp. 58-59, 1991.
- [77] Dufresne, A., Cavaille, J.-Y., and Vignon, M. R., Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils, J. Appl. Polym. Sci., 64 (6), 1185, 1997.
- [78] Dufresne, A. and Vignon, M., Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils, Macromolecules, 31 (8), 2693, 1998.
- [79] Frische, R. Spezialmylosen und ihre Verwendung zur Herstellung biologish abbaubarer Kunstoffe., 1990.

Autres références

- [80] Bastioli, C., Bellotti, V., Giudice, L. D., and Gilli, G., Mater-BI: Properties and Biodegradability, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1 (3), 181, 1993.
- [81] Bastioli, C., Belloti, V., and Rallis, A., Microstructure and melt behavior of a starch-based polymer, Rheol Acta, 33, 307, 1994.
- [82] Bastioli, C. and Marini, L. Starch based materials: properties, applications and future perspectives. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 105, 1998.
- [83] Bastioli, C. and Innocenti, D. Starch Based biodegradable Materials in the Separate Collection and Composting of Organic Waste, . M. de Bertoldi, P. Sequi, B. Lemmes, and T. Papi, (Eds.) Blackie Academic & Professional, 863, 199x.
- [84] BeMiller, J. N. Gums, Industrial, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 226, 1985.
- [85] Bikiaris, D., Pavlidou, E., Prinos, J., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., and Panayiotou, C., Biodegradation of octonoated starch and its blends with LDPE, Polymer Degradation and Stability, 60, 437, 1998.
- [86] Bogracheva, T., Pea starch and its functional properties in food and non food uses, Grain Legumes, 20, 19, 1998.
- [87] Buléon, A., Colonna, P., and Leloup, V., Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales, IAA (Actualités des Industries Alimentaires et Agro-Industrielles), , 515, 1990.
- [88] Bureau, G., Couturier, Y., Prudhomme, J.-C., and Coma, V., Les biopolymères comme matériaux d'emballage: Le principe et les possibilités, Ind. Alim. Agr., , 235, 1996.
- [89] Chapman, G. M. Status of Technology and Applications of Degradable Products, in "Polymers from Agricultural Coproducts". M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 575, 2, 1994.
- [90] Chapman, G. M., Biodegradation of films using starch., Sans Références.

- [91] Chen, Y., Fringant, C., and Rinaudo, M., Molecular characterization of starch by SEC: dependance of the performances on the amylopectin content, Carbohydrate Polymers, 33, 73, 1997.
- [92] Colonna, P. Degradable Plastics, in "Agricultural Commodities as Industrial Raw Materials". P. Colonna, (Ed.) States Office of Technology Assessment, 95.
- [93] Colonna, P. L'amidon : un matériau agro-industriel multifonctionnel (partie 6. Les modifications chimiques de l'amidon et de ses produits d'hydrolyse). Les épaississants et gélifiants, ARCHIMEX ADRIA, Vannes, France, 8/9 Février, 1995.
- [94] de Graaf, R. A., Broekroelofs, A., and Janssen, L. P. B. M., The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion, Starch/Stärke, 50 (5), 198, 1998.
- [95] Dencs, J. and Marton, G. Application of starch based anionic flocculant in the water treatment. Biomass for Energy and Industry, C.A.R.M.E.N., 97, 1998.
- [96] Dias, F. F. and Mehta, D., Starch and starch derivatives industry in India, Starch/Staerke, 49 (9), 338, 1997.
- [97] Doane, W. M. New Uses for Starch, in "New Crops, New Uses, New Markets. Industrial and Commercial Products from US Agriculture (Yearbook of Agriculture, 1992)". USDA, (Ed.) Office of Publishing and Visual Communication. US Dpt. of Agriculture, Peoria, IL (Etats Unis), 147, 1992.
- [98] Fanta, G. F., Trimnell, D., and Salch, J. H., Graft Polymerization of Methyl Acrylate-Vinyl Acetate Mixtures onto Starch, Journal of Applied Polymer Science, 49, 1679, 1993.
- [99] Fishman, M. L., Friedman, R. B., and Huang, S. J. Polymers from Agricultural Coproducts, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [100] Funke, U., Bergthaller, W., and Lindhauer, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 454, 1998.
- [101] Galliard, T. Starch: Properties and Potential, The Society of Chemical Industry, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [102] Gandini, A., Polymeric Materials Derived from Renewable Resources, .
- [103] Godon, B., "Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles," Académie des sciences-CADAS, Paris 13/05/96 1996.
- [104] Godon, B., Fillet, P., Tissot, B., and Boscher, Y. Valorisations non alimentaires et non énergétiques des produits agricoles, Académie des Sciences. Conseil pour les Applications de l'Académie des Sciences, Paris, 1998.
- [105] Guéguen, J., Overview on functional properties of grain legume components, Grain Legumes, 20, 13, 1998.
- [106] Haase, N. U. and Linhauer, M. G. Potato starch new qualities for recent applications. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 431, 1998.
- [107] Helbert, W., Cavaillé, J. Y., and Dufresne, A., Thermoplastic Nanocomposites Filled With Wheat Straw Cellulose Whiskers. Part I: Processing and Mechanical Behavior, Polymer Composites, 17 (4), 604, 1996.
- [108] Jane, J., Lim, S., Paetau, K., Spence, K., and Wang, S. Biodegradable Plastics Made from Agricultural Biopolymers, in "Polymers from Agricultural Coproducts". M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 575, 92, 1994.
- [109] Jane, J. L., Lim, S. T., and Paetau, I., Degradable plastics made from starch and protein., Sans Référence, 19XX.
- [110] Lammers, G., Stamhuis, E. J., and Beenackers, A. A. C. M., Continous Production of Hydroxypropyl Starch in a Static Mixer Reactor, starch/stärke, 45 (7), 227, 1993.
- [111] Lammers, G. and Beenackers, A. A. C. M., Heat transfer and production of hydroxypropyl starch in a static mixer reactor, Trans IChemE, 72 (A), 728, 1994.
- [112] Lammers, G. and Beenackers, A. A. C. M., Viscosity of concentrated potato-starch pastes, Carbohydrate Polymers, 24, 55, 1994.
- [113] Lammers, G. and Beenackers, A. A. C. M., Heat transfer and the continuous production of hydroxypropyl starch in a static mixer reactor, Chemical Engineering Science, 49 (24B), 5097, 1995.
- [114] Lammers, G., Haan, M. d., Stamhuis, E. J., and Beenackers, A. A. C. M. The kinetics of the hydroxypropylation of gelatinized potato-starch, catalyzed by alkali, in "Progress in plant polymeric carbohydrate research". F. Meuser, D. J. Manners, and W. Seibel, (Eds.), 1995.
- [115] Lourdin, D., Colonna, P., and Dellavalle, G. Modes d'obtention de matériaux amylacés aux échelles laboratoire et pilote. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 241, 1994.
- [116] Meiniger, S., Reichl, B., Braunegg, G., Genser, K., Haage, G., Kreiner, M., Schellauf, F., and Winckler, E. Biological synthetics made from agricultural waste materials. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 390, 1998.

- [117] Mitchell, G. and Wijnberg, A. C., Standardization of Methodology for Chemical Functions in Starch Derivatives. Part 1., Starch/stärke, 47 (2), 46, 1995.
- [118] Mitchell, G. and Wjnberg, A. C., Standardization of Methodology for Chemical Functions in Starch Derivatives, Starch/Stärke, 49 (12), 485, 1997.
- [119] Mouquet, C., "Les emballages rigides biodegradables: etude bibliographique.," ENSIA SIARC, Rapport de stage d'ingénieur 1991.
- [120] Narayan, R., Kotnis, M., Tanaka, H., and Miyachi, N. Microfiber reinforced biodegradable starch ester composites with enhanced shock absorbance and good processability (PCT WO 97/28214), Evercorn inc., anglais, 1997.
- [121] Nickel, J., Riedel, A., and Herrmann, A. S. Bio-composites New construction materials derived from biomass. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 79, 1998.
- [122] Pérez, S. and Imberty, A., Structural features of starch, Carbohydrates in Europe, (15), 17, 1996.
- [123] Praznik, W. and Huber, A. Carbohydrates as Organic Raw Materials IV, WUV Universitätverlag, Wien, 1997.
- [124] Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., and Yamamoto, N., Edible Films Made from Natural Resources: Microcrystalline Cellulose (MCC) [or] Methyl Cellulose (MC) and Cornstarch, and Polyols, Carbohydr. Polym., 31 (4), 193, 1996.
- [125] Rajnchapel-Messai, J., Les plastiques brisent leurs chaînes, Biofutur, , 31, 1990.
- [126] Raymond, W. F. and Larvor, P. Alternative uses for agricultural surpluses, Elsevier Applied Science, Brussels/London, 1986.
- [127] Raynal-Ioualalen, R. Procédé de fractionnement des sons de blé. Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes., Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1996.
- [128] Rexen, F. and Munck, L., "Cereal Crops for Industrial Use in Europe," The Commission of the European Communities, Copenhagen (Denmark) 30 June 1984.
- [129] Rinaudo, M., de Baynast, R., and Colonna, P. Biopolymères et Agromatériaux, in "AGRICE Agriculture pour la Chimie et l'Energie. Colloque avril 1997". AGRICE, (Ed.) ADEME Editions, Paris, 123, 1997.
- [130] Röper, H. and Koch, H., The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials, starch/stärke, 42 (4), 123, 1990.
- [131] Röper, H., Applications of starch and its derivatives, Carbohydrates in Europe, (15), 22, 1996.
- [132] Salmon, E. Etude de matériaux thermoplastiques à base d'amidon, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, Strasbourg, 1993.
- [133] Schliephacke, D. and Krämer A European Research Strategy to correct the Imbalances in Agricultural Production, DECHEMA, Frankfurt am Main, 1988.
- [134] Sommerfeld, H. and Blume, R., Biodegradable Films. Based on Partially Hydrolyzed Corn or Potato Starch, Journal of Chemical Education, 69 (5), A151, 1992.
- [135] Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., and Panayiotou, C., Properties of Fatty-Acid Esters of Starch and Their Blends with LDPE, Journal of Applied Polymer Science, 65, 705, 1997.
- [136] Torres de Dominguez, A., Roussos, S., Vert, M., Li, S. M., and Soccol, C. Bioconversion de l'amidon en acide L(+) lactique, synthèse chimique de poly(acide) et dégradation par des microorganismes. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 249, 1994.
- [137] Tosin, M., Degli-Innocenti, F., and Bastioli, C., Effect of the Composting Substrate on Biodegradation of Solid Materials Under Controlled Composting Conditions, Journal of Environmental Polymer degradation, 4 (1), 55, 1996.
- [138] Wurzburg, O. B. Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press, Boca Raton (USA), 1986.
- [139] Wurzburg, O. B. Converted Starches, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 17, 1986.
- [140] Wurzburg, O. B. Cross-Linked Starches, in "Modified Starches: Properties and Uses". O. B. Wurzburg, (Ed.) CRC Press, Boca Raton (USA), 1986.
- [141] Wurzburg, O., B. Modified Starches, in "Food polysaccharides". A. M. Stephen, (Ed.) Marcel Dekker, Rondebosch (South Africa), 1, 1995.

IV. HEMICELLULOSES

IV.1- SOURCES ET STRUCTURE

On introduit sous cette dénomination tous les polysaccharides qui se trouvent dans les lignocellulosiques à côté de la cellulose et des pectines. Les hémicelluloses, à la différence de la cellulose sont composés de différents sucres qui forment des chaînes courtes avec ramifications (DP environ 150). Les sucres présents peuvent se diviser en différents groupes : les pentoses (xylose, arabinose) (conduisant à l'expression « pentosanes » pour les polymères constitutifs contenant des pentoses), hexoses (glucose, mannose, galactose), acides hexouroniques (acide glucuronique et méthyl-glucuronique) et les L- désoxyhexoses (rhamnose et fucose). La chaîne principale d'une hémicellulose peut être constituée d'une seule unité (homopolymère) comme par exemple les xylanes ou de deux ou plusieurs unités sucres différentes (hétéropolymère) comme par exemple les glucomannanes.

La teneur en hémicelluloses, tant par la qualité que par la variété est très différente selon l'espèce, qu'il s'agisse de bois ou d'un autre matériau lignocellulosique. Dans le cas du bois on peut montrer la présence majoritaire de mannose et de galactose dans les conifères tandis que le xylose et les groupes acétyle sont plus abondants dans les feuillus [1, 2]. Dans d'autres lignocellulosiques, le principal monosaccharide dans la fraction hemicellulosique est le xylose tandis que les autres sucres sont très minoritaires (voir **Tableaux IV-1 et IV-2**).

Tableau IV-1. Teneur en hémicelluloses de différents bois [2]

	Sapin	Pin sylvestre	Pin maritime	Peuplier	Bouleau	Hêtre	Chêne	Châtaignier
Pentosanes (%)	10.2	11.5	12.3	21.4	30.4	27.2	16.0	19.0
Mannanes (%)	9.3	10.5	9.9	0	2.6	1.0	-	-
Galactanes (%)	1.0	3.3	3.0	0	0	0	-	-

Tableau IV-2. Composition typique en polysaccharides de quelques résidus agricoles (en % sur la base de la matière première séche) [3]

Type résidus	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose	Total sucres	Cellulose
						hydrolysés	
Tige maïs	1.9	15.5	0.6	1.1	37.7	56.8	29.3
Paille lin	2.1	10.6	1.3	2.2	34.7	50.9	34.5
Tige kénaf	1.5	12.8	1.6	1.3	41.4	51.6	41.9
Paille soja	0.7	13.3	1.7	1.2	43.7	60.6	41.4
Tige tournesol	1.4	19.0	1.35	0.05	39.4	43.8	35.1
Paille blé	6.2	21.0	0.3	0.6	41.1	69.2	40.0

IV.2- PROCEDES D'OBTENTION

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité en solutions alcalines diluées. Il y a quelques hemicelluloses qui peuvent s'extraire à l'eau chaude mais dans la majorité des cas,on a besoin d'une solution à environ 10% NaOH pour les extraire [4]. Après l'extraction alcaline, un groupe d'hémicelluloses précipite quand on neutralise la solution. Ce type d'hémicelluloses (nommées hémicelluloses A) sont des polysaccharides de masse molaire élevée, linéaires ou presque linéaires et normalement ayant très peu (ou aucun) de groupes carboxyliques. Les hémicelluloses qui restent en solution (nommées hémicelluloses B) sont généralement plus branchées, avec une masse molaire plus basse et avec de nombreux

groupes carboxyliques. Ces hémicelluloses peuvent être précipitées en utilisant de l'éthanol après la séparation des hémicelluloses A [5, 6].

IV.3-PROPRIETES

D'une façon générale les hémicelluloses ont des propriétés d'épaississant, émulsifiant, gélifiant, adhésif et adsorbant. Les études réalisées avec différents types d'hémicelluloses en provenance des rafles de mais, sorgho, kénaf ou coques de tournesol montrent le comportement rhéologique épaississant [5-8]. En solution aqueuse les hémicelluloses sont rhéofluidifiantes, viscoélastiques, thixotropes et leur viscosité peut rester élevée pour des pH extrêmes. Normalement, il y a une différence importante s'il s'agit d' hémicelluloses A, qui sont plus rhéofluidifiants et thixotropes que les hémicelluloses B qui ont une grande stabilité au cisaillement, c'est à dire une faible thixotropie. Quoiqu'il en soit, ces performances restent modestes par rapport à celles des dérivés cellulosiques. La Figure IV-1 compare l'utilisation des arabinoxilanes (solution au 4%) et l'hydroxyéthylcellulose (Natrosol en solution à 2 %) dans une formulation de peinture (il faut savoir que la viscosité est la tangente à ces courbes) [8]. Dans le cas du sorgho, du kénaf et de la rafle de maïs, les hémicelluloses conduisent à l'obtention de films souples possédant de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la rupture de 15 à 40 MPa) [6]. Globalement ces polymères possèdent en solution une faible viscosité sous contrainte et une forte viscosité au repos à concentration élévée (g/L), ces caractéristiques étant celles recherchées pour les épaississants commerciaux d'origine naturelle tels que la gomme xanthane et la gomme caroube [6].

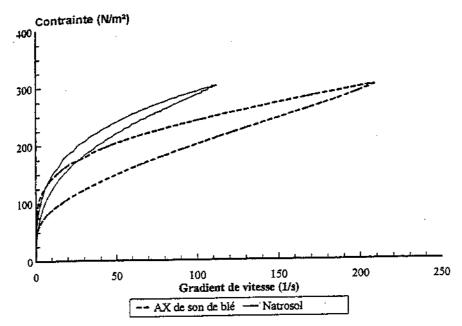


Figure IV-1. Courbes d'écoulement des peintures pour une contrainte maximale de 300 N/m² [8].

IV.4- PERFORMANCES ET APPLICATIONS

UTILISATION COMME POLYMERE

Les hémicelluloses sont utilisées comme additifs alimentaires, épaississants, émulsifiants, agents gélifiants, adhésifs et adsorbants. Les dérivés des xylanes (acétate, butyrate, benzoate) sont utilisées comme additifs de mise en œuvre des acides gras. Les carboxyméthylxylanes

sont utilisées comme détergents, floculants et adhésifs dans le revêtement du papier. Les dérivés sulfatés des xylanes ont des applications en médecine (anticoagulant) [9]. Les arabinoxylanes sont utilisées comme émulsifiants, épaississants ou stabilisants en alimentation, cosmétique ou industries pharmaceutiques [3, 9]. On a trouvé au niveau du laboratoire, des applications comme épaississant pour la formulation de peintures en substitution des polymères modifiées tels que l'hydroxyéthylcellulose ou la méthylcellulose [8].

Les glucomannanes sont utilisées dans l'industrie de l'alimentation (comme substituant du caviar).

La 4-O-méthylglucuronoxylane est un agent d'absorption de l'eau et présenterait une activité antitumorale [9]. D'autres hémicelluloses sont utilisées comme polymères et agents de stabilisation en médecine (stabilisation des suspensions de sulfate de baryum pour les préparations pour diagnostics de rayons X ou pour l'industrie alimentaire (stabilisation des boissons de fruits), pour l'obtention de suspensions de pigments et charges utilisés dans le couchage du papier d'impression et écriture; sous forme de gels, ils sont utilisés en applications cosmétique, pharmaceutique et photographique.

Les hémicelluloses ont été utilisées comme liants et adhésifs dans la fabrication du papier, et comme agent de rétention pour les fibres. L'addition d'hémicelluloses dans la pâte améliore la rétention des charges [9].

UTILISATION COMME SOURCE DE MONOMERES OU OLIGOMERES POUR OBTENTION DE POLYMERES

Les hémicelluloses peuvent être aussi hydrolysées pour obtenir les sucres élémentaires et des acides comme l'acide acétique. Si on réalise une hydrolyse acide ou enzymatique du matériau lignocellulosique, le produit principal est le glucose.

Par contre si on réalise une hydrolyse partielle, les produits principaux sont le xylose et une fraction résiduelle utilisée pour alimentation animale.

Avec les sucres obtenus dans le procédé d'hydrolyse on peut réaliser différentes fermentations, déshydratations ou hydrogénations pour obtenir tout une gamme de produits comme le montre dans la **Figure IV-2** [3].

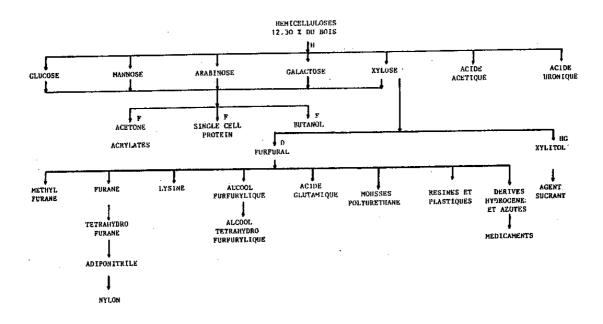


Figure IV-2. Les différentes applications des hemicelluloses [3]

IV.5- PRODUCTION ET ENTREPRISES

On ne peut pas estimer les productions au niveau industriel parce qu'on prévoit d'utiliser les hémicelluloses comme sous-produit. On ne peut donc pas envisager une production industrielle si on considère uniquement ou préférentiellement l'utilisation des hémicelluloses.

On dispose d'informations uniquement par les brevets déposés sur des applications mentionnées précédemment. A notre connaissance, il n'y a pas de procédé industriel [10-14]. Le prix de marché a une grande dépendance avec le procédé de valorisation de la filière principale (cellulose, valorisation fibres,...)

IV.6-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références dans le texte

- [1] Fengel, D. and Wegener, G. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions., De Gruyter, Berlin-New York, 1983.
- [2] Vallette, P. and Choudens, C. Le bois, la pâte, le papier, Centre Tecnique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose, Grenoble, 1992.
- [3] Popa, V. I. Hemicelluloses, in "Polysaccharides in Medicinal Applications". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Sherbrooke (Canada)/New York, 107, 1996.
- [4] Whistler, R. L. and Shah, R. N. Recent Developments in the Industrial Use of Hemicelluloses, in "Modified Cellulosics". R. M. Rowell and R. A. Young, (Eds.) Academic Press, New York, 341, 1978.
- [5] Manolas, C. Fractionnement du sorgho a fibre. Extraction et caracterisation des hemicelluloses de la moelle. Etude des matériaux composites., Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1993.
- [6] Brisson, S., Rigal, L., Manolas, C., and Gaset, A. Les hémicelluloses de plantes annuelles, une source d'ingrédients fonctionnels et de matériaux pour de nouvelles valorisations non alimentaires des grandes productions agricoles. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 231, 1994.
- [7] Brisson, S. Procédé pilote de fractionnement des coques de tournesol: étude rhéologique de la fraction hemicellulosique et ses applications en formulation, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1996.
- [8] Raynal-Ioualalen, R. Procédé de fractionnement des sons de blé. Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes., Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1996.
- [9] Popa, V. I. and Spiridon, I. Hemicelluloses: Structure and Properties, in "Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Inc, Sherbrooke (Canada)/New York, 297, 1998.
- [10] Caruel, H., Rigal, L., Gaset, A., Darnaud, A., Damiot, M., Maureaux, A., and Vincent, I. Treatment of beet pulp for manufacture of biodegradable material for use in adhesives, coatings, and water-removable flexible adhesive sheets, Fr. Demande FR 2730236, 1996.
- [11] Ogawa, M., Ito, T., Ishigai, C., Maeda, H., Furuta, H., and Hattori, M. Method for spray coating surfaces of small-size foods or pharmaceutical preparations, Eur. Pat. Appl. EP 761319 A2, 1997.
- [12] Nakamura, A., Kato, M., Takahashi, T., and Maeda, H. Process for the preparation of low-viscosity emulsifiers and emulsified compositions using them, PCT Int. Appl. WO 9746312 A1, 1997.
- [13] Mayer, F. Adhesive based on potato pulp and its preparation and use, Eur. Pat. Appl. EP 732386 A1, 1996
- [14] Fitchett, C. S. Hemicellulose gels and their manufacture and use, PCT Int. Appl. WO 9822513 A1, 1998.

Autres références

[15] Harms, H. Wood, a versatile chemical material. European Conference on Renewable Raw Materials, Gmunden (Austria), 1998.

- [16] Magro, C. Valorisation des pailles de ble par fractionnement thermo-mecano-chimique dans un reacteur bivis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (France), 1995.
- [17] Qiabi, A. Valorisation de la rafle de maïs: hydrolyse acide et extraction alcaline des hemicelluloses, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1994.
- [18] Raymond, W. F. and Larvor, P. Alternative uses for agricultural surpluses, Elsevier Applied Science, Brussels/London, 1986.

V. PECTINES

V.I-SOURCES ET STRUCTURE

Bien que les pectines soient présentes dans la majorité des tissus végétaux, le nombre de sources qui peuvent être utilisées pour une fabrication commerciale est très limité. Les caractéristiques gélifiantes des pectines dépendent de leur masse molaire et du degré de méthylation. C'est pour ceci que la pectine qui provient de différentes sources n'a pas la même capacité de gélification à cause des variations sur ces paramètres. En conséquence, seulement une teneur élevé en pectines dans un fruit ne justifie pas seule son utilisation comme source de pectines commerciales [1]. Actuellement, les marcs de pomme et les pulpes ou écorces de citrus sont les deux sources principales de pectines commerciales. Néanmoins, ces deux types de sources produisent des pectines avec des caractéristiques légèrement différentes [2]. Il y a d'autres sources de pectines qui ont été considérées comme la pulpe de betterave, la pulpe de pomme de terre, ou les coques de tournesol [3, 4, 5-7].

La pectine est un polysaccharide hétérogène. Les constituants majeurs des pectines sont des séquences de 1→4 α-D-acide galactopyranosyluronique avec quelques groupements carboxyliques estérifiés avec du méthanol. La proportion d'unités d'acide galacturonique qui sont méthylées détermine les propriétés fonctionnelles de la pectine. Généralement, les pectines commerciales sont divisées en esters de faible degré de substitution (méthylation) et en esters de haut degré substitution (LM et HM). Il n'y a pas une terminologie acceptée pour les différents types de pectines, mais généralement on considère les groupes suivants :

Pectines : Substances obtenues à partir des plantes, qui contiennent l'acide pectinique comme composant majeur, sont solubles dans l'eau, et sont capables de former des gels en conditions adéquates.

Acides pectiniques : Acides polygalacturoniques partiellement estérifiés avec du méthanol. Les sels sont nommés pectinates.

Acides pectiques: Acides polygalacturoniques sans ou avec seulement une teneur négligeable en ester méthylique [8].

V.2-PROCEDES D'OBTENTION

La matière première peut être utilisée directement pour la fabrication de pectines, mais normalement elle est séchée. Dans ce cas il faut un lavage préalable de façon à minimiser la caramélisation. Après le prétraitement de la matière première avec de l'eau il y a une étape d'extraction avec une solution aqueuse d'HCl ou d'acide nitrique. Les conditions de réaction typiques sont pH 1-3, température 50-90°C et durée 3-12 h. Pendant l'extraction une dépolymérisation limitée de la pectine et peut-être d'autres biopolymères qui étaient liés à la pectine se produit et la pectine se solubilise. Le pH bas peut aussi provoquer la dissociation des liaisons ioniques qui maintiennent la pectine dans le tissu de la plante. Les conditions d'extraction conduisent aussi à une hydrolyse des liaisons méthyle ester et acétate. Globalement donc, le procédé d'extraction cause une réduction du degré de polymérisation et du degré d'estérification. La combinaison du pH bas et température basse favorise l'hydrolyse des liaisons esters par rapport à l'hydrolyse des liaisons glycosidiques et est donc préféré pour la production de pectines à bas degré d'estérification.

Après l'extraction, il y a une étape de filtration pour séparer l'extrait aqueux de la pectine du tissu végétal. Après cette étape il y a différents traitements de façon à obtenir différents types de produits : échange ionique (obtention de la poudre de pectine hautement méthylée), désesterification (pectine avec un faible degré de méthylation) ou amidation (pectine amidée). Après ces traitements la pectine précipitée est lavée à l'alcool, séchée et moulue. Finalement les produits obtenus à partir de différents « batchs » sont mélangés de façon à minimiser

l'hétérogénéité et à standardiser les propriétés principales qu'on désire obtenir dans les applications (résistance à la déchirure du gel, température de gélification). A cause de la grande variété et spécificité des produits commerciaux, pratiquement tous les grands fabricants ont leurs propres méthodes de standardisation [2, 8].

En plus des procédés classiques de gélification des pectines consistants en l'adjonction de sucre en milieu acide ou des sels de calcium, deux autres procédés de modifications chimiques ont été testés au niveau du laboratoire pour les pectines de betterave, basés sur la présence de groupements féruloyls spécifiques, permettant ainsi par réticulation oxydative d'augmenter leur masse molaire et d'améliorer leur pouvoir gélifiant. On a travaillé avec deux types de systèmes basés sur le principe de la formation de ponts diféruliques entre deux molécules pectiques. Ces systèmes sont une combinaison de peroxyde d'hydrogène et d'une enzyme peroxydase, ou le persulfate d'ammonium [4, 9-12]. Dans les deux cas on obtient des gels irréversibles pour des solutions de pectines à concentration supérieure à 1%. Ces gels sont stables dans les cycles de congélation et décongélation.

Au niveau de propriétés après la réticulation oxydative, le taux de gonflement des pectines est amélioré, en pouvant atteindre 50 à 180 ml d'eau par gramme de matière sèche. Les pectines ainsi modifiées pourraient constituer des agents absorbants et trouver des applications dans le domaine pharmaceutique et cosmétique. Toutefois, ces deux axes de valorisation, n'ont pas été développés industriellement, ce gonflement n'étant pas reversible après séchage[13].

V.3-PROPRIETES

Les pectines sont solubles ou insolubles dans l'eau pure en fonction de leur degré de méthylation et de la nature des ions de la solution. Les pectines à haut degré de méthylation (HM) forment des gels à pH acide en présence de saccharose qui diminue l'activité de l'eau. Les pectines à faible degré de méthylation (LM) sont très solubles dans l'eau en présence de cations monovalents tandis que les sels di- ou tri- valents sont faiblement solubles ou insolubles. Les solutions de pectines montrent un comportement non-Newtonien et pseudoplastique et en conséquence peuvent être utilisées comme épaississant.

La caractéristique commerciale la plus importante des pectines est leur capacité à former des gels en présence d'un agent déshydratant à pH~3 (HM) ou en présence d'ions calcium (LM). Les facteurs qui déterminent la gélification et qui influencent les caractéristiques du gel sont le pH, la concentration de co-solutés (sucres) et pectines, la concentration et le type de cations et enfin la température [14, 15].

V.4-APPLICATIONS

Les applications plus traditionnelles des pectines ont été dans le domaine alimentaire. En fait les pectines ont été toujours un constituant naturel de l'alimentation humaine. Les pectines sont utilisées dans différents aliments comme gélifiant, épaississant, texturant, émulsifiant et stabilisant. Dans les années récentes les pectines ont été utilisées comme substitut de la graisse ou du sucre dans les aliments à faible teneur en calories [1, 2, 14, 16].

Les arabinogalactanes ont des applications en minéralurgie (pour le traitement des minerais) ou dans l'industrie pharmaceutique (comme liant dans les comprimés ou émulsifiants).

Dans les applications non-alimentaires, la filière principale est l'industrie pharmaceutique. Dans ce domaine, les pectines contribuent aux activités anti-métastasique, immunostimulante, antiulcère, antinéphrétique, antityphoïde, antidiarrhée, anticholestérol et pour la délibération contrôlée de médicaments [1, 8, 16].

Il existe d'autres applications comme stabilisants d'émulsions d'huile et eau [17, 18], films biodégradables [19-25], agent d'apprêtage pour papier et textiles, préparation de membranes

d'ultrafiltration [22] et d'électrodialyse ou comme solution sulfurique dans les accumulateurs de plomb [19].

V.5-PRODUCTION/ENTREPRISES

Le marché mondial de pectines était estimé à environ 20000 t/an l'année 1991[13]. Cependant on ne connaît pas le pourcentage destiné à des applications non alimentaires.

Il existe plusieurs entreprises qui fabriquent des pectines industriellement comme Herbstreith & Rox et Genu (Hercules).

Les prix des pectines commerciales se situent entre 55 et 66 FF/kg selon qu'il s'agisse de pectines avec un haut taux de méthylation ou de pectines avec un taux de méthylation faible respectivement [26].

V.6-BIBLIOGRAPHIE

Références dans le texte

- [1] Thakur, B. R., Singh, R. K., and Handa, A. K., Chemistry and Uses of Pectin, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 37 (1), 47, 1997.
- [2] May, C. D., Industrial Pectins: Sources, Production and Applications, Carbohydrate Polymers, 12, 79, 1990.
- [3] Miyamoto, A. and Chang, K. C., Extraction and physico-chemical characterization of pectin from sunflower head residue, Can. Inst. Food Technol. J., 57, 1439, 1992.
- [4] Rombouts, F. M. and Thibault, J. F., Ferulated pectic substances from sugar beet pulp, Carbohydrate Res., 154, 177, 1986.
- [5] Turquois, T., Rinaudo, M., Taravel, F. R., and Heyraud, A., Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: influence of extrinsic parameters on their gelling properties, Food Hydrocolloids, 13, 255, 1999.
- [6] Turquois, T., Best, E., Vanacker, P., Saint Clair, G., Rinaudo, M., Taravel, F. R., and Heyraud, A. Pectinaceous gelling agent, 1997.
- [7] Turquois, T., Best, E., Vanacker, P., Saint Clair, G., Rinaudo, M., Taravel, F. R., and Heyraud, A., Pectinaceous gelling agent for emulsified foodstuffs, 1997.
- [8] Rolin, C., Nielsen, B. N., and Glahn, P. E. Pectin, in "Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility". S. Dimitriu, (Ed.) Marcel Dekker, Inc, Sherbrooke (Canada)/New York, 377, 1998.
- [9] Thibault, J. F., Guillon, F., and Rombouts, F. M., in "The chemistry and technology of pectin". R. H. Walter, (Ed.) Academic Press, San Diego, 1991.
- [10] Rombouts, F. M. and Thibault, J. F., Carbohydr. Res., 154, 189, 1986.
- [11] Rombouts, F. M. and Thibault, J. F., Carbohydr. Res., 154, 177, 1986.
- [12] Rombouts, F. M. and Thibault, J. F. Chemistry and functions of pectins, in "Chemistry and functions of pectins, 5". M. L. Fishman and J. J. Jen, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 1986.
- [13] Damiot, M. Procédé d'extraction blanchiment appliqué au fractionnement de la pulpe de betterave. Etude des propriétés rhéologiques et adhesives des polysaccharides pariétaux non cellulosiques, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1998.
- [14] BeMiller, J. N. Gums, Industrial, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley & Sons, New York, 3, 226, 1985.
- [15] Rinaudo, M., Physicochemical properties of pectins in solution and gel states, Pectins and Pectinases, , 21, 1996.
- [16] Yamada, H. Contribution of pectins on health care, in "Pectins and Pectinases". J. Visser and A. G. J. Voragen, (Eds.) Elsevier Science B.V., 173, 1996.
- [17] Hansen, F. F. U.S. Patent 3,310,408, 1967.
- [18] Mukherjee, L. N. and Shukla, S. D., Indian J. Appl. Chem., 28, 117, 1965.
- [19] Varta-Pertix-Union-Gmbh, British Patent 1,025,975, , 1966.
- [20] Miers, J. C., Swenson, H. A., Schultz, T. H., and Owens, H. S., Pectinates and pectate coatings. I. General requirements and procedures, Food. Technol., 7, 229, 1953.
- [21] Schulz, T. H., Miers, J. C., Owens, H. S., and MaClay, W. D., Permeability of pectinate film to water vapor, J. Phys. Colloid Chem, 53, 320, 1949.

- [22] Swenson, H. A., Miers, J. C., Schultz, T. H., and Owens, H. S., Pectinates and pectate coatings. II. Applications to nuts and fruit products, Food Technol., 7, 232, 1953.
- [23] Thiele, H. German Patent 1,249,517, 1967.
- [24] Kasten, H., German Patent DE 37 31 058, , 1989.
- [25] Coffin, D. R. and Fishman, M. L., Viscoelastic properties of pectin starch blends, J. Agric. Food Chem., 41, 1192, 1993.
- [26] Hoffman, J. Chemical Prices, 1998.

Autres références

- [27] Rinaudo, M., de Baynast, R., and Colonna, P. Biopolymères et Agromatériaux, in "AGRICE Agriculture pour la Chimie et l'Energie. Colloque avril 1997". AGRICE, (Ed.) ADEME Editions, Paris, 123, 1997.
- [28] Vandenbossche Marechal, V. Fractionnement des tiges et capitules de tournesol. Hydrodistillation d'une huile essentielle odorante, extraction et modification chimique de pectines, et mise en forme d'agromatériaux biodégradables, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1998.

VI- LIGNINE

VI.1-SOURCES ET STRUCTURE

La lignine qu'on utilise pour des applications en tant que polymère provient essentiellement des liqueurs noires issus des deux procédés de fabrication de pâtes papetières les plus répandus industriellement : le procédé au sulfate ou procédé kraft et le procédé au sulfite. Selon qu'on utilise un procédé ou l'autre, on obtient la lignine kraft ou thiolignine et les lignosulfonates. Il y a aussi d'autres lignines comme celles qui proviennent des procédés « Organosolv » mais les capacités sont beaucoup plus réduites. On estime qu' environ $160 \cdot 10^6$ t/an de pâte chimique de cellulose sont produites conduisant à environ $50 \cdot 10^6$ t/an de lignine. De cette lignine résiduelle, environ 95% est utilisée comme source énergétique dans le processus de récupération des réactifs inorganiques qui interviennent dans le procédé de fabrication de la pâte ou rejetée sans valorisation [1, 2, 3]. A l'origine, la lignine a une structure, une composition et une teneur relative dans les matériaux lignocellulosiques qui varient selon les espèces végétales [4-6]. Selon le procédé d'extraction et précipitation, ces différences s'accentuent. Les conifères, par exemple, présentent généralement une teneur en lignine plus élevée que les feuillus et les structures respectives présentent également des différences [7].

La lignine est un polymère polyphénolique formé à partir d'unités phénylpropane (C9) avec comme « monomères » principaux les alcools coumarilique, synapilique et coniférylique. Ces unités sont unies par des liaisons aryl-alkyl-éther pour donner un réseau tridimensionnel dans le végétal. La lignine a une structure très hétérogène qui varie en fonction des différentes espèces végétales. C'est pour cette raison qu'il est extrêmement difficile de préciser totalement une structure donnée et qu'on propose donc plutôt des structures schématiques qui représentent une distribution moyenne des différentes unités C9 et montrent en plus la présence de fonctions minoritaires (C=C, C=O, ...) [5]. On donne à la **Figure VI-1** un exemple de structure partielle de la molécule de lignine [8]

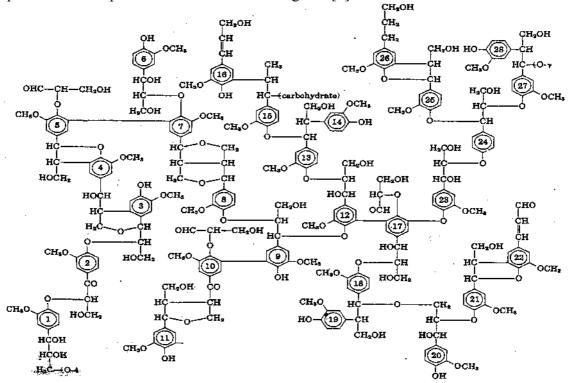


Figure VI-1. Représentation de la structure de la lignine [8].

VI.2-PROPRIETES

Les lignosulfonates de sodium et de magnésium ne sont solubles qu'en milieu aqueux ; les lignosulfonates d'ammonium ont une remarquable solubilité dans le diméthylsulfoxide, l'acide formique à chaud, l'éthanolamine, l'acétamide, le diméthylformamide, le méthanol, la glycérine, l'éthylèneglycol et le propylèneglycol. Les solutions de lignosulfonates de sodium sont de couleur très claire et sont utilisées comme additifs en détergence ou comme dispersants .

Les lignines kraft sont solubles dans les glycols, le cellosolve, les composés hétérocycliques qui contiennent de l'oxygène, et le diméthylsulfoxide. Elles sont insolubles ou seulement partiellement solubles dans les alcools simples ou les éthers et sont insolubles dans les terpènes ou autres hydrocarbures. Souvent les mélanges binaires de solvants sont de meilleurs solvants que chaque composé pris séparément. Par exemple la lignine acidifiée (Indulin AT) est totalement soluble dans un mélange d'alcool butylique et de nitroéthane, tandis qu'elle est insoluble dans l'alcool butylique et uniquement un peu soluble dans le nitroéthane [3].

VI-3.PROCEDES D'OBTENTION

Les lignosulfonates sont produits soit sous forme d'acides sulfoniques libres, soit sous forme de sels de Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ou NH₄⁺. Ils sont normalement commercialisés sous forme de poudre sèche (atomisation) ou en solution aqueuse à 40-60% en matière sèche.

De plus, on peut introduire des modifications comme l'élimination de sucres, qui normalement représentent plus de 20% des liqueurs à l'état solide. Souvent l'élimination des sucres est produite par fermentation en alcool ou par conversion en utilisant des levures [9, 10]; on peut également récupérer les lignosulfonates partiellement désulfatés par précipitation avec des réactifs acides.

Les lignines kraft s'obtiennent par précipitation après acidification des liqueurs noires et elles sont séparées par filtration. Après , elles sont récupérées sous forme de sel sodique ou sous forme de lignine libre contenant une petite quantité de cendres.

On peut aussi obtenir la lignine recondensée à partir de la lignine hydrolysée obtenue après le procédé de saccharification [3].

Les lignines kraft peuvent être modifiées chimiquement pour changer leurs propriétés comme la solubilité, la viscosité en solution ou les propriétés en tant qu'électrolyte. On peut faire des réactions d'éthérification, d'estérification, de nitration, chloration, oxydation ou déméthylation, former des produits de condensation ou des dérivés phénolates, .

VI.4-APPLICATIONS

UTILISATION COMME POLYMERE

On peut utiliser la lignine comme polymère dans les domaines d'application suivants [3, 11, 12, 13]

adhésif ou liant pour: briquettes de charbon, céramiques, charbon actif, fertilisants, agent antistatique de la poussière, panneaux de particules, fibres de verre, pâte de linoléum, stabilisants de sols, minerais, sable dans l'industrie de fonderie, aliments pour animaux.

dispersant pour: ciments, argiles, céramiques, teintures, pigments, boues de forage, tannage du cuir, mélanges de béton, gypse, pesticides, insecticides, absorbants, cosmétiques, crayons, médicaments, peintures, revêtements papier, pâte dentifrice, formulations de nettoyage, charbon actif.

stabilisateur d'émulsions : asphalte, cirage, pigments, teintures, pesticides, cires.

séquestrants dans: systèmes de micronutriments, composés de nettoyage, traitement des eaux pour chaudières et systèmes de réfrigération.

aide à la mouture dans: fabrication du ciment Portland, fertilisants de jardin.

autres applications : charge dans le caoutchouc, précipitation de protéines, électrolyse (raffinage du cuivre), réduction de la teneur en eau dans le ciment et le béton, agents d'entraînement de l'air dans le ciment.

UTILISATION COMME MACROMONOMERE

Il existe beaucoup d'études réalisées au niveau laboratoire en relation avec l'utilisation de lignines comme macromonomères pour préparer des matériaux plastiques techniques. On fait appel dans tous les cas à la présence de fonctions OH (aliphatiques et phénoliques) dans chaque type de lignine et on les utilise pour effectuer des polycondensations avec des fonctions acides (formation de polyesters), isocyanates (formation de polyuréthanes) ou oxiranes (formation de polyéthers). [14-17, 18, 19, 20, 21]. Deux approches ont été examinées : la condensation des lignines avec des réactifs monofonctionnels, ce qui constitue un greffage (sans réticulation) avec des chaînes plus ou moins longues qui apportent des propriétés spécifiques ; ou la réticulation avec des réactifs bifonctionnels qui donnent lieu à des pontages entres les macromolécules de lignines naturelles ou modifiées.

La lignine est utilisée telle quelle comme co-macromonomère dans les résines à base de fomaldéhyde (surtout phénol-formol et urée-formol) [13].

Il y a aussi quelques brevets récents dans la littérature déposés par BASF sur la fabrication de polyuréthanes en faisant réagir des isocyanates avec des suspensions de polyalkèneglycol et de lignine non modifiée. Selon les auteurs on obtient un fort allongement à la rupture et de bonnes résistances à la traction et à la déchirure [22-24]. La fabrication de mousses de polyuréthane avec des propriétés intéressantes, telles qu'une bonne stabilité dimensionnelle, spécialement la résistance au retrait [25] et une bonne résistance à la combustion est aussi décrite dans d'autres brevets [26]. On peut utiliser ce type de mousses pour l'isolation phonique et thermique.

On peut utiliser les lignines dans les mélanges de polymères avec par exemple l'alcool polyvinylique sans séparation de phases. Dans ce cas on a trouvé que les mélanges préparés par injection ont de meilleures propriétés mécaniques que celles préparées par coulée [2].

Actuellement on envisage d'autres applications dans la filière composite avec par exemple la substitution du styrène par la lignine dans les compositions polyesters insaturés/styrène/fibres de verre. Dans ce cas, la réticulation aurait lieu, lors de la mise en forme, par l'intervention des multiples OH de la lignine réagissant avec les groupements acides terminaux des chaînes de polyester. On éviterait ainsi l'utilisation du styrène monomère (produit volatil toxique) dans les ateliers.

Après modification, on a préparé par exemple des polyuréthanes à partir de lignines kraft ou lignines organosolve après hydroxypropylation et réaction avec des isocyanates. Pour améliorer les propriétés thermiques (comme la diminution de la température de transition vitreuse) ou les propriétés mécaniques (comme le module de Young ou l'élongation), on a fabriqué des co-macromonomères de type oligoéther-diols avec des dérivés de lignine greffés de polyoxyde d'éthylène [27] ou du polybutadiène glycol [28]. En effet, le problème dans ce cas est la formation de deux phases différentes quand on réalise le mélange réactionnel des deux polymères, donc pour limiter ou éliminer la séparation des phases, le segment de

polyéther peut être attaché directement à la lignine par extension de la chaîne avec l'oxyde de propylène. De cette façon on obtient un polymère en forme d'étoile avec un coeur aromatique rigide et des chaînes polyéther en disposition radiale. Avec l'augmentation de la taille du segment souple on peut améliorer les caractéristiques de dureté et d'élongation. Dans le **Tableau VI-1** on présente les propriétés des fîlms de polyuréthane fabriqués à partir de lignines organosolve et de deux types de lignine kraft hydroxypropylées en augmentant la longueur de la chaîne. Les diisocyanates utilisés étaient le 1,6-hexamethylènediisocyanate (HDI) et le 2,4-toluènediisocyanate (TDI). En général, le module de Young et la résistance à la rupture augmentent tandis que la résistance à la rupture diminue quand on diminue la teneur en lignine [27, 29-31].

Il est aussi possible de modifier la lignine en utilisant, par exemple, des monomères acryliques (acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, acrylamide) ou du styrène. Le mécanisme implique une réaction radicalaire qui peut être amorcée soit par radiation soit par un peroxyde, comme dans les procédés ordinaires de polymérisation. On peut par exemple greffer des monomères acryliques aux lignosulfonates en solution aqueuse en utilisant un amorceur H_2O_2/Fe (II) [32, 33] ou du styrène sur la lignine kraft en utilisant les radiations γ ce qui permet d'obtenir un produit ayant des propriétés similaires à celles du polystyrène [34-36].

Tableau VI-1. Proprietés des films de polyuréthane fabriqués avec de la lignine [29-31].

(OS: lignine organosolv; KL (I): lignine kraft I; KL (II): lignine kraft II; HDI: 1,6-hexaméthylènediisocyanate; TDI: 2,4- toluènediisocyanate; HPL: hydroxypropyllignine. Les composés A, B, C, sont réticulés avec le CEHPL (Chain extended Hydroxypropyl Lignine) ayant différents MS.

Type de films	MS	Teneur en lignine du PU (%)		Inter- val Tg	Module de Young (MPa)	Résistanc e à la rupture (MPa)	Allonge- ment à la rupture (%)	Fraction soluble dans DMF (%)	Gonflement dans DMF (%)
HDI series									
OS-HPL	1.0	40	72	40	1300	66.5	6.6	2.6	69
OS-A	1.5	37	36	63	171	28.1	21.1	6.9	57
OS-B	3.0	30	-1	22	97	14.7	55.0	3.6	42
KL(I)- HPL	1.0	43	90	80	1270	53.9	7.9	10.6	154
KL(I)-A	2.2	31	18	41	146	16.1	12.1	7.0	51
KL(I)-B	3.2	27	-14	29	10	10.3	43.0	8.5	73
KL(I)-C	3.6	25	-28	24	6	2.9	39.6	38.9	69
KL(IÍ)- HPL	1.0	37	74	38	1410	65.0	8.1	20.4	100
KL(II)-A	1.9	32	32	58	126	19.2	40.0	11.9	81
KL(II)-B TDI series	2.9	29	-24	25	25	3.4	59.0	20.2	70
OS-B	1.5	30	61	62	451	46.9	8.4	8.6	98
OS-C	4.5	25	-35	48	85	15.0	95.0	34.8	279
KL(I)-A	2.2	31	56	64	950	52.7	6.8	12.5	92
KL(I)-B	3.2	27	25	58	221	21.8	21.5	12.8	152
KL(I)-C	3.6	25	1	50	140	15.5	68.0	9.0	147
KL(II)-A	1.9	30	101	49	975	34.0	5.1	11.3	137
KL(II)-B	2.9	27	12	36	127	17.3	99.0	30.8	264
KL(II)-C	5.7	19	-47	26	15	3.6	55.7	40.6	376

VI.5-PRODUCTION ET PRIX

Les produits les plus connus au niveau commercial sont les lignosulfonates. Il y a plusieurs entreprises qui fabriquent ces produits comme Borregard [11], Northway Lignin [37] ou Georgia Pacific [38].

Les prix des lignosulfonates varient remarquablement selon la modification chimique réalisée et la purété du produit, lesquelles varient en fonction de l'application. Par exemple le prix des lignosulfonates de calcium utilisées dans le formulation des ciments, lesquels ont été seulement fermentés pour éliminer quelques sucres coûtent environ 3 FF/kg. Les lignosulfonates de sodium obtenus après échange ionique et purification coûtent environ 6 FF/kg. Il y a d'autres produits commerciaux avec un degré de purification élevé qui peuvent coûter jusqu'au 19 FF/kg.

VI.6-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

References dans le texte

- [1] Nimz, H. Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Paris, IIIA, 1987.
- [2] Lindberg, J. J., Kuusela, T. A., and Levon, K. Specialty Polymers from Lignin, in "Lignin. Properties and Materials". W. G. Glasser and S. Sarkanen, (Eds.) American Chemical Society, Washington, 397, 190, 1989.
- [3] Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H. Lignin. Ocurrence, Formation, Structure and Reactions, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [4] Tarchevsky, I. A. and Marchenko, G. N. Cellulose: Biosynthesis and structure, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [5] Sjöstrom, E. Wood chemistry. Fundamentals and applications, Academic Press, London, 1981.
- [6] Hon, D. N. S. and Shiraishi, N. Wood and cellulosic chemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
- [7] Fengel, D. and Wegener, G. Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions., De Gruyter, Berlin-New York, 1983.
- [8] Sakakibara, A., Wood Sci. Technol., 14, 89, 1980.
- [9] Dahlgren, E. D., J. Water Pollution Control Federation, 36, 1543, 1964.
- [10] Watson, C. A., Forest Prod. J., 9 (3), 25, 1959.
- [11] Lignotech-USA http://www.ltus.com, 1999.
- [12] Lignin-Institute http://www.assnhq.com, 1999.
- [13] Glasser, W. G. and Kelley, S. S. Lignin, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, (Eds.) John Wiley and Sons, New York, 3, 795, 1985.
- [14] Brown, S. U.S. Patent 4,131,573, 1978.
- [15] Mihailov, M. and Gerdjikova, S., Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci, 18, 43, 1965.
- [16] Hsu, O. H. and Glasser, W. G., Wood Sci., 9, 97, 1976.
- [17] Tai, S., Sawanobori, T., Nakano, J., and Migita, N., J. Japan Wood Res. Soc., 14, 46, 1968.
- [18] Moores, H. H., Dougherty, W. K., and Ball, F. Y. U.S. Patent 3, 519, 581, 1970.
- [19] Kringstad, K., Mörck, R., Reimann, A., and Yoshida, H. Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, 67, 1987.
- [20] Glasser, W. G. Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, 45, 1987.
- [21] Saraf, V. P., Glasser, W. G., and Wilkes, G. L., J. Appl. Polym. Sci., 30, 2207, 1985.
- [22] Hinz, W. Lignin-containing isocyanate prepolymer mixtures for preparation of polyurethanes, DE 19545550, BASF A.G. (Allemagne), 1996.
- [23] Hinz, W. Lignin-containing isocyanate prepolymer mixtures for preparation of polyurethanes, DE 19545527, BASF A.G. (Allemagne), 1996.
- [24] Hinz, W., Kraus, R., Larbig, H., Guettes, B., Scherzer, D., and Tischer, G. Lignin-containing polyols and their manufacture and use in the production of polyurethanes, DE 19548350, 1997.
- [25] Reese, H. J., Heimpel, F., and Forster, H. Pressurized compositions containing blowing agents and isocyanate prepolymers prepared from polyols containing alkoxylated lignin and their use for preparing polyurethane foams, Eur. Pat. Appl., EP 716109., Elastogran Gmbh (Allemagne), 1996.
- [26] Kurple, K. R. Lignin based polyols, WO 9724362, Kurple, K.R., 1997.

- [27] Saraf, V. P., Glasser, W. G., Wilkes, G. L., and McGrath, J. E., Engineering Plastics from Lignin. VI. Structure-Property Relationships of PEG-Containing Polyurethanes Networks, Journal of Applied Polymer Science, 30, 2207, 1985.
- [28] Saraf, V. P., Glasser, W. G., and Wilkes, G. L., Engineering Plastics from Lignin. VII. Structure Property Relationships of Poly(butadiene Glycol)-Containing Polyurethane Networks, Journal of Applied Polymer Science, 30, 3809, 1985.
- [29] Kelley, S. S. Incorporation of Lignin Copolymers into Polyurethanes Materials, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1987.
- [30] Kelley, S. and Glasser, W., Engineering Plastics from Lignin. XIV. Characterization of Chain Extended Hydroxypropyl Lignins, Journal of Wood Chemistry and Technology, 8 (3), 341, 1988.
- [31] Kelley, S. S., Glasser, W. G., and Ward, T. C., Engineering Plastics from Lignin. XV. Polyurethane Films from Chain-Extended Hydroxypropyl Lignin, Journal of Applied Polymer Science, 36, 759, 1988
- [32] Beck, S. R. and Wang, M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 312, 1980.
- [33] Sadakata, M., Takahashi, K., Saito, M., and Sakai, T., Fuel, 66, 1667, 1967.
- [34] Meister, J. J., Patil, D. R., Field, L. R., and Nicholson, J. C., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 1963, 1984.
- [35] Meister, J. J. and Patil, D. R., Macromolecules, 18, 1559, 1985.
- [36] Meister, J. J., Patil, D. R., Augustin, C., and Lai, J. Z., ACS Symp. Ser, 397, 294, 1989.
- [37] Northway-Lignin-Chemical http://duenorth.net/northway, 1999.
- [38] Georgia-Pacific http://www.gp.com, 1999.

Autres références

- [39] Brauns, F. E. and Brauns, D. A. The Chemistry of Lignin, Academic Press, New York, 1960.
- [40] Dave, V. and Glasser, W., Cellulose-Based Fibers from Liquid Crystalline Solutions; Processing and Morphology of CAB Blends with Lignin, Polymer, 38 (9), 2121, 1997.
- [41] de Oliveira, W. and Glasser, W. G., Multiphase Materials with Lignin. XIV. Star-Like Copolymers with Styrene, Journal of Wood Chemistry and Technology, 14 (1), 119, 1994.
- [42] de Oliveira, W. and Glasser, W. G., Multiphase Materials with Lignin. 11. Starlike Copolymers with Caprolactone, Macromolecules, 27, 5, 1994.
- [43] Demaret, V. and Glasser, W. G., Multiphase materials with lignin: 7. Block copolymers from hydroxypropyl lignin and cellulose triacetate, Polymer, 30, 570, 1989.
- [44] Evtuguin, D. V. and Gandini, A., Polyesters based on oxygen-organosolv lignin, Acta Polymer, 47, 344, 1996.
- [45] Evtuguin, D. V., Andreolety, J. P., and Gandini, A., Polyurethanes based on oxygen-organosolv lignin, Eur. Polym. J., 34 (8), 1163, 1998.
- [46] Gandini, A., Polymeric Materials Derived from Renewable Resources, .
- [47] Gandini, A. Polymers from Renewable Resources, in "Comprehensive Polymer Science". G. Allen, S. Aggarwal, and S. Russo, (Eds.) Pergamon Press, Oxford, 527, 1992.
- [48] Gandini, A. and Belgacem, M. N. Oligomers and their polymerization, in "The Polymeric Materials Encyclopaedia", 10, 8530, 1996.
- [49] Gandini, A. and Belgacem, N. M., Recent Advances in the Elaboration of Polymeric Materials Derived from Biomass Components, Polymer International, 46, 1998.
- [50] Glasser, W. G., Wu, L. C. F., and Selin, J. F. Synthesis, Structure, and Some Properties of Hydroxypropyl Lignins, in "Wood and Agricultural Residues. Research on Use for Feed, Fuels, and Chemicals". J. Soltes, (Ed.) Academic Press, 149, 1983.
- [51] Glasser, W. G., Barnett, C. A., Rials, T. G., and Saraf, V. P., Engineering Plastics from Lignin. II. Characterization of Hydroxyalkyl Lignin Derivatives, Journal of Applied Polymer Science, 29, 1815, 1984.
- [52] Glasser, W. G. and Robert, H. L., Engineering Plastics from Lignin. 11. Hydroxypropyl Lignins as Components of Fire Resistant Foams, Polymer Bulletin, 12, 1, 1984.
- [53] Glasser, W. G., Knudsen, J. S., and Chang, C.-S., Multiphase Materials with Lignin. III. Polyblends with Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, Journal of Wood Chemistry and Technology, 8 (2), 221, 1988.
- [54] Glasser, W. G. and Sarkanen, S. Lignin. Properties and Materials, American Chemical Society, Washington, 1989.
- [55] Glasser, W. G. Cross-linking options for lignin, in "Adhesives from Renewable Resources". R. W. Hemingway and A. H. Conner, (Eds.) American Chemical Society, 385, 43, 1989.

- [56] Guo, Z. X., Gandini, A., and Pla, F., Polyesters from Lignin. 1. The Reaction of Kraft Lignin with Dicarboxylic Acid Chlorides, Polymer International, 27, 17, 1992.
- [57] Guo, J. X. and Gray, D. G., Preparation, Characterization, and Mesophase Formation of Esters of Ethyl Cellulose and Methyl Cellulose, J. Polym. Sci. (A: Polym. Chem.), , 1994.
- [58] Harms, H. Wood, a versatile chemical material. European Conference on Renewable Raw Materials, Gmunden (Austria), 1998.
- [59] Hoffmann, K. and Glasser, W., Engineering plastics from lignin. 23. Network formation of lignin-based epoxy resins, Macromol. Chem. Phys., 195, 65, 1994.
- [60] Hofmann, K. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. 21. Synthesis and Properties of Epoxidized Lignin-Poly(Propylene Oxide) Copolymers, Journal of Wood Chemistry and Technology, 13 (1), 73, 1993.
- [61] Hofmann, K. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. 22. Cure of Lignin Based Epoxy Resins, J. Adhesion, 40, 229, 1993.
- [62] Kelley, S. S., Ward, T. C., Rials, T. G., and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. XVII. Effect of Molecular Weight on Polyurethane Film Properties, Journal of Applied Polymer Science, 37, 2961, 1989.
- [63] Kelley, S. S., Glasser, W. G., and Ward, T. C., Multiphase materials with lignin: 9. Effect of lignin content on interpenetrating polymer network properties, Polymer, 30, 2265, 1989.
- [64] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. Ligno-cellulosics. Science, Technology, Development and Use, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [65] Kleber, S. New ceramic materials derived from biogenic raw materials. Biomass for Energy and Industry, Würzburg, C.A.R.M.E.N., 390, 1998.
- [66] Montanari, S. Processos de Delignificação Organosolve: Efeito da Concentração de Catalisador e do Tempo de Reação; Utilização de Ligninas na Preparação de Uretanas e Poliuretanas, Instituto de Quimica de São Carlos (Universidade de São Paulo), São Carlos, 1994.
- [67] Montanari, S., Baradie, B., Andréolety, J.-P., and Gandini, A. Star-shaped and crosslinked polyurethanes derived from lignins and oligoether isocyanates, in "The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, (Eds.), 1996.
- [68] Muller, P. C. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. VII. Phenolic Resin Prepolymer Synthesis and Analysis, J.Adhesion, 17, 157, 1984.
- [69] Newman, W. H. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. XII. Synthesis and Performance of Lignin Adhesives with Isocyanate and Melamine, Holzforschung, 39 (6), 345, 1985.
- [70] Pearl, I. A. The chemistry of lignin, Marcel Dekker, 1967.
- [71] Pla, F. Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des lignines, Université de Grenoble, Grenoble, 1967.
- [72] Raymond, W. F. and Larvor, P. Alternative uses for agricultural surpluses, Elsevier Applied Science, Brussels/London, 1986.
- [73] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. IV. Effect of Crosslink Density on Polyurethane Film Properties-Variation in NCO:OH Ratio, Holzforchung, 38, 191, 1984.
- [74] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Engineering plastics from lignin. X. Enthalpy Relaxation of Prepolymers, Journal of Wood Chemistry and Technology, 4 (3), 331, 1984.
- [75] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. XIII. Effect of Lignin structure on Polyurethane Network Formation, Holzforschung, 40 (6), 353, 1986.
- [76] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Multiphase Materials with Lignin. IV. Blends of Hydroxypropyl Cellulose with Lignin, Journal of Applied Polymer Science, 37, 2399, 1989.
- [77] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Multiphase Materials with. VI. Effect of Cellulose Derivative Structure on Blend Morphology with Lignin., Wood and Fiber Science, 21 (1), 80, 1989.
- [78] Rials, T. G. and Glasser, W. G., Multiphase materials with lignin: 5. Effect of lignin structure on hydroxypropyl cellulose blend morphology, Polymer, 31, 1333, 1990.
- [79] Saraf, V. P. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. III. Structure Property Relationships in Solution Cast Polyurethanes Films, Journal of Applied Polymer Science, 29, 1831, 1984.
- [80] Shaw, J. M., Buchwalter, S. L., Hedrick, J. C., Kang, S. K., Kosbar, L. L., Gelorne, J. D., Lewis, D. A., Purushothaman, S., Saraf, R., and Viehbeck, A., Big Blue Goes Green. Environmental research for the PCB industry, Printed Circuit Fabrication, 19 (11), 38, 1996.
- [81] Toffey, A. and Glasser, W. G., Cure Characterization of Polyurethanes with Lignin and Cellulose Derivatives, Holzforschung, 51 (1), 71, 1997.
- [82] Wu, L. C. F. and Glasser, W. G., Engineering Plastics from Lignin. I. Synthesis of Hydroxypropyl Lignin, Journal of Applied Polymer Science, 29, 1111, 1984.

VII. PROTEINES

VII.1-SOURCES

Les protéines végétales sont abondamment utilisées dans l'industrie alimentaire, nous nous proposons ici de présenter les applications non alimentaires de certaines d'entre elles et notamment leur utilisation pour la production de matériaux. De nombreux travaux de la littérature décrivent les propriétés des protéines végétales pour ces applications [20]. On peut citer les protéines de maïs [1-3], les protéines de blé [4-8], les protéines de soja [9, 10], les protéines d'arachide, les protéines de farine de coton [11], les protéines de seigle, les protéines de pois [12-17], les protéines de tournesol [18, 19], les protéines de colza [19], les protéines d'orge, les protéines de sorgho, les protéines de lupin, les protéines de riz, etc. La composition des protéines est très variable en fonction de leur origine et également pour

La composition des proteines est très variable en fonction de leur origine et également pour certaines d'entre elles en fonction des années de récolte. Les principales caractéristiques physico-chimiques des protéines végétales les plus utilisées pour des applications non alimentaires sont présentées dans le **Tableau VII-1**. Il est difficile d'estimer les quantités des différentes protéines qui pourraient être utilisées pour la production de matériaux au niveau européen ou mondial, parce qu'il n'existe pas encore de filière industrielle établie. Ces protéines sont généralement considérées comme des sous-produits de l'exploitation des végétaux dont elles sont issues.

Tableau VII-1. Principales caractéristiques physico-chimiques de différentes protéines végétales utilisées en applications non alimentaires [20].

		eur en a es(% mo		Sous unités principales				
	A	В	С	Nom	%sous unité	masse molaire g/mol(x10 ⁻³⁾	Solubilité ^c	Référence
Type protéines					principale			
Gluten de maïs	36.3	10.0	46.6	α-zéine	80	21-25	IV	[21]
Gluten de blé	39.4	14.0	39.6	Gliadine	40	30-80	IV	[21]
	40			Gluténine	46	200-2000	III	[21]
Soja	30.8	25.4	36.4	β-congly-cinine	35	185	II	[22]
				Glycinine	40	363	II	[22]
Arachide ^a	30.5	26.7	32.5	Arachine	75	330	II	[22]
Coton	41.0	23.2	31.8	Albumine	30	10	I	[23]
				Globuline	60	113-180	II	[23]

^a Pour les protéines d'arachide ; on a considéré une taux d'amidation de 50% pour les acides aspartique et glutamique

VII.2-STRUCTURE ET PROPRIETES

A la différence des homopolymères de type cellulose ou amidon, les protéines sont des hétéropolymères linéaires formés par condensation d'acides aminés. Il y a 20 acides aminés naturels qui présentent des différences notables au niveau chimique et fonctionnel. Les acides aminés peuvent être classés par groupes en fonction de leur potentialité d'établissement d'interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène (acides aminés polaires non

^b Teneur en acides aminés: « A », polaires non ionisés (Asn, Cys, Gln, His, Ser, Thr, Tyr); « B » polaires ionisés (Arg, Asp, Glu, Lys) et « C »non polaires (Ala, Gly, Ile, Leu, Met, Phe, Pro, Trp, Val)

^c Solubilité des protéines selon Osborne [24] : I, eau : II, solutions de sels dilués : III, solutions d'acides dilués ou solutions basiques : IV, solutions d'éthanol (80%)

ionisés), interactions ioniques (acides aminés polaires ionisés) et interactions apolaires (acides aminés apolaires)[25].

Les protéines sont impliquées dans la structuration de réseaux tridimensionnels par formation de liaisons intermoléculaires de forte ou de faible énergie. Certaines d'entre elles sont caractérisées par une masse molaire très élevée et par un caractère apolaire marqué. Dans le **Tableau VII-1** on a présenté les principales caractéristiques physico-chimiques de protéines végétales utilisées pour des applications non alimentaires.

La structure hétérogène des protéines offre de nombreux sites réactionnels pour des modifications chimiques ou enzymatiques [25, 26] impliquées dans les réactions de réticulation ou de greffage. Ces réactions sont généralement utilisées pour améliorer les propriétés de mise en œuvre et les propriétés finales des matériaux obtenus.

La composition de chaque protéine en acides aminés définit le niveau des interactions potentielles entre les protéines et conditionne en partie ses propriétés thermomécaniques et son caractère plus ou moins thermoplastique [25]. La présence de ponts disulfures entre résidus cystéine traduit un comportement des protéines plus proches des élastomères que des véritables thermoplastiques [26].

La composition des protéines et les interactions qu'elles peuvent établir sont responsables également des propriétés de solubilité [27]. La masse molaire et la polydispersité influencent fortement les propriétés mécaniques des matériaux et les conditions mise en oeuvre.

VII.3-APPLICATIONS

UTILISATION POUR LA FABRICATION DE FILMS ET EMBALLAGES

Procédés

Pour former un réseau macromoléculaire à partir de protéines il est nécessaire de réaliser les étapes suivantes : la rupture des liaisons intermoléculaires de faible énergie stabilisant les polymères dans leur état natif ; l'arrangement et l'orientation des chaînes de polymères; la formation d'un réseau tridimensionnel stabilisé par les interactions et liaisons après élimination de l'agent responsable de la rupture des liaisons intermoléculaires. Deux types de procédés peuvent être utilisés pour fabriquer des matériaux à partir de protéines.

Le procédé dit par « voie humide » est basé sur la dispersion ou la solubilisation des protéines dans un système solvant pour former une solution filmogène, puis l'étalement de cette solution en couche mince et élimination du solvant. On appelle également cette méthode, la méthode de coulage continu. La formation du film est basée sur la séparation des protéines de la phase solvant par précipitation ou changement de phase sous l'effet de changements des conditions de solvant (polarité ou changement de pH, addition d'électrolytes), traitements thermiques (chauffage) ou élimination du solvant (séchage).

Le procédé dit par « voie sèche » est basé sur les propriétés thermoplastiques des protéines dans des conditions d'humidité faible. C'est un procédé similaire à celui utilisé pour la fabrication des matériaux à partir d'amidon thermoplastique, avec plastification et traitement thermique du matériau au-dessus de la température de transition vitreuse et mise en forme par extrusion ou thermoformage [20, 28].

Au moment de la mise en forme, les protéines se comportent comme un solide viscoélastique structuré ayant un comportement de type pseudo-plastique. Par exemple dans le cas du gluten plastifié, l'indice de pseudo-plasticité (m=0,27 à 0,37) est comparable avec celui de l'amidon plastifié (m=0,32 à 0,37) et du polyéthylène basse densité (m=0,4). La consistance (k=18 000 à 47 000 Pa·s) est plus élevée que la consistance du polyéthylène basse densité (k=9 700 Pa·s) mais reste comparable avec celle de l'amidon plastifié (k=11 000 à 40 300 Pa·s).

La formulation de matériaux à base de protéines nécessite l'utilisation d'un agent plastifiant. Les agents plastifiants ont une forte influence sur les propriétés fonctionnelles des films. Par exemple au niveau des propriétés mécaniques, une augmentation de la teneur en plastifiant se traduit par une augmentation de l'extensibilité et de la flexibilité, diminution de la cohésion, de l'élasticité, de la résistance mécanique et de la rigidité [29-35]. L'addition des plastifiants entraîne la diminution de la température de transition vitreuse qui est généralement nécessaire pour la mise en forme des matériaux à base de protéïnes par thermoformage [34, 36-39]. Hormis l'eau, qui est considérée comme le plastifiant naturel de la majorité des polymères hydrosolubles, les plastifiants les plus utilisés sont les polyols et quelques mono, di et oligosaccharides.

On peut également ajouter dans la formulation des agents de réticulation pour améliorer la résistance à l'eau, la cohésion, la rigidité, la résistance mécanique, et les propriétés barrières des matériaux. Cependant, ces agents peuvent être responsables d'une réduction de la transparence [11, 35, 40-44]. Les agents de réticulation les plus utilisés sont le glutaraldéhyde, le glycéraldéhyde, le formaldéhyde, l'acide tannique et l'acide lactique. On peut envisager la réticulation par voie enzymatique avec les transglutaminases ou les peroxydases pour stabiliser les films de protéines. Néanmoins leur utilisation pour des applications alimentaires n'est pas encore autorisée.

Propriétés

La relative complexité structurale des protéines et la diversité de leurs fractions ont été utilisées pour réaliser des films et des matériaux possédant des propriétés fonctionnelles originales et extrêmement différentes de celles caractérisant les matériaux plastiques conventionnels. De plus, les matériaux élaborés à partir de protéines sont considérés comme totalement biodégradables et même comestibles si leur formulation ne met en œuvre que des ingrédients et additifs alimentaires. Pour les applications biomédicales, ces matériaux pourraient être biocompatibles sauf caractère spécifique à la protéine (réactions allergènes), aux traitements de mise en œuvre ou à la présence d'impuretés.

Les propriétés macroscopiques des emballages réalisés à partir de protéines dépendent fortement des interactions entre les polymères. La solubilité dans l'eau de ces matériaux dépend par exemple du type et de la densité des interactions intermoléculaires stabilisant le réseau. Les propriétés mécaniques dépendent fortement des interactions inter et intramoléculaires des protéines, mais aussi des possibles interactions avec les autres constituants. Par exemple dans les films de protéines de soja les interactions hydrophobes entre les protéines et les lipides jouent un rôle majeur sur la stabilité du réseau[45]. Les propriétés mécaniques de différents films réalisés à partir de protéines végétales et animales, de films réalisés à partir d'autres polymères naturels et de films synthétiques sont présentées dans le Tableau VII.2. Par rapport aux matériaux synthétiques et aux films cellulosiques, il est possible d'atteindre des valeurs similaires au niveau de la résistance à la traction ou de l'élongation; toutefois avec les films à base de protéines, on ne peut pas atteindre ces deux paramètres en même temps. Pour les matériaux les plus résistants à base de protéines (par exemple à base de gluten de blé, gluten de maïs ou de protéines myofibrillaires) les valeurs de déformations critiques (Dc=0,7 mm) et de modules élastiques (K=510 N m⁻¹) sont légèrement inférieures à celles de matériaux de référence comme le polyéthylène de basse densité (Dc=2.3 mm; K= 135 N m⁻¹). Ces propriétés mécaniques peuvent être considérablement améliorées par l'ajout de fibres permettant ainsi la formation de matériaux composites.

Les propriétés barrières aux liquides et aux gaz de ces matériaux sont également importantes pour développer des applications (**Tableau VII-3**). Les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films à base de protéines sont inférieures à celles des matériaux de synthèse comme le polyéthylène basse densité. Cette caractéristique limite l'utilisation des films protéiques (comme barrière pour la protection contre l'humidité) à des applications de courte durée pour des aliments à faible humidité. Ces propriétés peuvent être significativement améliorées et

devenir voisines de celles de films de polyéthylène grâce à l'incorporation de composés de nature lipidique (cire d'abeille, paraffine, etc.) dans la formulation du film. Par contre, la perméabilité à certains gaz comme l'O₂ ou le CO₂ des films à base de protéines est excellente par rapport au films plastiques de type polyéthylène basse densité.

Les propriétés barrières de films à base de protéines dépendent fortement de l'humidité relative et de la température. Cet effet est plus important pour les gaz hydrophiles comme le CO_2 que pour les gaz hydrophobes de type O_2 . Ainsi, une augmentation de l'humidité relative ou de la teneur en eau des films a pour conséquence une modification du coefficient de sélectivité au gaz CO_2/O_2 . Par exemple, le coefficient de sélectivité passe d'une valeur de 3 à plus de 50 quand l'humidité relative augmente de 0 à 100% et la température de 5 à 45°C.

Plusieurs travaux ont décrit et modélisé les propriétés de rétention de solutés, notamment d'agents antimicrobiens et d'agents antioxydants des films protéiques. Ces propriétés permettent d'envisager des applications dans le domaine de la libération contrôlée d'agents fonctionnels comme les enrobages comestibles actifs, comme les semences enrobées en agriculture, comme les systèmes de libération contrôlée en pharmacie ou en cosmétique.

Tableau VII-2. Propriétés mécaniques de divers films[20].

Film	Résistance à la traction (MPa)	Elongation (%)	Epaisseur (mm)	T (°C)	HR (%)	Refs
Acétate de cellulose	65.6	30				[46]
Polyéthylène de basse densité	12.9	500				[46]
Méthylcellulose	56.1	18.5		25	50	[30]
Protéines myofibrillaires	17.1	22.7	0.034	25	57	[47]
Isolat de protéine du sérum	13.9	30.8		23	50	[31]
Protéine de soja, pH 3	1.9	35.6	0.088	25	50	[48]
Protéine de blé, pH 3	0.9	260	0.088	25	50	[48]
Zéine de maïs	0.4		0.081	26	50	[49]

Tableau VII-3. Perméabilité à la vapeur d'eau de différents films [28]

Film	Perméabilité	T	Epaisseur	HR%	Refs.
	(·10 ¹² mol mm	(°C)	(mm)		
	$^{2} s^{-1} Pa^{-1}$				
Amidon	142	38	1,190	100-30	[50]
Méthylcellulose	7,78	25	0,025	52-0	[51]
Zéine de maïs	6,45	21	0,200	85-0	[52]
Hydroxypropylméthylcellulose	5,96	27	0,019	85-0	[53]
Gluten de blé+glycérol	5,08	30	0,050	100-0	[54]
Gluten de blé et acide oléique	4,15	30	0,050	100-0	[55]
Protéine myofibrillaire de poisson	3,91	25	0,060	100-0	[47]
Gluten de blé et cire de carnauba	3,90	30	0,050	100-0	[55]
Hydroxypropylcellulose	2,89	30	0,075	11-0	[30]
Polyéthylène de basse densité	0,00482	38	0,025	95-0	[56]
Gluten de blé et cire d'abeilles	0,0230	30	0,090	100-0	[57]
Polyéthylène de haute densité	0,0122	38	0,025	97-0	[56]
Papier d'aluminium	0,000289	38	0,025	95-0	[56]

Utilisation

Les matériaux à base de protéines formés par le procédé de coulage peuvent être utilisés pour des applications en tant qu'enrobage pour des semences, des comprimés pharmaceutiques ou des aliments, pour la réalisation de masques ou de vernis pour la cosmétique, ou pour la production de gélules pour la pharmacie.

Les matériaux obtenus pour le procédé de thermoformage sont préférentiellement destinés à la fabrication de films souples (par exemple des films pour l'agriculture, films d'emballage, revêtements pour les papiers cartons, objets biodégradables (liens ou clips pour fixer les plantes à leur tuteur, capsules pour pyrotechnie, disques pour utilisation en champs de tir) renforcés avec des fibres ou non (bioplastiques composites pour la construction, l'automobile...).

L'utilisation des protéines est également envisagée pour la fabrication de matériaux multicouches avec des associations protéines/papier, protéines/autres polymères (comme le PLA) ainsi que des matériaux composites protéines/fibres (coton, sisal, coco, pailles). Les résultats montrent une excellente compatibilité entre les différents éléments de ces matériaux. Des matériaux multicouches à base de polyéthylène greffé perforé et de gluten de blé obtenus par pressage à chaud et des matériaux composites gluten de blé-résines thermodurcissables ont également été fabriqués. Ces travaux visent à développer des matériaux combinant les propriétés originales de perméabilité aux gaz, aux vapeurs ou aux solutés des films protéiques avec les performances mécaniques des matériaux synthétiques conventionnels.

Tableau VII-4. Perméabilités à l'oxygène et le dioxyde de carbone de plusieurs films [28]

Film			T (°C)	$a_{\rm w}$	Refs.
	$1'O_2$ (·10 ¹⁸ mol				
	mm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	mm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)			
Polyéthylène de basse densité	1003	4220	23	0	[58]
Polyéthylène de haute densité	285	972	23	0	[58]
Polyester	12	38	23	0	[58]
Copolymère éthylène-alcool vinylique	0,2	-	23	0	[59]
Méthylcellulose	522	29900	30	0	[52]
Hydroxypropylcellulose	470	28900	30	0	[52]
Zéine de mais	35	216	38	0	[49]
Protéine de gluten de blé	3	-	38	0	[49]
Protéine de soja	2	-	23	0	[60]
Gluten de blé	1	7	25	0	[57]
Protéine myofibrillaire de	1	9	25	0	[57]
poisson					
Chitosane	0,6	=	25	0	[57]
Polyéthylène de haute densité	224	=	23	1	[61]
Cellophane	130	-	23	0,95	[62]
Polyester	12	=	23	0	[61]
Copolymère éthylène-alcool	6	-	23	0,95	[63]
vinylique					
Pectine	1340	21300	25	0,96	[57]
Gluten de blé	1290	36700	25	0,95	[57]
Amidon	1085	=	25	1	[50]
Protéine myofibrillaire de	873	11100	25	0,93	[54]
poisson					
Chitosane	472	8010	25	0,93	[54]

AUTRES UTILISATIONS

Au-delà des applications dans le domaine de l'emballage, d'autres applications non alimentaires des protéines végétales ont été envisagées. Pour le gluten de blé, il y existe un grand nombre d'applications commerciales potentielles [8]. On peut souligner les applications suivantes :

Encres: L'addition de gluten aux encres est effectuée pour diminuer le séchage dans les pointes de stylo et pour accélèrer le séchage au niveau des surfaces [64].

Produits élastiques et biodégradables pour médecine : On peut fabriquer par extrusion ou coagulation, des collagènes contenant de 2-50% de gluten dans des produits élastiques comme des gants chirurgicaux, des cathéters ou des bandages [65].

Filtres pour cigarettes: On prépare des filtres pour cigarettes à partir du gluten et farine de blé avec une grande capacité d'absorption pour les gaz et un excellent goût [66].

Récupération de métaux lourds : On peut extraire sélectivement les métaux lourds d'une solution par contact avec des protéines végétales greffées [67].

Applications papetières: Utilisation dans le désencrage du papier recyclé [68] et aussi dans le collage du papier sous forme de dérivé cyanoéthylé, désamidé ou modifié avec l'anhydride acétique, succinique ou maléique [69, 70].

Solidification d'huiles résiduelles : Mélangé avec la gomme de guar, de la bentonite, et de la poudre de savon pour solidifier les huiles résiduelles domestiques [71].

Rubans adhésifs sensibles à la pression : Le gluten et les dérivés peptidiques peuvent être incorporés dans des rubans sensibles à la pression et pour des utilisations médicales [72, 73].

Renforcement du caoutchouc : L'addition de gluten vulcanisé (0,5-10%) améliore l'adhésion du caoutchouc aux fils d'acier [74].

Antigivrant pour le béton : Le gluten peut être utilisé pour entraîner l'air dans le béton de façon à le rendre résistant à la congélation [75].

VII.4-ENTREPRISES ET PRODUCTION

Il n'existe pas encore de production industrielle de matériaux à partir de protéines végétales. Des études approfondies sont en cours sur l'amélioration des propriétés mécaniques et les conditions de mise en forme de ces matériaux. Le prix estimé des matières premières se situe d'une façon générale à environ 5-15 FF/kg Dans le cas du gluten de maïs le prix est estimé à 3 FF/kg. Pour le gluten de blé le prix oscille entre 4-7 FF/kg.

VII.5-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références dans le texte

- [1] Martin-Polo, M. O. Biopolymers in the fabrication of edible and biodegradable materials for food preservation. ISOPOW Practicum II: Food Preservation by Moisture Control, Puebla, Mexico, 19-24 June, 1994.
- [2] Narayan, R. Polymeric Materials from Agricultural Feedstocks, in "Polymers from Agricultural Coproducts". M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 575, 2, 1994.
- [3] Di Gioia, L. Obtention et etude de biomatériaux a base de proteines de maïs, Ecole Nationale Superieure Agronomique de Montpellier, Montpellier, 1998.
- [4] Redl, A., "Etude et mise au point de biomatériaux: films et emballages a base de proteines de ble," ADEME, Montpellier, Projet Novembre 1998 1998.

- [5] Redl, A. Matériaux thermoplastiques à base de protéines de blé: Mise en forme et étude des properties, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, Montpellier, 1998.
- [6] Gontard, N., Films comestibles et biodégradables : Etude des propriétés filmogènes du gluten de blé., C.R. Acad. Agric. Fr., 80 (4) , 109, 1994.
- [7] Habert, P., Quand les protéines s'emballent..., La Recherche, 23 (Décembre), 1454, 1992.
- [8] Bietz, J. A. and Lookhart, G. L., Properties and Non-Food Potential of Gluten, Cereal Foods World, 41 (5), 376, 1996.
- [9] Guéguen, J. and Popineau, Y., Les films biodégradables à base de protéines., Sans références.,
- [10] Jane, J., Lim, S., Paetau, K., Spence, K., and Wang, S. Biodegradable Plastics Made from Agricultural Biopolymers, in "Polymers from Agricultural Coproducts". M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, (Eds.) American Chemical Society, Washington DC, 575, 92, 1994.
- [11] Marquie, C., Aymard, C., Cuq, J. L., and Guilbert, S., Biodegradable packaging made from cottonseed flour: formation and improvement by chemical treatment with gossypol, formaldehyde and glutaraldehyde, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43 (10), 2762, 1995.
- [12] Bogracheva, T., Pea starch and its functional properties in food and non food uses, Grain Legumes, 20, 19, 1998.
- [13] Guéguen, J., Collin, S., Melcion, J.-P., and Mangavel, C., Legume proteins in non food uses, Grain Legumes, 20, 18, 1998.
- [14] Guéguen, J., Overview on functional properties of grain legume components, Grain Legumes, 20, 13, 1998.
- [15] Viroben, G., Barbot, J., Lefevre, J., and Gueguen, J. Gélification des protéines de pois en présence de propane diol. Caractéristiques mécaniques des films. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 208, 1994.
- [16] Schwenke, K. D., Chemical modification of proteins: influence on functional properties, Grain Legumes, 20, 20, 1998.
- [17] Viroben, G., Barbot, J., Gaugain, A., and Gueguen, J. Préparation de films protéiques à partir d'isolats de pois. Valorisations non-alimentaires des grandes productions agricoles, Nantes (France), INRA Editions, 215, 1994.
- [18] Leyris, J. Valorisation du tourteau de tournesol: étude, procédé et modélisation de l'extraction des protéines. Expoitation de leurs propriétés fonctionnelles en vue de l'obtention d'agromatériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1998.
- [19] Guéguen, J., Protéines d'oléagineux: développer des utilisations non-alimentaires, CETIOM-Oléoscope, 44 (Mars-Avril), 18, 1998.
- [20] Cuq, B., Gontard, N., and Guilbert, S., Proteins as agricultural polymers for packaging production, Cereal Chemistry, 75 (1), 1, 1998.
- [21] Sosulski, F. W. and Ifamidon, G. I., Amino acid composition and nitrogen-to-protein conversion factors for animal and plant foods., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38, 1351, 1990.
- [22] Boldwell, C. E. and Hopkins, D. T. Nutritional characteristics of oilseed proteins, . A. M. Altschul and H. L. Wilcke, (Eds.) Acdemic Press, Orlando (Etats Unis), 2, 152, 1985.
- [23] Defromt, C. L interêt du coton glandless dans l industrie agro alimentaire, in "Le Cotonier sans Gossypol, une Nouvelle Ressource Alimentaire" C.R. Colloque C.I.D.T., Abidjan, 112, 1985.
- [24] Osborne, T. B. The Vegetable Proteins, Longmans, Green and Co, London, 1924.
- [25] Cuq, B. Mise en forme et caractérisation de biomatériaux à base de protéines myofibrillaires, Université de Montpellier II (France), Montpellier, 1996.
- [26] Oudet, C. Polymères, structure et propriétés, introduction, Masson, Paris, 1994.
- [27] Chou, D. H. and Morr, C. V., Protein-water interactions and functional properties, J. Am. Oil. Chem. Soc., 56, 53, 1979.
- [28] Guilbert, S., Cuq, B., and Gontard, N., Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials, Food Additives and Contaminants, 14 (6-7), 741, 1997.
- [29] Cuq, B., Gontard, N., Cuq, J. L., and Guilbert, S., Selected functional properties of myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers, J. Agric. Food Chem., 45, 622, 1997.
- [30] Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., and Testin, R. F., Permeability and mechanical properties of cellulose based edible films., Journal of Food Science, 58 (6), 1361, 1993.
- [31] McHugh, T. H. and Krochta, J. M., Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42 (4), 841, 1994.
- [32] Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J. L., Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film., Journal of Food Science, 58 (1), 206, 1993.
- [33] Gennadios, A., Weller, C. L., and Testin, R. F., Property modification of edible wheat, gluten-based films., Transactions of the ASAE, 36 (2 (Mar-Apr)), 465, 1993.

- [34] Donhowe, I. G. and Fennema, O., The effects of plasticizers on cristallility, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films, Journal of Food Processing and Preservation, 17 (4), 247, 1993.
- [35] Lieberman, E. R. and Gilbert, S. G., Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content., Journal of Polymer Science, 41, 33, 1973.
- [36] Slade, L. and Levine, H. The glassy state phenomenon in food molecules., in "The glassy state in foods". J. M. Blanshard and P. J. Lillford, (Eds.) Nottingham University Press, Loughborough, 35, 1993
- [37] Slade, L. and Levine, H., Water relationship in starch transitions., Carbohydrate Polymers, 21 (105-131) , 1993.
- [38] Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C., and Chinachoti, P., Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol., Cereal Chemistry, 72 (1), 1, 1995.
- [39] Gontard, N. and Ring, S., Edible wheat gluten film: influence of water content on glass transition temperature, J. Agric. Food Chem., 44, 3474, 1996.
- Osawa, R. and Walsh, T. P., Effects of acidic and alkaline treatments on tannic acid and its binding property to protein., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41 (5), 704, 1993.
- [41] Guilbert, S. Use of superficial edible layer to protect intermediate moisture foods: application to the protection of tropical fruit dehydrated by osmosis., in "Food Preservation by Moisture Control.". C. C. Seow, T. T. Teng, and C. H. Quah, (Eds.) Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London and New York, 199, 1988.
- [42] Guilbert, S. Technology and application of edible protective films., in "Food Packaging and Preservation". T. P. Company, (Ed.) M. Mahlouthi, New York, 371, 1986.
- [43] Kumins, C. A., Transport through polymer films, J. Polym. Sci, 10, 1, 1965.
- [44] Szyperski, R. T. and Gibbons, J. P., Zein systems developed for heat cured coatings, Paint Varnish Prod., 53, 63, 1963.
- [45] Farnum, C., Stanley, D. W., and Gray, J. I., Protein-lipid interaction in soy films., Can. Inst. Food Sci. Technol. J., 9, 201, 1976.
- [46] Briston, J. H. Plastic Films, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [47] Cuq, B., Aymard, C., Cuq, J. L., and Guilbert, S., Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: Formulation and functional properties, J. Food Sci, 60, 1369, 1995.
- [48] Gennadios, A., Brandenburg, A. H., Weller, C. L., and Testin, R. F., Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41 (11), 1835, 1993.
- [49] Aydt, T. P., Weller, C. L., and Testin, R. F., Mechanical and barrier properties of edible corn and wheat protein films., Transaction of the ASAE, 34 (1 (january-February)), 207, 1991.
- [50] Allen, L., Nelson, A. I., Steinberg, M. P., and McGill, J. N., Edible corn-carbohydrate food coatings. 1. Development and physical testing of a starch-algin coating., Food Technology, 17, 1437, 1963.
- [51] Donhowe, I. G. and Fennema, O., The effects of solution composition and drying temperature on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films., Journal of Food Processing and Preservation, 17 (4), 231, 1993.
- [52] Park, H. J. and Chinnan, M. S. Properties of edible coatings for fruits and vegetables. International winter meeting of the American Society of Agricultural Engineers., Chicago, Ill, December, 1990.
- [53] Hagenmaier, R. D. and Shaw, P. E., Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (hydroxypropyl)methylcellulose., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38 (9), 1799, 1990.
- [54] Gontard, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten, Université de Montpellier (France), 1991.
- [55] Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. L., and Guilbert, S., Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties., International Journal of Food Science and Technology, 29 (1), 39, 1994.
- [56] Myers, A. W., Meyer, J. A., Rogers, C. E., Stannett, V., and Szwarc, M., Studies in the gas and vapor permeability of plastic films and coated papers. The permeation of water vapor, TAPPI Journal, 45, 58, 1961.
- [57] Gontard, N., Marchessau, S., Cuq, J. L., and Guilbert, S., Water vapour permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids, International Journal of Food Science and Technology, 30, 49, 1995.
- [58] Bakker, M. The Wiley Encyclopaedia of Packaging Technology, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [59] Poyet, J. Les polymères barrières. Symposium sur l'alimentarité dans les matières plastiques et les caoutchoucs., Ministère de la Recherche et de l'Espace, Paris, 1993.
- [60] Gennadios, A., Weller, C. L., and Testin, R. F. Modification of properties of edible wheat gluten films. International Winter Meeting of the American Society of Agricultural Engineers., Chicago, Ill, 90, 1990.

- [61] Ashley, R. J. Permeability and plastics packaging., in "Polymer permeability". J. COMYN, (Ed.) Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, 269, 1985.
- [62] Taylor, C. C. Cellophane, in "The Wiley Encyclopaedia of Packaging Technology". M. Bakker, (Ed.) John Wiley & Sons, New York, 159, 1986.
- [63] Salame, M. Barrier polymer, in "The Wiley Encyclopaedia of Packaging Technology". M.Bakker, (Ed.) John Wiley & Sons, New York, 48, 1986.
- [64] Dawley, L., "Growth opportunities for wheat. Capitalizing on the unique markets for wheat protein and wheat starch.," Report for National Assoc. of Wheat Growers, prepared by Ceres Management, Inc. 1994
- [65] Herold, L. Manufacture of biodegradable elastic, thin-walled medical goods, DE 3820466, 1990.
- [66] Takenaka, S., Kishida, S., and Yamazaki, Y. Cigaret filter materials, U.S. Patent 3670740, 1969.
- [67] Winter, G. Recovery of heavy metals from solution by extraction with crosslinked vegetable protein, U.S. Patent 4355137, 1982.
- [68] Kao-Corp. Deinking agents for repulping waste paper, Japan patent 59233391, 1984.
- [69] Kempf, W., Pelech, B., and Bergthaller, W., Studies on the application of wheat gluten in chemotechnical fields, Starch, 41, 10, 1989.
- [70] Kersting, H. J. and Kempf, W., Acylated wheat gluten as a cobinder in paper sizing, Starch, 41, 420, 1989.
- [71] Nagasaka, T., Nakajima, S., and Nemoto, S. Agents for solidification of waste oils, Japan patent 88205397, 1988.
- [72] Pawelchack, J. M., Chen, J. L., Cryan, J. G., and LaVia, A. L. Medical grade adhesive compositions, U.S. Patent 4393080, 1981.
- [73] Aranyi, C., Gutfreud, K., Hawrylewicz, E. J., and Wall, J. S. Pressure-sensitive adhesive tape comprising gluten hydrolyzate derivatives, U.S. patent 3607370, 1971.
- [74] Yokohama-Rubber-Co.-Ltd. Steel cord-reinforced rubber compositions, Japan patent 81166243, 1981.
- [75] Gustafsson, G. O., Larsson, K., and Berndtsson, L. Concrete mass, Eur. Pat. Appl. 181849, 1986.

Autres références

- [76] Colonna, P. Degradable Plastics, in "Agricultural Commodities as Industrial Raw Materials". P. Colonna, (Ed.) States Office of Technology Assessment, 95.
- [77] Derksen, J. T.-P. Industrial applications for biopolymers: the versatility of proteins. European Conference on Renewable Raw Materials, Gmunden/Austria, 160, 1998.
- [78] Dimitriu, S. Polysaccharides in Medicinal Applications, Marcel Dekker, Sherbrooke (Canada)/New York, 1996.
- [79] Fishman, M. L., Friedman, R. B., and Huang, S. J. Polymers from Agricultural Coproducts, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [80] Godon, B., "Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles," Académie des sciences-CADAS. Paris 13/05/96 1996.
- [81] Godon, B., Fillet, P., Tissot, B., and Boscher, Y. Valorisations non alimentaires et non énergétiques des produits agricoles, Académie des Sciences. Conseil pour les Applications de l'Académie des Sciences, Paris, 1998.
- [82] Gontard, N. and Guilbert, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. IFTEC 92 Food Packaging Interactions and Packaging Disposability, The Hague, Blackie Academic and Professional, 159, 1992.
- [83] Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J. L., Edible films and coatings from natural biopolymers., Sans référence, , 199X.
- [84] Guilbert, S. Emballages consomables et biodégradables. Conditionnement Alimentaire Innovation Environnement, 7-8 Octobre, ISECA, Pouzauges, France, ISECA, 1992.
- [85] Mouquet, C., "Les emballages rigides biodegradables: etude bibliographique.," ENSIA SIARC, Rapport de stage d'ingénieur 1991.
- [86] Piskin, E., Biodegradable polymers as biomaterials., Journal of Biomaterial Science Polymer Edition, 6 (9), 775, 1994.
- [87] Raymond, W. F. and Larvor, P. Alternative uses for agricultural surpluses, Elsevier Applied Science, Brussels/London, 1986.
- [88] Satyanarayana, D. and Chatterji, P. R., Biodegradable Polymers: Challenges and Strategies, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C33 (3), 349, 1993.
- [89] Schliephacke, D. and Krämer A European Research Strategy to correct the Imbalances in Agricultural Production, DECHEMA, Frankfurt am Main, 1988.

VIII. BIOPOLYMERES DE SYNTHESE

VIII.1-POLY(α-HYDROXYACIDES)

Acide polyglycolique (PGA)

Sources et procédé

Le PGA peut être synthétisé à partir de son monomère, l'acide glycolique, par polycondensation (par chauffage). Néanmoins ce procédé produit un PGA de faible masse molaire avec de mauvaises propriétés mécaniques. Pour atteindre des masses molaires plus élevées, on peut partir du diester cyclique ou glycolide, et réaliser une polymérisation par ouverture de cycle [1].

Propriétés

Le PGA est un polymère semi-cristallin (jusqu'à 50% de cristallinité) avec un point de fusion de 224-226°C et une température de transition vitreuse de 36°C. A la différence d'autres poly(α-hydroxyacides), le PGA n'est soluble que dans peu de solvants organiques (e.g. hexafluoroisopropanol et hexafluoroacétonesesquilhydrate). A cause de sa nature relativement hydrophile, ce type de matériaux est dégradé in vivo après un laps de temps qui peut être de l'ordre de l'heure jusqu'au mois en relation principalement avec la masse molaire initiale, la morphologie (taux de cristallinité) et le rapport entre la surface et le volume [1].

Applications

Ce type de polymère est utilisé essentiellement dans le domaine biomédical. Les PGA sont utilisés comme fils de suture pour des applications chirurgicales. Ils ont été également utilisés sous forme de matériaux fibreux tricotés ou non-tissés pour traiter les brûlures, l'abrasion ou plaies et comme gazes tissées et tampons pour protéger la surface des organes ayant subi une hémorragie [1].

Acide polylactique (PLA)

Sources

Les monomères nécessaires à la synthèse de l'acide polylactique peuvent êttre obtenus selon deux voies. D'un côté, on a l'acide lactique racémique optiquement inactif (mélange 50/50 des formes optiquement actives, les stéréoisomères L- et D-) qu'on obtient par voie pétrochimique à partir des ressources non renouvelables. D'un autre côté, on a la voie fermentaire à partir des ressources renouvelables par laquelle on obtient presque exclusivement l'acide L-lactique [2 , 3]. La possibilité de produire l'isomère L- de haute pureté est très intéressante car on peut relier le procédé de fabrication aux propriétés des polymères.

Procédé

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA de masses molaires élevées peut se réaliser de deux façons différentes [3].

Cargill Dow, le principal producteur de ce type de polymère au niveau mondial, utilise un procédé sans solvants et un procédé nouveau de distillation pour obtenir différents types de polymères. La nouveauté principale du procédé est la production en ligne à partir de l'acide lactique d'acide polylactique de faibles masses molaires, suivie d'une dépolymérisation

contrôlée de façon à produire le dimère cyclique, le lactide. Ce lactide reste en phase liquide et est purifié par distillation. Grâce à l'ouverture catalysée du cycle, on peut produire PLA avec des masses molaires contrôlées. Le procédé est continu et en conséquence il n'est pas nécessaire de séparer l'intermédiaire lactide [4]. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour et la température ainsi que le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et séquence des isomères D- et L- dans la polymère final [3].

Mitsui Toatsu utilise un procédé avec solvant pour produire un polymère de masses moléculaires élevées par condensation directe en utilisant une distillation azéotropique pour éliminer l'eau de condensation d'une façon continue [5]. Le produit commercial est le LACEA qui peut être utilisé pour des applications diverses puisqu'il peut être mis en forme par la plupart des procédés de plasturgie : moulage par injection, sous forme de mousse, par soufflage, par thermoformage, par extrusion, etc.

Propriétés

Le PLA produit par les deux types de procédés est normalement un polymère linéaire. Par rapport aux polyoléfines, le polymère a une élasticité faible à l'état fondu comme le met en évidence le faible gonflement en sortie de filière. Ce fait peut entraîner des inconvénients pendant les procédés d'extrusion habituellement utilisée pour l'obtention de films par coulage, le couchage du papier et la fabrication de films par soufflage. Cette faible élasticité peut s'améliorer en produisant une ramification du polymère. Cargill utilise par exemple de petites quantités d'une huile naturelle époxydée pour introduire des ramifications dans la chaîne de polymère pendant la polymérisation [6]. Selon les informations données par cette entreprise, cette technique est préférée aux postmodifications qui ont été utilisées pour certaines applications. La ramification qu'on obtient pendant la polymérisation a l'avantage additionnel de réduire la viscosité de mélange, ce qui est intéressant pour faciliter la mise en œuvre. Si on a besoin d'une élasticité encore plus élevée à l'état fondu, on peut utiliser des techniques additionnelles comme la réticulation avec des agents comme les peroxydes, lesquels en une très petite quantité peuvent augmenter remarquablement l'élasticité à l'état fondu, et conduit à une légère diminution de la viscosité à l'état fondu [3].

Au point de vue structurel, on a une gamme très large de polymères de PLA, avec des polymères amorphes, avec une température de transition vitreuse de 60°C et des produits semi-cristallins et également hautement cristallins avec un point de fusion entre 130 à 180°C. Sur beaucoup d'aspects, les propriétés mécaniques de base du PLA sont similaires à celles du polystyrène et du PET. Les propriétés les plus remarquables des PLA sont la résistance à l'élongation, la résistance aux produits gras et produits de consommation courante, d'excellentes propriétés barrière aux arômes et goût, une bonne scellabilité à chaud et une bonne imprimabilité.

En plus, on a développé des technologies pour rendre le PLA plus flexible en utilisant des plastifiants d'origine renouvelable (par exemple le triacétyl n-butylcitrate).

Grâce à ce type de propriétés et au fait d'être fabriqués à partir de métabolites et en conséquence être compostables, biodégradables et biorésorbables, ce type de polymère est très indiqué pour la fabrication de produits à usage unique [3].

Le poly (acide DL-lactique) est soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme ou le benzène tandis que le poly (acide L-lactique) peut être dissous principalement dans le chloroforme ou le chlorure de méthylène. A cause de la présence du groupe méthyle, le PLA est plus hydrophobe que le PGA et en conséquence se dégrade plus lentement *in vivo* par hydrolyse.

Applications

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix de la matière première jusqu'à20-25 FF/kg actuels, on envisage d' utiliser le PLA pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse. Dans le premier groupe, on peut remarquer les applications dans la médecine et la pharmacie. Dans le deuxième groupe, on peut inclure des applications comme les emballages et les films.

Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. On peut les utiliser pour fabriquer des prothèses pour le replacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [7].

Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement.[7]. On peut aussi utiliser ce type de polymères pour fabriquer des fils de suture résorbables [8].

Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisées comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives [9]. Les avantages de l'utilisation de ces polymères sont entre autres la disparition sans traces de la matrice polymère, la possibilité d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques), l'incorporation de la substance active peut être obtenue à partir d'une solution à l'état fondu grâce aux propriétés thermoplastiques de ces polyesters ainsi que de sa structure polaire qui permet l'insertion de substances polaires et bioactives. Grâce à tous ces avantages on peut fabriquer de petits réservoirs pour la délivrance contrôlée des principes actifs comme des gélules ou des capsules [1].

Applications comme films/emballages

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA on a envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des matériaux plastiques comme les emballages. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Dans le cas du PLA on cherche essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films.

On a développé des applications dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

On a aussi des applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages. Dans ce cas, il est nécessaire d'additionner un stabilisant comme du peroxyde qui réticule la polymère, améliore la stabilité à l'état fondu et diminue la fragilité. On peut aussi ajouter un plastifiant de façon à diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à une valeur proche à la température ambiante; le film devient facilement collant. Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrière à la vapeur d'eau et aux gaz. Les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour les films

de PLA sont beaucoup plus mauvaises que dans le cas du PE ou PP, tandis que les propriétés barrière à l'oxygène sont meilleures. L'orientation bi-axiale, la co-extrusion et l'utilisation de différents revêtements peuvent améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau. Le **Tableau VIII.1** montre les propriétés barrière de quelques polymères conventionnels par rapport à celles du PLA avec ou sans revêtement. Si on veut utiliser ce type de films pour son utilisation en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration.

Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qu'on peut transformer après par thermoformage. On peut aussi utiliser le PLA, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage [10].

Tableau VIII-1. Vitesses de perméation de l'oxygène, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone pour les films de PLA obtenus par soufflage avec ou sans revêtement par rapport à des films obtenus à partir d'autres polymères (épaisseur de films 25 μm).

Polymère	$O_2 (cm^3/m^2 \times d)$	$H_2O(g/m^2 \times d)$	CO_2 (cm ³ /m ² x d)
PLA	600	100	1200
PLA + revêtement laque	600	60	-
PLA + revêtement SiO _x	0	10	-
PE-LD	8000	5	-
PE-HD	2000	2	-
BOPP	1000	5	5500
PA	280	80	200
Cellophane	-	4	-

Production et prix

Les entreprises qui produisent le PLA sont Cargill Dow Polymers, Neste OY, Chronopol, Dainippon Ink. Chem., Hycail, Mitsui Toatsu Chemicals, Shimatzu et Boeringher Ingelheim. Le principal producteur est Dow-Cargill qui produisait 5000 t/an en 1998. Le prix du PLA se situe actuellement aux environs de 20-25 FF/kg Pour l'année 2001, il est prévu une production de 130.000 t/an avec une chute des prix jusqu'à 7 FF/kg

Copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique

De façon à contrôler la biodégradation des homopolymères, on peut copolymériser les dimères lactide et glycolide. De cette façon on peut produire une gamme importante de produits. Ce type de produits a été utilisé surtout dans le domaine médical, pour la libération contrôlée des médicaments. Dans le **Tableau VIII.2**, on montre quelques propriétés physiques des copolymères glycolide/lactide. Dans le **Tableau VIII.3**, on donne les propriétés de l'acide polylactique et d'un copolymère glycolide/lactide, le RESOMER, commercialisé par Boehringer Ingelheim.

En fait, les propriétés des poly(α-hydroxy acides) dépendent d'un grand nombre de facteurs [31]. Les données présentées ici résultent d'un choix nécessaire pour respecter un espace de texte limité. Le lecteur doit être conscient du fait que les PLA et PLAGA peuvent refléter des composés différents les uns des autres et d'un fournisseur à l'autre.

Autres polymères

Il y a d'autres polymères comme l'acide poly-β-malique qui ont été aussi synthétisés et testés pour quelques applications dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Aucun composé n'est disponible au niveau industriel [11].

Tableau VIII.2. Propriétés physiques de polyesters glycolide/lactide [12]

Rapport	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Glycolide/lactide					
Cristallinité	élevé	moyenne	non	moyenne	élevé
Résistance flexion (kPa)	89-117	138-151	89-96	76-110	89-103
Elongation (%)	1,5	2,7	2,5	2,5	2,8
Module d'élasticité (MPa)	6338-6959	4961-5303	4134-4341	3858-4143	3100-3445
Limite d'élasticité (MPa)	99,75	63,92	49,38	48,56	48,47

Tableau VIII.3. Propriétés du polyacide lactique et d'un copolymère d'acide lactique et d'acide glycolique [13]

Polymère	Poly(acide lactique)	RESOMER
Prix (FF/kg) (1998)	20-25	
Morphologie	amorphe	cristallin et amorphe ^a
Propriétés mécaniques		
Masse volumique (g/cm ³)	1,25	1,25
Résistance à la rupture en traction	21-55	65
(Mpa)		
Module de Young (MPa)	350-2800	4000
Résistance à la flexion (MPa)		120
Propriétés thermiques		
Température de transition vitreuse	45-50	45-65 ^a
T° d'application (min-max)	non déterminé	-
Point de fusion (°C)	150	185
Température de traitement (°C)	=	120-230 ^a
Indice d'écoulement en fondu (g/10	5-20	
min)		
Stabilité		
Eau chaude/froide	-/-	+
Acides, concentration :basse/élevée	-/-	0/-
Alcaline, concentration : basse/élevée	-/-	0/-
Alcool	=	+
Graisses, huiles	0	+
Absorption d'eau (%)	5 (à 100% HR en 30	-
	jours)	

 $^{^{}a}$ En dépendance du type + = stable ; 0 = faiblement stable ; - = instable

VIII.2-POLY(ε-CAPROLACTONE)

La poly(ε -caprolactone) est synthétisée par la polymérisation de la ε -caprolactone. Il s'agit d'une polymère hydrophobe et cristallin ayant une température de transition vitreuse de -60° C et une température de fusion de 63°C. En conséquence, elle présente un comportement caoutchoutique à température ambiante. Sa dégradation in vivo est beaucoup plus lente que dans le cas des poly(α -hydroxyacides). A cause de sa perméabilité élevée, son utilisation dans les systèmes de libération contrôlée est très intéressante. On peut voir dans le **Tableau VIII.4** les propriétés de la poly(ε -caprolactone).

On peut aussi copolymériser la caprolactone avec le DL-lactide de façon à obtenir des matrices flexibles avec une faible cristallinité, et avoir en conséquence une plus haute vitesse de dégradation et de délibération des médicaments. Dans le **Tableau VIII.5**, on donne les propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique tandis que dans le **Tableau VIII.6** on compare les propriétés des copolymères d'acide L-lactique et ε-caprolactone à celles du polystyrène et du PVC plastifié.

On a également fait des mélanges d'acétate de cellulose avec deux caprolactones (P-H et P-HB). Le produit conserve les qualités des trois composants : la clarté, l'étirabilité et la haute viscosité de l'acétate de cellulose ; la bonne miscibilité avec les autres polymères, la bonne élongation du P-H; et finalement les propriétés de résistance thermique du P-HB. Daicel Chemical Industries produit commerciallement ce produit sous le nom de Cellgreen. Dans le **Tableau VIII.7** on peut voir quelques propriétés de ce produit.

La société Solvay produit la polycaprolactone sous le nom commercial de CAPA et Union Carbide sous le nom commercial de TONE.

Tableau VIII.4. Propriétés de la poly(ε-caprolactone) [13].

Polymère	Poly(ε-caprolactone)
Prix (FF/kg) (prix 1998)	
Propriétés mécaniques	
Masse volumique DIN53479 (g/cm ³)	1,145
Résistance à la traction (Mpa) ASTM	26-42 ^a
D412-68	
Module de Young (MPa)	386-435 ^a
Module en flexion (MPa)	514-575 ^a
Allongement à la rupture(%)	600-1000 ^a
Dureté ShoreASTM D 2240-75	55 D
Impact Izod (entaillé/non entaillé)	82-350
(J/m)	
Propriétés thermiques	
Température de transition vitreuse	< 50
(°C)	
T d'application (min-max) (°C)	-
Point de fusion (°C)	60
Température de mise en œuvre (°C)	77-110 ^a
Indice de fluidité (g/10 min)	(190°C/30 bar) 4-30 ^a
Absorption à l'eau (%)	0.22±0.18

^aSelon le type (P-767/P-787) Marque commerciale : Tone ®Polymers

^{+ =} stable ; 0 =faiblement stable ; - =instable

Tableau VIII.5. Propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique [12]

Polymères/copolymères	Cristallinité	Point de fusion (°C)	Matériau	Vitesse de dégradation
100 % Glycolide	élevé	228	module élevé	lente
100 % L-lactide	élevé	190	module élevé	très lente
75/25 ou 25/75 copo.	moyenne	170	module élevé	moyenne
50/50 copo.	non	non	dur	très rapide
100 % D,L-lactide	faible	53	vitreux	moyenne
100 % caprolactone	élevé	60	dur	lente
50/50 copo.	non	non	caoutchouteux	rapide
25/75 capro/lactide	non	non	élastomère	moyenne
15/85 capro/lactide	faible	133	dur	moyenne
10/90 capro/lactide	moyenne	151	vitreux	moyenne

Tableau VIII.6. Comparaison des caractéristiques des copolymères d'acide lactique (L-) et ε-caprolactone avec le polystyrène et le PVC plastifié [12]

Propriétés	copolymère 85/15	copolymère 95/5	PVC plastifié	Polystyrène
Résistance à la	22	50	10-25	50
rupture (MPa)				
Elongation (%)	6-500	1,6	200-450	2
Module d'élasticité	600	800	350-700	3100
(MPa)				
Résistance Impact (ft	pas de fracture	0,36	0,4-7,0	0,25
lb/in)				
Masse volumique	1,26	1,26	1,16-1,35	1,08
(g/cm^3)				
Résistance abrasion	parfaite	-	parfaite	-
Point de fusion (°C)	133	145	=	240
Température de mise	125-150	160-170	140-175	130-200
en forme (°C)				
Facilité à mouler	parfaite	bien	bien	parfaite
Point éclair (°C)	- 15	- 16	0-15	15
Résistance (Ohm	10 ¹⁵	10^{16}	10^{11} - 10^{15}	10^{15}
cm)				
Constante	5-6	4-5	4-8	2,5
diélectrique	0.02	0.02	0.05.016	0.000
Facteur dissipation	0,03	0,03	0,07-0,16	0,0002
10 ³ cycle	. 11	. 11	1.	1.
Stabilité à l'air	acceptable	acceptable	bien	bien
Stabilité à l'huile	parfaite	parfaite	parfaite	gonflé
Soluble/ insoluble	Benzène, H ₃ Cl/	benzène, CHCl ₃ ,	benzène, CH ₃ Cl/	benzène, CHCl ₃ ,
	heptanebenzène, C,	MEK/ heptane,	heptane, alcool	MEK/ heptane,
	alcool	alcool, éther		alcool, éther
Acide minéral	résiste	stable	-	stable
Bases	-	attaqué	-	stable

Tableau VIII.7. Propriétés des différentes qualités commerciales de Cellgreen

Propriétés	P-CA00	P-CA02	P-CA05	P-HB02	P-HB05	P-H7
Masse volumique (g/cm ³)	1.26	1.25	1.22	1.21	1.22	1.14
Allongement à la rupture (%)	53	62	72	360	370	780
Module de traction (kg/cm2)	3200	2400	1800	2700	2600	2300
Température de fléchissement	59	53	51	50	51	47
Température de ramollissement Vicat	110	111	104	103	106	55

VIII.3-POLYHYDROXYALKANOATES

Le poly(3-hydroxybutyrate) et les copolymères poly(3-hydroxybutyrate 3-hydroxyvalérate) sont des polyesters synthétisés à l'échelle industrielle par une bactérie (*Alcaligenes eutrophus*) [14, 15-17]. Les sources de carbone habituelles sont le sucre de blé ou de betterave[18]. Le poly(β-hydroxybutyrate) (PHB) est un matériau thermoplastique hautement cristallin. Il est accumulé par des nombreux micro-organismes comme réserve d'énergie, notamment lorsqu'ils sont cultivés en milieux déficients en azote [19]. Les propriétés mécaniques des matériaux à base du poly(3-hydroxybutyrate) sont voisines de celles du polypropylène [20], mais le PHB reste plus friable que ce dernier et sa résistance aux solvants est faible [19]. Dans les cas des copolymères poly(3-hydroxybutyrate 3-hydroxyvalérate) il y a une majorité de PHB avec des teneurs variables en poly(hydroxyvalérate). Le poly(hydroxyvalérate) (PHV) a la propriété de réduire la cristallinité et le point de fusion du matériau tout en augmentant sa résistance [21]. Dans le **Tableau VIII-8** on compare quelques propriétés du PHB avec celles du PP.

Les coûts élevés d'extraction et de purification limitent les applications à des produits à forte valeur ajoutée (conditionnement de produits cosmétiques). Il y a aussi d'autres applications comme l'emballage alimentaire, conteneurs pour produits agrochimiques, revêtements de papiers, tees de golf, filets de pêche et rasoirs mécaniques. Les copolymères poly(3-hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalérate) ont été commercialisés par ICI puis par Monsanto sous le nom de BIOPOL . Dans le **Tableau VIII.9** on montre les propriétés principales de ce produit.

La production mondiale actuelle de ce type de produits est de 1000 t/a et le prix se situe à environ 80 FF/kg [18]; Monsanto vient cependant d'en arrêter la production.

Tableau VIII.8. Quelques propriétés du PHB en comparaison avec le PP [22, 23]

Propriétés	PHB	PP
Point de fusion (°C)	175	161
Cristallinité (%)	80	70
Masse molaire (g/mol)	500.0000	200.000
Température de transition vitreuse (°C)	15	-10
Masse volumique (g/cm ³)	1,25	0,905
Module de flexion (GPa)	4,0	1.7
Résistance à la traction (MPa)	40	38
Allongement (%)	6	400
Résistance aux UV	suffisante	insuffisante
Résistance aux solvants	insuffisante	suffisante

VIII.4-AUTRES PRODUITS BIODEGRADABLES DE SYNTHESE

Showa Denko Highpolymers fut un des premiers producteurs de plastiques biodégradables avec le Bionolle, un polyester aliphatique thermoplastique produit par polycondensation des glycols avec des acides dicarboxyliques et autres. Actuellement deux types de Bionolle sont vendus : le polybutylène succinate (PBS) et le polybutylène succinate / adipate (BPSA). Les propriétés du Bionolle sont similaires aux propriétés mécaniques de polyétylène ou du polypropylène. Deux autres compagnies fabriquent aussi des copolyesters aliphatiques, SK Chemical (Skygreen) et Ire Chemical LTD (EnPol).

De son côté Mitsubishi Gas Chemical Company a mis au point un polyester carbonate ayant de bonnes propriétés mécaniques, une stabilité à la chaleur et une bonne résistance aux moississures. Les propriétés sont comparables au polyéthylène et au polypropylène. Dans ce cas il est facile de réguler la biodégradabilité du matériau en faisant varier le rapport de la liaison ester et la liaison carbonate, dans le copolymère.

Tableau VIII-9. Propriétés du BIOPOL [13]

Polymère	P(3HB-co-3HV)
Capacité annuelle	
Prix (ECU/kg)	
Morphologie	55-65% cristallin
Propriétés mécaniques	
Masse volumique (g/cm ³)	1,25
Résistance à la traction Rm (Mpa)	40-20 ^b
Module de Young (MPa)	4600 (0% HV)
Résistance à la flexion (MPa)	
Module en flexion (N/mm2)	3500-800
Dureté (%)	8-50
Indice d'impact (0°C)/(J/m)	60-350 (selon Izod)
Propriétés thermiques	
Température de transition vitreuse	5-10
T° d'application (min-max)	205 (décomposition)
Point de fusion (°C)	100-180 ^a
Température de traitement (°C)	120-180 ^a (temps de rétention courts requis)
Indice de fluidité à l'état fondu (g/10 min)	8-12 (190°C/2,16 kg)
Stabilité	
Eau chaude/froide	+/+
Acides, concentration :basse/élevée	0/-
Bases, concentration : basse/élevée	0/-
Alcool	+ (si on a moins de 3 atomes de C)
Graisses, huiles	+/0
Absorption à l'eau (%)	0%

^a Fonction de la teneur en HB dans le copolymère (0-20 %mol)

Mitsui a dévéloppé un nouveau plastique biodégradable composé par des acides aminés liés par une liaison peptidique (lysine et acide asparaginique). Ce matériau a les mêmes propriétés hygroscopiques que les résines acryliques vis à vis de l'absorption d'humidité.

Un autre matériau biodégradable lancé par Bayer est le BAK (Biologish Abbaubare Kunstoffe), un polyestéramide. Ce matériau peut être mis en œuvre par extrusion et injection. Il peut être aussi renforcé par des charges naturelles comme le chanvre, le bois ou la craie. Les applications envisagées sont entre autres : pots de fleurs jetables, paniers pour plantes, sacs

^{+ =} stable; 0 = faiblement stable; - = instable

pour déchets ménagers et horticoles et articles d'hygiène. La capacité de production était de 4000 t/an l'année 1998.

Un autre type de matériau est le polyester (aliphatique-co-téréphtalate) fabriqué par diverses compagnies comme Dow (Biomax), BASF (Ecoflex) et Eastman (Eastar Bio). Ces produits sont utilisés principalement pour des produits à usage unique comme films de paillage agricole, sacs, blisters, compresses, couches.

VIII.5-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références dans le texte

- [1] Piskin, E., Biodegradable polymers as biomaterials., Journal of Biomaterial Science Polymer Edition, 6 (9), 775, 1994.
- [2] Chahal, S. P. Lactic Acid, in "Ullmann's Enciclopaedia of Industrial Chemistry", 15 A, 97, 1990.
- [3] Lunt, J., Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, Polymer Degradation and Stability, 59, 145, 1998.
- [4] Gruber, P. R., Hall, E. S., Kolstad, J. J., Iwen, M. L., Benson, R. D., and Borchardt, R. L. US Patent 5142023, Cargill, 1992.
- [5] Enomoto, K., Ajioka, M., and Yamaguchi, A. US Patent 5,310,865, Misui Tuatsu, 1994.
- [6] Gruber, P. R., Kolstad, J. J., and Witzke, D. R. US Patent 5539026, 1994.
- [7] Kulkarmi, R. K. and Pani, K., "Technical Report 6608," Walter Reed Army Medical Center, Washigton D.C. 1966.
- [8] Payot, T. Développement d'un procéde integré de production et d'extraction d'acide lactique par un bacile thermophile. Etudes cinetiques, réalisation d'un réacteur à haute densité cellulaire et modelisation, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (Institut National Polytechnique de Lorraine), 1998.
- [9] Maudit, J. and Vert, M., Les polymères à base d'acides lactiques et glycolique et la delivrance contrôlée des principes actifs, S.T.P. Pharma Sciences, 3 (3), 197, 1993.
- [10] Selin, J. F., "Polylactides and their Applications (Biodegradable Polymers Technology. Programme 1992-1997. Final report.)," TEKES-Technology Development Centre (Finland), Helsinki 1997.
- [11] Vert, M., Chemical routes to poly(β-malic acid) and potential appliactions of this water-soluble bioresorbable poly (β-hydroxyalkanoate), Polymer Degradation and Stability, 59, 169, 1998.
- [12] Lipinsky, E. S. and Sinclair, R. G., Is Lactic Acid a Comodity Chemical?, Chem. Eng. Proc., , 26, 1986.
- [13] Fritz, H.-G., Seidenstücker, T., Bölz, U., and Juza, M., "Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials," Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart June 1994 1994.
- [14] Dawes, E. A. Novel Biodegradable Microbial Polymers, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- [15] Steinbüchel, A. and Pieper, U., Production of a copolyester of hydroxy-butyric acid and 3-hydroxy-valeric acid from single unrelated carbon sources by a mutant of *Alcaligenes eutrophus*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 37, 1, 1992.
- [16] Rehm, B. H. A. and Steinbüchel, A. Biotechnological Production of Poliester: Novel Production Organisms and Metabolic Routes to Novel Polyester, in "ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites.". L. H. Capparelli Mattoso, E. Frollini, and A. Leao, (Eds.) EMBRAPA, Sao Carlos, 315, 1998.
- [17] Theobald, S., El-Hadi, A., and Pechhold, W. Mechanical Properties of poly(3-hydroxybutyrate) in relation to its crystallization behaviour, in "ISNaPol 98. Second International Symposium on Natural Polymers and Composites.". L. H. Capparelli Mattoso, E. Frollini, and A. Leao, (Eds.) EMBRAPA, Sao Carlos, 311, 1998.
- [18] Les avancées des plastiques biodégradables, L'usine nouvelle, (2636), 60, 1998.
- [19] Bureau, G., Couturier, Y., Prudhomme, J.-C., and Coma, V., Les biopolymères comme matériaux d'emballage: Le principe et les possibilités, Ind. Alim. Agr., 235, 1996.
- [20] Bauer, H. and Owen, A. J., Some structural and mechanical properties of bacterially produced polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalerate, Colloid. Polym. Sci., 263, 799, 1991.
- [21] Wynne, F. "Biopol"-A natural, biodegradable thermoplastic packaging material. Symposium sur "L'emballage alimentaire subi ou maitrisé?", Reims, 1992.

- [22] Braunegg, G. PHA-thermoplastische Biopolyester. Biologish ab- abaubare Polymere. Verpackungwerkstoffe der Zukunft? Forum Werkstoffechnik, 1989.
- [23] Fritz, H. G. and Widmann, B. Abbaubare Kunstoffe: Potential, Verarbeitung und offene Fragen. Proceedings 12th Stuttgarter Kunstsoffkolloquium, Stuttgart (Allemagne), 1991.

Autres références

- [24] Buchanan, C. M., Gedon, S. C., White, A. W., and Wood, M. D., Cellulose Acetate Butyrate and Poly(Hydroxybutyrate-co-Valerate) Copolymer Blends, Macromolecules, 25 (26), 7373, 1992.
- [25] Jopski, T., Biodegradable plastics., Kunststoffe German Plastics, 83 (10), 17, 1993.
- [26] Rajnchapel-Messai, J., Les plastiques brisent leurs chaînes, Biofutur, 31, 1990.
- [27] Seppala, J., "Synthesis of Biodegradable Polyesters," TEKES-Technology Development Centre (Finland), Helsinki 1997.
- [28] Vert, M., Polymères biorésorbables d'intérêt thérapeutique, L'actualité chimique, , 336, 1992.
- [29] Vert, M. Intelligent polymers: examples of response. Advanced Materials '93 II/A: Biomaterials, Organic and Intelligent Materials, 675, 1994.
- [30] Vert, M., Schwarch, G., and Coudane, J., Present and Future of PLA polymers, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A32 (4), 787, 1995.

IX. POLYMERES DERIVES DU PETROLE

IX-1. Les grands polymères industriels.

Afin d'être en mesure de situer de nouveaux polymères issus de la biomasse, nous donnons ici les propriétés des principaux polymères de synthèse.

Tableau IX.1. Propriétés du polyéthylène [1, 2].

Polymère	PE-HD	PE-BD
Prix (FF/kg) (prix avril 1999)	3.52-3.96	3.52-4.02
Morphologie	semi-cristallin, 60-70%	semi-cristallin, 40-60%
Propriétés mécaniques		
Masse volumique DIN53479 (g/cm ³)	0.9515 ± 0.125	0.922±0.008
Résistance à la traction Rm DIN 53455	29±11	15±7
(Mpa)		
Module d'élasticité DIN53457 (MPa)	1000±400	350±150
Dureté (Indentation (10 s)) DIN 53456	52±12	19±6
(MPa)		
Indice d'impact (0°C) DIN 53453 (J/m)	7.5±2.5	sans fracture
Propriétés thermiques		
Température de transition vitreuse (°C)	-80 à -90°C	-80 à −90°C
T° d'aplication (min-max) (°C)	-50 - +80	-50- +60
Point de fusion (°C)	130±5	110±5
Indice de fluidité à l'état fondu DIN(g/10	(190°C/2 .16 kg) 3.3±2.7	(190°C/2 .16 kg)
min)		7.0±5.0
Propriétés optiques	opaque	opaque
Indice de réfraction n ²⁰ _D	1.53	1.51
Stabilité		
Eau chaude/froide	+/+	+/+
Acides, concentration :basse/élevée	+/+	+/0
Bases, concentration : basse/élevée	+/+	+/+
Alcool	+	0
Graisses, huiles	+	0
Absorption à l'eau (%)	< 0.1	< 0.1
Propriétés physiologiques	inodore, sans goût, contact	inodore, sans goût, contact
	avec les aliments autorisé	avec les aliments autorisé
Production, mise en œuvre	thermoformage, formage à	thermoformage, formage à
T '4 4 1 7 1 1	froid, soudable, imprimable	froid, soudable, imprimable
Traitement des résidus		
recyclage	+	+
compostage	-	-
combustion	+	+
lieu de décharge	+	+

^{+ =} stable ; 0 =faiblement stable ; - =instable

Tableau IX.2. Propriétés du polypropylène [1, 2].

Polymère	PP
Prix (FF/kg) (prix avril 1999)	3.19-4.02 FF/kg
Morphologie	semi-cristallin 60-70%
Propriétés mécaniques	
Masse volumique DIN53479 (g/cm ³)	0.904±0.006
Résistance à la traction Rm DIN 53455	29±8
(Mpa)	
Module d'elasticité DIN53457 (MPa)	1250±550
Dureté (indentation (10 s)) DIN 53456	63±21
(MPa)	11.0
Indice d'impact (0°C) DIN 53453 (J/m)	11±9
Propriétés thermiques	20. 5
Température de transition vitreuse (°C)	-20±5
T° d'utilisation (min-max) (°C)	-30 - +100
Point de fusion (°C)	185±5
Indice de fluidité en fondu DIN(g/10 min)	(230°C/2.16kg) 19±18 opaque, brillant
Propriétés optiques	1 1 /
Indice de réfraction n ²⁰ _D	1.51
Stabilité	
Eau chaude/froide	+/+
Acides, concentration :basse/élevée	+/0
Bases, concentration : basse/élevée	+/+
Alcool	+
Graisses, huiles	+
Absorption à l'eau (%)	0.09±0.04
Propriétés physiologiques	la majorité des qualités sont inertes physiquement, contact avec les aliments
	partiellement autorisé
Production, mise en œuvre	thermoformage, usinage, collable,
Troduction, misc on wavie	imprimable
Traitement des résidus	-
recyclage	+
compostage	-
combustion	+
lieu de décharge	+

⁺ = stable ; 0 = faiblement stable ; - = instable

Tableau IX.3. Propriétés du polystyrène [1, 2].

Polymère	PS
Prix (FF/kg) (prix avril 1999)	4.02-4.70 FF/kg
Morphologie	amorphe
Propriétés mécaniques	
Masse volumique DIN53479 (g/cm ³)	1.045±0.005
Résistance à la traction Rm DIN 53455 (MPa)	52±12
Module d'elasticité DIN53457 (MPa)	1900±1600
Durété (Indentation (10 s)) DIN 53456 (MPa)	125±5
Indice d'impact (0°C) DIN 53453 (J/m)	2.5±1
Propriétés thermiques	
Température de transition vitreuse (°C)	90±10
T° d'application (min-max) (°C)	-10- +75
Point de fusion (°C)	240
Indice de fluidité DIN(g/10 min)	(200°C/5.0kg)
Propriétés optiques	Transparent
Indice de refraction n ²⁰ _D	1.59
Stabilité	
Eau chaude/froide	+/+
Acides, concentration :basse/élevée	+/0
Bases, concentration : basse/élevée	+/+
Alcool	+
Graisses, huiles	+
Absorption à l'eau (%)	0.06 ± 0.04
Propriétés physiologiques	la majorité des qualités est autorisé pour le
	contact avec les aliments
Production, mise en œuvre	thermoformage, soudable, collable,
	imprimable
Traitement des résidus	
recyclage	+
compostage	-
combustion	+
lieu de décharge	+

^{+ =} stable ; 0 =faiblement stable ; - =instable

Tableau IX.4. Propriétés du polychlorure de vinyle sans et avec plastifiant [1, 2].

Polymère	PVC sans plastifiant	PVC avec plastifiant
Prix (FF/kg) (prix 1998)	2.7-6.8	1 ve avec plastifiant
Morphologie	largement amorphe	largement amorphe
Propriétés mécaniques		
Masse volumique DIN53479 (g/cm ³)	1.47±0.08	1.25±0.05
Résistance à la traction Rm DIN 53455	65±10	27±17
(MPa)	05210	2/21/
Module d'élasticité DIN53457 (MPa)	3150±350	1350±1150
Durété (Indentation (10 s)) DIN 53456	120±60	120±60
(MPa)		
Indice d'impact (0°C) DIN 53453 (J/m)	2±1	27±22
Propriétés thermiques		
Température de transition vitreuse (°C)	80±5	-
T° d'utilisation (min-max) (°C)	-5 - +90	-20- +60
Point de fusion (°C)	210±10	210±10
Indice de fluidité DIN(g/10 min)		
Propriétés optiques	opaque-transparent, 1.54	opaque-transparent, 1.54
Indice de réfraction n ²⁰ _D		
Stabilité		
Eau chaude/froide	+/0	+/+
Acides, concentration :basse/élevée	+/+	+/0
Bases, concentration : basse/élevée	+/+	+/+
Alcool	+	0
Graisses, huiles	+	0
Absorption à l'eau (%)	0.22±0.18	0.45±0.3
Propriétés physiologiques	inerte physiquement, contact	inerte physiquement, contact
	avec les aliments partiellement autorisé	avec les aliments partiellement autorisé
Production mice on muyre	thermoformage, formage à	thermoformage, formage à
Production, mise en œuvre	froid, soudable, imprimable	froid, soudable, imprimable
Traitement des résidus	mora, coadacto, imprimuero	
recyclage	+	+
compostage	-	-
combustion	+	+
lieu de décharge	+	+

⁺ = stable; 0 = faiblement stable; - = instable

Tableau IX.5. Propriétés du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et le poly(téréphtalate de butylène) (PBT) [1, 2].

Polymère	PET	PBT
Prix (FF/kg) (prix 1998)	5.5-6	
Morphologie	Amorphe ou semi-cristallin à 30-40%	semi-cristallin
Propriétés mécaniques		
Masse volumique DIN53479 (g/cm ³)	1.37	1.31
Résistance à la traction Rm DIN 53455 (MPa)	47±7	40±5
Module d'élasticité DIN53457 (MPa)	3100±200	2000±200
Durété (Indentation (10 s)) DIN 53456 (MPa)	200±10	180±10
Indice d'impact (0°C) DIN 53453 (J/m)	4±2	4±2
Propriétés thermiques		
Température de transition vitreuse (°C)	95±5	60±5
T° d'utilisation (min-max) (°C)	-20 - +100	-30 - +110
Point de fusion (°C)	255±15	250±10
Indice de fluidité DIN(g/10 min)	(260°C/2 .16kg)/19±16	(260°C/2 .16kg)/22±18
Propriétés optiques, indice de	opaque-transparent, 1.54	opaque,
réfraction n ²⁰ _D		1.55
Stabilité		
Eau chaude/froide	+/-	+/-
Acides, concentration :basse/élevée	+/0	0/-
Bases, concentration : basse/élevée	0/-	+/+
Alcool	+	+
Graisses, huiles	+	+
Absorption à l'eau (%)	0.2±0.1	0.1
Propriétés physiologiques	non nocif	non nocif
Production, mise en œuvre	thermoformage, usinage, soudable, collable	thermoformage, usinage, soudable, collable
Traitement des résidus		
recyclage	+	+
compostage	-	-
combustion	+	+
lieu de décharge	+	+

⁺ = stable; 0 = faiblement stable; - = instable

Tableau IX.6. Propriétés de l'alcool polyvinylique [1, 2].

Polymère	PVA
Capacité annuelle	
Prix (FF/kg) (prix 1998)	15-17
Morphologie	Semi cristallin
Propriétés mécaniques	
Masse volumique (g/cm ³)	1.25
Résistance à la traction Rm (MPa) (50%	$33-10^a$
r .h.)	
Module de Young (MPa) (50% r.h.)	329-1700 ^a
Allongement (%)	45-472 ^a
Propriétés thermiques	
T° d'utilisation (min-max) (°C)	160-225 ^a
Point de fusion (°C)	180-230 ^a
Indice de fluidité (g/10 min)	(2.16kg/230°C) 5-17 ^a
Propriétés optiques	Semicristallin
Indice de réfraction n ²⁰ _D	1,49
Stabilité	
Eau chaude/froide	-/-
Acides, concentration :basse/élevée	+ (si organique)
Alcool	+
Graisses, huiles	+
Absorption à l'eau (%)	15-18

^aSelon le type

⁺ = stable ; 0 = faiblement stable ; - = instable

IX-2. Principales applications.

Tableau IX.7. Caractéristiques, performances, applications et entreprises productrices de quelques polymères de synthèse [1, 3, 4].

Polymère	Caractéristiques/ Performances	Applications	Entreprises
PE-HD	propriétés mécaniques supérieures au PE-BD (rigidité, résistance aux chocs, tenue au stress-cracking), apte à la congélation (-40°C)), stérilisation, barrière vapeur d'eau, bon glissement grâce à sa structure cristalline, absence de fissuration sous tension, surface brillante	joints, caisses et casiers, isolements, bidons, bouteilles, bouchons vissés ou encliquetés, flacons, fûts et conteneurs réutilisables, pots, capes, films, tuyaux	Repsol, Chemapol, ECP- Enichem, Exxon, Fina Chemicals, Elf Chemicals, Elf Atochem, BASF, Schulman, DSM, Union Carbide, BP Chemicals
PE-BD	barrière vapeur d'eau, souplesse pour joints d'étanchéité, déchirabilité, flexibilité, très bonne étirabilité, faible prix, densité faible, propriétés en dépendance de la rigidité et la densité	joints, films étirables et rétractables pour fardelage, palettisation, jouets, emballages, barquettes, boîtages, bouchons vissés ou encliquetés, embouts, flacons, sacs, sachets, tubes	Hoechst, Repsol, DSM, Solvay, Fina Chemicals, ECP-Enichem, Schulman, Speed Plast, BASF, Phillips Petroleum, BASF, Chemapol, Huls, Eastman Chemicals
PP	bonne rigidité grâce à la cristallisation, bonne dureté de surface, tenue au stress cracking, bonne résistance aux produits chimiques, résistance au froid, résistance à la stérilisation, résistance à la pliure, apte à la congélation, (-40°C), apte au micro-ondes (+120°C), faible densité, très faible reprise d'humidité, bonne résistance aux chocs (copolymères)	alvéoles, barquettes, bouchons vissés et à charnières, caisses et casiers réutilisables, capes, feuilles pour thermoformage, boites, robinets, conteneurs, cables, films et sachets transparents, flacons, plats réchauffables, pots, seaux, tubes	APPRYL, Schulman, Fina, DSM, Lambert, AMP, Solvay, Chimidis, Hoescht, Repsol, Phillips Petroleum, BASF, Chemapol, Huls, Eastman Chemical, Montell et autres
PS	dureté et bonne rigidité, transparence cristal, grande brillance, mise en œuvre facile, excellente résistance aux chocs (PS choc)	emballages, relais, vaisselle de table ou de cuisine (plats, plateaux), boîtes à œufs, bouchons, capes, feuilles pour thermoformage (pots pour produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques)	BP chemicals, Enichem, Neste Chimie, Nippon Steel, Phillips Petroleum, Elf Atochem, Schulman, Speedplast, BASF, Dow France, Huls, Sogo et autres
PSE	légèreté, isothermie, densités multiples, formes simples ou complexes, étanchéité, tenue mécanique, résistance aux chocs, complexage PSE + films	barquettes, caissettes, caisses de transport, calages de protection, alvéoles, palettes de transport alimentaire	
PVC	bonne résistance aux chocs et à l'abrasion, bonne stabilité dimensionnelle, bonne étirabilité, machinabilité, excellente mémoire, tenue au stress cracking, autoextingible, bonnes propriétés électriques, bas prix	barquettes, boites, bouteilles, flacons, blisters, feuilles pour thermoformage, tuyaux à pression, films alimentaires, caisses, tubes flexibles	Solvay, Elf Atochem, Schulman, Chemapol, Hydro Polymers, BASF, Wacker Chimie, SGT, Ashland, Sogo, Emeraude Chimie et autres

Polymère	Caractéristiques/	Applications	Entreprises
•	Performances		-
PET	compatibilité aux parfums, résistance aux chocs, tenue pression interne, tenue au stress-cracking, barrière au gaz, grande rigidité et très bonne résistance en traction (chargés), bonne stabilité dimensionnelle, surface brillante, bonne résistance à chaud, possibilité d'ignifugation combinée à une bonne isolation électrique, sensibles à l'hydrolyse à chaud transparence (PET amorphe), tenue température (PET cristallisé)	barquettes (aussi pour fours dans le cas du PET cristallisé), boites, bouteilles, couvercles, feuilles pour thermoformage, composants résistants (wear), éléments électriques, films, flacons, pots, poignées, caisses	DSM, Ashland, Dupont de Nemours, Eastman Chemical, EMS, Chimidis, Thertec, Dow Chemical, Enichem, Bayer, Hoechst, Chimidis, GE Plastics, Huls et autres
PBT	Januari (palier, appareils cuisine,	
		coupleur	

IX-3. EMBALLAGES PLASTIQUES

L'emballage est le premier secteur utilisateur des matières plastiques en Europe. Cette utilisation répresente le 40% du plastique transformé en Europe. Néanmoins, du fait de leur légèreté, les polymères ne représentent en tonnage qu'environ 20% du marché total des matériaux d'emballage. Dans le **Tableau IX.8** on montre les principaux consommateurs à niveau européen de ce type de matériaux. On peut observer comme après l'Allemagne et l'Italie, la France ocupe la troisième place. En France, les applications du plastique dans l'emballage représentent plus de 1,7 millions de tonnes/an, soit 41% de la consommation totale de plastique. Ce type de matériau est le deuxième utilisé par l'industrie française de l'emballage, avec 26%. Parmi les différents types de matériaux utilisés le PE représente plus de la moitié de la consommation (voir **Tableau IX.9**). Après, il y a le PVC, PP, PS et PET avec une partie du marché aussi importante [3].

Tableau IX.8. Le marché européen de l'emballage plastique [3]

Allemagne	2250 KT
Italie	2136 KT
France	1730 KT
Grande Bretagne	1305 KT
Espagne	956 KT

Tableau IX.9. Les principaux matériaux d'emballage en France (1995) [3]

Matériaux	Consommation dans l'emballage	Part sur consommation globale
PE	877 KT	70 %
PVC	275 KT	33 %
PP	198 KT	28 %
PS	152 KT	60 %
PET	107 KT	90 %
PSE	37 KT	20 %

Grâce à la diversité des modes de transformation l'industrie de l'emballage peut produire une grande variété de produits. Dans le **Tableau IX.10** on montre un résumé des différents types de produits fabriqués en fonction du procédé de transformation.

Tableau IX.10. Principaux types de produits et applications dans le domaine de l'emballage selon le procédé d'application [3]

PROCEDES	PRODUITS	APPLICATIONS
Extrusion	Films	Sacs, sachets, films alimentaires,
	Feuilles	films étirables et rétractables pour
		fardelage (regroupement de
		produits) ou palettisation, feuilles
		pour thermoformage, tubes,
		manchons
Extrusion-soufflage	Corps creux	Bouteilles, flacons, bidons, fûts,
		conteneurs
Injection-soufflage	Corps-creux	Bouteilles, flacons, pots
Calandrage	Films, feuilles	Feuilles pour thermoformage
Rotomoulage	Corps creux (gros volumes)	Cuve, conteneur
Thermoformage	A partir de feuilles extrudées ou	Pot, gobelet, barquette, couvercle,
	calandrées	plateau à empreintes, blister
Injection	Pièces moulées	Bouchons, boîtes, pots, caisses,
		palettes, pompes, valves, barquettes
Moussage expansion	Pièces moulées (alvéolaires),	Boîtes, barquettes, caisses,
		caissettes, calages, logements
	feuilles (alvéolaires)	Thermoformage: barquettes, calages

En France (voir **Figure IX.1**) les principaux procédés de transformation sont l'extrusion (50%) suivi du soufflage (32%) et l'injection (9%).

Principales utilisations des plastiques dans l'emballage

Comme on peut voir dans la **Figure IX.2** il y a quatre grands secteurs utilisateurs d'emballages plastiques en France. La première grande utilisation est dans l'industrie alimentaire avec presque deux tiers des emballages produits. Les trois autres débouchés se partagent presque équitablement le tiers qui reste [3].

Agro-alimentaire

Sur les 65% du total des applications, 35% s'utilise dans l'alimentaire non liquide et 30% dans l'alimentaire liquide. Bien que les matières plastiques emballent plus de 50% des marchandises, elles ne constituent que le troisième matériau d'emballage avec 15,2% du marché en poids.

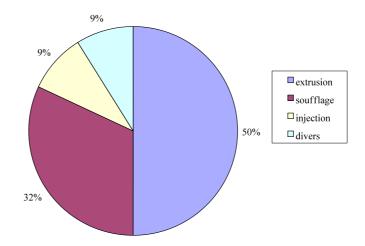


Figure IX.1. Principaux procédés de transformation des matériaux plastiques [3]

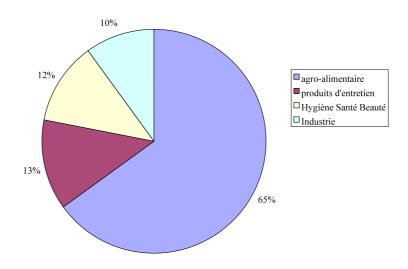


Figure IX.2. Principaux secteurs utilisateurs en France [3]

Les utilisations principales des emballages plastiques dans l'agro-alimentaire sont sous forme de barquettes, bouchons, bouteilles, caissettes, capes, couvercles, films, flacons, gobelets, opercules, pots, sachets, sacs alimentaires et tubes. Les types de matériaux utilisés sont : PVC, PET, PE, PEHD, PS, PSE, PP, OPP, PA, des résines barrières EVOH, PVDC (en utilisation multicouche). A titre d'exemple, il faut dire que 210 kT de PVC sont utilisées pour la fabrication de bouteilles d'eau, 90 kT de PET pour des bouteilles d'eau-boissons, 55 kT de PS pour les produits laitiers frais, 26 kT de PEHD pour des bouteilles de lait.

Les principales caractéristiques (atouts) de ce type d'emballages sont :

- -L'hygiène.
- -La conservation de toutes les qualités du produit emballé (goût, arôme, aspect...).
- -L'adaptation aux différents modes de distribution des produits agro-alimentaires ainsi qu'aux conditionnements à haute cadence nécessaires aux produits de grande consommation.

- -L'utilisation très pratique de la part du consommateur (produit prêt à l'emploi, utilisable de façon fractionnée, ludique dans certains cas).
- -La résistance à de grands écarts de température (congélateur/micro-ondes).
- -La grande variété de propriétés : légèreté, résistance, étanchéité, faible coût et, en fonction des besoins : transparents, opaques ou colorés.
- -La facilité d'information du consommateur grâce aux multiples possibilités d'impression et d'étiquetage.

Au niveau des exigences techniques, ce type d'emballage offre

- Une bonne conservation par une bonne imperméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau.
- L'empêchement du développement de moisissures mais aussi le dessèchement.
- La «respiration » : dans certains cas comme pour les fromages et salades, l'emballage doit laisser entrer l'oxygène et sortir le gaz carbonique.
- Si on réalise des traitements dans l'emballage comme cuissons sous vide, préparation pasteurisée ou stérilisation, les matières plastiques choisies conservent leurs propriétés de perméabilité, neutralité ou étanchéité requises. Dans le cas de la stérilisation, l'emballage sait rester imperméable à l'oxygène et à l'eau.
- Des propriétés barrières aux gaz, à la vapeur d'eau, aux arômes et à la lumière pour des besoins spécifiques.

Hygiène Santé-Beauté

Les emballages s'utilisent principalement dans ce domaine dans deux catégories: santé (pharmaceutique et médical), beauté (cosmétique-parfumerie-toilette).

Santé

Les principaux types d'emballages utilisés sont ampoules, blisters, bouchages, flacons, flacons de collyres, flaconnettes, nébuliseurs, piluliers, poches à sang, pompes, pots, seringues, tubes souples, tubes rigides.

Les principaux matériaux utilisés sont le principalement PVC, PP et PE. Le PS et PET sont utilisés mais en quantité mineure.

Les modes principaux de transformation sont l'extrusion soufflage, l'injection, le thermoformage et l'injection soufflage.

Les atouts des plastiques dans ce type d'applications sont :

- L'inertie vis-à-vis du contenu qui assure la préservation du principe actif.
- L'hermétique (bonne soudabilité garantissant l'inviolabilité).
- L'étanchéité.
- L'imperméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau nécessaire.
- L'organoleptique et l'inaltérabilité.
- L'incassabilité (qualité recherchée en milieu hospitalier et pour le consommateur).
- La souplesse ou rigidité selon les besoins.
- La transparence, translucidité ou opacité.
- La possibilité de stériliser.
- La fabrication de formes variées et bouchages adaptés.
- L'adéquation aux critères de la pharmacopée (nationale, européenne, américaine).

Beauté

Les principaux types de produits utilisés sont : boîtiers, bouchages, capes, capots, coiffes, couvercles, compacts, échantillons, flacons, flaconnettes, frettes, mécanismes des rouges à lèvres, opercules, pompes, pots, sticks, tubes souples, tubes rigides, valves.

Les matériaux utilisés sont PEBD, PEHD, PP, PET, PETG, PVC, PS, ABS, SAN, PMMA, PA, EVOH, Surlyn, matériaux barrières.

Les modes principaux de transformation sont la compression, l'extrusion-soufflage, l'injection, l'injection-soufflage, la coextrusion, la bi-injection, et l'injection sandwich.

Les principales propriétés qui sont exigées dans ce débouché sont

- Résistance aux chocs, aux rayures (PET, PETG...).
- Résistance chimique (aux produits alcooliques notamment pour les bouchons de parfumerie) avec le surlyn.
- Couleur, transparence (ou bien opacité, translucide...), forme.
- Aspect et toucher (brillant, mat, satiné...).

Produits d'entretien

Les principales utilisations de ce type d'applications sont pour les détergents liquides, liquides vaisselle, liquides pour vitres, nettoyants ménagers, eau de Javel, etc.

Les types de produits fabriqués sont : bidons (jusqu'à 5 L), bouchons, bouteilles, écorecharges, flacons (0,5 L à 1,5 L).

La matière plastique la plus utilisée est le PEHD avec 80% du tonnage total utilisé pour ce type de produits. En Europe il y a une production de 540 000 tonnes de bouteilles de PEHD de moins de 5 litres pour les produits d'entretien.

Industrie et distribution

Dans ce cas les fonctions cherchées sont : stocker, trier, protéger, transporter ou faciliter la manutention. Les types de produits principaux sont les caisses, casiers, palettes, films étirables et rétractables, emballages de calage et de protection, le cerclage, bidons, fûts, containers, flacons et les sacs de grande contenance. Les principaux matériaux utilisés sont PEHD, PP, PE, et PSE.

Liste des abréviations pour les polymères de synthèse.

PE BD polyéthylène basse densité

PE HD polyéthylène haute densité

PA polyamide

PS polystyrène et PSE polystyrène expansé

BOPP

PVC poly(chlorure de vinyle)

PP polypropylène

PET poly(téréphtalate d'éthylène)

PBT poly(téréphtalate de butylène)

PVA poly(alcool vinylique)

OPP poly(oxyde de propylène)

EVOH copolymère éthylène/alcool vinylique

PVDC poly(chlorure de vinylidène)

PETG

ABS copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène

SAN copolymère styrène/acrylonitrile

PMMA poly(méthacrylate de méthyle)

IX.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Fritz, H.-G., Seidenstücker, T., Bölz, U., and Juza, M., "Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials," Directorate-General XII. Science, Research and [1] Development, Stuttgart June 1994 1994.
- [2] [3] [4] European-Chemical-News, 19-25/04/99, .
- CSEMP Chambre Syndicale des Emballages en Matière Plastique. Documentation technique, 1999.
- Plasturgie-98 Multimedia, Impact, Annecy, 1998.

ANNEXES

I- COMPARAISON DES PRIX ET PERFORMANCES ENTRE POLYMERES DERIVES DU PETROLE ET POLYMERES D'ORIGINE NATURELLE

Ensuite, on présente des figures pour comparer prix et performance entre les polymères dérivées du pétrole et les polymères d'origine naturelle

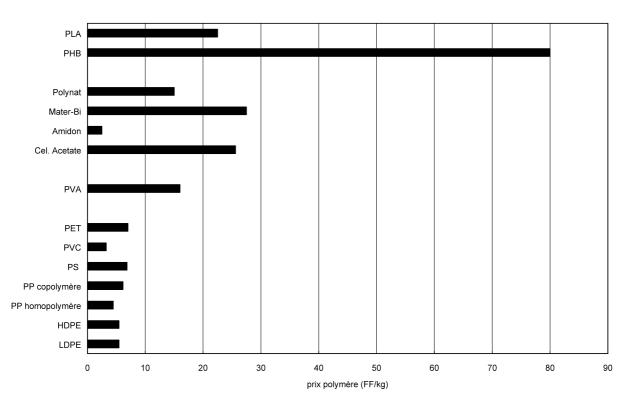


Figure A-1. Coût d'achat comparé des différentes polymères de synthèse et d'origine naturelle [1, 2] (1998)

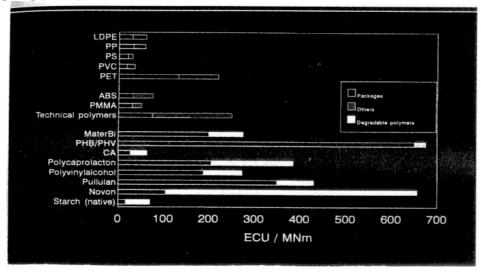


Figure A-2. Coûts spécifiques de résistance des différentes polymères de synthèse et d'origine naturelle [3]

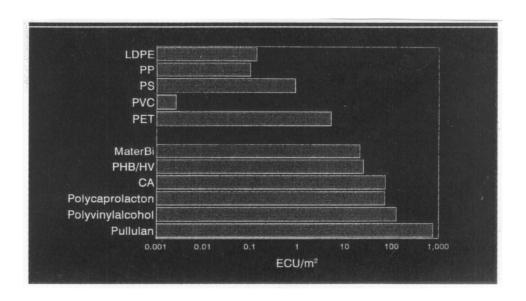


Figure A-3. Coûts comparés pour une même perméabilité à la vapeur d'eau [3]

II- RAPPEL SUR LES CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES MATERIAUX.

La difficulté rencontrée en cherchant à comparer les performances des matériaux vient de ce que les caractérisations ne sont pas faites selon des normes précises c-à-d avec des éprouvettes normalisées et des vitesses de déformations et/ou des conditions d'environnement précises.

Nous avons cherché à homogénéiser les données en utilisant des unités cohérentes et en cherchant à ne retenir que les valeurs caractéristiques reconnues par l'usage.

Rappel sur l'essai de traction.

Les normes précises le type d'éprouvettes à préparer (haltère, barreau); le type d'éprouvette dépend aussi du type de matériau polymère considéré. Il n'est possible d'obtenir des valeurs comparatives que si on emploie des éprouvettes de forme, de dimensions et de mode d'obtention identiques et qu'on soumette à l'essai dans des conditions bien définies de traitement préalable, de température, d'humidité et de vitesse de traction. Cet essai permet de déterminer le module d'élasticité par la tangente à l'origine d'une courbe de traction, la contrainte et l'allongement au seuil d'écoulement, la contrainte et l'allongement à la rupture.

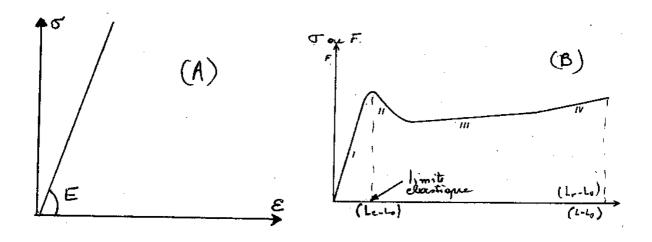


Figure A-4. Représentation schématique d'une courbe contrainte-déformation. (A) Matériaux à fracture fragile (B) Polymère semi-cristallin (et quelques amorphes) à température inférieure à Tg avec : Zone I : déformation élastique réversible ; zone II : limite élastique au seuil d'écoulement suivie d'une déformation plastique ; zone III : zone d'adoucissement ; zone IV : zone de durcissement suivi de la rupture.

L'allongement peut être déterminé en plaçant des repères sur l'éprouvette fixée entre les deux mâchoires d'une machine de traction dont l'une se déplace à vitesse constante; on devra déterminer la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (section droite initiale S_0). Les éprouvettes seront conditionnées en température et humidité relative (généralement 20° C, 65° RH). Expression des résultats :

- -contrainte au seuil d'écoulement = force appliquée/section droite initiale (en daN/cm² ou en Pa avec 1 daN/cm²= 10^5 Pa); $\sigma = F/S_0$ est la contrainte nominale
- -contrainte à la rupture force appliquée à la rupture/section droite initiale
- -allongement ou déformation au seuil d'écoulement(en %) $\Delta L/L_0$ x100 avec $\Delta L=Le-L_0$ et Le la longueur au seuil d'allongement ; $\epsilon=\Delta L/L_0$ est la déformation nominale
- -allongement ou déformation à la rupture (en %) $\Delta L/L_0$ x100 avec $\Delta L=$ Lr- L_0 et Lr la longeur à la rupture
- -<u>le module d'élasticité</u> <u>E</u> à partir de la tangente à l'origine à la courbe de traction (ou module de Young ; il s'exprime en daN/cm² ou en Pa)

Dans certains tableaux de notre rapport nous avons utilisé différents termes que nous essayons de classer et définir ci-dessous:

Module d'élasticité E (MPa ou GPa)	Module de traction
	Module de Young
	Rigidité
σ Contrainte à la rupture (MPa)	Résistance à la traction
	Résistance
	Module
ε Allongement à la rupture	Elongation à la rupture (%)
	Elongation (%)
	Allongement (%)

Il a été très difficile d'homogénéiser les nomenclatures dans le texte compte-tenu de la diversité des termes utilisés dans la littérature que nous avons analysée mais surtout à cause du manque de précision des auteurs qui souvent annoncent des valeurs numériques sans avoir parfaitement défini les conditions expérimentales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Hoffman, J. Chemical Prices, 1998.
- [1] [2] T., J. P., Les avancées des plastiques biodégradables, L'usine nouvelle, (2636), 60, 1998.
- Fritz, H.-G., Seidenstücker, T., Bölz, U., and Juza, M., "Study on production of thermoplastics and [3] fibres based mainly on biological materials," Directorate-General XII. Science, Research and Development, Stuttgart June 1994 1994.

Conclusions et Perspectives

Cette étude bibliographique a cherché à montrer les possibilités d'utilisation des polymères naturels issus de la biomasse. Nous avons également cherché à faire le point sur les différents types de matériaux qui ont été obtenus en précisant lorsque c'était disponible leurs principales performances et leurs prix. Nous donnons également les caractéristiques de quelques grands polymères de synthèse faisant partie des concurrents potentiels ou actuels des polymères naturels. La comparaison entre ces deux séries de caractéristiques doit permettre de juger de la validité de production de tel ou tel nouveau produit issu de la biomasse végétale.

Historiquement, la cellulose en particulier a été utilisée dans le domaine des fibres textiles ou techniques et des films; elle a ensuite été déplacée par les polymères de synthèse (polyamides, polyesters, polyoléfines) pour des raisons économiques dans le domaine des applications fibres en particulier. Récemment, elle a ressurgit avec la découverte d'un nouveau solvant directe de la cellulose conduisant aux fibres Tencel, par exemple; il s'agit d'un bel exemple de renouveau d'une filière. La recherche de nouveaux solvants plus commodes d'emploi, plus facilement régénérables, moins chers et moins polluants permettrait un nouvel élan et une extension des domaines d'application (bille, film...).

Cet exemple est remarquable ; la recherche de nouveaux solvants directs de la cellulose (et de l'amidon) devrait être prioritaire.

Dans les applications films, la cellophane a été remplacée par le PE, les polyesters...pour les mêmes raisons. Les acétates de cellulose gardent encore quelques créneaux d'utilisation mais sont trop chers pour beaucoup d'utilisations. A ce jour, nous ne connaissons pas de nouvelles transformations de la cellulose pour ce type d'usage. Le prix vient actuellement pour partie de l'exigence sur la qualité des celluloses de départ; nous avons mentionné l'obtention d'acétate de cellulose de bonne qualité à partir de celluloses moins nobles.

Il serait donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes de modifications chimiques plus fiables, moins coûteuses, non polluantes pour accéder à des acétates (ou esters mixtes) de la cellulose et de l'amidon de bonnes qualités.

Clairement, le domaine des épaississants en milieux aqueux et/ou organiques est un bon créneau d'utilisation des polymères naturels ; le domaine de l'utilisation à l'état solide est un problème complètement différent et il est plus délicat de conclure sur leur chance de succès.

Dans le domaine des épaississants une meilleure maîtrise de la modification chimique pour obtenir des produits plus homogènes et reproductibles est nécessaire ; les relations DS - nature du substituant - propriétés physiques n'ont que très peu été abordées mais sont nécessaires pour répondre à un cahier des charges.

Dans le domaine des matériaux, l'utilisation des fibres devrait être prometteuse en nappes liées par un additif naturel ou en renfort de matériaux composites.

Il s'agit de quelques orientations de R&D qui peuvent être suggérées après cette analyse bibliographique.

Le souhait des auteurs est que ce document soit utile au développement de nouvelles applications pour les grands polymères naturels.