

N° d'ordre

**UNIVERSITE DE REIMS – CHAMPAGNE ARDENNE**  
**ECOLE DOCTORALE : SCIENCES EXACTES ET BIOLOGIE**

**THESE**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

Discipline : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

**Emmanuelle SCHWACH**

**ETUDE DE SYSTEMES MULTIPHASES BIODEGRADABLES**  
**A BASE D'AMIDON DE BLE PLASTIFIE**  
**RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES**  
**APPROCHE DE LA COMPATIBILISATION**

Soutenue le 2 juillet 2004 devant le jury composé de :

Alain DUFRESNE	Professeur, EFPG-INPG Grenoble	Rapporteur
Yves GROHENS	Professeur, Université de Bretagne Sud	Rapporteur
Jean-Claude PRUDHOMME	Professeur, ESIEC Reims	Président
Guy SCHLATTER	Maître de Conférences, ECPM Strasbourg	Examineur
Jean-Luc SIX	Maître de Conférences, ENSIC Nancy	Examineur
Luc AVEROUS	Professeur, ECPM Strasbourg	Directeur de thèse



N° d'ordre

**UNIVERSITE DE REIMS – CHAMPAGNE ARDENNE**  
**ECOLE DOCTORALE : SCIENCES EXACTES ET BIOLOGIE**

**THESE**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

Discipline : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

**Emmanuelle SCHWACH**

**ETUDE DE SYSTEMES MULTIPHASES BIODEGRADABLES**  
**A BASE D'AMIDON DE BLE PLASTIFIE**  
**RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES**  
**APPROCHE DE LA COMPATIBILISATION**

Soutenue le 2 juillet 2004 devant le jury composé de :

Alain DUFRESNE	Professeur, EFPG-INPG Grenoble	Rapporteur
Yves GROHENS	Professeur, Université de Bretagne Sud	Rapporteur
Jean-Claude PRUDHOMME	Professeur, ESIEC Reims	Président
Guy SCHLATTER	Maître de Conférences, ECPM Strasbourg	Examineur
Jean-Luc SIX	Maître de Conférences, ENSIC Nancy	Examineur
Luc AVEROUS	Professeur, ECPM Strasbourg	Directeur de thèse



*... Si tu sais méditer, observer et connaître  
Sans jamais devenir sceptique ou destructeur,  
Rêver, mais sans laisser ton rêve être ton maître,  
Penser sans n'être qu'un penseur ...*

*... Alors les Rois, les Dieux, la Chance et la Victoire  
Seront à tout jamais tes esclaves soumis  
Et, ce qui vaut mieux que les Rois et la Gloire,  
Tu seras un homme, Mon Fils.*

*Si de Rudyard Kipling*

*A mon fils Axel,  
A Christophe,  
A mes parents,  
A Louise.*



*Ce travail a été réalisé au sein de l'UMR INRA-URCA FARE (Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage), dirigée par Monsieur Roger Douillard, Directeur de Recherches à l'INRA.*

*Je remercie Monsieur Yves Couturier, Professeur à l'ESIEC, de m'avoir accueillie dans son équipe.*

*Cette thèse a été effectuée sous la direction de Monsieur Luc Avérous, Professeur à l'ECPM de Strasbourg. Je tiens à le remercier pour son aide au cours de ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur Alain Dufresne, Professeur à l'EFPG-INPG de Grenoble, et Monsieur Yves Grohens, Professeur à l'Université de Bretagne Sud, d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir examiné cette thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Luc Six, Maître de Conférences à l'ENSIC de Nancy, et Monsieur Guy Schlatter, Maître de Conférences à l'ECPM de Strasbourg, qui ont accepté de participer au jury. Je remercie également vivement Monsieur Jean-Claude Prudhomme, Professeur à l'ESIEC de Reims, pour avoir présidé le jury de cette thèse.*

*Je remercie Europol'Agro pour le soutien financier nécessaire à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens vivement à remercier l'INRA de Reims, en particulier Messieurs Patrice Dole et Bernard Cathala pour leur contribution à l'avancée de ces travaux, leur sympathie et leur disponibilité.*

*Mes remerciements vont également à Messieurs Hicham Benhayoune et Jérémy Mallet pour leur gentillesse et leur participation active à la partie caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage.*

*Merci également à Messieurs Jean-Paul Onteniente et Stéphane Buet pour m'avoir guidée avec efficacité dans l'étude rhéologique des polyesters biodégradables.*

*Je remercie chaleureusement et sincèrement mes collègues, tant au niveau du laboratoire : Frédérique, Nathalie, Edhi, Ahmed et Antoine, que de l'ITUT ou de l'ESIEC, et plus spécialement Haïdar et Boussad pour leur amitié si précieuse.*

*Enfin, mes remerciements seraient incomplets si je n'y associais pas Christophe et mes parents pour leur patience et leur soutien tout au long de mes études et au cours de cette thèse.*





# *Sommaire*



## ABREVIATIONS

## TRAVAUX RELATIFS A CETTE ETUDE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>Partie A - Synthèse bibliographique générale.....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I. LES POLYMERES BIODEGRADABLES.....</b>	<b>5</b>
I.1. Définitions .....	5
I.2. Classification .....	7
I.2.1. Issus d'agro-ressources.....	7
I.2.1.1. Les polysaccharides .....	8
I.2.1.2. Les lignines.....	9
I.2.2. Issus de micro-organismes.....	9
I.2.3. Issus de biotechnologies.....	10
I.2.4. Issus de ressources fossiles .....	11
I.2.4.1. Polyester aliphatique .....	12
I.2.4.2. Copolyester aliphatique .....	12
I.2.4.3. Copolyester aromatique.....	13
I.3. Propriétés et applications .....	14
I.3.1 Issus d'agro-ressources.....	14
I.3.1.1. Les polysaccharides .....	14
I.3.1.2. Les lignines.....	17
I.3.2. Issus de micro-organismes.....	17
I.3.3. Issus de biotechnologies.....	18
I.3.4. Issus de ressources fossiles .....	19
I.4. Conclusion .....	20
<b>CHAPITRE II. L'AMIDON PLASTIFIE .....</b>	<b>21</b>
II.1. La structure de l'amidon natif.....	21
II.1.1. L'amylose.....	22
II.1.2. L'amylopectine .....	23

II.1.3. Structure des granules d'amidon.....	24
II.2. Transformations physiques de l'amidon .....	26
II.2.1. La sorption.....	27
II.2.2. La gélatinisation .....	27
II.2.3. La rétrogradation .....	27
II.2.4. La cuisson-extrusion .....	28
II.3. Plastification de l'amidon .....	29
II.3.1. Les plastifiants .....	30
II.3.2. Comportement rhéologique.....	31
II.3.3. Propriétés mécaniques .....	32
II.3.4. Transitions thermiques de l'amidon plastifié.....	34
II.4. Conclusion.....	35
<b>CHAPITRE III. LES MELANGES DE POLYMERES .....</b>	<b>37</b>
III.1. Thermodynamique des mélanges .....	37
III.1.1. Théorie de Flory-Huggins .....	38
III.1.2. Equilibre entre phases. Diagramme de phases.....	39
III.2. Critères de miscibilité.....	42
III.2.1. Comportement mécanique .....	43
III.2.2. Comportement rhéologique.....	44
III.2.3. Comportement physico-chimique et observation microscopique .....	45
<b>CHAPITRE IV. LES MELANGES AMIDON / POLYESTERS BIODEGRADABLES.....</b>	<b>49</b>
IV.1. Les mélanges à base d'amidon natif.....	50
IV.1.1. Propriétés mécaniques.....	50
IV.1.2. Morphologie et propriétés interfaciales .....	51
IV.2. Les mélanges à base d'amidon déstructuré et plastifié .....	52
IV.2.1. Mélanges à base d'amidon déstructuré.....	52
IV.2.2. Mélanges à base d'amidon plastifié .....	54
IV.2.2.1. Les mélanges avec le poly( $\epsilon$ -caprolactone).....	54
IV.2.2.2. Les mélanges avec d'autres polyesters biodégradables.....	56
IV.3. Conclusion .....	58

<b>Partie B - Evaluation de la compatibilité dans les systèmes amidon plastifié / polyesters biodégradables</b> .....	59
<b>CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	59
I.1. La tension interfaciale dans les mélanges de polymères .....	59
I.1.1. Interface / interphase .....	59
I.1.2. La tension interfaciale à l'état solide .....	60
I.1.2.1. Relation énergie de surface - tension interfaciale .....	61
I.1.2.2. Théorie du mouillage - Adhésion.....	62
I.1.3. La tension interfaciale à l'état fondu .....	64
I.1.3.1. La méthode du fil cassant .....	65
I.1.3.2. La méthode de la rétraction d'un fil enrobé.....	66
I.1.3.3. La méthode de la goutte rétractée .....	67
I.2. Modélisation .....	68
I.2.1. Modélisation du comportement mécanique.....	68
I.2.1.1. Le module de traction .....	68
I.2.1.2. La contrainte maximale.....	70
I.2.2. Modélisation du comportement rhéologique.....	72
I.2.2.1. Introduction .....	72
I.2.2.2. Rhéologie des mélanges de polymères .....	72
I.3. Observation microscopique des mélanges de polymères.....	74
I.3.1. La morphologie .....	74
I.3.2. Classification des interfaces de mélanges : rôle de l'interface .....	75
I.4. Conclusion .....	76
<b>CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES</b> .....	77
II.1. Matériel .....	77
II.2. Mise en œuvre .....	78
II.2.1. Obtention de la formulation d'amidon plastifié .....	78
II.2.2. Préparation des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable .....	79
II.3. Méthodes de caractérisation.....	80
II.3.1. Caractérisation interfaciale.....	80
II.3.1.1. A l'état solide .....	80

II.3.1.2. A l'état fondu.....	80
II.3.2. Caractérisation mécanique .....	81
II.3.3. Caractérisation rhéologique.....	81
II.3.4. Caractérisation morphologique .....	82
II.3.4.1. Détermination de la co-continuité des mélanges .....	82
II.3.4.2. Microscopie électronique à balayage .....	83
<b>CHAPITRE III. DETERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE A L'ETAT SOLIDE ET CALCUL DU TRAVAIL THEORIQUE D'ADHESION .....</b>	<b>85</b>
III.1. Calcul des tensions de surface de chaque polyester et de l'amidon plastifié .....	85
III.1.1. Détermination des angles de contact.....	85
III.1.2. Détermination des tensions de surface .....	86
III.2. Calcul du travail théorique d'adhésion .....	86
III.3. Corrélation avec l'adhérence des multicouches déterminée par test de pelabilité.....	87
<b>CHAPITRE IV. TENSION INTERFACIALE A L'ETAT FONDU .....</b>	<b>89</b>
IV.1. Mélange de polymères traditionnels .....	89
IV.2. Cas d'un système amidon plastifié/polyester biodégradable .....	89
<b>CHAPITRE V. COMPORTEMENT MECANIQUE DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE .....</b>	<b>93</b>
V.1. Evolution des propriétés mécaniques .....	93
V.1.1. Mélanges amidon plastifié/PLA.....	93
V.1.2. Mélanges amidon plastifié/PCL.....	94
V.1.3. Mélanges amidon plastifié/PBAT .....	94
V.1.4. Mélanges amidon plastifié/PBSA .....	95
V.1.5. Mélanges amidon plastifié/PEA.....	95
V.2. Modélisation des propriétés mécaniques.....	96
V.2.1. Le module d'Young.....	96
V.2.1.1. Modèles basés sur la composition.....	97
V.2.1.2. Modèles basés sur la morphologie .....	99
V.2.2. La contrainte maximale .....	103

<b>CHAPITRE VI. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE</b> .....	109
VI.1. Evolution des propriétés rhéologiques .....	109
VI.1.1. Validation de la filière instrumentée .....	109
VI.1.2. Evolution de la viscosité.....	111
VI.2. Modélisation de la viscosité des mélanges.....	114
VI.2.1. Comparaison par rapport à la loi d'additivité des mélanges de polymères.....	114
VI.2.2. Modélisation de la viscosité des mélanges présentant une déviation négative .....	116
<b>CHAPITRE VII. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE</b> .....	121
VII.1. Détermination du pourcentage de continuité du polyester .....	121
VII.2. Prévion des structures et validation.....	122
VII.3. Développement de la morphologie co-continue.....	128
VII.3.1. Influence de la viscosité .....	128
VII.3.2. Impact de la co-continuité sur les propriétés mécaniques .....	132
<b>CONCLUSION</b> .....	135
<b>PARTIE C - COMPATIBILISATION DES SYSTEMES AMIDON PLASTIFIE/PLA</b> .....	139
<b>CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	139
I.1. Compatibilisation <i>in-situ</i> .....	139
I.1.1. Addition de peroxyde .....	140
I.1.2. Addition de diisocyanate.....	140
I.2. Compatibilisation par ajout d'un copolymère amphiphile .....	142
I.3. Compatibilisation par fonctionnalisation.....	145
I.4. Conclusion .....	148
<b>CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES</b> .....	149
II.1. Matériel .....	149
II.2. Mise en œuvre .....	150
II.2.1. Obtention de la formulation d'amidon plastifié .....	150
II.2.2. Préparation des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés .....	151

II.3. Méthodes d'étude physique .....	151
II.3.1. Tests de traction.....	152
II.3.2. Analyse enthalpique différentielle.....	152
II.3.3. Résonance magnétique nucléaire.....	153
II.3.4. Chromatographie d'exclusion stérique .....	153
<b>CHAPITRE III. COMPATIBILISATION IN-SITU DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/PLA.....</b>	<b>155</b>
III.1. Caractérisation des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés .....	155
III.1.1. Caractérisation physico-chimique du PLA extrudé.....	155
III.1.2. Evolution des propriétés mécaniques.....	156
III.1.3. Evolution des propriétés thermiques.....	158
III.1.3.1. Matériaux purs .....	158
III.1.3.2. Mélanges de polymères.....	160
III.2. Compatibilisation par addition de peroxyde – Effet sur les propriétés mécaniques et thermiques.....	164
III.2.1. Effets sur les propriétés mécaniques.....	164
III.2.2. Influence sur les propriétés thermiques.....	167
III.3. Compatibilisation par addition de diisocyanate – Effet sur les propriétés mécaniques et thermiques.....	169
III.3.1. Effets sur les propriétés mécaniques.....	170
III.3.2. Influence sur les propriétés thermiques.....	172
III.4. Conclusion .....	177
<b>CHAPITRE IV. COMPATIBILISATION DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/PLA PAR AJOUT D'UN COPOLYMERE AMPHIPHILE .....</b>	<b>179</b>
IV.1. Synthèse de l'amylose-g-PLA par ROP.....	179
IV.1.1. Mécanisme de la réaction .....	179
IV.1.2. Mode opératoire .....	180
IV.2. Caractérisation de l'amylose-g-PLA .....	182
IV.2.1. Par résonance magnétique nucléaire.....	183
IV.2.2. Par analyse enthalpique différentielle.....	186
IV.3. Effets sur les propriétés mécaniques.....	187
IV.4. Influence sur les propriétés thermiques.....	189



<b>CONCLUSION.....</b>	<b>193</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>195</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>201</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES.....</b>	<b>213</b>



# *Abréviations*



## **MATERIAUX UTILISES**

A65G35 : formulation d'amidon plastifié contenant 65% d'amidon natif et 35% de glycérol  
A70G18E12 : formulation d'amidon plastifié contenant 70% d'amidon natif, 18% de glycérol et 12% d'eau  
A-g-PLA : amylose-greffée-PLA  
CHCl<sub>3</sub> : chloroforme  
DMSO : diméthyl sulfoxyde  
Et<sub>2</sub>O : diéthyl éther  
EtOH/acOH : solution d'alcool acidifiée  
HCl : acide chlorhydrique  
MDI : 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate)  
NaBr : bromure de sodium  
PBAT : poly(butylène adipate téréphtalate)  
PBSA : poly(butylène succinate adipate)  
PCL : poly( $\epsilon$ -caprolactone)  
PEA : poly(ester amide)  
PEbd : poly(éthylène) basse densité  
PLA : poly(acide lactique)  
POB : peroxyde de benzoyle  
PS : poly(styrène)  
PSLi : polystyryl lithium  
Sn(Oct)<sub>2</sub> : bis (2-éthylhexanoate) d'étain  
THF : tétrahydrofuranne

## **TECHNIQUES UTILISEES**

AED : analyse enthalpique différentielle  
BTM : breaking thread method, méthode du fil cassant  
DDRM : deformed drop retraction method, méthode de la goutte rétractée  
IFRT : imbedded fiber retraction technique, méthode de la rétraction d'un fil enrobé  
MEB : microscopie électronique à balayage  
RMN : résonance magnétique nucléaire  
ROP : ring-opening polymerization, polymérisation par ouverture de cycles

SDV : slit die viscometer, viscomètre à filière rectangulaire

SEC : size exclusion chromatography, chromatographie d'exclusion stérique

### **PARAMETRES EXPERIMENTAUX**

a : paramètre ajusté du modèle de porosité

d : densité

E : module d'Young

E/R : énergie d'activation

K : consistance

$K_b$  : paramètre ajusté du modèle de Nicolais-Narkis

$K'$  : paramètre ajusté du modèle de Bousmina-Palierne-Utracki

m : indice de pseudo-plasticité

RCC : région de continuité complète

$S'$  : paramètre ajusté du modèle de Nielsen

SP : seuil de percolation

T : température

$T_c$  : température de cristallisation

$T_f$  : température de fusion

$T_g$  : température de transition vitreuse

$W_{12}$  : travail théorique d'adhésion

X : taux de cristallinité

$\Delta H_c$  : enthalpie de cristallisation

$\Delta H_f$  : enthalpie de fusion

$\varepsilon$  : allongement à la rupture

$\phi$  : fraction volumique

$\gamma$  : énergie de surface

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

$\gamma_{12}$  : tension interfaciale du mélange

$\gamma^d$  : composante dispersive de l'énergie de surface

$\gamma^p$  : composante polaire de l'énergie de surface

$\eta$  : viscosité

$\lambda$  : paramètre ajusté du modèle de Takayanagi

$\lambda'$  : paramètre ajusté de l'équation de Lin

$\nu$  : coefficient de Poisson

$\theta$  : angle de contact

$\sigma$  : contrainte maximale

%C : pourcentage de continuité





*Travaux relatifs  
à cette étude*



Ce travail de thèse a donné lieu à diverses publications et communications.

***Articles internationaux :***

- Martin O., **Schwach E.**, Avérous L., Couturier Y. (2001). "Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch." *Starch/Stärke*, 53, 372-380.
  
- **Schwach E.**, Avérous L. (2004). "Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties." *Polymer International*, 53, 2115-2124.

***Communications par posters :***

- Avérous L., Dole P., Martin O., **Schwach E.**, Couturier Y. (2001). Etudes de mélanges : polyesters biodégradables – amidon plastifié. *4<sup>ème</sup> Colloque Franco-Québécois. Nancy (France), 5-6 juillet 2001.*
  
- **E. Schwach**, L. Avérous. (2002). Etude de la compatibilité à l'interface dans des systèmes amidon plastifié / polyesters biodégradables. *Biopolymères aux interfaces dans les mousses, émulsions, matériaux et systèmes biologiques. INRA Nantes, 25-26 novembre 2002.*



# *Introduction générale*



Tout au long de l'histoire, les hommes ont exploité les polymères élaborés par la nature, comme la soie, la laine ou la cellulose. Dans les années 50, avec les progrès de la chimie, les dérivés du pétrole ont donné naissance à un grand nombre de polymères synthétiques thermoplastiques, tels que le polystyrène, le polypropylène et le polyéthylène, employés de nos jours dans quasiment tous les domaines de la vie quotidienne et de l'industrie.

Or, on se rend compte, de plus en plus souvent, que l'usage des polymères d'une durée de vie longue pour les applications de courte durée dans des secteurs tels que l'emballage (26% des emballages sont en plastique) n'est nullement justifié, en raison notamment du souci croissant de préserver les écosystèmes. La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de la pétrochimie. Etant donné leur longue durée de vie dans la nature, les matières plastiques traditionnelles, abandonnées çà et là, constituent une source importante de pollution pour l'environnement et représentent une menace pour les écosystèmes avec des effets à long terme et à retardement. La recherche de solutions visant à remplacer les polymères non dégradables par des plastiques biodégradables, en particulier pour l'emballage et les objets jetables, présente un intérêt majeur aussi bien pour les responsables politiques que pour le secteur du plastique.

La politique agricole commune (PAC) en mettant en place un système de jachère a libéré des terres. Le monde agricole, à la recherche de nouveaux débouchés pour ses productions, est directement intéressé par une diversification vers de nouvelles utilisations non-alimentaires (VANA). Dans les années 1970, sont apparus des biomatériaux élaborés à partir de polymères naturels (biopolymères), tels que l'amidon. L'amidon est un matériau abondant, peu coûteux, renouvelable et totalement biodégradable. L'idée de remplacer les matières synthétiques par des agro-ressources renouvelables ne vient pas uniquement du fait de leurs bas prix mais aussi des propriétés de biodégradation du produit final. Cela permettrait d'un côté de réduire la quantité de déchets et le recyclage, mais aussi de réduire les surplus de l'agriculture et de développer des applications non-alimentaires. De plus, ceci s'inscrit totalement dans une perspective de développement durable.

Dans le contexte de développement d'applications non alimentaires des agro-ressources, un programme intitulé "Nouveaux matériaux d'emballages respectueux de l'environnement issus de matières premières végétales régionales" a été initié en 1994 sous l'impulsion de la Chambre Régionale d'Agriculture de Champagne-Ardenne et coordonné par Europol'Agro.

Ce programme, rebaptisé "Valorisation industrielle de l'amidon dans le domaine des matériaux, du papier et de la cosmétique par la mise au point de nouveaux dérivés d'amidon (AMIVAL)" en 2000, vise la valorisation de l'amidon de blé, ressource régionale, entre autre sous forme plastifié, mis en œuvre par les moyens conventionnels de plasturgie.

Cependant, l'amidon plastifié seul n'est pas aisément utilisable pour des applications dans l'emballage à cause d'une trop grande sensibilité à l'eau et de propriétés mécaniques insuffisantes. Pour pallier à ces faiblesses, plusieurs stratégies existent. Celle qui est développée depuis de nombreuses années au sein de l'UMR INRA/URCA FARE (Fractionnement des agro-ressources et emballage) est d'associer l'amidon plastifié à un autre polymère biodégradable. L'effet est une amélioration des propriétés mécaniques et une diminution du caractère hydrophile de l'amidon plastifié (meilleure résistance à l'eau) tout en préservant la biodégradabilité de l'ensemble.

Des travaux antérieurs entrepris par l'équipe "Polymères et Plasturgie" de l'UMR sur les mélanges et multicouches entre amidon plastifié et différents polyesters biodégradables commercialisés avaient montré, par différentes approches, qu'en fonction du polyester utilisé des niveaux de compatibilité variables avec la phase amylicée étaient obtenues. Le but de ce travail de thèse est donc notamment de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, les prévoir et ainsi de présenter des solutions adéquates.

L'étude bibliographique présentée dans la **Partie A** de ce travail permet d'abord de définir, recenser et classer les différents types de polymères biodégradables en fonction de leur origine. Après une présentation générale de l'amidon, les transformations et propriétés physiques de l'amidon plastifié sont présentées. Différentes techniques de détermination de la miscibilité dans le cas de mélanges de polymères sont ensuite proposées. Enfin, une revue des travaux sur les mélanges amidon/polyesters biodégradables est réalisée, d'abord sur les mélanges à base d'amidon natif, puis sur les mélanges à base d'amidon déstructuré et plastifié.

La **Partie B** de cette thèse concerne l'étude de la compatibilité interfaciale de ces systèmes avec la mise en évidence de différentes relations structure-propriétés. Différentes approches sont étudiées : la tension interfaciale à l'état solide et à l'état fondu, les propriétés mécaniques et leur modélisation, les propriétés rhéologiques et leur modélisation et enfin la



morphologie. La compatibilité est un facteur important puisqu'elle gouverne la morphologie de mélange ainsi que les propriétés physiques et mécaniques du système.

Les travaux antérieurs ayant montré les faibles propriétés d'associations amidon plastifié/polyester biodégradable sans ajout d'agent de compatibilisation, la démarche proposée dans la **Partie C** consiste donc à compatibiliser ces mélanges suivant deux stratégies :

- formation *in-situ* d'un compatibilisant par addition de peroxyde ou de diisocyanate lors de la mise en œuvre
- introduction pendant la mise en œuvre d'un copolymère greffé amphiphile (prêt à l'emploi) que nous avons développé et caractérisé.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux mélanges amidon plastifié/PLA en raison de l'intérêt de ce polyester biodégradable : disponible commercialement en grande quantité, issu de ressources renouvelables, biodégradable. L'étude des propriétés mécaniques et thermiques est donc réalisée afin de mettre en évidence l'amélioration de la compatibilité.



*Synthèse  
Bibliographique  
Générale*



## CHAPITRE I. LES POLYMERES BIODEGRADABLES

### I.1. DEFINITIONS

Depuis quelques années, l'intérêt des polymères biodégradables ou biopolymères comme matériaux de substitution aux polymères d'origine pétrochimique est de plus en plus mis en avant. Actuellement, les principaux domaines d'application des biopolymères sont les sacs de compostage (38%), les emballages alimentaires (6%), l'agriculture (6%) et le reste (50%) : emballages non alimentaires, chips de calage, flacons cosmétiques, etc. Pour évaluer les avantages de ces nouveaux matériaux, il peut être nécessaire de connaître leur biodégradabilité.

La biodégradabilité ou dégradation biotique est un phénomène complexe, difficile à mesurer. De fait, les normes qui en fixent les conditions opératoires sont nombreuses. À l'heure actuelle, se dégage une tentative d'harmonisation à l'échelle de l'Union Européenne. De nombreuses définitions ont été officiellement établies. Elles dépendent des organismes de normalisation qui les ont écrites (ASTM, CEN, ISO, OECD), ainsi que des techniques de mesure de la biodégradabilité et du milieu dans lequel la biodégradation a lieu (liquide, inerte, compost). La distinction entre la dégradation (abiotique) et la biodégradation doit être faite. La dégradation est une modification irréversible dans la structure chimique du polymère impliquant des changements de ses propriétés (Van der Zee et al., 1998). Les polymères peuvent être dégradés par cinq types de mécanismes pouvant interagir (Decriaud-Calmon et al., 1998) :

- photodégradation
- dégradation chimique (hydrolyse, oxydation)
- dégradation thermique
- dégradation mécanique
- biodégradation en présence de micro-organismes.

Les phénomènes de dégradation abiotique et biodégradation sont différents, et il n'est pas aisé, au cours de la "désintégration" du matériau, de séparer la dégradation abiotique (dégradation due à l'oxygène, l'eau, le soleil) et biotique (due aux micro-organismes). Les

deux types de dégradation peuvent coexister dans la nature pour dégrader les polymères et génèrent différents degrés de dégradation (fragilisation, fragmentation, solubilisation).

La norme ASTM D-5488-94d définit une matière biodégradable comme étant une matière "apte à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le mécanisme fondamental de ce processus reposant sur l'action enzymatique des micro-organismes, laquelle peut être mesurée au moyen de tests standards, à un moment donné, afin de déterminer les possibilités réelles de destruction du produit".

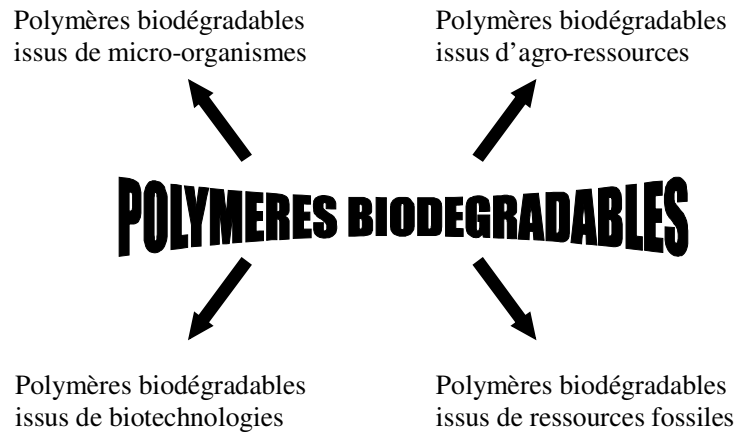
Plusieurs autres approches existent, variables en fonction des auteurs, des méthodes de mesure de la biodégradabilité, ou selon le milieu (sol, eau, compost ou décharge) et en présence ou non d'air (aérobie ou anaérobie). Etant donné la complexité des phénomènes mis en jeu, la mesure de la biodégradabilité d'un matériau est donc difficile à mettre en œuvre. Ces mesures peuvent être effectuées en laboratoire ou en milieu naturel, selon trois catégories de tests :

- le test de Sturm (1973) qui est un test de laboratoire en milieu liquide pour lequel le milieu est bien maîtrisé et reproductible
- les tests de simulation en laboratoire, en milieu liquide, solide ou inerte, où les conditions de biodégradation sont moins bien maîtrisées
- les tests in situ sur sol et compost où les conditions sont connues mais non maîtrisées.

Les expérimentations menées en laboratoire et sur le terrain dans différentes conditions de sol et de climat ont révélé que la biodégradabilité des biopolymères s'étale de deux mois à deux ans. Toutefois, il demeure difficile de comparer les résultats. Un consensus s'est pourtant dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. Le concept d'un "polymère biodégradable acceptable pour l'environnement" a été introduit par Swift (1992). Ainsi, la définition de la biodégradation doit introduire, en plus du degré de biodégradation, l'impact des produits de dégradation sur l'environnement, c'est-à-dire l'éco-toxicité. Ainsi, la norme NF EN 13432, sur l'aptitude au compostage et à la biodégradation des matériaux d'emballage, prévoit de tester la non-toxicité des matériaux en quantifiant les éventuelles libérations de toxiques dans le sol.

## I.2. CLASSIFICATION

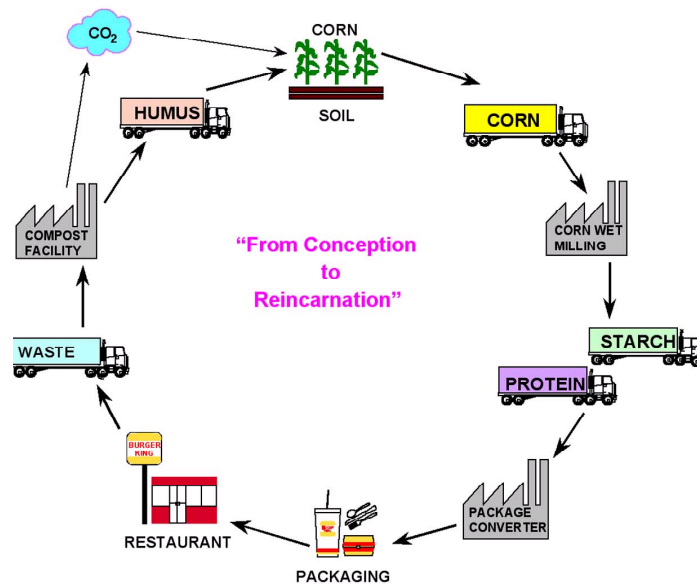
Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes (Avérous, 2004), comme exposé sur la Figure A-1.



**Figure A-1** : Les différentes familles de polymères biodégradables

### I.2.1. Issus d'agro-ressources

Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables (Figure A-2).



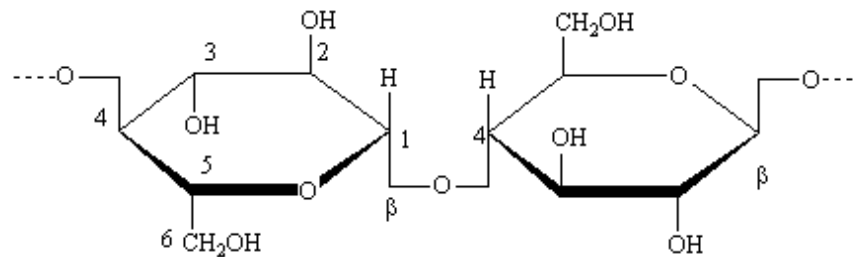
**Figure A-2** : Le cycle du carbone des agro-matériaux

Ils sont issus de plusieurs types d'agrocomposés tels que les polysaccharides ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques.

### I.2.1.1. Les polysaccharides

Ils peuvent être d'origine bactérienne (xanthane ...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates ...) ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques.

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur notre planète. C'est l'élément constitutif du bois et également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie. En fonction de l'origine botanique, les quantités de cellulose contenues dans la plante peuvent varier de 40 à 95% par rapport à la matière première sèche. C'est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectés par une liaison glycosidique  $\beta$ -(1-4) (Figure A-3). La masse molaire de la chaîne de cellulose varie beaucoup : de 50000 à  $2,5 \times 10^6$ , en fonction de son origine et du traitement d'extraction utilisé.



**Figure A-3** : Représentation schématique d'une chaîne de cellulose

L'amidon est le second composé glucidique bio-synthétisé après la cellulose mais c'est la principale source d'énergie pour la vie animale et donc pour l'homme. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales (30-80% de la matière sèche), les légumineuses (25-50% de la matière sèche) et les tubercules (60-90% de la matière sèche). L'amidon sera plus amplement traité dans le chapitre II.



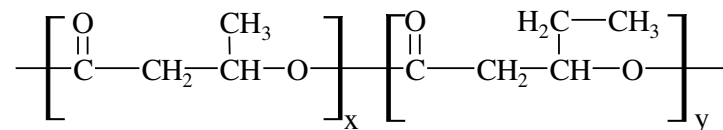
### I.2.1.2. Les lignines

Les lignines représentent les seconds agro-matériaux les plus abondants sur la planète, après les polysaccharides. En fonction de l'espèce et de l'âge du végétal ainsi que du procédé d'extraction, il existe une grande diversité de structures. La structure de base est néanmoins commune à toutes les lignines : il s'agit de macromolécules ramifiées. Toutes les lignines isolées des végétaux sont entièrement amorphes. Les lignines sont présentes dans tous types de plantes, en quantités variables (17% pour les graminées, 31% pour les conifères). Elles sont généralement associées avec la cellulose : on parle de ligno-cellulose.

### I.2.2. Issus de micro-organismes

Les polymères d'origine microbienne utilisés pour la réalisation d'emballages biodégradables et/ou recyclables sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et, excrétés ou stockés par les micro-organismes (Krupp et Jewell, 1992). Actuellement, certains organismes sont modifiés par génie génétique (OGM) de manière à faire synthétiser par la plante, un polymère. On obtient le polymère par fractionnement de celle-ci.

Parmi les polyesters d'origine naturelle, des polyhydroxyalcanoates (PHA) ont trouvé des applications dans le domaine de l'emballage. Les PHA constituent, pour les micro-organismes, des formes de stockage d'énergie élaborées au cours du processus de fermentation. Le choix des milieux de fermentation et des souches microbiennes détermine la composition des polymères synthétisés ainsi que leur rendement de production. Cette famille comprend principalement un homopolymère, le poly(hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) (Figure A-4) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable.



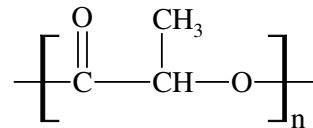
**Figure A-4** : Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)

Commercialisé sous le nom de Biopol<sup>®</sup> par la firme britannique ICI (devenue ensuite Zeneca), le PHBV a ensuite été repris par Monsanto (USA) en 1996. Cependant, en raison

d'un coût élevé d'extraction et de purification, la production a été stoppée en 1999. Aujourd'hui, Metabolix produit à nouveau du PHBV à partir des brevets de Monsanto. En 1995, une compagnie brésilienne, Copersucar-PHB Industrial, a mis au point une unité pilote de production de PHB à partir de la fermentation alcoolique du sucre de canne (Nonato et al., 2001). Leur production est aujourd'hui de 4000 tonnes par an et le prix de ce PHB est d'environ 5 €/kg, soit moitié moins cher que le PHB de Monsanto. Procter et Gamble ont récemment développé une nouvelle gamme de PHA sous le nom commercial NODAX. Le démarrage de la production est prévu pour 2005.

### I.2.3. Issus de biotechnologies

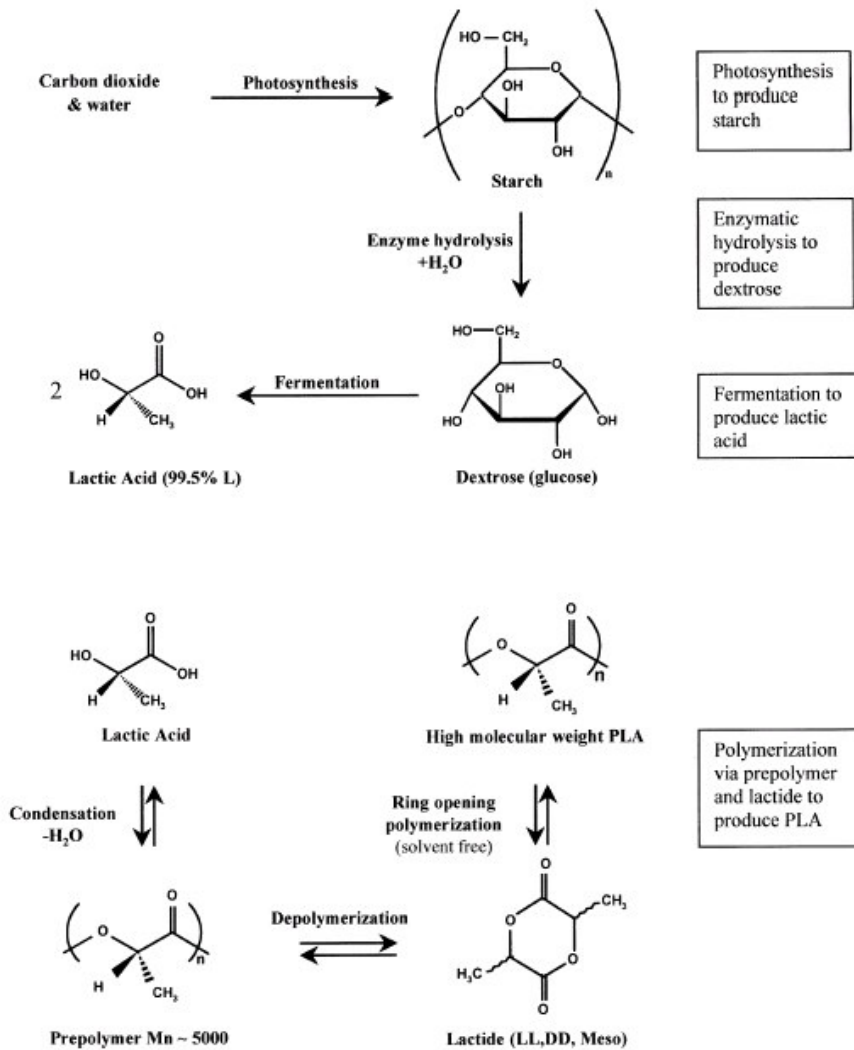
Le poly(acide lactique) ou PLA, représenté Figure A-5, est un polyester aliphatique linéaire. C'est un polymère thermoplastique synthétisé par polymérisation avec ouverture de cycle (ROP) de lactides, oligomères de l'acide lactique (Lunt, 1998). Les énantiomères D- et L- de l'acide lactique servant à la synthèse peuvent être obtenus par voie chimique ou biologique. Les liaisons esters du PLA sont sensibles à l'hydrolyse chimique et enzymatique.



**Figure A-5** : Poly(acide lactique) (PLA)

L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique. Ses applications se sont limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité. Cependant, Cargill Dow LLC (USA) a développé une production à partir d'amidon de maïs. L'acide lactique est obtenu par fermentation de l'amidon (Figure A-6) puis polymérisé en D,L-PLA sous le nom NatureWorks® (Vink et al., 2003), présentant 92% de L-PLA et 8% de D,L-PLA.

Désormais disponible à l'échelle commerciale, le PLA NatureWorks® produit par Cargill Dow à raison de plus de 100000 T/an est un polymère attractif car facilement transformable et issu de ressources renouvelables. Ses applications se sont donc logiquement élargies, principalement dans le domaine de l'emballage. Son prix de l'ordre de 3€/kg fait de lui le polyester biodégradable le moins cher du marché actuellement.



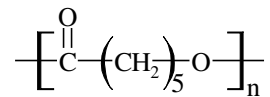
**Figure A-6 :** Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon  
(D'après Vink et al., 2003)

#### I.2.4. Issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

### I.2.4.1. Polyester aliphatique

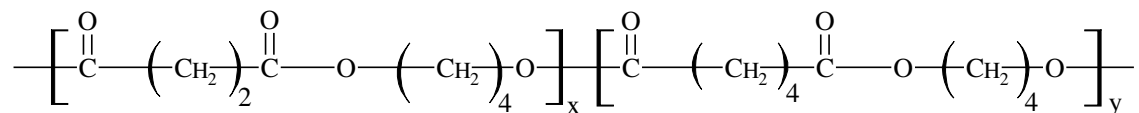
Le PCL (Figure A-7) est obtenu par polymérisation avec ouverture de cycle du monomère  $\epsilon$ -caprolactone en présence d'initiateurs alcooliques de type alcoolate d'aluminium (Okada, 2002). Ce monomère est essentiellement produit par synthèse chimique bien qu'il puisse également être obtenu par voie microbienne. Il présente l'avantage d'être hydrolysable dans l'environnement et les produits formés sont consommés par les micro-organismes. Il est produit principalement par Solvay (Belgique) sous le nom commercial Capa<sup>®</sup> et par Union Carbide (USA) sous le nom Tone<sup>®</sup>.



**Figure A-7** : Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)

### I.2.4.2. Copolyester aliphatique

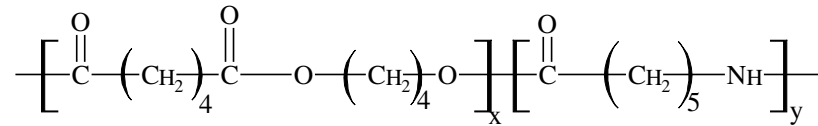
Un des copolyesters aliphatiques est le poly(butylène succinate adipate) ou PBSA (Figure A-8). Il est issu de la condensation de glycols (éthylène glycol, butanediol-1,4) avec des acides dicarboxyliques aliphatiques (acide adipique, acide succinique) (Fujimaki, 1998). Le PBSA est commercialisé sous le nom de Bionolle<sup>®</sup> par Showa Highpolymer Inc. (Japon). On trouve un copolyester équivalent produit par Ire Chemical Ltd (Corée) sous le nom de Enpol.



**Figure A-8** : Poly(butylène succinate adipate) (PBSA)

Le poly(ester amide) est obtenu par copolycondensation statistique de polyamide (PA 6 et PA 6,6) et d'acide adipique (Figure A-9). La société Bayer (Allemagne) a commercialisé à partir de 1996 et jusqu'en 2001 deux grades (pour film et pour injection) de poly(ester amide) sous le nom de BAK<sup>®</sup> (Grigat et al., 1998). L'impact sur l'environnement de ce copolyester est actuellement sujet de polémique. En effet, Fritz (1999) a montré que ce polyester biodégradable présente après compostage un impact éco-toxicologique négatif. Mais plus récemment, Bruns et al. (2001) ont observé que sa biodégradation en compostage est

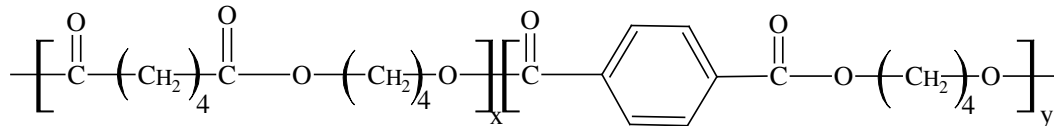
complète en présence d'humidité, de bactéries et d'espèces fongiques. Les auteurs remettent en question les méthodes de compostage utilisées par Fritz.



**Figure A-9** : Poly(ester amide) (PEA)

#### I.2.4.3. Copolyester aromatique

Dans la famille des copolyesters aliphatiques-aromatiques, on trouve le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) ou PBAT (Figure A-10), qui a été commercialisé jusqu'en 2004 par Eastman Chemical (USA) sous le nom Eatar Bio<sup>®</sup>. Depuis, il a été racheté par Novamont (Italie). Witt et al. (1999) ont étudié la minéralisation en milieu compost de l'Ecoflex, copolyester commercialisé par Bayer. Ils ont montré qu'après 124 jours, 95% du carbone du matériau était converti en CO<sub>2</sub>. Ce type de résultat permet donc de le classer parmi les polymères biodégradables.



**Figure A-10** : Poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT)

Le Tableau A-1 permet de visualiser la capacité de production de quelques polyesters biodégradables ainsi que l'ordre de grandeur des prix pratiqués en Europe.

Polyester	Compagnie	Production <sup>1</sup> Tonne / an	Prix <sup>3</sup> € / kg	
			2000	2003
PLA	Cargill Dow LLC	140000 <sup>1</sup>	3-4	1,5-2
PCL	Solvay	15000 <sup>2</sup>	3,5-5	2-3
	Union Carbide	> 5000 <sup>1</sup>	3,5-5	2-3
PBSA	Showa Highpolymer	3000 <sup>1</sup>	3,5-5	2-3
PBAT	Eastman Chemical	15000 <sup>1</sup>	3,5-5	2-3
PEA	Bayer	arrêtée	3,5-5	-

<sup>1</sup> Paru dans *Sciences*, vol.297, 2 août 2002.

<sup>2</sup> Prévission Solvay pour 2004.

<sup>3</sup> Paru dans *Technologies Propres*, vol.2, 25 février 2002.

**Tableau A-1** : Production annuelle et prix des principaux polyesters biodégradables

### **I.3. PROPRIETES ET APPLICATIONS**

Le développement des biopolymères a pour but de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS, ...) dans certaines applications afin de faciliter le recyclage et la gestion de fin de vie des matériaux. Les principaux avantages des biopolymères peuvent être résumés comme suit :

- neutralité en terme de cycle CO<sub>2</sub>
- gestion de fin de vie facilitée par le compostage
- panel varié de biopolymères disponibles commercialement
- transformables par les process de mise en œuvre traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage)

#### **I.3.1. Issus d'agro-ressources**

##### I.3.1.1. Les polysaccharides

###### a – La cellulose

La cellulose est un matériau peu coûteux (~ 0,5 €/kg) principalement utilisé pour la production du papier mais aussi en tant qu'élément renforçant dans les matrices polymères. A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose non modifiée est fortement cristalline et insoluble, ne permettant pas d'être employée comme matériau thermoplastique. D'ailleurs lors du chauffage, sa décomposition thermique a lieu avant l'assouplissement du matériau. En revanche, après substitution des groupes hydroxyles par des groupes plus volumineux et moins polaires, la cellulose modifiée peut être utilisée. L'addition de plastifiants permet ensuite d'obtenir un matériau plastique.

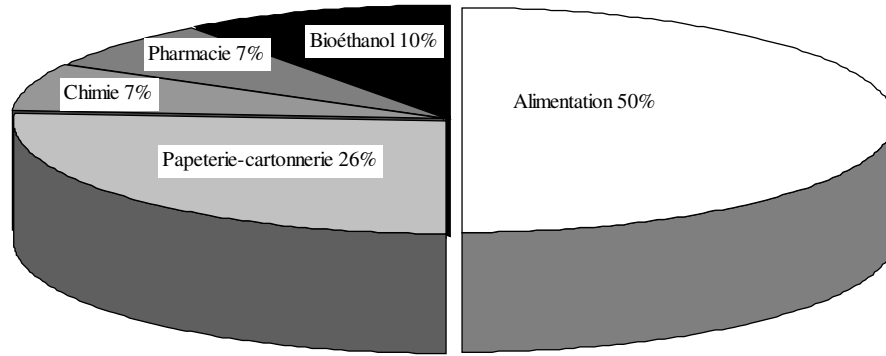
Les types de substitutions que peut subir la cellulose sont soit des estérifications, soit des étherifications. Les trois groupes hydroxyles des monomères de glucose peuvent être substitués. Cependant, des molécules partiellement substituées sont en général obtenues pendant la modification chimique. On trouve ainsi des nitrates de cellulose (Celluloïd), des esters de cellulose (Ultraplan, Biocell et Bioceta) ainsi que des éthers et la Cellophane. Les propriétés mécaniques des dérivés de cellulose sont disponibles dans le tableau A-2.

	Cellophane	Acétate de cellulose	Acétate de cellulose (haut taux en acétyl)	Acétate butyrate de cellulose	Celluloïd	Ethylcellulose
Module d'Young (MPa)	non disp.	5900-27580	6900-24000	4800-13800	13100-15200	6900-20700
Allongement à la rupture (%)	15-45	6-70	4-55	40-88	40-45	5-40
Contrainte à la rupture (MPa)	124-193	13-59	21-55	18-48	48-55	14-55
Résistance à la flexion (MPa)	non disp.	14-110	24-90	12-64	62-76	28-83
Résistance à la compression (MPa)	non disp.	89-248	97-248	52-152	152-586	69-241
Résistance à l'impact Izod (Nm/m)	non disp.	21-277	21-277	43-363	267-373	106-427

**Tableau A-2** : Propriétés mécaniques disponibles pour les dérivés de cellulose  
(D'après Rinaudo et Réguant, 2000)

#### b – L'amidon natif

En ce qui concerne l'amidon, sa production totale en Europe est de 6,6 millions de tonnes (2<sup>ème</sup> producteur mondial) dont 50% va à l'alimentation humaine et animale. Le reste est utilisé dans les secteurs de la papeterie-cartonnerie (26%) mais aussi de la chimie (7%) et pharmacie (7%) où ses caractéristiques lui offrent de nombreuses applications : adhésifs et colles, textiles, bâtiment, lubrifiants, agrochimie,... Un nouveau débouché apparaît sur le marché avec le bio-éthanol. La figure A-11 permet de voir la distribution de l'utilisation de l'amidon au niveau européen par marché d'utilisation. Les plus importants industriels de l'amidon en France sont Roquette, Cerestar, Avebe et Amylum. La France est au premier rang européen avec 1,5 millions de tonnes.



**Figure A-11** : Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'Union Européenne selon le type d'industrie

Son faible prix fait de lui un matériau économiquement intéressant (0,5 €/kg). L'utilisation de l'amidon comme aliment est fondée principalement sur ses propriétés nutritionnelles énergétiques. Les applications alimentaires sont renforcées par son utilisation en tant qu'additif, en raison de ses nombreuses propriétés fonctionnelles obtenues par modification génétique, chimique, enzymatique ou physique. L'amidon possède naturellement une grande variabilité de propriétés résultant principalement des teneurs variables en amylose et en amylopectine, ses deux constituants, c'est-à-dire donc en fonction de l'origine botanique (Lourdin et al., 1995 ; Hulleman et al., 1998), et de par la présence de résidus : protéines, lipides...

Les produits à base d'amidon sont tous très hydrophiles. Certaines propriétés telles que les propriétés mécaniques varient avec l'humidité relative. L'utilisation d'amidon modifié peut permettre de donner un caractère plus hydrophobe à ces matériaux. Parmi les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyle de l'amidon, les plus importantes sont les esters et les éthers.

Les esters d'amidon (acétates, butyrates...) 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 et/ou d'amylopectine. L'amidon peut également être étherifié par réaction avec un halogénure d'alkyle ou un époxyde en milieu alcalin. En fonction de la nature du substituant, il est possible d'obtenir des produits anioniques, hydroxyalkylés et cationiques. Ces derniers sont notamment largement utilisés dans l'industrie papetière.

L'utilisation de l'amidon en tant que matériau "thermoplastique" destiné à l'emballage est en phase émergente. Cependant, en dépit d'un attrait économique et environnemental,



l'amidon possède des caractéristiques intrinsèques faibles : fort caractère hydrophile, vieillissement particulier et propriétés mécaniques faibles en fonction de la teneur en eau (Van Soest, 1996).

#### I.3.1.2. Les lignines

Toutes les lignines, indépendamment de leur origine et de leur mode d'obtention, sont des solides amorphes bruns, avec des températures de transition vitreuse allant de 70 à 170°C selon leur structure et leur masse molaire (Gandini, 2000). La disponibilité des lignines provient actuellement principalement de l'industrie papetière (co-produit) et plus précisément de la délignification des bois ou plantes annuelles pour l'extraction de la cellulose.

Pour valoriser ce sous-produit papetier, il existe plusieurs démarches. Les lignines peuvent être incinérées et donc fournir de l'énergie (99% des lignines). Elles peuvent également être utilisées pour la production de DMSO ou de vanilline ou pour la fabrication de fibres de carbone. Les lignosulfonates trouvent des applications en tant qu'agent dispersant, liant, plastifiant ou complexant (Gandini, 2000). Enfin, les lignines peuvent être utilisées comme charges ou additifs dans des matrices de polymères synthétiques (Gandini, 2000).

#### **I.3.2. Issus de micro-organismes**

Les propriétés thermoplastiques des polyhydroxyalcanoates (PHA) ont été mises en évidence au début des années 60. Elles varient d'un matériau rigide et fragile à un matériau élastique, selon la composition du polymère. Le 3-polyhydroxybutyrate (PHB) possède des propriétés physiques (point de fusion, cristallinité et température de transition vitreuse) proches de celles du polypropylène. Cependant, il est plus rigide et plus fragile, ce qui limite son utilisation dans le domaine de l'emballage. Le point de fusion des PHBV varie de 135 à 180 °C et leur température de transition vitreuse est de l'ordre de 5 °C (Van Tuil et al., 2000). Ils ont une cristallinité réduite et sont beaucoup plus ductiles et flexibles que l'homopolymère PHB. Les grades à faible teneur en HV sont adaptés pour les applications médicales et pharmaceutiques. En effet, le PHB se résorbe dans le corps humain et est biocompatible, permettant son utilisation dans le domaine médical (sutures, implants). Ceux à haute teneur en HV peuvent être mis en forme par injection moulage, extrusion.

Le Tableau A-3 présente les propriétés de ce polyester. Celles-ci évoluent en fonction du rapport HB/HV. Une augmentation du taux de HV induit une augmentation de la résistance au choc et une diminution des températures de fusion et de transition vitreuse (Amass et al., 1998), du taux de cristallinité (Shogren, 1997), de la perméabilité à l'eau (Shogren, 1997) et de la résistance à la traction (Kotnis et al., 1995). Les propriétés de ce polyester peuvent également évoluer si une plastification a lieu (Kotnis et al., 1995 ; Shogren, 1995).

Propriété	PLA Natureworks	PCL Capa 6800	PEA BAK 1095	PBSA Bionolle 1000	PBAT Eastar Bio 14766	PHBV Biopol D400G
Point de fusion (°C)	158	58-60	125	114	110	177
Tg (°C)	58	-60	-30	-45	-38	5
Module d'Young (MPa)	2000	500	220	500	107	4000
Elongation à la rupture (%)	10	800	400	800	700	6
Densité	1,25	1,11	1,07	1,20	1,22	1,25
Biodégradabilité <sup>1</sup> (%)	100	100	100	100	100	100
Perméabilité vapeur d'eau <sup>2</sup> WVTR (g/m <sup>2</sup> /jour)	172	320	680	330	550	21

<sup>1</sup> les tests de biodégradation ont été réalisés en milieu compost pendant 60 jours suivant la norme ASTM 5338

<sup>2</sup> les mesures de perméabilité à l'eau ont été réalisées à 25°C sur des films de 25µm d'épaisseur (ASTM F1249-90)

**Tableau A-3** : Principales propriétés des polymères biodégradables commerciaux

(D'après Martin, 2001)

### I.3.3. Issus de biotechnologies

Les propriétés des polylactides varient avec la proportion d'énantiomères D ou L. Le PLA présentant 100% de L possède un taux de cristallinité très élevé alors que les copolymères (D,L) sont plutôt amorphes (Bigg, 1996 ; Perego et al., 1996). Les avantages des polymères de PLA sont leur facilité de mise en œuvre, leur biodégradabilité ainsi que leur compatibilité avec d'autres résines thermoplastiques (Mc Carthy-Bates, 1993).

Il existe une dizaine de grades et mélanges à base de PLA avec une cristallinité comparable à celle des matériaux thermoplastiques (Beach et al., 1994). Le PLA peut être plastifié (e.g., PEG), entraînant ainsi une augmentation de la mobilité des chaînes et favorisant l'organisation et la cristallisation du PLA (Jacobsen et Fritz, 1996 ; Labrecque et

al., 1997 ; Ke et Sun, 2001 ; Martin et Avérous, 2001 ; Ljungberg et Wesslén, 2002). Certaines propriétés du PLA Natureworks<sup>®</sup> sont présentées dans le Tableau A-3. Il apparaît comme étant rigide et cassant à température ambiante. Ces matériaux se décomposent dans des environnements biologiques actifs. La biodégradation intervient après une phase préliminaire d'hydrolyse. Le caractère thermoplastique de ces matériaux a permis la fabrication d'emballages par les procédés classiques de mise en forme (Mc Carthy-Bates, 1993).

#### **I.3.4. Issus de ressources fossiles**

Le poly( $\epsilon$ -caprolactone) commercialisé par Solvay (Belgique) sous le nom Capa<sup>®</sup> présente une bonne résistance à l'eau, aux solvants et au chlore. Il présente un faible point de fusion (58-60°C) et une faible viscosité ce qui fait de lui un matériau facile à mettre en œuvre. Le PCL est un thermoplastique semi-cristallin, caoutchoutique à température ambiante ( $T_g = 60^\circ\text{C}$ ). Ses propriétés sont présentées dans le Tableau A-3. Il est utilisé pour le revêtement de surface des polyuréthanes, en tant qu'adhésif ou pour les cuirs et tissus synthétiques. Il sert également comme renfort pour les chaussures et les attelles orthopédiques ainsi que pour la fabrication de sacs, sutures et fibres compostables entièrement biodégradables. Il est aussi très largement utilisé pour la plastification du PVC.

En ce qui concerne le copolyester aliphatique (PBSA) commercialisé sous le nom de Bionolle<sup>®</sup> par Showa (Japon), ces propriétés sont résumées dans le Tableau A-3. Il apparaît comme un matériau souple et déformable à température ambiante. Il présente une grande stabilité mécanique et offre quelques similarités avec le PE pour ses applications et sa résistance thermique (<http://www.crif.be/crif/fr/publications/techniwatch/1999-02/polyminj2-fr.pdf>). Sa biodégradation dépend de sa structure (Yokota et Marechal, 1999 ; Fujimaki, 1998 ; Ratto et al., 1999). Il est utilisé pour la fabrication de tees de golfs, cônes routiers, capsules pour cosmétiques, couverts, peignes, brosses....

Le polyester amide de Bayer (Allemagne), BAK<sup>®</sup>, était un thermoplastique transparent, semi-cristallin qui se minéralisait sous forme d'eau, de CO<sub>2</sub> et de biomasse sous conditions aérobies (Grigat et al., 1998). Sa vitesse de biodégradation était comparable à celle d'autres matériaux organiques. Il était soluble dans l'éthanol et le chloroforme. Du point de vue des

performances, il présentait beaucoup de similarités avec le poly(éthylène) basse densité. Il était semi-rigide et caoutchoutique à température ambiante ( $T_g = -30^\circ\text{C}$ ). Il présentait de bonnes propriétés de résistance et d'allongement à la rupture (Tableau A-3). Il pouvait être mis en forme par extrusion sous forme de film, par injection ou par thermoformage. Il présentait des aptitudes à la coloration, à l'impression, au thermoscellage et au soudage. Les applications de BAK comprenaient des utilisations en horticulture, agriculture et dans les secteurs agro-alimentaires.

Le copolyester aliphatique-aromatique commercialisé par Eastman sous le nom Eastar Bio® présente des qualités intéressantes : il est résistant, imperméable aux liquides, polyvalent et facilement transformable par les techniques conventionnelles de mise en œuvre. Il est caoutchoutique à température ambiante ( $T_g = -38^\circ\text{C}$ ). Ses propriétés sont résumées dans le Tableau A-3. Il est souple et flexible. D'après les données fournisseur, il se biodégrade en 60-90 jours. Ses applications sont les sacs poubelle, les couverts jetables, les films agricoles, l'emballage et un grand nombre d'applications textiles : produits agricoles, textiles médicaux, couches-culottes, ...

#### **I.4. CONCLUSION**

On peut observer que le comportement mécanique des polyesters biodégradables varie du polymère rigide et cassant (PLA ou PHBV) au polymère souple et ductile (PCL et PBSA). Par ailleurs, on observe pour ces polyesters des propriétés physiques proches de celles des polymères synthétiques tels que le PS (pour le PLA) ou le PE ou PP (pour PCL et PBSA). De plus, vu le nombre de sociétés chimiques internationales impliquées, la production actuelle et le type d'applications démontrent l'intérêt que peuvent susciter ces polymères biodégradables. Cependant, leur coût reste un handicap à leur développement.

En ce qui concerne les agro-matériaux, on a vu qu'ils provenaient de ressources renouvelables et qu'ils étaient peu onéreux. Cependant, leurs propriétés intrinsèques demeurent faibles. Ainsi, par exemple l'hydrophilie et les faibles performances de l'amidon limitent son utilisation, particulièrement dans le domaine de l'emballage.

## CHAPITRE II. L'AMIDON PLASTIFIÉ

L'amidon est la principale matière glucidique de réserve synthétisée par les végétaux et stockée dans leurs graines et racines. C'est un composant de nombreux aliments et c'est la plus importante source de glucides de l'alimentation humaine. L'amidon est produit principalement à partir du maïs, mais il est également obtenu à partir d'autres cultures telles que la pomme de terre ou le blé (Tableau A-4). Des amidons obtenus à partir de légumes (pois, lentilles, ...) peuvent également être extraits industriellement des pois, des lentilles, de l'orge, etc.

	Maïs	Pomme de terre	Blé	Autres	Total
Union Européenne	3,9	1,8	2,8	0,0	8,4
Etats Unis	24,6	0,0	0,3	0,0	24,9
Autres pays	10,9	0,8	1,1	2,5	15,2
Monde	39,4	2,6	4,1	2,5	48,5

Source : Commission Européenne (DG Agriculture, Unité C2), Ministère américain de l'agriculture, Estimations LMC.

**Tableau A-4** : Production d'amidon ventilée par matière première, 2000 (millions de tonnes)

L'amidon peut être contenu dans les cellules des plantes sous forme de granules libres comme dans la pomme de terre où il se trouve dans le cytoplasme des cellules. Dans ce cas, son isolation est relativement simple : la plante est broyée provoquant la rupture des cellules, les granules libérés sont lavés à l'eau et laissés sédimenter à partir du "lait d'amidon" obtenu puis séchés. Dans le cas des céréales, l'amidon est inclus dans une matrice protéinique qui nécessite un processus de séparation plus complexe. En effet, les graines doivent subir, avant broyage, un ramollissement préalable dans des conditions bien définies (T, t, pH).

### II.1. LA STRUCTURE DE L'AMIDON NATIF

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- l'amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon
- l'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique. L'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines et des matières minérales. Le Tableau A-5 présente les différents constituants de l'amidon natif selon l'origine botanique, ainsi que certaines caractéristiques physico-chimiques.

Amidon	Amylose <sup>1</sup> (%)	Lipides <sup>1</sup> (%)	Protéines <sup>1</sup> (%)	Minéraux <sup>1</sup> (%)	Cristallinité (%)	Teneur en eau <sup>2</sup> (%)
Blé	26-27	0,63	0,30	0,10	36	13
Maïs	26-28	0,63	0,30	0,10	39	12-13
Maïs cireux	< 1	0,23	0,10	0,10	39	-
Amylomaïs	52-80	1,11	0,50	0,20	19	-
Pomme de terre	20-24	0,03	0,05	0,30	25	18-19

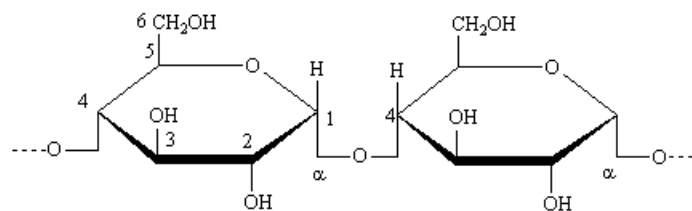
<sup>1</sup>Compositions exprimées en pourcentage de matière sèche (% ms)

<sup>2</sup>Teneur en eau à l'équilibre à 65% d'humidité relative à 20°C

**Tableau A-5** : Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon (D'après Guilbot et Mercier, 1985)

### II.1.1. L'amylose

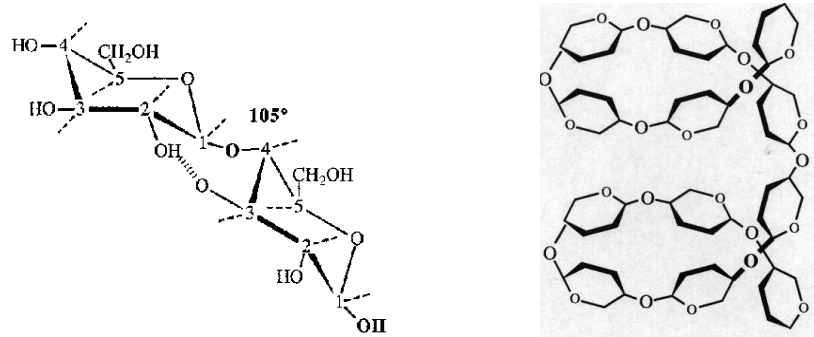
L'amylose est un polysaccharide à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons  $\alpha$ -1,4 glycosidiques (Figure A-12). Les chaînes peuvent cependant être ramifiées et présenter quelques liaisons  $\alpha$ -1,6, proportionnellement à la masse molaire de l'amylose. Selon l'origine botanique, sa masse molaire varie de  $10^5$  à  $10^6$  (Buléon et al., 1998) et sa polydispersité est comprise entre 1,3 et 2,1 (Colonna et Mercier, 1984). Ses valeurs sont également dépendantes des conditions d'extraction.



**Figure A-12** : Structure de l'amylose

L'amylose contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl réparties en plusieurs chaînes (1 à 20) de degré de polymérisation moyen pouvant atteindre 500 (Hizukuri et al., 1981).

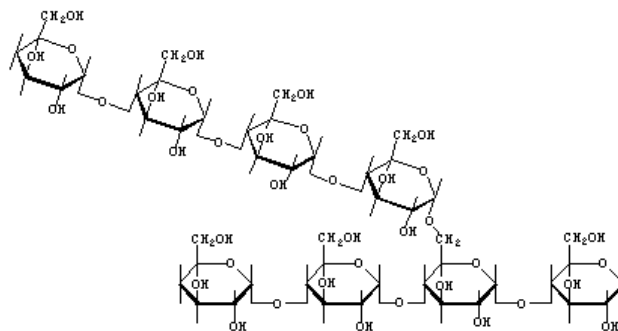
L'analyse aux rayons X révèle une structure en hélice gauche par rotation autour de la liaison glycosidique  $\alpha$ -1,4 et maintenue par une liaison hydrogène entre les hydroxyles en C<sub>2</sub> du premier cycle et C<sub>3</sub> du deuxième cycle, hélice à 6 glucoses par tour (Figure A-13). Il résulte de cette conformation hélicoïdale la formation d'une cavité interne hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5Å permettant ainsi à l'amylose de complexer des molécules apolaires.



**Figure A-13** : Hélice gauche à 6 unités

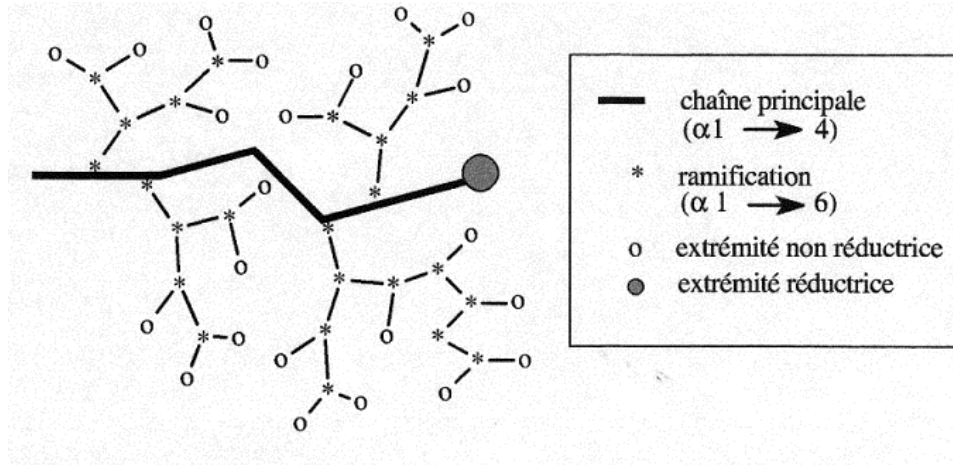
### II.1.2. L'amylopectine

L'amylopectine est un polyholoside dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs millions (Banks et Greenwood, 1975) et qui est formé de chaînes principales identiques à celles de l'amylose (liaisons  $\alpha$ -1,4 glycosidiques) mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons  $\alpha$ -1,6 glycosidiques, des chaînes latérales ayant même structure que les chaînes principales et dont la longueur varie de 20 à 30 unités de glucose (Figure A-14).



**Figure A-14** : Structure de l'amylopectine

Les ramifications  $\alpha$ -1,6 conduisent à l'édification d'une structure moléculaire complexe dans lesquelles on peut distinguer plusieurs chaînes (Figure A-15). Cette organisation est complexe du fait que les chaînes ne sont pas disposées parallèlement, mais sont enroulées les unes autour des autres en doubles hélices et associations de doubles hélices.



**Figure A-15** : Représentation schématique dans un plan de l'amylopectine

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées ; il en résulte la formation de sorte de grappes plus ou moins étagées (Hizukuri, 1986 ; Gallant et al., 1997). Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

Les grappes adjacentes forment de fines couches ou lamelles de 5 nm d'épaisseur en moyenne. Une molécule d'amylopectine moyenne atteint 200 à 400 nm de long et 15 nm de diamètre.

### II.1.3. Structure des granules d'amidon

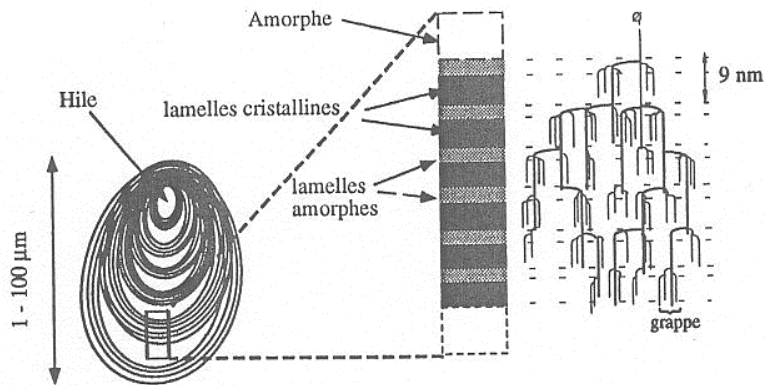
L'amidon est stocké sous forme de granules dans les amyloplast. Ces granules semi-cristallins présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de la teneur en amylose (Tableau A-6) (Guilbot et Mercier, 1985). Il est souvent possible de déterminer l'origine de l'amidon par simple examen microscopique. Cet examen permet d'observer des stries concentriques autour d'un point central : le hile.



Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes (Gallant et Bouchet, 1986) (Figure A-16).

Origine botanique	Forme	Diamètre (µm)
Blé	lenticulaire, polyédrique	2-38
Maïs	polyédrique	5-25
Orge	lenticulaire	2-5
Riz	polyédrique	3-8
Pomme de terre	ellipsoïdale	15-100

**Tableau A-6 :** Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique  
(D'après Guilbot et Mercier, 1985)

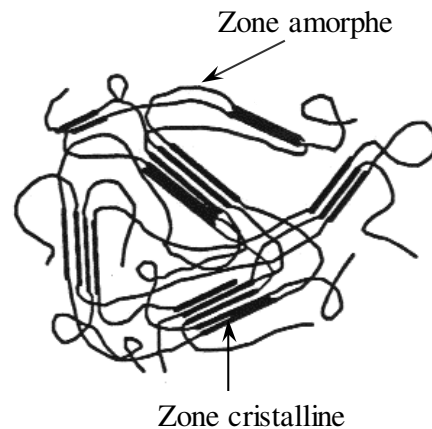


**Figure A-16 :** Structure du granule d'amidon  
(D'après Jenkins et Donald, 1995)

Quelle que soit l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie de 20 à 45% (Zobel, 1988). Les zones où les molécules d'amylopectine sont assemblées constituent les lamelles cristallines (Oostergetel et Van Bruggen, 1989). Celles-ci sont séparées par les portions de molécules où l'amylopectine est peu ramifiée (entre les grappes). Les différentes formes cristallines A, B, C et V (Imberty et al., 1988) de l'amidon sont basées sur l'empilement des doubles hélices au sein de la maille cristalline. De nombreuses interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène permettent de stabiliser l'ensemble de la structure.

Des travaux (Buléon et al., 1998) ont montré qu'à l'intérieur des granules hydratés, l'eau participe à la structure cristalline. En lumière polarisée, les granules d'amidon natif sont biréfringents et présentent des croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile.

Les cristallites sont séparés par des zones amorphes. Les zones où l'amylose est plus abondante constituent les lamelles amorphes. Le réseau peut être schématisé par le modèle de la "micelle frangée" (Van Krevelen, 1990) (Figure A-17).



**Figure A-17 :** Représentation du modèle "micelle frangée"

Malgré sa grande importance pour les propriétés qu'elle confère au granule, la phase amorphe reste encore un domaine mal connu.

## II.2. TRANSFORMATIONS PHYSIQUES DE L'AMIDON

L'amidon natif ne trouverait que peu d'utilisations dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. D'une façon générale, l'amidon absorbe très peu d'eau à la température ambiante, et son pouvoir gonflant est également faible. En présence d'un excès d'eau et dans des conditions de température optimales, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (gélatinisation) et se solubilise (empois). Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermo-mécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau. C'est la cuisson-extrusion.

### **II.2.1. La sorption**

L'amidon est très hydrophile et son comportement dépend très fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyl de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'adsorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyl et établit un pontage par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire.

### **II.2.2. La gélatinisation**

L'absorption d'eau croît avec la température et les granules d'amidon s'effondrent, ce qui permet la solubilisation de l'amylose et de l'amylopectine pour former une solution colloïdale : l'empois d'amidon. C'est le stade de la gélatinisation. La structure granulaire disparaît, ceci se traduit par la disparition de la croix de Malte en lumière polarisée. La température de gélatinisation du grain d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux (Freeman et al., 1968). En chauffant la suspension, un changement irréversible se produit à une température comprise entre 50 et 70°C. Les granules absorbent alors 20 à 40g d'eau par gramme d'amidon et la viscosité de la suspension augmente considérablement : les doubles hélices se dissocient et s'associent à des molécules d'eau. Le traitement thermique de l'amidon dans une quantité limitée d'eau fait gonfler les granules avec très peu de perte de matière soluble, et il se produit une dégélatinisation partielle de l'amidon.

### **II.2.3. La rétrogradation**

Au cours du refroidissement de l'empois d'amidon, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation (Jenkins et Donald, 1998). La rétrogradation est la cristallisation (ou recristallisation) de l'amidon hydraté. Lorsque l'on atteint une concentration en amidon suffisante, il se forme un gel qui s'accompagne de changements de viscosité et par une augmentation de l'opacité. Cette formation est un phénomène qui est influencé par la mobilité des molécules. La teneur en eau, la température et le temps sont donc des facteurs importants qui contrôlent ce phénomène.

## II.2.4. La cuisson-extrusion

L'extrusion à haute température est également utilisée pour la préparation industrielle de nombreux aliments. La cuisson-extrusion consiste en un traitement de brève durée à haute température (jusqu'à 200°C) d'une substance ou d'un mélange alimentaire relativement peu hydraté (10 à 30% d'eau). Le mélange est transporté et soumis à des forces de cisaillement par l'intermédiaire d'une mono ou bivi tournant rapidement (jusqu'à 300 tours par minute), et de compression, obtenues par compaction progressive de la matière avec un profil de vis adéquat puis forçage à travers divers éléments de vis imposant une restriction à l'écoulement. Le mélange s'échauffe, se transforme en une pâte visqueuse (par fusion de certains constituants), et passe ensuite à travers une filière. Le traitement thermique est assuré par la friction mais aussi par le chauffage du fourreau.

Les variables du process de cuisson-extrusion peuvent être divisées en deux catégories, celles qui sont fixées avant le début du process et les variables qui peuvent être changées en cours de process. Dans la première catégorie, on trouve :

- le profil de vis
- la géométrie de la chambre de compression, espace entre l'extrémité des vis sans fin et la filière
- la forme et les dimensions de la filière (Mercier, 1994)

Dans la seconde catégorie, les variables mécaniques qui peuvent être changées en cours de process sont :

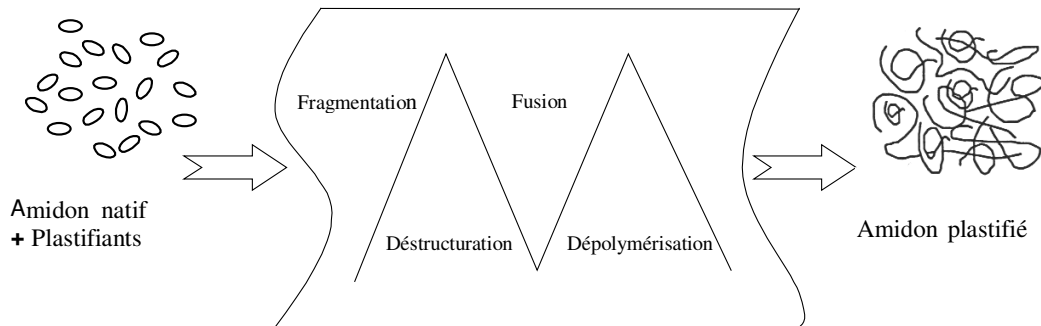
- La vitesse de rotation des vis
- La vitesse de rotation des vis du doseur qui détermine le débit d'alimentation
- La température du fourreau

Toutes ces variables ainsi que le profil de température, la pression dans l'extrudeuse et le temps de séjour de la matière alimentaire dans le fourreau résultent du choix des paramètres. Elles doivent être précisément déterminées pour pouvoir préciser le traitement subi par les constituants alimentaires (Della Valle, 1988).

Lors de l'extrusion, l'amidon passe donc d'une forme solide granulaire à une phase fondue homogène sous l'effet de la température et du cisaillement.

### II.3. PLASTIFICATION DE L'AMIDON

Pour mettre en œuvre de l'amidon, il est nécessaire qu'il perde sa structure granulaire native semi-cristalline et qu'il acquière un comportement proche de celui d'un thermoplastique fondu. L'amidon à l'état natif ne présente pas de comportement thermoplastique intrinsèque. A l'instar des polymères semi-cristallins conventionnels dont la phase cristalline peut être fondue sous l'action d'un chauffage, l'amidon natif fond mais à une température supérieure à sa température de dégradation. Pour rendre l'amidon "thermoplastique", il faut le déstructurer et le plastifier (Figure A-18).



**Figure A-18** : Transformation par extrusion d'amidon natif en amidon plastifié

(D'après Poutanen et Forssell, 1996)

Lors de l'extrusion, quatre phénomènes se produisent à différents niveaux : fragmentation des grains d'amidon, rupture des liaisons hydrogène entre les molécules (déstructuration + plastification), fusion et dépolymérisation (rupture des chaînes macromoléculaires) partielle de l'amidon. L'amidon passe d'une forme solide granulaire à une phase fondue homogène sous l'effet thermo-mécanique.

Au niveau macromoléculaire, les chaînes d'amidon sont organisées sous forme de strates concentriques entre lesquelles s'établissent des liaisons hydrogènes. La mise en forme d'un polymère induit un ramollissement, voire une fusion de celui-ci. Les interactions entre chaînes doivent être minimales, de sorte que les chaînes puissent glisser entre elles et conduire à un fluide visqueux. Pour diminuer les interactions entre chaînes et favoriser le glissement de celles-ci, on pourra utiliser des agents de déstructuration-plastification qui auront respectivement l'action suivante :

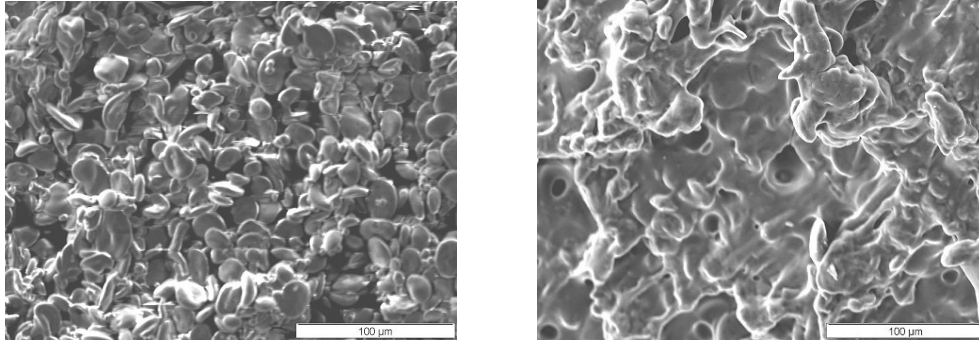
- l'agent déstructurant est un composé capable de rompre les liaisons hydrogènes en s'intercalant entre les chaînes glucosidiques, diminuant ainsi l'intensité des forces polaires
- le plastifiant est un composé chimique qui permet d'augmenter la mobilité des macromolécules. Il s'agit généralement d'un solvant lourd du polymère.

### II.3.1. Les plastifiants

L'efficacité d'agent déstructurant-plastifiant est testée sur son pouvoir de déstructuration des sphérolites des granules d'amidon natif. Si l'agent est efficace, les croix de Malte qui caractérisent les cristallites des grains d'amidon doivent disparaître.

Par observation d'un système amidon-eau en lumière polarisée, il apparaît que l'eau est le plastifiant naturel de l'amidon étant donné son caractère hydrophile (Tomka, 1991 ; Van Soest, 1996 ; Poutanen et Forssell, 1996 ; Hulleman et al., 1998). L'addition d'eau permet de diminuer à la fois la température de fusion et la température de transition vitreuse. Lors de l'utilisation dans un process de mise en forme (régulé en température), le système amidon-eau conduit à une masse homogène visqueuse. L'eau permet la déstructuration et donc la transformation de l'amidon. Mais l'eau, plastifiant du système, peut se volatiliser lors de la mise en œuvre et durant la phase post-process et ainsi favoriser à nouveau les interactions entre macromolécules : c'est le phénomène de rétrogradation qui se traduit notamment par une réorganisation des chaînes. De plus, lors de l'extrusion, les amidons sont faiblement hydratés. En diminuant la teneur en eau (< 20%), la température de fusion de l'amidon natif devient supérieure à sa température de dégradation. (Shogren, 1992).

Pour résoudre ce problème, la solution consiste à additionner des plastifiants non volatils. Les études concernant la recherche des agents déstructurants-plastifiants ont montré que le glycérol est couramment utilisé lors de la transformation de l'amidon (Poutanen et Forssell, 1996 ; Van Soest et al., 1994 ; Lourdin et al., 1997 ; Lourdin et al., 1999). Sa structure lui confère une bonne affinité avec l'amidon. Des observations en microscopie électronique à balayage (Figure A-19) montrent que la structure granulaire de l'amidon natif tend à disparaître après extrusion avec du glycérol.



**Figure A-19** : Observation en microscopie électronique à balayage d'un amidon de blé à l'état natif (à gauche) et d'un amidon plastifié avec du glycérol par extrusion (à droite)

Le glycérol est un bon plastifiant du système. Il est généralement associé avec de l'eau lors de la mise en œuvre. Cette dernière joue le rôle de destructurant. La littérature indique aussi l'utilisation du sorbitol ou du poly(éthylène glycol) comme plastifiants (Poutanen et Forsell, 1996 ; Mathew et Dufresne, 2002).

### II.3.2. Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique de l'amidon plastifié à l'état fondu dépend étroitement de la température, de la teneur en eau et du traitement thermo-mécanique (Mc Master et al., 1987 ; Parker et al., 1990a ; 1990b ; Padmanabhan et Bhattacharya, 1991). Martin et al. (2003) ont résumé les principales études rhéologiques réalisées sur l'amidon. Dans tous les cas, les courbes d'écoulement obtenues sont caractéristiques d'un polymère non Newtonien rhéofluidifiant. L'évolution de la viscosité de l'amidon fondu peut être décrite par une loi-puissance, caractéristique d'un comportement pseudoplastique (Equation A-1) :

$$\eta = K|\dot{\gamma}|^{m-1} \quad (\text{A-1})$$

Avec  $\eta$ , la viscosité

$\dot{\gamma}$ , le cisaillement

K, l'indice de consistance du fluide

m, l'indice de pseudoplasticité.

Un modèle global (Martin et al., 2003) a permis de prendre en compte la dépendance de K en fonction de la température T, de la teneur en eau MC, de la teneur en glycérol GC et de

l'énergie mécanique SME (Equation A-2), avec  $\alpha$ ,  $\alpha'$  des coefficients sans dimension,  $\beta$  en  $(\text{kWh/t})^{-1}$ .

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

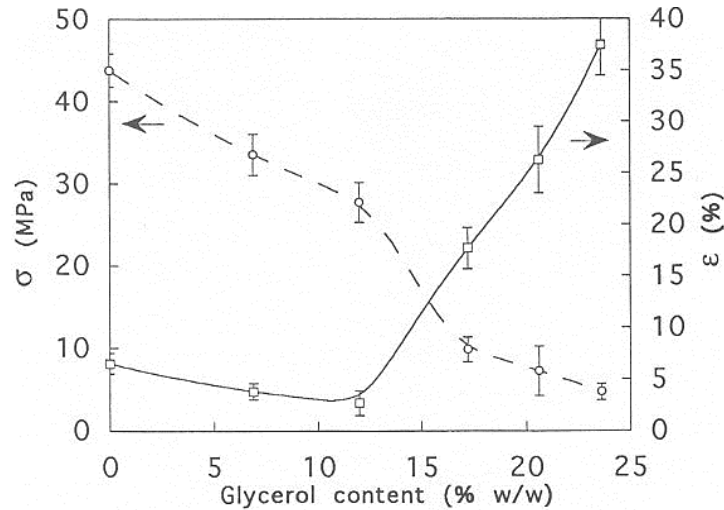
La forte dépendance de la viscosité à l'état fondu en fonction de l'énergie mécanique (SME) permet de qualifier ce matériau comme étant "thermo-mécano-plastique" et non pas simplement "thermoplastique" (Avérous, 2004). Aussi, l'appellation d'amidon plastifié est préférable à celle commerciale d'amidon thermoplastique.

### II.3.3. Propriétés mécaniques

A l'instar des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus d'agro-ressources se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, et par une augmentation de la déformation (Gontard et al., 1993). Les variations de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture de films d'amidon à teneur en glycérol variable sont représentées sur la Figure A-20. L'allongement augmente rapidement à partir de 10% de glycérol (effet antiplastification/plastification) tandis que la contrainte maximale diminue plus ou moins rapidement dans le domaine de concentration testé.

Il faut toutefois souligner que les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié évoluent avec le temps, même sous humidité et température contrôlées, car le matériau subit des réorganisations structurales. Ce vieillissement, après mise en forme, se traduit par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité (Van Soest, 1996). Le vieillissement physique a lieu à une température inférieure à la température de transition vitreuse et se traduit par une densification du matériau provoquée par des réarrangements locaux. Le vieillissement par changement de morphologie a lieu à une température supérieure à la température de transition vitreuse, et donne lieu à une évolution de la cristallinité du matériau (rétrogradation). Selon Van Soest (1996), les variations des propriétés mécaniques sont dues à la formation, au cours du stockage, de structures cristallines de type B. Ce phénomène se poursuit de nombreuses semaines après la mise en œuvre (Avérous et al., 2000a ; 2000b).





**Figure A-20** : Evolution de la contrainte maximale (O) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C  
(D'après Lourdin et al., 1997)

Le tableau A-7 présente les propriétés mécaniques des amidons de blé plastifiés par du glycérol avec un rapport glycérol/amidon variant de 0,135 à 0,538 (Avérous et al., 2000a). Les propriétés de l'amidon plastifié dépendent de la teneur en glycérol. Le module d'Young et la contrainte maximale diminuent quand la teneur en glycérol augmente. L'allongement à la rupture augmente pour les faibles quantités de plastifiant puis diminue pour les fortes teneurs. Cela est probablement dû à un phénomène de séparation de phase entre l'amidon et le glycérol comme décrit par Lourdin et al. (1997). A température ambiante, les auteurs observent donc deux types de comportement mécanique pour l'amidon plastifié. Pour une faible teneur en plastifiant (ratio < 0,2), le matériau est rigide et cassant. Pour des ratios supérieurs à 0,2, le matériau est souple et ductile. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.

Lourdin et al. (1997) ont également montré l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié. Une augmentation significative du module d'Young et de la contrainte maximale est observée. Cela est dû à une post-cristallisation de l'amidon plastifié et à un vieillissement par rétrogradation (Van Soest et al., 1996).

Ratio glycérol/amidon	2 semaines de vieillissement			6 semaines de vieillissement		
	Module d'Young E	Contrainte maximale $\sigma$	Allongement à la rupture $\epsilon$	Module d'Young E	Contrainte maximale $\sigma$	Allongement à la rupture $\epsilon$
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)
0,135	997 (59)	21,4 (1,0)	3,8 (0,3)	1144 (42)	21,4 (1,7)	3,4 (0,4)
0,257	52 (9)	3,3 (0,1)	126,0 (2,0)	116 (11)	4,0 (0,1)	104,0 (4,7)
0,358	26 (4)	2,6 (0,1)	110,0 (11,1)	45 (5)	3,3 (0,1)	98,2 (5,2)
0,538	2 (1)	0,6 (0,2)	90,7 (4,8)	11 (1)	1,4 (0,1)	60,4 (5,2)

**Tableau A-7** : Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol (stockage : 23°C, 50% RH)  
(D'après Avérous et al., 2000a)

### II.3.4. Transitions thermiques de l'amidon plastifié

Ratio glycérol/amidon	Transition vitreuse		
	$T_{\alpha}$ (DMTA) (°C)	$T_g$ (DSC) (°C)	$\Delta C_p$ (J/g K)
0,135	63,2	43,4	0,36
0,257	31,0	8,4	0,42
0,358	17,2	-7,3	0,39
0,538	1,4	-20,1	0,23

**Tableau A-8** : Propriétés thermiques (AED) et thermo-mécaniques (DMTA) de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol  
(D'après Avérous et al., 2000a)

Le Tableau A-8 montre l'influence de la teneur en glycérol dans différentes formulations d'amidon plastifié sur les propriétés thermiques, déterminées par AED, et thermo-mécaniques, déterminées par DMTA, d'après Avérous et al. (2000a). L'analyse enthalpique différentielle (AED) permet d'étudier l'évolution des transitions thermiques de

l'amidon en fonction de la teneur en plastifiant. Il apparaît clairement que le glycérol a un effet dépresseur sur la température de transition vitreuse  $T_g$ .

L'utilisation de l'analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) permet également de déterminer l'effet du glycérol sur l'amidon, à partir de la relaxation mécanique  $\alpha$  entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique, associée à la transition vitreuse. La diminution de  $T_g$  avec la teneur en glycérol confirme les résultats obtenus en AED. Cependant, il existe toujours un écart entre ces deux techniques. Les résultats ne sont généralement pas comparables.

#### **II.4. CONCLUSION**

La transformation de l'amidon natif en amidon plastifié est possible par extrusion en utilisant des plastifiants du type polyols. L'eau, outre son caractère destructurant, est le plastifiant naturel de l'amidon mais elle est volatile. Les propriétés finales de l'amidon plastifié sont contrôlées par les conditions de transformation (température, énergie mécanique) et la teneur en plastifiants (eau et glycérol). En fonction de la formulation utilisée (nature et teneur des plastifiants), des matériaux de comportement souple et flexible à rigide et cassant peuvent être obtenus.

Pour concurrencer les matériaux plastiques synthétiques, une stratégie consiste à mélanger les polymères afin de combiner les propriétés de chacun des constituants mis en jeu (Utracki, 1989). Notre stratégie va être basée sur l'association des polyesters biodégradables avec l'amidon plastifié dans le but d'obtenir un matériau compétitif. Ceci sera développé dans la Partie B.



### CHAPITRE III. LES MELANGES DE POLYMERES

Mélanger des polymères de nature chimique différente avec pour perspective l'élaboration de matériaux polymères originaux semble une démarche intéressante. Elaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère. Cependant, l'expérience montre que la règle qui domine dans le domaine des polymères est l'immiscibilité quasi-générale des entités macromoléculaire de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des faibles propriétés de la plupart des mélanges de polymères. Les mélanges incompatibles possèdent au mieux des propriétés intermédiaires à celles des constituants qui les composent.

#### III.1. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

D'après le second principe de la thermodynamique, deux composés chimiques se mélangent spontanément si (Equation A-3) :

$$\Delta G_{\text{mel}} = \Delta H_{\text{mel}} - T\Delta S_{\text{mel}} < 0 \quad (\text{A-3})$$

Avec  $\Delta G_{\text{mel}}$  est l'enthalpie libre de mélange

$\Delta H_{\text{mel}}$  l'enthalpie de mélange

$\Delta S_{\text{mel}}$  l'entropie de mélange

T la température.

Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases dès lors que  $\Delta G_{\text{mel}}$  est positive. L'entropie de mélange est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisante pour compenser les interactions répulsives qui se manifestent entre les unités de nature chimique différente. Ces interactions répulsives reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par une enthalpie de mélange positive ( $\Delta H_{\text{mel}} > 0$ ). Dans ces conditions, l'énergie libre de mélange est positive ce qui est favorable à la démixtion des polymères. L'approche thermodynamique la plus classique pour exprimer  $\Delta G_{\text{mel}}$  est la théorie de réseau de Flory-Huggins.

### III.1.1. Théorie de Flory-Huggins

Il est possible de calculer l'énergie libre de mélange grâce à la théorie de Flory-Huggins moyennant quelques hypothèses simplificatrices. Cette théorie exprime les propriétés thermodynamiques du système à l'aide d'un paramètre d'interaction  $\chi_{ij}$  dont les propriétés sont obtenues en reliant la théorie aux résultats expérimentaux. Ce modèle ne prend en compte que les interactions du type London – Van der Waals et ignore des éléments comme la polydispersité. En utilisant le formalisme de Flory-Huggins, l'énergie libre de mélange  $\Delta G_{\text{mel}}$  peut être écrite ainsi (Equation A-4):

$$\Delta G_{\text{mel}} = kT \left( \frac{\phi_i}{V_i} \ln \phi_i + \frac{\phi_j}{V_j} \ln \phi_j + \chi_{ij} \phi_i \phi_j \right) \quad (\text{A-4})$$

Avec  $k$ , la constante de Boltzman

$\phi_i$ , la fraction volumique de l'espèce  $i$

$\chi_{ij}$ , le paramètre d'interaction de Flory entre l'espèce  $i$  et l'espèce  $j$

$V_i$ , le volume molaire de l'espèce  $i$ .

$\chi_{ij}$  prend des valeurs positives lorsque l'interaction entre  $i$  et  $j$  nécessite un apport d'énergie, c'est-à-dire lorsque cette interaction est répulsive. Le mélange est alors endothermique. En pratique et pour rendre compte de la réalité des faits expérimentaux, on a généralement recours à une expression plus phénoménologique de la densité ( $\text{cm}^3$ ) d'énergie libre du mélange (Equation A-5) :

$$\Delta G = RT \left( \frac{\phi_i}{V_i} \ln \phi_i + \frac{\phi_j}{V_j} \ln \phi_j \right) + \Lambda_{ij} \phi_i \phi_j \quad (\text{A-5})$$

Avec  $R$ , la constante des gaz parfaits

$T$ , la température.

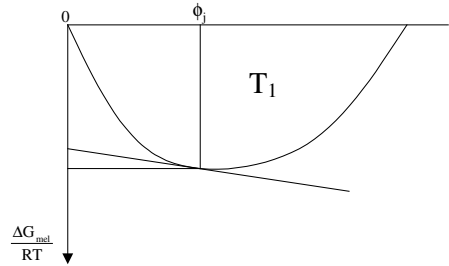
Dans cette expression,  $\Lambda_{ij} = RT\chi_{ij}/a^3$  représente un paramètre empirique d'interaction effective qui peut dépendre de la température, de la pression et de la composition du mélange.  $a$  désigne la maille du réseau macromoléculaire.  $\Lambda_{ij}$  est considéré proportionnel au carré de la différence des paramètres de solubilité de Hildebrand des deux polymères. En l'absence

d'interactions spécifiques, il est nécessaire que les valeurs des paramètres de solubilité soient identiques ou très proches pour obtenir une miscibilité. D'après la littérature, la différence ( $\delta_i - \delta_j$ ) doit être inférieure à  $0,4-0,7 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$  pour obtenir un mélange monophasique (Wakker et van Dijk, 1992).

### III.1.2. Equilibre entre phases. Diagramme de phases

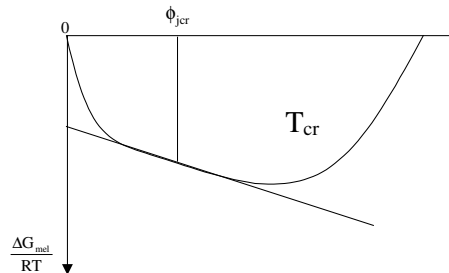
Selon la valeur du paramètre  $\Lambda_{ij}$ , trois cas de figures, correspondant à une variation négative de l'enthalpie libre de mélange, peuvent se présenter :

- lorsque les interactions sont attractives,  $\Lambda_{ij}$  est inférieur à 0 et  $\Delta G_{\text{mel}}$  varie de façon convexe avec  $\phi_j$ . Le mélange est alors homogène en toutes proportions (Figure A-21)



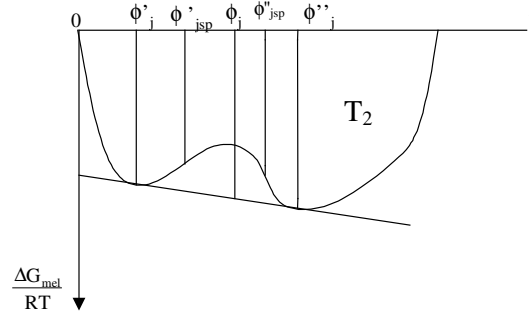
**Figure A-21** : Variation de l'enthalpie libre des systèmes binaires en fonction de  $\phi_j$   
Système homogène pour toute composition

- lorsque  $\Lambda_{ij}$  est égal à une valeur critique  $\Lambda_{ij \text{ cr}}$ ,  $\Delta G$  est convexe sauf pour une composition  $\phi_{j \text{ cr}}$  donnée ; la composition  $\phi_{j \text{ cr}}$  est à la limite de la démixtion (Figure A-22)



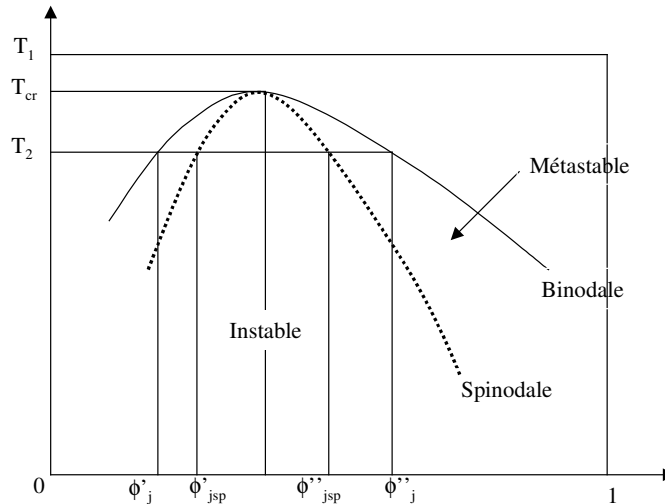
**Figure A-22** : Variation de l'enthalpie libre des systèmes binaires en fonction de  $\phi_j$   
Système homogène à la limite de la démixtion

- lorsque les interactions sont de nature répulsive et que  $\Lambda_{ij}$  est supérieur à une certaine valeur critique  $\Lambda_{ij\ cr}$ ,  $\Delta G$  ne varie de manière convexe que pour certaines compositions ; le mélange n'est pas miscible en toutes proportions. Pour le domaine de composition compris entre  $\phi_{j\ sp}^{\prime}$  et  $\phi_{j\ sp}^{\prime\prime}$ , le système évolue vers une démixtion en deux phases de compositions différentes (Figure A-23)



**Figure A-23** : Variation de l'enthalpie libre des systèmes binaires en fonction de  $\phi_j$   
 Système hétérogène pour certaines compositions intermédiaires comprises entre  $\phi_{j\ sp}^{\prime}$  et  $\phi_{j\ sp}^{\prime\prime}$

La miscibilité des polymères varie également en fonction de la température. Il est possible, à partir de la connaissance de l'évolution de  $\Lambda_{ij}$  en fonction de la température et de la composition, de construire le diagramme de phases d'un mélange de polymères. Ce diagramme de phases est défini par deux courbes (Figure A-24) :



**Figure A-24** : Courbes binodale et spinodale d'un système à température critique supérieure de séparation des phases



- la courbe dite binodale (ou courbe de coexistence) délimite le domaine de température de non-miscibilité. Elle représente la frontière entre le domaine monophasique et le domaine biphasique. Elle est définie par l'égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases et donne la composition des phases qui coexistent à l'équilibre thermodynamique
- la courbe dite spinodale correspond quant à elle à (Equation A-6) :

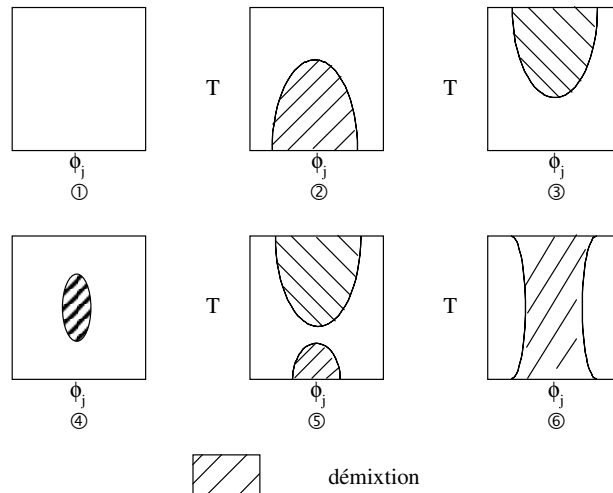
$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mel}}}{\partial \phi_j^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{A-6})$$

Elle limite, avec la courbe binodale, l'état de métastabilité du système binaire. Il correspond à une dispersion extrême du composant minoritaire  $j$  dans le composant majoritaire  $i$ . La séparation de phase est alors un processus lent thermoactivé de nucléation et croissance. Au-dessous de la courbe spinodale, le mélange est homogène et stable. Au-delà de la spinodale, le système devient alors instable, les petites fluctuations de concentration croissent spontanément menant à une séparation de phases régie par le processus de la décomposition spinodale, beaucoup plus rapide et brusque que celui de la nucléation et croissance. La température critique  $T_{\text{cr}}$  correspond à (Equation A-7) :

$$\left( \frac{\partial^3 \Delta G_{\text{mel}}}{\partial \phi_j^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{A-7})$$

Différentes allures possibles de la courbe binodale sont représentées sur la Figure A-25 :

- le dessin ① correspond à un système miscible en toutes proportions
- le dessin ② correspond à une température critique supérieure de séparation des phases
- le dessin ③ correspond à une température critique inférieure de séparation des phases
- le dessin ④ est relatif à un système dit à miscibilité fermée
- le dessin ⑤ concerne un mélange présentant deux températures critiques, l'une inférieure, l'autre supérieure
- enfin, d'autres systèmes donnent des diagrammes en tronc d'arbre (ou en sablier) tel que celui représenté sur le dessin ⑥.



**Figure A-25** : Différents types possibles de courbes binodales

### III.2. CRITERES DE MISCIBILITE

Toute étude de la miscibilité d'un mélange de polymères va finalement permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes :

- les polymères sont non miscibles quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée
- les polymères sont miscibles en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables
- les polymères sont partiellement miscibles : selon les conditions (température, composition), la situation thermodynamiquement stable correspond soit à l'existence d'un phase unique homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

Comme l'avait prévu théoriquement Flory dans les années 1940 (Flory, 1942 ; Flory, 1945a ; Flory, 1945b), le nombre de paires de polymères compatibles est faible. Lorsque les polymères sont compatibles, les propriétés du mélange sont proches de la somme pondérée des propriétés des 2 polymères de départ (lois de mélange). En revanche, dans le cas des mélanges incompatibles, on peut s'attendre à des lois de mélanges non linéaires et à des effets de synergie ou antagonisme.

Pour évaluer le degré de compatibilité d'un mélange de polymères, des approches très diverses existent.

### III.2.1. Comportement mécanique

La prédiction du comportement des systèmes multiphasés s'appuie notamment sur des approches mécaniques classiques telles que les méthodes variationnelles. Les méthodes variationnelles sont essentiellement basées sur les travaux de Voigt et Reuss (Willemse et al., 1999b) et permettent de définir un encadrement des constantes d'élasticité telles que le module d'Young  $E$  de systèmes hétérophasés. Ces bornes dépendent de la morphologie et de la composition. Ces modèles suivent les lois classiques de mélange et respectent les propriétés d'additivité. La borne de Voigt (Equation A-8) définit ainsi un modèle parallèle et une limite supérieure alors que la borne de Reuss (Equation A-9) définit un modèle série et une limite inférieure.

$$E_{\text{voigt}} = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \quad (\text{A-8})$$

$$\frac{1}{E_{\text{Reuss}}} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \quad (\text{A-9})$$

Avec  $E_i$  : module d'Young du polymère  $i$

$\phi_i$  la fraction volumique.

Un autre modèle fréquemment utilisé est le modèle de Davies (Davies, 1971) (Willemse et al., 1999). Il s'applique plus particulièrement aux mélanges de polymères co-continus. Une condition est que le mélange doit être homogène et isotrope (Equation A-10).

$$E^{1/5} = E_1^{1/5} \phi_1 + E_2^{1/5} \phi_2 \quad (\text{A-10})$$

Malheureusement, ces simples lois ne décrivent que les comportements de mélanges miscibles. Néanmoins, en fonction de l'écart plus ou moins important entre les valeurs expérimentales et ces modèles classiques, une évaluation de la compatibilité des mélanges peut être établie.

Des modèles phénoménologiques plus conformes à l'expérience ont été proposés par Takayanagi (Takayanagi et al., 1964 ; 1966). Le comportement du mélange est donné par la mise en série ou en parallèle de trois éléments dont les propriétés sont celles de l'un ou l'autre des constituants. Le modèle de Takayanagi sera développé dans la partie B §I.3.1.1.

### III.2.2. Comportement rhéologique

L'optimisation des propriétés des mélanges de polymères passe par une compréhension de leur comportement durant le mélange à l'état fondu. Une des caractéristiques principales définissant le comportement rhéologique d'un matériau à l'état fondu est sa viscosité. Dans le cas de mélanges de polymères miscibles, la viscosité du mélange est prédite à partir d'une loi d'additivité en logarithme du type (Equation A-11).

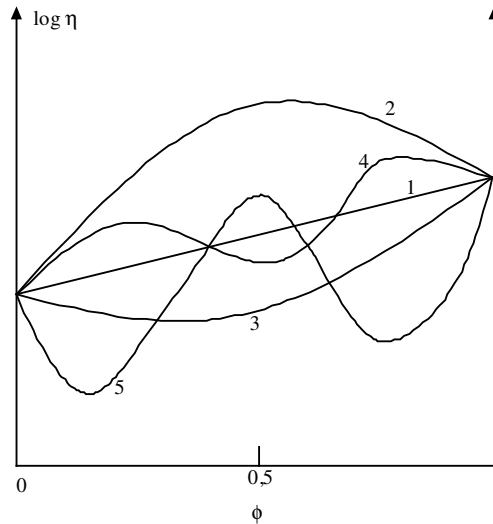
$$\log \eta = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2 \quad (\text{A-11})$$

Avec  $\eta_i$  : viscosité des polymères

$\phi_i$  : fraction volumique.

Cependant, mélanger deux polymères de natures chimiques plus ou moins compatibles peut conduire à des valeurs de viscosité différentes de celles prévues par l'équation A-11. Ces déviations (Utracki, 1983) peuvent être réparties en trois catégories (Figure A-26) :

- *déviati on positive* : dans ce cas de figure, le mélange présente une viscosité supérieure à celle prévue par la loi d'additivité. C'est le cas des mélanges ayant subi une compatibilisation et présentant des interactions non répulsives, voire attractives. Cette déviation positive indiquerait généralement une miscibilité à l'état fondu. Les mélanges sont notés PDB : Positive Deviation Blends
- *déviati on négative* : le mélange présente une viscosité inférieure à celle prévue. Cette réduction s'expliquerait par de faibles interactions entre les domaines, voire une absence d'adhésion ou un glissement à l'interface. Ce comportement peut être observé dans les systèmes où la morphologie change de gouttes en fibres durant l'écoulement. Ces mélanges sont notés NDB : Negative Deviation Blends
- *déviati on positive et négative* : dans cette catégorie, les deux déviations précédentes sont observées en fonction de la composition. Le passage d'une déviation à l'autre est relié à une inversion de phase.



**Figure A-26:** Dépendance viscosité – composition pour les mélanges de polymères  
1. Loi d'additivité en log. – 2. écoulement émulsion suspension. – 3. écoulement de strates avec glissement inter-couches. – 4. morphologie co-continue à  $\phi=0,5$  et morphologie dispersée à d'autres valeurs. – 5. miscibilité limitée à de faibles concentrations, discontinue proche de  $\phi=0,5$ .

### III.2.3. Comportement physico-chimique et observation microscopique

La méthode la plus rapide est l'observation visuelle de l'opacité d'un film, révélant la présence d'hétérogénéités. Toutefois, cette méthode n'est applicable que si la différence des indices de réfraction entre les deux polymères est supérieure à 0,02 et si la taille des hétérogénéités est supérieure à 100nm. La transparence d'un film n'est donc pas automatiquement une preuve de compatibilité.

#### ❖ Etude du phénomène de transition vitreuse

Un critère d'estimation de la compatibilité est la température de transition vitreuse des mélanges. La présence de deux températures de transition vitreuse bien distinctes (comprises entre celles des polymères purs ou égales à celles-ci) est caractéristique de l'incompatibilité entre les deux polymères. Une transition unique mais peu étalée sur une gamme de température délimitée par les températures des polymères purs est révélatrice d'une miscibilité partielle. Les systèmes homogènes présentent une transition unique peu étalée.

Pour les polymères miscibles, les approches les plus simples permettant de décrire l'évolution de la  $T_g$  du mélange en fonction de sa composition sont la loi des mélanges (Equation A-12) et l'équation de Fox (Equation A-13) introduite par Gordon et al. (1977).

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (\text{A-12})$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{A-13})$$

Avec  $w_i$  : fraction massique du polymère  $i$ .

Une autre approche très simple est l'équation de Gordon-Taylor (1952) faisant intervenir  $K$ , une constante empirique (Equation A-14).

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad (\text{A-14})$$

Enfin, le modèle de Couchman-Karasz (1978) basé sur la thermodynamique a été décrit (Equation A-15).

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (\text{A-15})$$

Avec  $\Delta C_{pi}$  est la chaleur spécifique molaire (ou massique) à  $T_{gi}$ .

En fonction de l'écart entre les valeurs expérimentales de  $T_g$  et les différents modèles, il est donc possible d'évaluer la compatibilité des systèmes mis en jeu.

#### ❖ Abaissement du point de fusion

Dans le cas de mélanges renfermant un constituant cristallisable, l'abaissement du point de fusion est un critère de compatibilité des constituants dans la phase amorphe. Le composé amorphe joue le rôle de diluant et facilite la fusion des cristallites. L'abaissement de la température de fusion du mélange :  $T_{f2} - T_f$  est donné par la relation de Scott (Equation A-16) avec les notations propres au modèle de Flory-Huggins (§ III.1.1). Lorsque les deux

constituants sont semi-cristallins, des phénomènes de co-cristallinité interviennent qui modifient la structure cristalline à l'interface et les valeurs des transitions thermiques.

$$\frac{1}{\phi_1} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} \right) = \frac{RV_2}{\Delta H_f V_1} \chi_{12} \phi_1 \quad (\text{A-16})$$

$\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du mélange. La mesure précise de  $\Delta T_f$  permet d'établir la valeur de  $\chi_{12}$ .

Cependant, certaines modifications morphologiques peuvent entraîner un abaissement du point de fusion. Ce critère est donc limité et ne représente pas une preuve suffisante.

#### ❖ Microscopie optique ou électronique

C'est la méthode la plus directe d'observation des domaines démixés, celle qui permet la mesure précise des dimensions des différentes phases. Cependant, elle n'est efficace que si l'un des constituants du système peut être coloré, dissout ou attaqué sélectivement de façon à donner le contraste nécessaire à l'observation et donc à faciliter l'interprétation.

#### ❖ Méthodes d'étude à l'échelle moléculaire

*Résonance magnétique nucléaire à l'état solide* : mise en évidence par RMN, l'existence de deux temps de relaxation pour les noyaux  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  est le signe d'une hétérogénéité à l'échelle moléculaire (Hallary et Monnerie, 1986).

*Transfert d'énergie donneur-accepteur* : le marquage fluorescent du polymère 1 ou du polymère 2 permet de visualiser certains transferts qui se produisent en phase homogène et sont très fortement atténués dans les systèmes hétérogènes (Hallary et Monnerie, 1986).

*Fluorescence excimère* : lorsque l'un des constituants du mélange contient des noyaux aromatiques, la mesure des interactions entre ces noyaux donne des renseignements sur leur état de dispersion dans le milieu (Hallary et Monnerie, 1986).

#### ❖ Détermination des diagrammes de phases

Ce sont les techniques de diffusion (Hallary et Monnerie, 1986) qui sont généralement utilisées pour cette détermination, en liaison avec la méthode des points de trouble :

- Diffusion de la lumière visible pour des hétérogénéités de dimensions de l'ordre de 100nm
- Diffusion des rayons X pour des hétérogénéités de dimensions de l'ordre de 10nm
- Diffusion des neutrons lents pour des hétérogénéités de dimensions de l'ordre de 1nm.



## CHAPITRE IV. LES MELANGES AMIDON / POLYESTERS BIODEGRADABLES

Afin de réduire l'utilisation des ressources fossiles dans le domaine des matériaux, différents travaux ont été menés afin d'élaborer des matériaux d'origine naturelle à base d'amidon natif. Cependant, la mise en œuvre de matériaux à base d'amidon natif se heurte à des difficultés inhérentes aux caractéristiques de ce biopolymère. En effet, ces matériaux souffrent notamment de deux problèmes majeurs : une extrême sensibilité à l'eau et de faibles performances mécaniques.

Plusieurs approches ont été longuement étudiées, telles que la modification chimique de l'amidon. Ainsi, l'estérification de l'amidon (par acétylation, par exemple) permet d'améliorer sa résistance à l'eau (Fringant et al., 1996). De plus, son degré de substitution peut être contrôlé ( $0 < DS < 3$ ) afin d'obtenir un caractère hydrophobe "sur mesure". Cependant, la stratégie de modification chimique est très limitée du fait de la toxicité qu'elle engendre et de la diversité des co-produits obtenus pendant les réactions chimiques. Une autre limitation est le coût de par le prix des différents produits chimiques ajoutés et aussi parce que la modification doit être suivie d'étapes de purification afin d'éliminer les co-produits. De plus, les réactions chimiques ont des conséquences sur le poids moléculaire du polysaccharide, entraînant des coupures de chaînes responsables d'une chute des propriétés mécaniques (Avérous et al., 1999).

Plusieurs auteurs (Tomka, 1991 ; Swanson et al., 1993) ont alors montré la possibilité de transformer l'amidon natif en amidon "thermoplastique" après déstructuration et plastification. Cependant, l'amidon plastifié seul n'est pas facilement utilisable comme matériau tel quel à cause d'une trop grande sensibilité à l'eau et de propriétés mécaniques insuffisantes pour des applications telles que l'emballage. L'amidon a été utilisé dans la filière matériaux, associé avec des polymères synthétiques conventionnels type PE ou bien en mélange avec des polymères biodégradables.

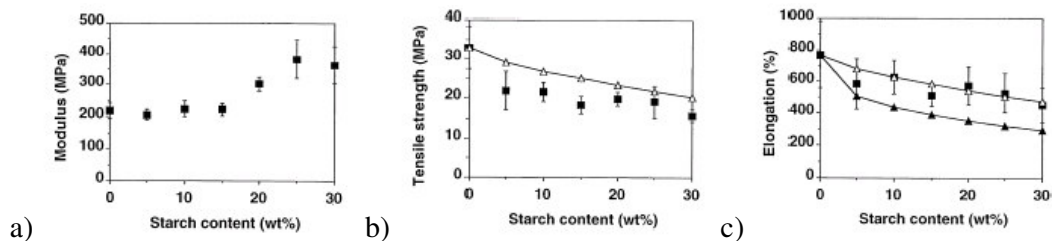
Abondamment développés dans les années 80 et présentés comme des polymères biodégradables, les matériaux composites polyoléfines/amidon étaient dans le meilleur des cas biofragmentables (grâce à la présence d'amidon en surface) ou par percolation facilement hydrolysables mais non biodégradables du fait de la présence majoritaire de polyoléfines.

Une autre stratégie consiste à associer l'amidon natif ou plastifié à un autre polymère biodégradable plus hydrophobe. Celle-ci permet, entre autre, d'améliorer les propriétés mécaniques et de contre-balancer le caractère hydrophile de l'amidon tout en préservant la biodégradabilité de l'ensemble.

#### IV.1. LES MELANGES A BASE D'AMIDON NATIF

##### IV.1.1. Propriétés mécaniques

Ramsay et al. (1993) ont mélangé de l'amidon natif de blé et du PHBV. Ils ont remarqué que pour un taux d'incorporation de 25% d'amidon natif, la résistance à la traction diminuait de moitié par rapport à la valeur du PHBV seul. De même, Park et al. (1999) ont développé des mélanges de PLA et d'amidon natif à l'aide d'un mélangeur à l'état fondu. Les auteurs ont également montré que l'addition d'amidon natif a un effet négatif sur les propriétés mécaniques, mettant ainsi en évidence une faible adhésion entre le PLA et l'amidon natif. Park et al. (2002) ont aussi étudié les propriétés mécaniques de mélanges d'amidon natif et de PBSA. Il apparaît que la résistance à la traction ainsi que le module d'Young et l'allongement à la rupture diminuent quand on augmente le taux d'amidon natif. Ratto et al. (1999) ont également étudié les propriétés mécaniques des mélanges d'amidon natif de maïs (5 à 30%) et de PBSA mis en forme par extrusion-gonflage. Le fait d'augmenter le taux d'amidon natif dans les mélanges a permis d'augmenter le module d'Young mais diminue la résistance à la traction et l'allongement à la rupture (Figure A-27).



**Figure A-27** : Evolution des propriétés mécaniques dans le cas de mélanges PBSA/amidon natif en fonction du taux d'amidon : a) module d'Young, b) résistance à la traction, c) allongement à la rupture (■ valeurs expérimentales, ▲ valeurs prévues dans le cas d'une adhésion parfaite, Δ valeurs prévues dans le cas d'une adhésion nulle)

(D'après Ratto et al., 1999)

#### IV.1.2. Morphologie et propriétés interfaciales

Le manque d'adhésion a été montré par Park et al. (2002) pour des mélanges amidon natif/PBSA grâce à des observations en microscopie électronique à balayage montrant des hétérogénéités. Des mesures de DMA et des observations MEB réalisées par Ratto et al. (1999) sur des mélanges amidon natif/PBSA ont par ailleurs montré un enrobage des granules d'amidon par une phase continue de PBSA.

Pour ces mélanges, Biresaw et Carriere (2001) ont établi une corrélation entre adhésion mécanique et propriétés interfaciales. Ils ont déterminé les tensions de surface de ces différents matériaux et ont estimé l'énergie interfaciale et le travail d'adhésion des différents systèmes amidon natif/polyester. Une comparaison avec des travaux de délaminage sur multicouches ont permis de classer les mélanges du moins compatible au plus compatible : amidon natif/poly(hydroxy ester éther) (PHEE) < amidon natif/PLA < amidon natif/PHBV < amidon natif/PBAT < amidon natif/PCL (Tableau A-9).

Polymère	Energie interfaciale (mJ.m <sup>-2</sup> )	Travail d'adhésion (mJ.m <sup>-2</sup> )
PBAT	-2.2	89.3
PHBV	-2.0	87.1
PCL	-1.3	89.7
PHEE	0.25	77.4
PLA	0.61	85.8

**Tableau A-9** : Energie interfaciale et travail d'adhésion calculés pour des systèmes amidon natif/polymère à 22 ± 1°C  
(D'après Biresaw et Carriere, 2001)

Ces études montrent clairement que mélanger de l'amidon natif et des polyesters biodégradables est seulement pertinent pour des taux faibles d'incorporation d'amidon (≈ 25%), ce qui n'est pas économiquement viable pour des applications industrielles. Pour conserver des performances satisfaisantes, l'utilisation d'amidon déstructuré ou plastifié semble une voie intéressante. Ceci est décrit dans le paragraphe suivant.

## **IV.2. LES MELANGES A BASE D'AMIDON DESTRUCTURE ET PLASTIFIE**

Par rapport à l'approche précédente consistant à incorporer de l'amidon natif dans de faibles proportions comme charge, l'addition d'amidon déstructuré et/ou plastifié permet d'incorporer une fraction plus importante de phase amyliacée et d'obtenir un mélange multiphasé et non plus un composite. Dans cette partie, seuls les mélanges avec des polyesters biodégradable seront traités. Il faut distinguer deux formes d'amidon : les amidons déstructurés et les amidons plastifiés.

### **IV.2.1. Mélanges à base d'amidon déstructuré**

Il s'agit ici d'amidon auquel on a ajouté de l'eau, c'est-à-dire déstructuré par gélatinisation, sans ajout d'autres plastifiants.

- Etude des propriétés mécaniques

Koenig et Huang (1995) ont travaillé sur des mélanges amidon déstructuré/polycaprolactone avec un amidon préalablement déstructuré par un traitement DMSO/eau. Deux types de polycaprolactones de masses molaires différentes et deux types d'amidon déstructuré (fort taux d'amylose et fort taux d'amylopectine) ont été mélangés.

Les propriétés mécaniques des mélanges ont été analysées par traction. Par rapport aux polymères d'origine, il apparaît une augmentation du module d'Young et une diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Les auteurs ont comparé ces mélanges avec des mélanges similaires à base de PHBV et à des polymères traditionnels. Comparés aux polymères traditionnels type polyoléfines, ces mélanges à base d'amidon déstructurés ne sont pas aussi performants notamment à cause de la chute des propriétés à la rupture (Tableau A-10).

Kim et al. (2000) ont également étudié les propriétés mécaniques de mélanges amidon déstructuré/polyester. Les auteurs ont travaillé sur des mélanges amidon gélatinisé/PCL et les effets de la gélatinisation de l'amidon sur les propriétés mécaniques du mélange. La gélatinisation permet une bonne dispersion de l'amidon dans la matrice PCL et une augmentation du module et de la contrainte. Les auteurs ont également étudié l'influence de

l'addition de poly(éthylène glycol) (PEG). Il apparaît que l'addition de PEG permet d'augmenter la rigidité.

Matériau	Module d'Young MPa	Contrainte à la rupture MPa	Allongement à la rupture %
PCL (40000 Mw)	318	19	850
+ 25% HA-CS	474	15	880
+ 25% WCS	495	3	19
PCL (80000 Mw)	258	-	> 1100
+ 25% HA-CS	500	23	1020
PHBV (11.6% HV)	378	21	13
+ 25% HA-CS	1180	10	1
+ 25% WCS	1200	12	3
PEbd	170-280	8-31	100-650
PEhd	1070-1090	21-31	10-1200
PS	2300-3400	36-52	1-3

**Tableau A-10** : Propriétés mécaniques de mélanges à base d'amidon déstructuré et de PCL. Comparaison avec PHBV et polymères traditionnels. HA-CS pour high-amylose corn starch, WCS pour waxy corn starch  
(D'après Koenig et Huang, 1995)

• Etude des propriétés thermiques

Koenig et Huang (1995) ont également étudié les propriétés thermiques des mélanges amidon déstructuré/PCL par analyse enthalpique différentielle. Il apparaît que l'addition d'amidon ne modifie pas les transitions thermiques du PCL. La température de fusion varie peu et l'enthalpie de fusion varie proportionnellement à la teneur en PCL (effet de dilution). Ces résultats mettent en évidence la faible compatibilité de ces systèmes.

• Etude de relation propriétés rhéologiques/structure

En ce qui concerne les propriétés rhéologiques et structurales des mélanges amidon déstructuré/polyester biodégradable, Walia et al. (2000) ont étudié l'influence de la quantité d'eau utilisée pour plastifier l'amidon dans le cas de mélange amidon/PHEE. Les rapports de viscosité se trouvent particulièrement affectés par les variations de concentration en eau, ce

qui influence la taille des dispersions et le type de morphologie et donc les propriétés finales du mélange.

- Etude de la morphologie

Des observations MEB ont également été réalisées sur des mélanges amidon gélatinisé/PCL avec addition de PEG (Kim et al., 2000). Les auteurs ont mis en évidence une diminution de la taille des dispersions après addition du PEG, ce qui signifie que le PEG permet de stabiliser les mélanges amidon/PCL en se plaçant à l'interface. Il joue le rôle d'un compatibilisant. Ces observations ont d'ailleurs pu être confirmées par analyse enthalpique différentielle et spectroscopie infrarouge.

#### **IV.2.2. Mélanges à base d'amidon plastifié**

L'approche développée ici consiste à mélanger des polyesters biodégradables avec de l'amidon déstructuré et plastifié par du glycérol.

##### IV.2.2.1. Les mélanges avec le poly( $\epsilon$ -caprolactone)

Les mélanges à base d'amidon plastifié de poly( $\epsilon$ -caprolactone) ont été largement étudiés du fait de la disponibilité commerciale du PCL.

Myllymäki et al. (1998) ont préparé de l'amidon plastifié en faisant varier la proportion de glycérol puis l'ont extrudé avec du PCL à différents taux. L'influence de la mono-orientation des films sur les propriétés mécaniques ainsi que la perméabilité à l'eau et à l'oxygène a été étudiée. Il apparaît que la mono-orientation permet d'améliorer la résistance à la traction ainsi que les propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène (Tableau A-11). D'après ces auteurs, les mélanges PCL/amidon plastifié contenant plus de 20-30% de PCL présenteraient des propriétés mécaniques suffisamment bonnes pour des applications commerciales.

Avérous et al. (2000a) ont testé les propriétés de mélanges amidon plastifié/PCL mis en forme par extrusion puis injection. Une large gamme de mélanges a été analysée avec un rapport glycérol/amidon natif variant de 0,135 à 0,538 et plusieurs concentrations de PCL

(jusqu'à 40%). Les caractéristiques thermiques, thermo-mécaniques et mécaniques indiquent clairement une séparation de phase, caractéristiques des polymères non miscibles. Les transitions thermiques montrent un léger décalage de la température de transition vitreuse du PCL par rapport au composé original, signe d'une faible compatibilité. L'étude des propriétés mécaniques montre une amélioration significative des mélanges à base d'amidon plastifié et de PCL. On retrouve des valeurs mécaniques moyennes comprises entre celles des deux constituants. Ces auteurs ont également montré l'impact de l'addition de PCL sur la stabilité dimensionnelle des éprouvettes injectées et sur l'augmentation de l'hydrophobicité dès les faibles taux d'incorporation. En effet, par imagerie RMN, les auteurs ont pu observer que par injection moulage, une fine couche riche en PCL se forme à la surface de l'éprouvette. Les auteurs ont ainsi montré une migration préférentielle du PCL au contact de la surface froide du moule d'injection. Ce phénomène conduit à la formation d'une structure pseudo-multicouche avec du polyester en peau par démixtion, ce qui souligne la faible compatibilité existante.

Mélange PCL/amidon/ glycérol	Vitesse d'orientation  (m/min)	Résistance à la traction  (MPa)	Allongement à la rupture  (%)	Perméabilité à l'eau <sup>1</sup>  (gmm/m <sup>2</sup> d kPa)	Perméabilité à l'oxygène <sup>2</sup>  (cm <sup>3</sup> um/m <sup>2</sup> d kPa)
0/60/40	0	1,3	28	190	0
2/58/40	0	2,5	39	100	0
10/54/36	0	3,0	36	215	0
10/54/36	3,8	3,0	30	100	0
20/48/32	2,2	3,0	41	65	17
20/48/32	9,9	20,0	40	30	1
30/42/28	0	4,0	260	88	42
30/42/28	2,2	5,0	> 360	26	21
30/42/28	8,8	35,0	58	11	20
100/0/0	2,2	22,0	> 340	64	945
100/0/0	18,5	102	37	3	1000

<sup>1</sup> 20°C, 100% RH, <sup>2</sup> 35°C, 0% RH

**Tableau A-11** : Evolution des propriétés mécaniques et de la perméabilité à l'eau et à l'oxygène pour des mélanges PCL/amidon/glycérol à différentes vitesses d'orientation  
(D'après Myllymäki et al., 1998)

Matzinos et al. (2002) ont étudié les propriétés de mélanges de PCL/amidon plastifié mis en forme par extrusion, injection et gonflage. Les auteurs ont remarqué que mélanger de l'amidon plastifié avec du PCL conduit à une augmentation du module d'Young et une diminution des autres propriétés mécaniques quel que soit le procédé de mise en œuvre. La température de fusion du PCL diminue légèrement avec l'addition d'amidon plastifié ce qui indique une séparation de phase habituelle dans le cas de mélanges non miscibles. Néanmoins, pour les différents matériaux, même à des taux élevés d'amidon plastifié, on peut noter une dispersion relativement fine et uniforme de la phase amylicée à l'intérieur de la matrice PCL, ceci indiquant qu'une certaine compatibilité existe entre les deux composants. Cette faible compatibilité peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre les hydroxyles de l'amidon et le carbonyle du PCL. Il faut aussi souligner que dans le cas de mélanges mis en forme par injection, la taille des domaines d'amidon plastifié est plus petite, ce qui est probablement dû aux forts taux de cisaillement appliqués.

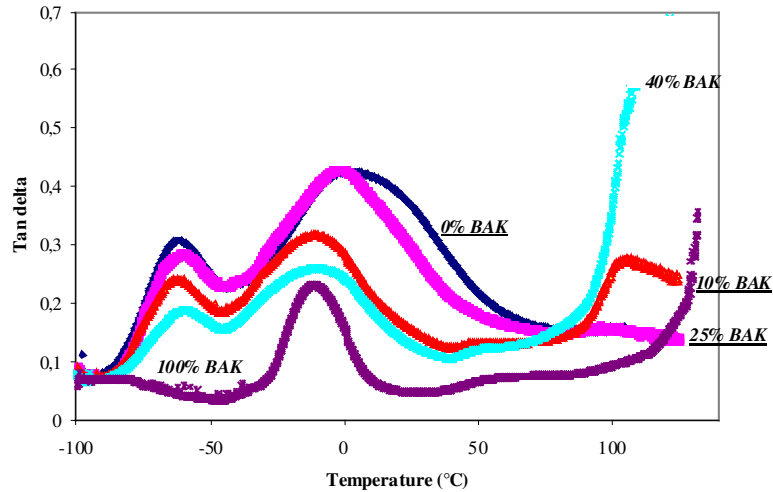
#### IV.2.2.2. Mélanges avec différents polyesters biodégradables

Des travaux sur des mélanges d'amidon plastifié et de polyestéramide (PEA) ont également été réalisés par Avérous et al. (2000b), l'amidon plastifié étant la phase majoritaire. Les caractéristiques thermiques et thermo-mécaniques montrent une séparation de phase. Néanmoins, les températures de relaxation attribuées aux différentes phases sont légèrement différentes de celles des composants de départ (Figure A-28). Les auteurs attribuent ces décalages à une compatibilité partielle dans les systèmes. Les auteurs constatent également une meilleure stabilité dimensionnelle lors de la mise en forme par injection et une augmentation de l'hydrophobicité du matériau induisant une meilleure résistance à l'eau. Les auteurs suggèrent que ce type de mélange participe à une stratégie pertinente pour la conception de nouveaux matériaux biodégradables à base d'amidon.

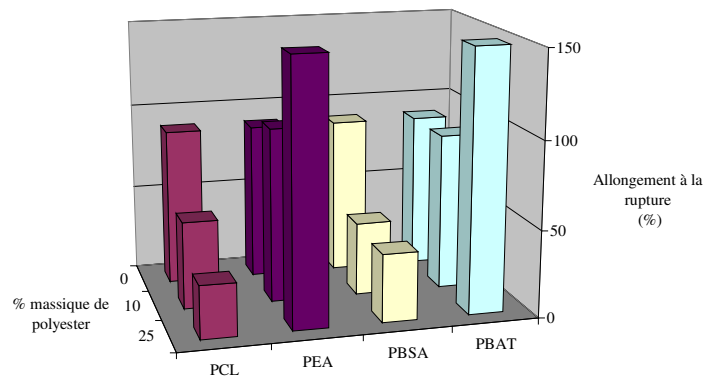
Avérous et Fringant (2001) ont de plus comparé différentes formulations d'amidon plastifié mélangées à divers polyesters biodégradables : PCL, PEA, PBSA et PBAT. Les mélanges sont mis en forme par extrusion puis par injection. L'étude des propriétés mécaniques a permis de montrer que les modules des mélanges sont proches de ceux déterminés par la loi des mélanges. Des tests de choc, d'allongement à la rupture et des observations MEB permettent de mettre en évidence différents niveaux de compatibilité.



En effet, si l'on considère l'allongement à la rupture, on constate que les valeurs obtenues pour les mélanges contenant du PBSA diminuent avec la teneur en polyester alors que pour les mélanges de PBAT, les valeurs augmentent (Figure A-29). En reprenant les résultats des publications précédentes, les auteurs en ont déduit le classement suivant en terme de compatibilité : les mélanges contenant du PCL ou du PBSA sont les moins compatibles, les mélanges contenant du PBAT ou du PEA sont les plus compatibles. Ces résultats étaient en accord avec les observations microscopiques.



**Figure A-28** : Courbes de  $\tan\delta$  (DMTA) des mélanges amidon plastifié/PEA avec 0, 10, 25, 40 et 100% de PEA  
(D'après Avérous et al., 2000b)



**Figure A-29** : Allongement à la rupture pour des mélanges à base d'amidon plastifié (35% glycérol)  
(D'après Avérous et Fringant, 2001)

Enfin, Martin et al. (2001) ont étudié des multicouches à base d'amidon plastifié et de polyesters biodégradables (PLA, PEA, PCL, PBSA, PHBV) en comparant les effets de deux techniques de mise en forme : la coextrusion et la compression à chaud. Afin d'évaluer l'adhérence, des mesures de pelabilité ont été effectuées sur les multicouches. Là encore, il apparaît que c'est le PEA qui présente la meilleure adhésion par rapport à l'amidon plastifié. Les auteurs suggèrent la présence d'interactions entre l'amidon et les groupements amide polaire du PEA. Les mélanges contenant du PCL et du PBSA présentent des valeurs moyennes d'adhésion. Quant aux systèmes à base de PLA et de PHBV, ils sont considérés comme les moins compatibles. Ces résultats étaient vrais quelle que soit la méthode de mise en forme.

### **IV.3. CONCLUSION**

Ce chapitre nous a permis de comparer des mélanges à base d'amidon natif avec des mélanges à base d'amidon plastifié.

L'incorporation d'amidon natif, même en faible quantité, ne permet pas d'obtenir un matériau final avec des propriétés satisfaisantes pour une application industrielle. En effet, l'amidon natif est utilisé comme une charge biodégradable et joue un rôle de renfort en augmentant la rigidité du matériau. Il a pour effet d'affaiblir considérablement les propriétés du matériau mécaniquement sollicité. Les différents travaux utilisant l'amidon natif en tant que charge indiquent clairement les limites de ces systèmes. Pour conserver de bonnes propriétés d'ensemble, il est nécessaire d'utiliser l'amidon plastifié.

Les mélanges à base d'amidon plastifié présentent plusieurs avantages : augmentation de l'hydrophobicité, amélioration de la stabilité dimensionnelle. De plus, cette stratégie permet d'incorporer à ces mélanges une fraction d'amidon plastifié importante sans altérer les performances. Enfin, l'intérêt principal est que le polyester peut pallier en partie aux faiblesses de l'amidon plastifié et que l'addition de l'amidon plastifié permet de diminuer le coût de production du matériau tout en conservant un caractère biodégradable.

Il est également apparu qu'en fonction du polyester biodégradable associé, différents niveaux de compatibilité existent, mis en évidence par l'analyse des propriétés mécaniques, thermiques, structurales. Au travers des différentes études précédemment menées, il apparaît que le système amidon plastifié/PEA est le plus compatible. Malheureusement, le PEA n'est plus disponible commercialement depuis quelques années.

*Evaluation de la compatibilité  
dans les systèmes amidon  
plastifié/polyesters  
biodégradables*



## CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. LA TENSION INTERFACIALE DANS LES MÉLANGES DE POLYMERES

Les différentes études menées sur les mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable (Myllymäki et al., 1998 ; Avérous et al., 2000a ; Avérous et al., 2000b ; Avérous et Fringant, 2001 ; Martin et al., 2001 ; Matzinos et al., 2002) ont permis de mettre en évidence des phénomènes de démixtion comme c'est le cas pour les polymères non miscibles. Toutefois, l'existence d'une compatibilité partielle entre les systèmes a pu être observée. Les interfaces à l'état fondu ou solide jouent un rôle crucial car les phénomènes d'interface contrôlent différentes propriétés. En effet, le phénomène de démixtion est conditionné par les propriétés de chaque phase ainsi que par celles de l'interface telles que l'énergie interfaciale qui dépend de la nature des interactions entre les phases (Utracki, 1989). Comprendre le comportement à l'interface est essentiel car celle-ci gouverne la morphologie du mélange ainsi que ses propriétés physiques et mécaniques (Utracki, 1989).

#### I.1.1. Interface / interphase

Les systèmes multiphasés présentent par définition plusieurs phases. Le cas le plus fréquemment traité est celui de systèmes composés de deux phases dont l'une est généralement majoritaire. Il apparaît entre ces différentes phases des interfaces et des interphases. A priori, il n'existe pas de différences fondamentales entre une surface et une interface, toutes deux pouvant être définies dans un repère bidimensionnel. Cependant, toute entité au voisinage de l'interface se trouve dans une situation différente de toute autre située hors de cette région, son environnement y est différent.

On étend ainsi la notion de surface à l'épaisseur de la couche superficielle où les propriétés sont différentes des propriétés massiques des constituants au sein de chacune des phases. Ceci revient à admettre que la zone interfaciale ne peut être considérée comme une surface, au sens mathématique, c'est-à-dire sans épaisseur. Il se forme ainsi au voisinage des interfaces, une zone de structure particulière différente des deux milieux en contact mais toutefois dépendante de ceux-ci. D'une épaisseur pouvant aller de quelques nanomètres à

quelques centaines de nanomètres, cette zone assure la continuité des phases et conditionne toute sorte de transfert entre les phases continue et dispersée. Une telle zone, définie cette fois dans un espace tridimensionnel, est appelée interphase.

Une interface peut être définie, de la façon la plus générale, comme étant la zone qui sépare 2 milieux A et B. Ces milieux doivent différer par au moins une des propriétés suivantes :

- composition chimique
- nature des phases
- orientation cristalline
- ordonnancement
- orientation du spin des électrons.

On a vu qu'une interface est conditionnée par les propriétés de chacun des 2 milieux qu'elle sépare et elle est caractérisée par une tension dite interfaciale  $\gamma_{12}$ , qui dépend de la nature des liaisons entre les deux milieux considérés. Les trois états de la matière sont caractérisés par des types d'interactions entre molécules très différents. A l'état solide, les molécules sont fortement liées entre elles, ce qui détermine la rigidité du matériau et une forte tension interfaciale. Il faut rappeler que les forces d'adhésion qui conditionnent la formation d'une interface entre 2 surfaces en contact résultent de différents types de liaisons tant physiques que chimiques (Van der Waals, hydrogène, covalente, ionique...) qui assurent d'une manière générale la cohésion des solides. En d'autres termes, les liaisons qui s'établissent lors de la formation d'une interface sont celles qui sont susceptibles d'être rompues lors de la sollicitation du matériau multiphasé.

La valeur de la tension interfaciale entre deux polymères est un paramètre prédominant reliant les propriétés des mélanges polymères aux propriétés de l'interface. En effet, la tension interfaciale détermine la morphologie finale du mélange (distribution et dispersion des phases). Il faut distinguer deux approches de la tension interfaciale : à l'état solide et à l'état fondu.

### **I.1.2. La tension interfaciale à l'état solide**

### I.1.2.1. Relation énergie de surface - tension interfaciale

Les méthodes qui sont généralement utilisées pour estimer la tension interfaciale des mélanges de polymères à l'état solide sont basées sur les énergies de surface des constituants du mélange (Wu, 1982). L'énergie de surface d'un polymère  $\gamma$  est la somme de la composante polaire  $\gamma^p$  et de la composante dispersive  $\gamma^d$  (Owens et Wendt, 1969) (Equation B-1).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{B-1})$$

$\gamma^d$ , la composante dispersive (ou non polaire), exprime la contribution des interactions moléculaires qui ont lieu entre des molécules similaires. Quant à  $\gamma^p$ , la composante polaire, elle provient de la différence d'électronégativité entre les différents atomes dans une même molécule. Wu (1982) a ainsi suggéré que la tension interfaciale est le résultat de la disparité entre la polarité des 2 phases.

Ces composantes servent ensuite à déterminer la tension interfaciale du mélange. Plusieurs méthodes existent. Une des plus simples est la règle d'Antonov (Antonov, 1907) (Wu, 1982) qui relie l'énergie de surface des constituants ( $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ ) à la tension interfaciale du mélange ( $\gamma_{12}$ ) (Equation B-2).

$$\gamma_{12} = |\gamma_1 - \gamma_2| \quad (\text{B-2})$$

La règle d'Antonov n'est pas très largement utilisée bien qu'elle fournisse des estimations satisfaisantes des tensions interfaciales pour certains mélanges de polymères.

Une autre approche introduit les composantes polaires et dispersives des constituants du mélange. Dans cette approche,  $\gamma_{12}$  est calculée en utilisant soit l'équation de la moyenne géométrique (Equation B-3), soit l'équation de la moyenne harmonique (Equation B-4).

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (\text{B-3})$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (\text{B-4})$$

Cette dernière équation donne des résultats satisfaisants pour les systèmes de faible énergie tels que les polymères (Wu, 1982).

La détermination la plus classique des énergies de surfaces des solides se fait par l'évaluation du mouillage.

#### I.1.2.2. Théorie du mouillage - Adhésion

La détermination de l'énergie de surface d'un matériau s'effectue indirectement par des mesures dynamiques des angles de contact. Plusieurs techniques existent pour déterminer ces angles de contact :

- la méthode de la goutte posée

On utilise cette méthode de mesure optique de l'angle de contact pour estimer localement les propriétés de mouillabilité d'un solide. On mesure l'angle entre une goutte de liquide et la surface du solide sur laquelle elle est déposée. Cette technique de mesure est idéale pour les échantillons incurvés ou ceux qui ont des propriétés différentes d'une face à l'autre.

- la méthode dynamique de Wilhelmy.

Cette méthode permet de mesurer les angles de contact moyens à l'avancée et au retrait sur des solides de géométrie uniforme. Les deux côtés de l'échantillon doivent avoir les mêmes propriétés. On mesure la force de mouillage qui s'exerce sur un solide lorsqu'il est immergé ou émergé d'un liquide de tension superficielle connue.

- la méthode de Wilhelmy pour monofilament.

On applique la méthode dynamique de Wilhelmy à un monofilament. On mesure les angles de contact à l'avancée et au retrait.

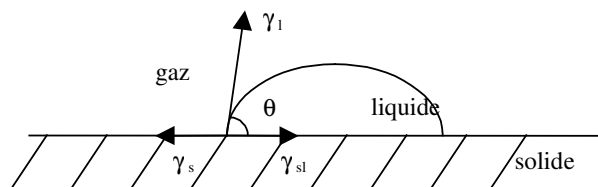
- la méthode de l'angle de contact pour les poudres.

Elle permet de mesurer l'angle de contact et la vitesse de sorption moyens des poudres et d'autres milieux poreux. On mesure la variation de la masse en fonction du temps.

La méthode la plus classique est celle de la goutte posée. Cette technique est rapide, économique et d'après la littérature, la plus précise à ce jour (Van Oss et Good, 1996).



Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact  $\theta$  (Figure B-1). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.



**Figure B-1** : Angle de contact sur une surface solide

La mesure de cet angle nous donne deux types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déterminer le caractère hydrophobe (faible énergie de surface) ou hydrophile (grande énergie de surface) de la surface
- Si on utilise plusieurs liquides différents de référence, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres :

- La tension solide-liquide  $\gamma_{SL}$
- La tension solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  ( $\gamma_s$ )
- La tension liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  ( $\gamma_L$ )

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young (1805) (Equation B-5).

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (\text{B-5})$$

La combinaison de l'équation d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, de l'équation de la moyenne harmonique et de l'équation d'Young permet alors d'accéder d'abord aux valeurs des différentes composantes dispersives et polaires, puis à la tension interfaciale. Pour accéder aux composantes dispersives et polaires, il faut judicieusement choisir les liquides-tests. La théorie de Fowkes faisant appel à la notion de moment dipolaire suggère l'utilisation de deux liquides-tests : un de nature polaire, l'autre apolaire. La théorie de Good-Van Oss-Chaudhury faisant appel au concept des interactions acide-base de Lewis prévoit l'utilisation de trois liquides-tests : deux de nature polaire, le troisième apolaire. Enfin, le modèle de Chang

reposant sur la définition d'un paramètre de dispersion et de deux paramètres acide-base propose également l'utilisation de trois liquides-tests.

Une fois déterminée la tension interfaciale du mélange, on détermine le travail théorique d'adhésion. Le travail théorique d'adhésion entre matériaux à l'état solide  $W_{12}$  est le travail réversible nécessaire pour séparer deux milieux et s'exprime par l'équation B-6.

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{B-6})$$

La tension interfaciale et le travail théorique d'adhésion sont tout deux des paramètres permettant de caractériser le niveau de miscibilité dans un mélange de polymères. En effet, la tension interfaciale correspond à la variation d'enthalpie libre  $G$  mise en jeu pour accroître la surface d'une unité d'aire  $A$  à température, pression et nombre de moles fixés (Equation B-7). Elle s'exprime en  $\text{mJ.m}^{-2}$  ou en  $\text{mN.m}^{-1}$ .

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (\text{B-7})$$

Dans le cas de mélanges miscibles, le polymère minoritaire est très dispersé. La surface de contact est donc très importante et la tension interfaciale est donc faible. En ce qui concerne le travail théorique d'adhésion, il est plus difficile de séparer les deux milieux.  $W_{12}$  est donc élevé. En revanche, pour les polymères non miscibles, le phénomène de démixtion entraîne la formation de larges domaines monophasés. La surface de contact diminue induisant une forte tension interfaciale. Il est alors plus facile de séparer les milieux, le travail d'adhésion théorique est donc faible.

### **I.1.3. La tension interfaciale à l'état fondu**

Il est important de connaître la tension interfaciale à l'état fondu car elle permet de quantifier la compatibilité dans des conditions plus proches de la mise en œuvre lors de la structuration du mélange. Trois méthodes dynamiques de mesure peuvent être répertoriées :

- la méthode du fil cassant (breaking thread method ou BTM) (Elemans et al., 1990 ; Son, 2001)
- la méthode de la rétraction d'un fil enrobé (imbedded fiber retraction technique ou IFRT) (Cohen et Carriere, 1989 ; Carriere et al., 1989 ; Carriere et Cohen, 1991)

- la méthode de la goutte rétractée (deformed drop retraction method ou DDRM) (Luciani et al., 1997 ; Mo et al., 2000 ; Son et Yoon, 2001)

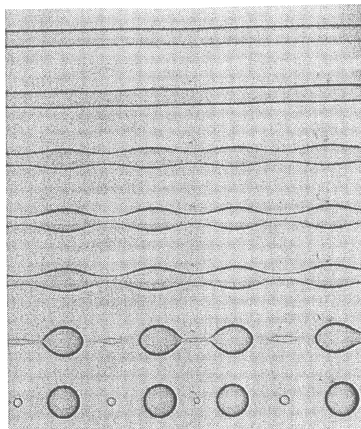
Ces méthodes reposent toutes sur l'observation microscopique de l'évolution de morphologie d'une phase minoritaire enrobée dans une matrice sous l'action de la température. Le principe consiste à mesurer le temps nécessaire à la phase minoritaire pour atteindre une morphologie stable (sphérique). Des calculs permettent alors de remonter à l'énergie interfaciale à l'état fondu.

#### I.1.3.1. La méthode du fil cassant

Cette méthode est adaptée pour la mesure de tension interfaciale de matériaux de haute viscosité, tels que les polymères fondus. Son principe repose sur la quantification de la dislocation d'un fil cylindrique de polymère fondu enrobé dans un autre polymère, soumis à une distorsion sinusoïdale.

Afin d'équilibrer la viscosité et la tension interfaciale entre le fluide cylindrique et la matrice, il se produit une dislocation sous forme de sphères (Figure B-2). Deux modes de préparation existent sachant que dans les deux cas, le fil est le polymère ayant la température de fusion ou de transition vitreuse la plus élevée :

- 1<sup>ère</sup> méthode : fil pris en sandwich
- 2<sup>ème</sup> méthode : coextrusion du fil dans la matrice



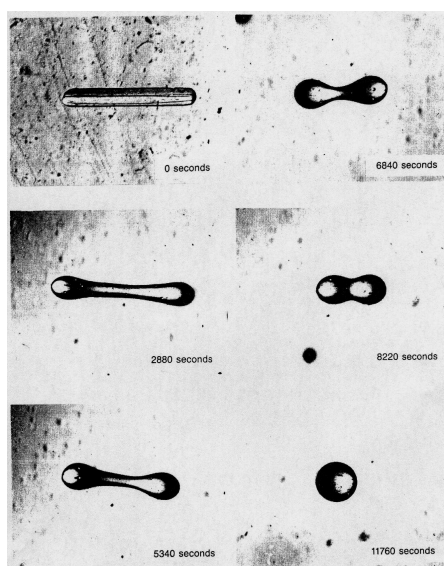
**Figure B-2** : Distorsions sinusoïdales d'un fil de PA-6 enrobé dans une matrice de PS

T=230°C ; t=0, 183, 300, 340, 396, 494 et ∞ s

(D'après Son, 2001)

Cette méthode dynamique est capable de déterminer les tensions interfaciales d'une large gamme de systèmes polymères. Plusieurs conditions doivent cependant être réunies. Il est nécessaire d'avoir une distorsion parfaitement symétrique et sinusoïdale à l'interface. La littérature (Elemans et al., 1990 ; Son, 2001) préconise également les conditions suivantes : ratio longueur/diamètre du fil  $\gg 60$  (avec un diamètre compris entre 20 et 60 $\mu\text{m}$ ) et ratio des viscosités  $\ll 1$ . Il est de plus nécessaire de connaître les viscosités à cisaillement nul des matériaux.

#### I.1.3.2. La méthode de la rétraction d'un fil enrobé



**Figure B-3** : Rétraction d'un fil de PMMA enrobé dans une matrice PS en 11760 s  
(D'après, Cohen et Carriere, 1989)

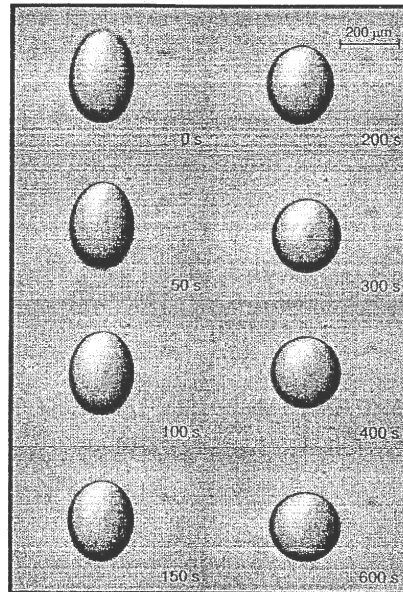
Cette méthode (Cohen et Carriere, 1989 ; Carriere et al., 1989 ; Carriere et Cohen, 1991) repose sur l'enrobage par une matrice d'un fil court. Dans ce cas, on n'observe plus de désintégration comme pour la méthode précédente mais une rétraction sous forme d'une sphère sans perte de volume (Figure B-3). Ici, il n'est pas utile d'attendre qu'une configuration géométrique stable soit atteinte puisque l'effet de la tension interfaciale se manifeste au travers de la transition cylindre  $\rightarrow$  sphère.

Lors de l'utilisation de cette méthode, il est difficile d'éliminer la contrainte résiduelle créée lors de la transformation du fil court. Cela induit malheureusement des erreurs

expérimentales entraînant des valeurs de tensions interfaciales trop élevées et un manque de précision ( $\pm 26\%$ ) des mesures.

### I.1.3.3. La méthode de la goutte rétractée

Cette méthode repose sur l'enrobage d'une goutte de polymère entre deux films de l'autre polymère (Luciani et al., 1997 ; Mo et al., 2000 ; Son et Yoon, 2001). L'échantillon (placé entre lame) est porté à une température suffisante pour faire fondre les deux polymères. Un cisaillement effectué par le déplacement de la lame supérieure transforme la goutte sphérique en ellipsoïde (Figure B-4).



**Figure B-4** : Rétraction d'une goutte de PS dans une matrice PDMS  
(D'après Luciani et al., 1997)

La dernière étape consiste à mesurer la cinétique de rétraction de la goutte ellipsoïdale en une sphère. Un bon enrobage de la goutte est nécessaire pour lui permettre de relaxer en une goutte sphérique. Cette méthode est utilisable sur une large gamme de viscosités.

Les avantages, limitations et difficultés quant à l'utilisation de ces méthodes sont résumés dans le Tableau B-1.

Méthode	Avantages	Limitations	Difficultés
Méthode du fil cassant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de mesure court</li> <li>- Pas besoin de connaître la densité</li> <li>- Appareillage simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matrice transparente</li> <li>- <math>\eta &lt; 10^5</math> Pas</li> <li>- Ne tient pas compte de la viscoélasticité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fil de diamètre uniforme, bien enrobé</li> <li>- Pas d'impuretés ni de bulles</li> </ul>
Méthode de la rétraction d'un fil enrobé	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de test court</li> <li>- Valable pour systèmes très visqueux</li> <li>- Pas besoin de connaître la densité</li> <li>- Appareillage simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matrice transparente</li> <li>- Equation empirique</li> <li>- <math>10^{-3} &lt; p &lt; 10^3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fil de diamètre uniforme, bien enrobé</li> <li>- Pas d'impuretés ni de bulles</li> </ul>
Méthode de la goutte rétractée	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de test court</li> <li>- Même échantillon sert plusieurs fois</li> <li>- Echantillons faciles à préparer</li> <li>- Appareillage simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matrice transparente</li> <li>- <math>p &lt; 4</math></li> <li>- Ne tient pas compte de la viscoélasticité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Section symétrique de la goutte</li> <li>- Pas d'impuretés ni de bulles</li> </ul>

p : rapport des viscosités

**Tableau B-1** : Résumé des différentes méthodes expérimentales de calcul de la tension interfaciale à l'état fondu

## I.2. MODELISATION

### I.2.1. Modélisation du comportement mécanique

#### I.2.1.1. Module de traction

Les modules de traction des mélanges de polymères sont fortement dépendants de la composition et de la morphologie. La littérature est riche en modèles estimant le module en fonction de la composition (Nielsen; 1974 ; Halpin et Kardos, 1976 ; Lees, 1968 ; Davies, 1971 ; Coran et Patel, 1976 ; Lyngaae-Jørgensen et al., 1993 ; Kolarik, 1997 ; Willemse et al., 1999). La plupart de ces modèles ne sont valides que pour une morphologie donnée.

Le module des mélanges de polymères sont généralement compris entre une limite supérieure  $E_{Voigt}$  donnée par le modèle parallèle (Nielsen, 1974) (Equation A-8) et une limite

inférieure  $E_{Reuss}$  donnée par le modèle série (Nielsen, 1974) (Equation A-9). Le modèle de Davies (Davies, 1971 ; Willemse et al., 1999 ; Martin et Avérous, 2001) (Equation A-10) a été également utilisé pour décrire l'évolution du module d'Young pour des mélanges homogènes et isotropes présentant une morphologie co-continue.

Ces trois modèles sont basés sur la composition et ne sont adaptés qu'à des systèmes simples et idéaux. Ils sont limités du fait que l'aspect structural est négligé. Ainsi, d'autres modèles prennent mieux en compte la morphologie.

Le modèle d'Halpin-Tsai (Halpin et Kardos, 1976 ; Willemse et al., 1999) adapté pour les mélanges présentant une morphologie "phase dispersée dans matrice" et fonction de la composition suppose que la phase dispersée est orientée dans une direction. Le module dans cette direction est donné par l'équation B-8 avec 1 et 2, les phases continue et dispersée respectivement et A, un paramètre défini par la morphologie du système.

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\phi_2} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\frac{E_2}{E_1} - 1}{\frac{E_2}{E_1} + A} \quad (\text{B-8})$$

Le module dans le cas d'une phase dispersée orientée de façon aléatoire est donné par l'équation B-9 (Lees, 1968).

$$E = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} E_\theta d\theta \quad (\text{B-9})$$

$E_\theta$  est la dépendance angulaire du module d'Young correspondant à (Equation B-10) avec  $E_{//}$ , le module parallèle à la direction d'orientation et  $E_{\perp}$  le module perpendiculaire.

$$E_\theta = \frac{E_{//} E_{\perp}}{E_{//} + (E_{\perp} - E_{//}) \cos^4 \theta} \quad (\text{B-10})$$

Coran et Patel (1976) ont proposé un modèle (Equation B-11) faisant intervenir le concept d'inversion de phase pour une certaine composition du mélange. Il est défini en fonction des limites de Voigt et Reuss en utilisant un paramètre d'ajustement n qui dépend du mouillage et de la compatibilité et qui fixe le point d'inversion de phase  $\phi$  à  $(n - 1)/n$ .

$$E = \phi_2^n (n\phi_1 + 1)(E_{\text{Voigt}} - E_{\text{Reuss}}) + E_{\text{Reuss}} \quad (\text{B-11})$$

Lyngaae-Jørgensen et al. (1993) ont établi une relation (Equation B-12) pour les mélanges au-dessus du seuil de percolation du composé minoritaire ( $\phi_c$ ) et introduit un paramètre d'ajustement T compris entre 1,7 et 1,9.

$$E = E_1 + (E_2 - E_1) \left[ \frac{\phi_2 - \phi_c}{1 - \phi_c} \right]^T \quad (\text{B-12})$$

Kolarik (1997) a proposé le modèle COS ("cross orthogonal skeleton") pour décrire les propriétés mécaniques des mélanges de morphologie co-continue. Ce modèle introduit un paramètre f relatif à la fraction volumique tel que  $\phi_1 = (1 - f)^2 (1 + 2f)$  (Equation B-13).

$$E = E_1 (1 - f)^2 + E_2 f^2 + \frac{2f(1 - f)}{(1 - f)/E_1 + f/E_2} \quad (\text{B-13})$$

Takayanagi et al. (1964 et 1966) ont proposé un modèle identique (Equation B-14) basé sur le concept de la percolation (paramètre ajusté  $\lambda$ ) et faisant intervenir la fraction volumique de la phase minoritaire  $\phi$  (Boyaud et al., 2001 ; Joseph et Thomas, 2002).

$$E = (1 - \lambda)E_1 + \frac{\lambda}{\frac{1 - \phi}{E_1} + \frac{\phi}{E_2}} \quad (\text{B-14})$$

Enfin, le modèle de Kerner simplifié (Psomadiou et al., 1997) (Equation B-15), permettant de modéliser un mélange composé d'une matrice contenant des inclusions sphériques, prend en compte le coefficient de Poisson de la matrice  $\nu_1$ .

$$E = E_1 \cdot \left[ 1 + \frac{15 \cdot (1 - \nu_1)}{8 - 10\nu_1} \cdot \frac{\phi_2}{\phi_1} \right] \quad (\text{B-15})$$

### 1.2.1.2. La contrainte maximale

Des modèles prédictifs sont utilisés pour analyser la contrainte maximale des mélanges de polymères afin d'approcher la compatibilité interfaciale. Quatre modèles peuvent être répertoriés :



- le modèle loi-puissance de Nielsen (Nielsen, 1966 ; Psomiadou et al., 1997 ; Bhattacharyya et al., 2003) (Equation B-16)

$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = (1 - \phi_2) \cdot S \quad (\text{B-16})$$

- le modèle loi-puissance deux-tiers de Nielsen (Nielsen, 1966 ; Psomiadou et al., 1997 ; Ratto et al., 1999 ; Bhattacharyya et al., 2003) (Equation B-17)

$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = (1 - \phi_2^{2/3}) \cdot S' \quad (\text{B-17})$$

- le modèle de Nicolais-Narkis (Nicolais et Narkis, 1971 ; Bhattacharyya et al., 2003) (Equation B-18)

$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = 1 - K_b \cdot \phi_2^{2/3} \quad (\text{B-18})$$

- le modèle de porosité (Bliznakov et al., 2000) (Equation B-19)

$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = \exp(-a \cdot \phi_2) \quad (\text{B-19})$$

Dans tous les cas,  $\sigma$  est la contrainte du mélange,  $\sigma_2$  la contrainte de la phase dispersée et  $\phi_2$  la fraction volumique de phase dispersée. Dans les deux modèles de Nielsen, les paramètres  $S$  et  $S'$  rendent compte de la fragilité de la structure générée par la concentration des contraintes à l'interface. Dans le modèle de Nicolais-Narkis, le paramètre  $K_b$  illustre l'adhésion entre la matrice et les inclusions. Quant au modèle de porosité, il introduit un paramètre de porosité "a" relatif à une concentration de contraintes. Plus la valeur de  $a$  est élevée, plus la concentration de contraintes est importante et plus l'adhésion est faible. Selon Nielsen (1974) et Kunori et Geil (1980), la faible résistance à la traction d'un mélange est attribuée à la défaillance de l'adhésion entre la phase majoritaire et la phase dispersée. En présence de forces adhésives fortes entre les constituants du mélange, qui sont le résultat de la création d'une zone d'intermélange entre la phase majoritaire et la phase dispersée, cette dernière va contribuer à la résistance à la traction.

## **I.2.2. Modélisation du comportement rhéologique**

### I.2.2.1. Introduction

L'amélioration des propriétés des mélanges de polymères, par optimisation de leur morphologie, passe par une compréhension de leur comportement en écoulement durant l'opération de mélange. Du point de vue rhéologique, les mélanges de polymères sont considérés comme une dispersion de particules liquides déformables. Ainsi, leur comportement rhéologique va dépendre de l'état de la dispersion, de la forme et de l'orientation de la phase dispersée et aussi des interactions entre particules (Paul et Newman, 1978).

La rhéologie des dispersion peut être étudiée à deux niveaux :

- niveau macro-rhéologique : mesure des propriétés rhéologiques de la dispersion telles que la viscosité et les contraintes normales
- niveau micro-rhéologique : étude des mouvements individuels des particules;

Une des principales caractéristiques définissant le comportement rhéologique d'un matériau est sa viscosité. Celle-ci est liée à plusieurs paramètres et notamment la vitesse de cisaillement. Plusieurs modèles ont été proposés pour établir la relation entre la viscosité et la vitesse de cisaillement. L'un d'entre eux est la loi-puissance proposée par Ostwald (Ostwald, 1925). Dans ce modèle, la viscosité est donnée par l'équation A-1.

Cette loi offre l'avantage d'autoriser des calculs analytiques dans des géométries simples. Elle rend bien compte du comportement des polymères à vitesse de cisaillement élevée. Par contre, elle ne présente pas de plateau newtonien et on obtient une viscosité infinie à vitesse de cisaillement nulle.

### I.2.2.2. Rhéologie des mélanges de polymères

Le développement d'équations constitutives est essentiel dans l'étape de modélisation de procédés de transformation. Ces modèles rhéologiques spécifiques aux mélanges associent

des grandeurs macroscopiques, mesurées expérimentalement, et des paramètres microscopiques reliés à la morphologie des systèmes étudiés.

Dans le cas de mélanges de polymères miscibles, les propriétés rhéologiques sont souvent calculées à partir d'une loi d'additivité en logarithme (Equation A-11). Par contre, le mélange de polymères non miscibles conduit à des valeurs de viscosités différentes de celle prévue par l'équation A-11. La variation de la viscosité d'un mélange de deux polymères présente parfois une déviation négative par rapport à une loi additive normale (NDB : Negative Deviation Blend). Ce comportement a été attribué dans la littérature à la lubrification et à un glissement à l'interface entre les couches alternées des deux polymères. Dans ce cas, trois modèles rhéologiques ont été décrits. Une première approche est la loi de Bingham (Lyoo et al., 2000) (Equation B-20).

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\phi_1}{\eta_1} + \frac{\phi_2}{\eta_2} \quad (\text{B-20})$$

Avec  $\eta$  : viscosité du mélange

$\eta_1$  : viscosité de la phase 1

$\eta_2$  : viscosité de la phase 2

$\phi_1$  : fraction volumique de la phase 1

$\phi_2$  : fraction volumique de la phase 2

Une amélioration de la loi de Bingham est l'équation de Lin (Equation B-21) avec  $\lambda'$ , le coefficient de Lin, obtenu par ajustement et qui représente un coefficient d'interaction entre phases.

$$\frac{1}{\eta} = \left[ 1 + \lambda'(\phi_1\phi_2)^{1/2} \right] \cdot \left( \frac{\phi_1}{\eta_1} + \frac{\phi_2}{\eta_2} \right) \quad (\text{B-21})$$

Un dérivé à cette équation est le modèle de Bousmina-Palierne-Utracki ou modèle BPU (Bousmina et al., 1999) (Equation B-22) avec  $K'$ , le coefficient de BPU, obtenu par ajustement et qui représente un coefficient de friction.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\phi_1}{\eta_1} + \frac{\phi_2}{\eta_2} + K'(\phi_1\phi_2)^{1/2} \quad (\text{B-22})$$

Dans le cas de mélanges présentant une déviation positive (PDB : Positive Deviation Blend), Pealy et Wissburn (1990) et Lyoo et al. (2000) ont suggéré un modèle (Equation B-23), le modèle de Taylor, valable pour une phase dispersée sphérique dans une matrice.

$$\eta = \eta_1 \left[ 1 + \frac{(1 + 2.5\eta_1/\eta_2)}{(1 + \eta_1/\eta_2)} \phi_2 \right] \quad (\text{B-23})$$

Ce modèle permet de générer systématiquement une augmentation de la viscosité du mélange par la présence de la seconde phase sphérique, même si celle-ci présente une viscosité inférieure à celle de la matrice.

En ce qui concerne les mélanges présentant une déviation positive et négative (PNDB : Positive and Negative Deviation Blend), la littérature ne suggère pas de modèle permettant de décrire le comportement rhéologique. Il est seulement intéressant de préciser que le changement d'inflexion de la courbe, c'est-à-dire le passage d'une déviation positive à une déviation négative se rapporte à un phénomène d'inversion de phase (Utracki, 1983).

### **I.3. OBSERVATION MICROSCOPIQUE DES MELANGES DE POLYMERES**

Les propriétés finales d'un mélange de polymères sont étroitement liées à sa morphologie, c'est-à-dire à la forme et à la taille des particules de la phase dispersée. Cette morphologie se développe de manière complexe lors de la mise en œuvre selon des règles qui restent encore en partie méconnues. La complexité des écoulements présents dans les machines de transformation (extrudeuse, malaxeur, presse à injection,...) ainsi que parfois la présence d'une ou plusieurs réactions dans le système sont autant de facteurs complexifiants.

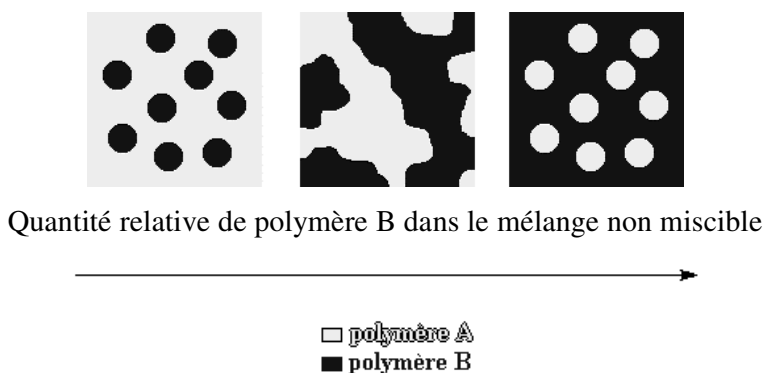
#### **I.3.1. La morphologie**

Les mélanges binaires de polymères présentent globalement deux types de morphologie : phase dispersée dans matrice ou co-continuité. A mesure que la quantité de phase dispersée augmente au-dessus du seuil de percolation, la continuité de la phase

dispersée augmente et atteint une région de co-continuité. La co-continuité dans un système A/B peut être définie comme une gamme de concentration où chaque phase est continue.

Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont résumées sur les illustrations de la Figure B-5. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères A et B pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- une morphologie particulaire où le polymère B est dispersé au sein du polymère A
- une morphologie co-continue où les deux phases sont interconnectées
- une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère A dans le polymère B.



**Figure B-5 :** Représentation schématique de l'évolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas d'un mélange non miscible de polymères

### I.3.2. Classification des interfaces de mélanges : rôle de l'interface

Pour mieux comprendre les propriétés finales des systèmes multiphasés, il est apparu incontournable de considérer la région interfaciale. Comprendre les phénomènes d'interface se révèle important pour appréhender aussi bien l'aspect microscopique (morphologie) que macroscopique (propriétés rhéologiques et mécaniques).

La valeur de la tension interfaciale entre deux polymères est un paramètre essentiel reliant les propriétés des mélanges de polymères aux propriétés de l'interface. En effet, la tension interfaciale détermine la morphologie finale du mélange (distribution et dispersion des phases).

Li et al. (2002) ont étudié le rôle des interfaces dans le développement de la morphologie co-continue permettant ainsi une classification des mélanges. Ils ont ainsi déterminé trois types de mélanges possédant les caractéristiques suivantes :

- Type I : systèmes binaires compatibles, non miscibles présentant de fortes interactions
  - Tension interfaciale basse
  - Seuil de percolation bas, région de co-continuité étendue
- Type II : systèmes binaires incompatibles, non miscibles et faibles interactions
  - Tension interfaciale élevée
  - Seuil de percolation plus élevé que I, région de co-continuité plus étroite que I
- Type III : mélanges ternaires compatibilisés
  - Seuil de percolation plus élevé que II, région de co-continuité plus étroite que II

#### **I.4. CONCLUSION**

La compréhension du comportement macroscopique d'un mélange de deux polymères incompatibles passe par celle de la formation de sa morphologie et par la possibilité de relier celle-ci à ce comportement. La synthèse bibliographique a permis de montrer que les propriétés physico-chimiques des mélanges de polymères sont tributaires des propriétés des constituants, de la composition, de la morphologie et aussi de la qualité de l'adhésion entre les deux phases du mélange.

## CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES

### II.1. MATERIEL

L'amidon de blé natif utilisé dans cette étude est d'origine industrielle. Il a été fourni par Chamtor (France). D'après le fournisseur, il contient 74% d'amylopectine et 26% d'amylose. Il contient moins de 0,2% de protéines résiduelles et moins de 0,7% de lipides. Après broyage du grain de blé, le son est extrait de la mouture. Une étape de décantation permet de séparer le lait d'amidon des protéines et dérivés protéiques par hydrolyse et séchage. Enfin, l'amidon est obtenu par séchage du lait d'amidon.

Le glycérol utilisé en tant qu'agent de plastification est fourni par Atofina (France). Il est pur à 99,5%. Le stéarate de magnésium, d'une pureté de 99%, est utilisé comme agent de démoulage lors de la mise en œuvre par injection.

Le poly(acide lactique) (PLA) est fourni par Cargill-Dow Polymers LLC (USA) sous le nom commercial Natureworks®. Le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), Capa 6800, et le poly(ester amide) (PEA), BAK 1095, ont été gracieusement fournis par Solvay (Belgique) et Bayer AG (Allemagne) respectivement. Le poly(butylène succinate adipate) (PBSA), Bionolle 3000, provient de Showa Highpolymer Co. (Japon). Enfin, le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT), Eastar Bio 14766, est fourni par Eastman (USA). Quelques caractéristiques relatives à ces polyesters sont données dans le Tableau B-2.

Polyester biodégradable	Tg °C	Tf °C	d	Solvant
PLA	58	158	1,26	CHCl <sub>3</sub>
PCL	-60	60	1,11	CHCl <sub>3</sub> , THF
PBAT	-38	110	1,21	CHCl <sub>3</sub>
PBSA	-45	114	1,23	CHCl <sub>3</sub> , THF
PEA	-30	125	1,13	CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

**Tableau B-2** : Quelques caractéristiques des polyesters biodégradables

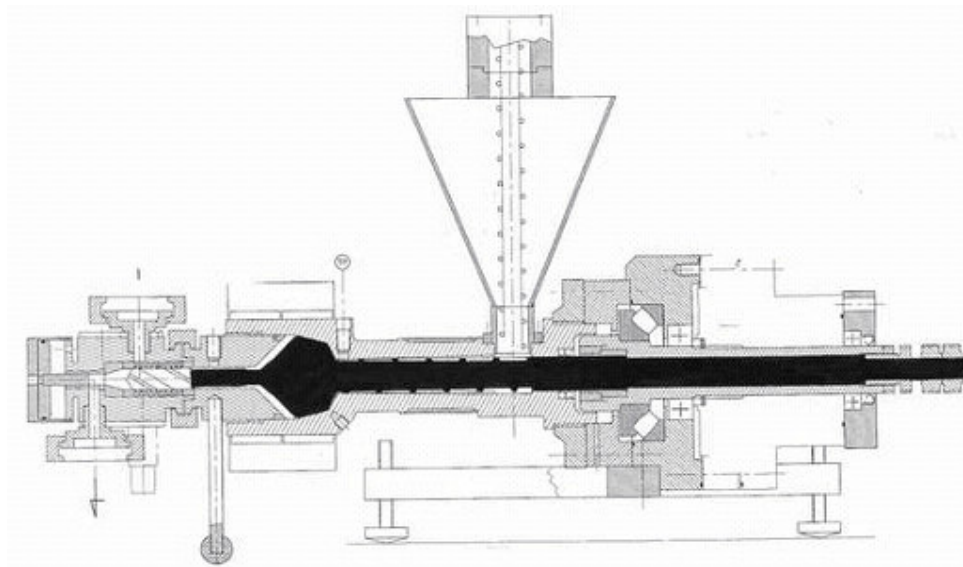
Les formules chimiques ont été représentées sur les Figures A-5, A-7, A-9, A-8 et A-10 respectivement. A température ambiante, nous avons donc deux types de matériaux : un polymère à l'état vitreux et des polymères à l'état caoutchoutique.

## II.2. MISE EN ŒUVRE

### II.2.1. Obtention de la formulation d'amidon plastifié

Dans cette étude, la formulation utilisée contient 35% de glycérol et 65% d'amidon de blé natif (proportion massique). La première étape consiste à préparer un "dry blend". L'amidon de blé natif est introduit dans un turbo-mélangeur (Scamex, France). Le glycérol est ajouté lentement sous agitation. Après complète addition du glycérol, la formulation est mélangée à très haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. La poudre obtenue est placée dans un four ventilé à 160°C pendant 40 minutes afin de sécher l'amidon et de faciliter la pénétration du glycérol dans le grain d'amidon qui est gonflé. Après refroidissement, le stéarate de magnésium est ajouté pour les produits injectés. Un ajout de silice (0,2-0,5%) permet d'améliorer la rhéologie de la poudre (dry blend) afin qu'elle s'écoule facilement dans la trémie d'alimentation.

L'extrusion est alors réalisée à l'aide d'une extrudeuse Scamex S2032 (France) équipée d'une monovis à ogive de cisaillement ( $T_{\text{filière}}=130^{\circ}\text{C}$ ), comme représentée par la Figure B-6.



**Figure B-6** : Extrudeuse monovis à ogive de cisaillement



L'amidon plastifié est mis en forme au travers d'une filière jonc puis granulé après refroidissement à l'air. Les granulés sont ensuite conditionnés sous humidité et température contrôlées (23°C, 65%RH) pendant 8 jours afin qu'ils s'équilibrent. Selon notre nomenclature, cet amidon plastifié sera désigné sous l'appellation A65G35 car il a été formulé avec 65% massique d'amidon de blé natif et 35% massique de glycérol.

## II.2.2. Préparation des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable

Une fois équilibrés en humidité, les granulés d'amidon plastifié sont mélangés aux granulés de polyester biodégradable en différentes proportions et extrudés avec la même extrudeuse mono-vis. Le mélange est mis en forme par une filière jonc, puis granulé et stocké 8 jours en conditionnement (23°C, 65%RH).

Afin d'étudier leurs propriétés (mécaniques, structurales, interfaciales), les mélanges sont ensuite mis en forme par injection grâce à une presse à injecter DK Codim NGH 50/100 (France) permettant de mouler des éprouvettes-haltères normalisées (NFT 51-034 1981). Les éprouvettes sont alors conditionnées pendant 6 semaines à 50% d'humidité relative et 23°C, avant de procéder aux tests.

Les mélanges sont alors désignés selon la nomenclature suivante : A65G35/polyesterX, c'est-à-dire que le mélange contient (100-X)% massique d'amidon plastifié à 35% massique de glycérol lors de la formulation et X% massique de polyester biodégradable (par exemple, A65G35/PCL25). La densité de ces mélanges déterminée par une balance hydrostatique Mettler Toledo (France) est donnée par le Tableau B-3.

Amidon/polyester	100/0	90/10	75/25	60/40	25/75	0/100
PLA	1,34	1,33	1,32	1,31	1,28	1,26
PCL	1,34	1,29	1,26	1,21	1,13	1,11
PBSA	1,34	1,33	1,31	1,29	1,26	1,23
PBAT	1,34	1,33	1,31	1,28	1,24	1,21
PEA	1,34	1,31	1,26	1,22	1,13	1,13

**Tableau B-3** : Densité des mélanges amidon plastifié A65G35/polyester biodégradable

## II.3. METHODES DE CARACTERISATION

### II.3.1. Caractérisation interfaciale

#### II.3.1.1. A l'état solide

Les mesures d'angles de contact ont été effectuées avec un goniomètre Krüss G40 (Allemagne). Une goutte de liquide-test de volume fixe est déposée sur la surface de l'échantillon (morceau d'éprouvette injectée). L'évolution de la forme de la goutte est enregistrée à l'aide d'une caméra pendant 20 secondes. Un logiciel d'analyse d'images calcule l'angle de contact  $\theta$  entre la surface de l'échantillon et la goutte de liquide-test toutes les 2 secondes. Une dizaine de gouttes de liquide-test sont déposées.

Les liquides-tests utilisés sont l'eau distillée et le diiodométhane (Aldrich, France) de polarité décroissante. Les composantes polaires et dispersives de ces liquides-tests sont fournies dans le Tableau B-4.

	Tension de surface $\text{mJ.m}^{-2}$	Composante dispersive $\text{mJ.m}^{-2}$	Composante polaire $\text{mJ.m}^{-2}$
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
Eau distillée	72,8	26,0	46,8

**Tableau B-4** : Valeurs des composantes polaires et dispersives des différents liquides-tests utilisés (fournies par Krüss)

#### II.3.1.2. A l'état fondu

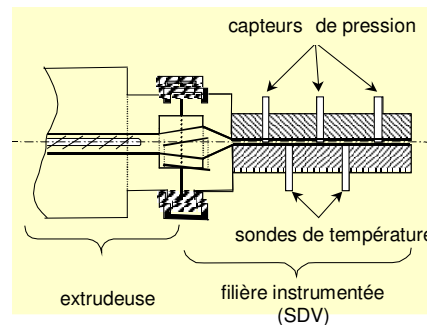
Afin de visualiser l'évolution de morphologie de la phase minoritaire enrobée dans la matrice sous l'action de la température, un microscope Leitz DMRB (Leica Microsystems, USA) équipé d'une caméra CCD HAD DXC950P (Sony, Japon) avec capture d'images à intervalles réguliers et d'une platine chauffante ont été utilisés. Les images sont analysées avec un logiciel VISION STAGE. Les films constituant la matrice ont été réalisés à l'aide d'une presse à plateaux chauffants Carver 3891 (USA). Les films ont été réalisés par compression à chaud : 1,92MPa pendant 180s à leur température de fusion.

### II.3.2. Caractérisation mécanique

Des essais sur des éprouvettes-haltères injectées ont été réalisés avec une machine de traction Instron 4204 (Angleterre) suivant la norme NFT 51-034 1986. Les éprouvettes sont tractionnées à la vitesse de  $50\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  à température ambiante avec un capteur de 50kN. Dix échantillons de chaque mélange de compositions différentes sont testés après 6 semaines de conditionnement post-injection. Le module d'Young, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture sont déterminés.

### II.3.3. Caractérisation rhéologique

Les mélanges subissent différents cisaillements durant la mise en œuvre ( $10^2\text{-}10^3\text{ s}^{-1}$  en extrusion et  $10^3\text{-}10^4\text{ s}^{-1}$  en injection), ce qui influe sur le comportement rhéologique de chaque phase polymère. Les valeurs de viscosité à faible vitesse de cisaillement ( $1 < \dot{\gamma} < 10^3\text{ s}^{-1}$ ) sont obtenues à l'aide d'une filière instrumentée en pression et en température (SDV pour Slit Die Viscometer) (Martin et al., 2003) installée en tête d'extrudeuse et permettant des mesures en ligne (Figure B-7).



**Figure B-7** : Schéma de principe de la filière instrumentée SDV

L'écoulement se fait dans un canal rectangulaire de largeur  $W$  grande devant l'épaisseur  $h$ . Pour que les mesures soient fiables, il faut entre autres remplir les conditions suivantes :

- rapport  $h/W$  très faible
- profil de pression linéaire.

On détermine alors (Agassant et al., 1996) :

- le débit volumique  $Q$  donne accès au taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_a$  (Equation B-24) avec  $W$ , la largeur du canal en cm et  $h$  l'épaisseur du canal en cm

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{Wh^2} \quad (\text{B-24})$$

- le gradient de pression  $\Delta p/L$  avec  $L$ , la longueur du canal en cm, donne accès à la contrainte à la paroi  $\tau_p$  (Equation B-25)

$$\tau_p = \frac{h}{2\left(1 + \frac{h}{W}\right)} \frac{\Delta p}{L} \quad (\text{B-25})$$

- le taux de cisaillement corrigé  $\dot{\gamma}_p$  est obtenu par l'équation B-26 avec  $m$ , la correction de Rabinotwitsch (Equation B-27)

$$\dot{\gamma}_p = \frac{2m+1}{3m} \dot{\gamma}_a \quad (\text{B-26})$$

$$m = \frac{d(\log \tau_p)}{d(\log \dot{\gamma}_a)} \quad (\text{B-27})$$

Enfin, on obtient la viscosité  $\eta$  donnée par l'Equation B-28.

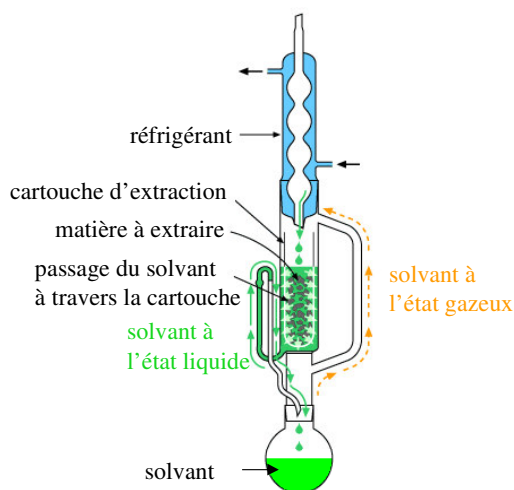
$$\eta = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_p} \quad (\text{B-28})$$

Un rhéomètre capillaire Rosand RH7-2 (Angleterre) équipé d'une filière de 1mm de diamètre est utilisé afin d'obtenir les valeurs de viscosité pour les forts cisaillements ( $10^1 < \dot{\gamma} < 5.10^4 \text{ s}^{-1}$ ). La correction de Rabinowitsch est nécessaire pour tenir compte du caractère rhéofluidifiant des polymères. La correction de Bagley est également nécessaire pour s'affranchir des pertes de charges additionnelles créées par la restriction de section à l'entrée du capillaire. Grâce à ces deux montages, une large gamme de taux de cisaillement est couverte :  $1 < \dot{\gamma} < 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

### II.3.4. Caractérisation morphologique

#### II.3.4.1. Détermination de la co-continuité des mélanges

La co-continuité peut facilement être déterminée lorsque l'on dispose d'un solvant capable d'extraire sélectivement une des deux phases. La méthode de choix est l'extraction Soxhlet qui est une extraction liquide-solide. Dans le cas de nos mélanges, des calculs simples de paramètres de solubilité ont permis de choisir le chloroforme comme solvant de nos polyesters. La partie centrale d'une éprouvette injectée (environ 4g) est utilisée afin de réaliser l'extraction sélective de la phase dispersée grâce à un montage Soxhlet (Figure B-8).



**Figure B-8** : Schéma d'un montage d'extraction Soxhlet

Quand la phase dispersée est le polyester, celle-ci est extraite par du chloroforme de pureté 99,5% (VWR, France) pendant 24 heures. Par contre, quand la phase amyliacée est minoritaire, celle-ci est extraite par une solution DMSO/HCl(8M) 4:1 (VWR, France) pendant 24 heures. Cette durée est suffisante pour permettre l'extraction complète de la partie soluble. Après extraction, la phase extraite est séchée (70°C, 24h). Le pourcentage de continuité du polyester est défini par l'équation B-29 avec  $m_b$ , la masse avant extraction,  $m_a$ , la masse après extraction et séchage, et  $w$ , la fraction massique de polyester.

$$\%C_{\text{polyester}} = \frac{m_b - m_a}{m_b \times w} \times 100 \quad (\text{B-29})$$

#### II.3.4.2. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5400-LV (USA), avec une tension d'accélération plutôt basse de 10kV, est utilisé pour examiner la morphologie. Un profil de fracture perpendiculaire à la direction d'injection de l'éprouvette est obtenu par

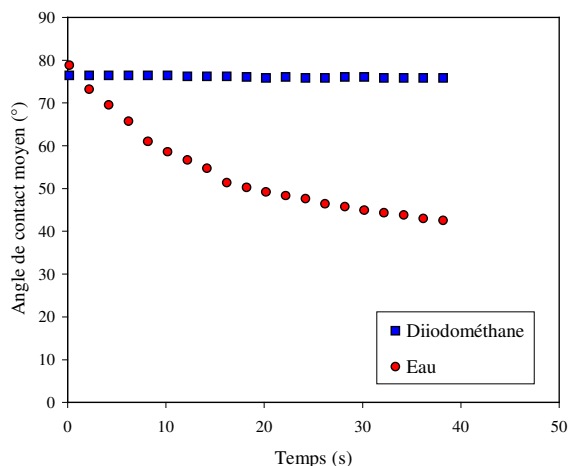
fracture cryogénique dans de l'azote liquide. Quand le polyester forme la phase dispersé, l'attaque de la phase minoritaire est réalisée sous agitation l'échantillon dans du chloroforme, à température ambiante. A l'inverse, quand l'amidon forme la phase dispersée, l'attaque est réalisée par une solution DMSO/HCl(8M) 4:1. Toutes les surfaces sont métallisées par du carbone sous vide afin d'éviter tout phénomène de décharge électronique qui entraîne une dégradation de l'échantillon testé.

### CHAPITRE III. DETERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE A L'ETAT SOLIDE ET CALCUL DU TRAVAIL THEORIQUE D'ADHESION

#### III.1. CALCUL DES TENSIONS DE SURFACE DE CHAQUE POLYESTER ET DE L'AMIDON PLASTIFIE

##### III.1.1. Détermination des angles de contact

La première étape consiste à mesurer l'angle de contact  $\theta$  entre la goutte de liquide-test et la surface de l'échantillon. La Figure B-9 montre l'évolution typique d'une goutte de liquide-test polaire : l'eau, et de liquide-test non polaire : le diiodométhane sur un amidon plastifié A65G35.



**Figure B-9** : Courbes typiques d'évolution de l'angle de contact entre une goutte de diiodométhane (■) et une goutte d'eau distillée (●) et la surface d'un échantillon d'amidon plastifié de formulation A65G35

Avec le diiodométhane, la forme de la goutte évolue peu, l'angle de contact est constant. En revanche, à cause du caractère hydrophile de l'amidon plastifié, l'angle de contact diminue rapidement. On observe ce même type de comportement pour les polyesters biodégradables.

L'angle de contact relevé est l'angle de contact initial, c'est-à-dire l'angle de contact obtenu dès que la goutte est déposée. Dix mesures étant effectuées pour chaque liquide-test, on obtient alors un angle de contact moyen. Les résultats sont résumés dans le Tableau B-5. Les résultats obtenus pour le PLA et le PCL sont conformes à ceux de la littérature (Biresaw

et Carriere, 2001). Les valeurs obtenues pour le PBAT sont légèrement différentes. En effet, Biresaw et Carriere (2001) obtiennent  $62,2 \pm 2,7^\circ$  avec l'eau distillée et  $30,8 \pm 0,9^\circ$  avec le diiodométhane. Néanmoins, il faut noter que ces valeurs sont très dépendantes des conditions de mise en œuvre et de l'état de surface des échantillons. Il est délicat de comparer nos échantillons mis en œuvre par injection avec ceux de la littérature mis en œuvre par compression à chaud. La littérature ne donne pas de valeur pour le PBSA et le PEA.

		A65G35	PLA	PCL	PBSA	PBAT	PEA
$\theta$ moyen (°)	eau distillée	67 (5)	67 (2)	70 (2)	62 (2)	69 (2)	48 (2)
	diiodométhane	75 (2)	36 (1)	27 (1)	19 (1)	21 (1)	34 (2)

**Tableau B-5 :** Angles de contact moyens (les écarts-types sont donnés entre parenthèses)

### III.1.2. Détermination des tensions de surface

A partir des valeurs d'angle de contact, on peut estimer les énergies de surface des différents polymères. On détermine la composante dispersive  $\gamma^d$  et la composante polaire  $\gamma^p$ . Comme l'a montré l'équation B-1, l'énergie de surface totale d'un solide est la somme de ces composantes. Les différentes valeurs sont données dans le Tableau B-6.

	A65G35	PLA	PCL	PBSA	PBAT	PEA
$\gamma^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	20 (2)	37 (2)	41 (2)	43 (2)	43 (2)	37 (2)
$\gamma^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	12 (2)	11 (2)	11 (2)	14 (2)	11 (2)	22 (2)
$\gamma$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	32 (2)	49 (2)	52 (2)	57 (2)	54 (2)	59(2)

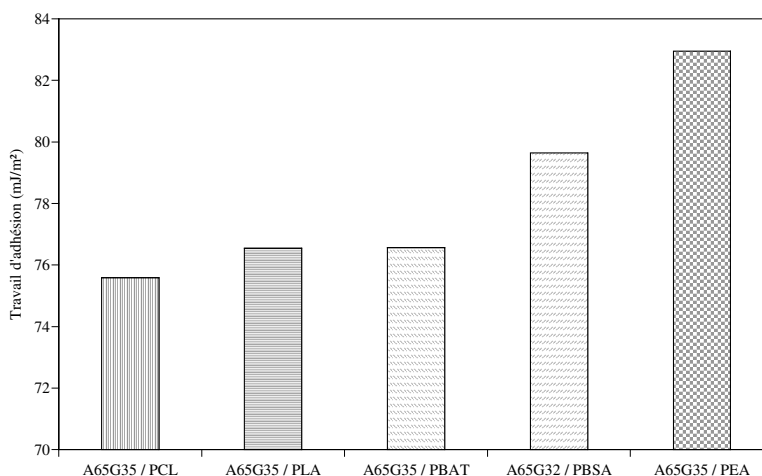
**Tableau B-6 :** Tensions de surface des matériaux purs (écarts-types entre parenthèses)

Il faut souligner le fort caractère polaire des polyesters biodégradables et de l'amidon plastifié mis en évidence par des valeurs importantes de leur composante polaire. A titre indicatif, on peut comparer ces valeurs à celle du polypropylène dont la composante polaire est particulièrement faible :  $2 \pm 1 \text{ mJ.m}^{-2}$  (Le Digabel et al., 2004).

### III.2. CALCUL DU TRAVAIL THEORIQUE D'ADHESION



Les paramètres de tension de surface de chaque composé sont utilisés afin d'estimer l'énergie interfaciale  $\gamma_{12}$ , puis le travail théorique d'adhésion  $W_{12}$  grâce à la méthode de Wu (Wu, 1982). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure B-10.



**Figure B-10** : Travaux théoriques d'adhésion entre les polyesters biodégradables et l'amidon plastifié

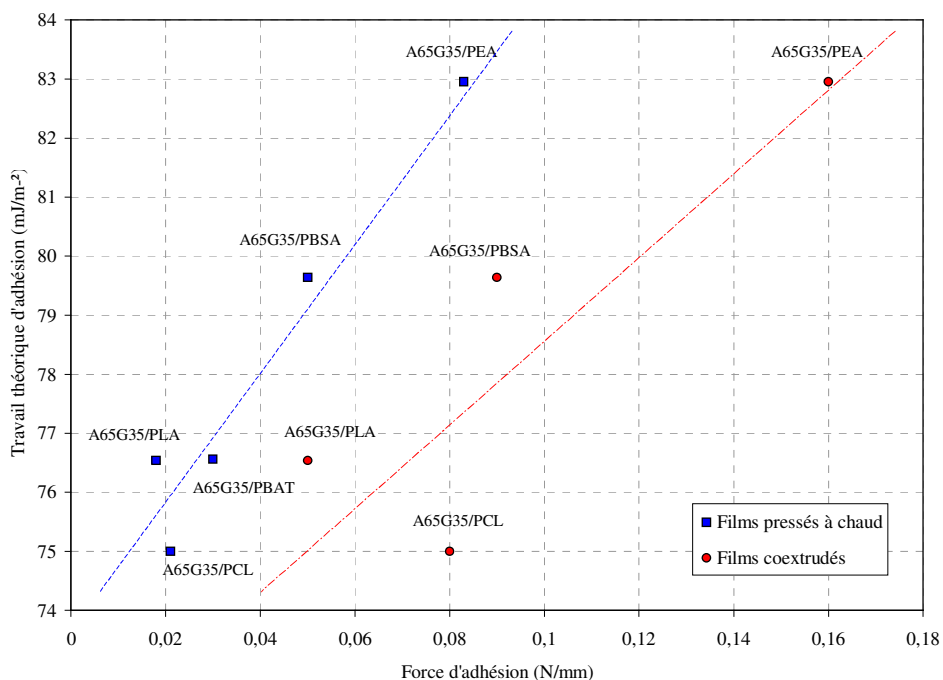
Il apparaît que les travaux théoriques d'adhésion des systèmes A65G35/polyester augmentent dans le sens : A65G35/PCL < A65G35/PLA < A65G35/PBAT < A65G35/PBSA < A65G35/PEA. On sait que plus les matériaux sont compatibles, plus leur tension interfaciale est faible et plus le travail théorique d'adhésion est important. D'après ces résultats, il semble que le PEA soit le plus adapté pour les mélanges à base d'amidon plastifié. Ces résultats sont cohérents avec les travaux antérieurs (Avérous et al., 2000a ; Avérous et Fringant, 2001 ; Martin et Avérous, 2001 ; Avérous et al., 2000b).

La méthode que nous avons développée est une méthode prédictive et rapide permettant d'évaluer la compatibilité des composants. Elle permet de classer les mélanges de polymères du moins compatible au plus compatible.

### III.3. CORRELATION AVEC L'ADHERENCE DES MULTICOUCHES DETERMINEE PAR DES TESTS DE PELABILITE

Les résultats obtenus pour le travail théorique d'adhésion peuvent être comparés aux mesures de pelabilité effectuées sur des matériaux multicouches mis en forme soit par

compression à chaud, soit par coextrusion (Martin et al., 2001). La Figure B-11 présente le travail théorique d'adhésion en fonction de la force d'adhésion pour ces multicouches.



**Figure B-11 :** Corrélation force d'adhésion/travail théorique d'adhésion. (--- ajustement linéaire pour les films obtenus par compression à chaud, -.- ajustement linéaire pour les films coextrudés)

En ce qui concerne les films pressés à chaud, le travail théorique d'adhésion est bien corrélé avec la force d'adhésion. Les points sont peu dispersés. En revanche, dans le cas des films coextrudés, une dispersion des points est observée. Martin et al. (2001) ont montré l'existence d'instabilités interfaciales pour les systèmes coextrudés A65G35/polyester, ces instabilités générant des accroches mécaniques.

La méthode prédictive d'évaluation de la compatibilité reposant sur l'estimation du travail théorique d'adhésion permet de rendre compte de l'adhérence entre les composés dans le cas où les effets mécaniques sont négligés. Il faut néanmoins préciser que ces tests ne constituent pas une mesure absolue de l'adhésion. Ils permettent cependant d'estimer l'affinité qui peut exister entre les différents composants et donc de les classer avec une approche expérimentale peu fastidieuse.

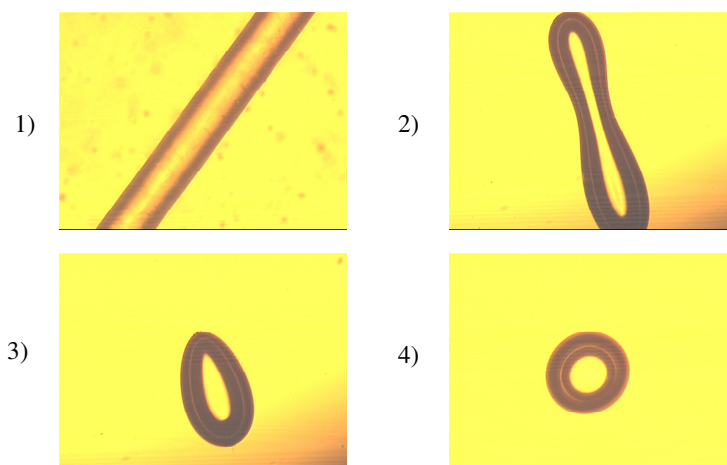
## CHAPITRE IV. TENSION INTERFACIALE A L'ETAT FONDU

Après l'avoir déterminée à l'état solide, il nous paraissait fondamental de connaître la tension interfaciale à l'état fondu, c'est-à-dire dans des conditions plus proches de la mise en œuvre, lors de la structuration de la morphologie.

### IV.1. MELANGES DE POLYMERES TRADITIONNELS

Dans une approche préliminaire, la méthode du fil cassant (BTM) (Elemans et al., 1990 ; Son, 2001) a été appliquée à un mélange poly(styrène) (Atofina, France) et poly(éthylène) basse densité (Atofina, France). La matrice PEbd consiste en deux films mis en œuvre par compression à chaud (1,92MPa pendant 60s de pressage à 150°C) à l'aide de la presse à plateaux chauffants Carver (USA). Le fil obtenu par étirage est en PS. Son diamètre est d'environ 70µm.

L'étape suivante consiste à prendre en sandwich le fil de PS entre les deux films de PEbd, de placer l'ensemble sur la platine chauffante chauffée à 200°C d'un microscope et d'observer l'évolution, ce que montre la Figure B-12.



**Figure B-12** : Rétraction d'un fil de PS dans une matrice PEbd à 200°C

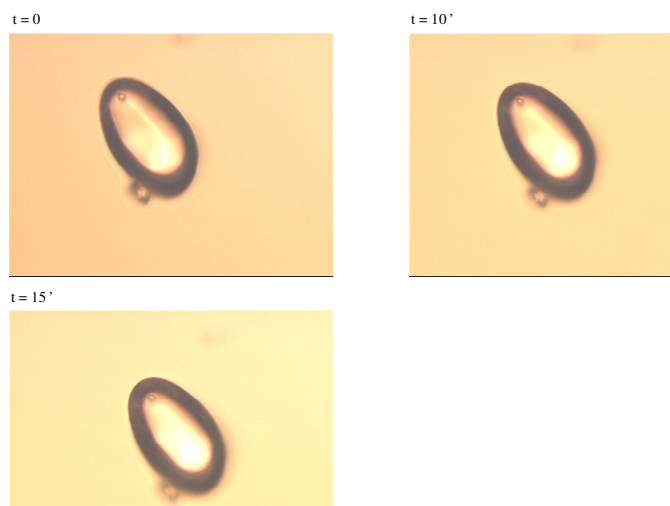
On observe qu'au bout d'un certain temps (600s), le PS passe de l'état de fil à l'état de sphère, plus stable.

### IV.2. CAS D'UN SYSTEME AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE

L'amidon plastifié de formulation A65G35 n'étant pas transparent, il a été décidé de choisir un polyester comme matrice et l'amidon plastifié comme phase dispersée. Il est cependant impossible de mettre en œuvre des fils d'amidon de quelques microns de diamètres. La méthode du fil cassant n'est donc pas adaptée dans le cas de nos systèmes. La méthode de la goutte rétractée (DDRM) (Luciani et al., 1997 ; Mo et al., 2000 ; Son et Yoon, 2001) a donc été testée.

Des films de PCL ont donc été réalisés par compression à chaud (0,06 MPa pendant 60s puis 1,92MPa pendant 180s à 80°C) sur la presse à plateaux chauffants Carver (USA). Directement en sortie d'extrudeuse, une goutte d'amidon plastifié fondu a été recueillie et placée entre les deux films de PCL.

L'ensemble a été placé entre deux lames en verre chaudes et par déplacement de la lame supérieure, un cisaillement simple a été effectué. De ce fait, la goutte initialement sphérique est déformée en une goutte de forme ellipsoïdale. C'est ce qu'illustre la Figure B-13.



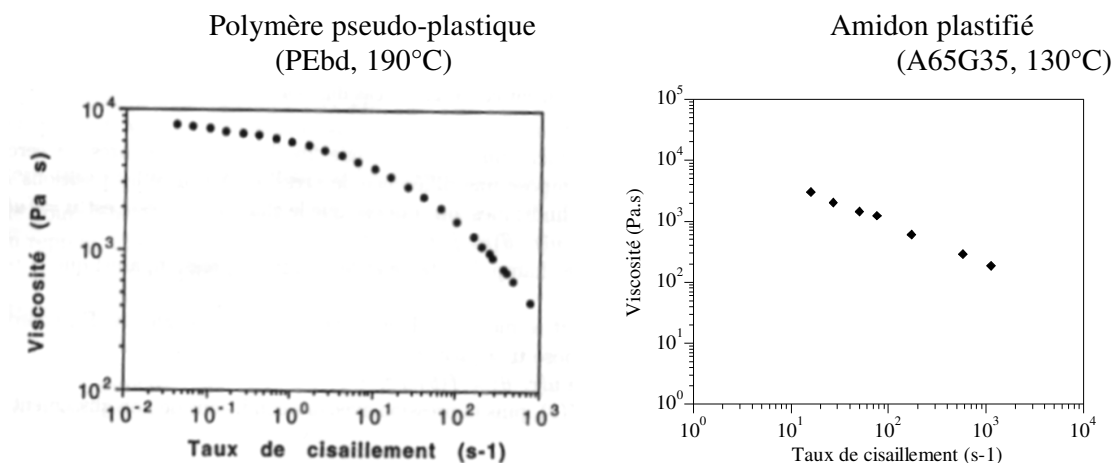
**Figure B-13** : Goutte d'amidon plastifié de formulation A65G35 enrobée dans une matrice PCL à 130°C

Le tout est alors placé sur la platine chauffante d'un microscope à 130°C et l'évolution de la forme de la goutte est observée. La Figure B-13 montre que la goutte d'amidon plastifié déformée par cisaillement ne revient pas à l'état stable sphérique même après 15 minutes.

En effet, sous l'action seule de la température, l'amidon plastifié ramollit mais ne fond pas. Il a un comportement thermo-mécano-plastique, c'est-à-dire que l'on ne peut parvenir à

une phase fondue et homogène que par application conjuguée d'un traitement mécanique (cisaillement) et thermique (chauffage).

Enfin, un paramètre utilisé par ces méthodes de détermination de la tension interfaciale à chaud est la viscosité à cisaillement nul ( $\eta_0$ ) des matériaux à tester. Pour les polymères pseudo-plastiques, celle-ci est relativement simple à définir puisque pour les cisaillements faibles, ils présentent un plateau newtonien (Figure B-14). La viscosité à cisaillement nul est donc déterminée par extrapolation du plateau newtonien.



**Figure B-14** : Comportement rhéologique du PEbd et du A65G35

En ce qui concerne l'amidon plastifié, les taux de cisaillement que nous pouvons atteindre sont encore trop élevés pour nous permettre de voir apparaître un plateau newtonien. La valeur de  $\eta_0$  n'est donc pas accessible pour l'amidon plastifié (Figure B-14). La présence d'un plateau newtonien n'a jamais été réellement montré dans la littérature quel que soit l'outil de rhéologie utilisé. Ceci est notamment lié au comportement particulier de ce matériau qui limite la mesure de sa viscosité pour de faible taux de cisaillement.

En conséquence, ces méthodes dynamiques ne permettent pas d'accéder à des valeurs de tension interfaciale à l'état fondu pour les mélanges à base d'amidon plastifié. Si les différentes méthodes ont pu être appliquées avec succès pour des polymères synthétiques traditionnels, elles ne peuvent malheureusement pas s'appliquer en l'état à l'amidon plastifié.



## CHAPITRE V. COMPORTEMENT MECANIQUE DES MELANGES

### AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE

Le module d'élasticité en traction ou module d'Young (E), la contrainte maximale ( $\sigma$ ) et l'allongement à la rupture ( $\epsilon$ ) ont été déterminés pour l'amidon plastifié A65G35, pour chaque polyester biodégradable et enfin pour différents systèmes amidon plastifié/polyester biodégradable de composition variable en polyester (10, 25, 40, 75% massique).

#### V.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES

##### V.1.1. Mélanges amidon plastifié/PLA

Les résultats d'essais mécaniques sur les systèmes amidon plastifié/PLA sont résumés dans le Tableau B-7.

Mélange	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale $\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon$ (%)
A65G35	11 (1)	1,8 (0,1)	113,0 (5,0)
A65G35/PLA10	51 (2)	1,1 (0,1)	37,2 (2,2)
A65G35/PLA25	132 (15)	2,5 (0,1)	9,3 (0,3)
A65G35/PLA40	325 (16)	4,9 (0,3)	2,1 (0,1)
A65G35/PLA75	1556 (27)	32,8 (1,5)	4,2 (0,3)
PLA	2050 (42)	67,2 (1,2)	9,2 (1,5)

**Tableau B-7** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PLA.

Ecart-types entre parenthèses.

D'après le Tableau B-7, l'amidon plastifié A65G35 présente un faible module d'Young et un fort allongement à la rupture. Ce comportement est caractéristique d'un matériau peu rigide et ductile. Le PLA présente un fort module d'Young et un faible allongement à la rupture, ce qui fait de lui un matériau rigide et cassant. Il apparaît que les résultats obtenus sont en accord avec la littérature (Martin et Avérous, 2001). En ce qui concerne les différents mélanges, leurs modules d'Young et leurs contraintes maximales sont compris entre les valeurs des composants purs (amidon plastifié et PLA). Les valeurs obtenues sont donc en

accord avec la loi classique d'additivité des mélanges. En revanche, en ce qui concerne l'allongement à la rupture, certaines valeurs obtenues sont inférieures à une loi d'additivité. Ce phénomène est caractéristique des mélanges non compatibles.

### V.1.2. Mélanges amidon plastifié/PCL

Le Tableau B-8 résume les propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PCL.

Mélange	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale $\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon$ (%)
A65G35	11 (1)	1,8 (0,1)	113,0 (5,0)
A65G35/PCL10	23 (2)	2,6 (0,1)	47,9 (1,6)
A65G35/PCL25	58 (3)	3,5 (0,1)	28,8 (1,3)
A65G35/PCL40	85 (3)	7,7 (0,2)	369,1 (20,7)
A65G35/PCL75	132 (6)	15,1 (0,1)	> 550
PCL	190 (7)	22 (1,7)	> 550

**Tableau B-8** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PCL.

Ecart-types entre parenthèses.

Les propriétés mécaniques du PCL pur montrent un caractère souple et ductile (les limites de l'appareil de traction sont atteintes en ce qui concerne l'allongement à la rupture). Dans le cas des mélanges, l'addition de PCL permet d'augmenter le module d'Young et la contrainte maximale, en accord avec la loi des mélanges. En revanche et de même qu'avec le PLA, les valeurs d'allongement à la rupture diminuent et sont inférieures à celles de l'amidon plastifié seul, pour des taux en polyester inférieurs à 25% puis augmentent, probablement dû à un manque de compatibilité et à un changement de morphologie.

### V.1.3. Mélanges amidon plastifié/PBAT

Le Tableau B-9 regroupe les propriétés mécaniques du PBAT. C'est un matériau ductile. De même que pour les mélanges précédents, les valeurs de module d'Young et de contrainte maximale sont comprises entre celles des composés seuls. En revanche, contrairement aux autres mélanges, il n'apparaît pas de diminution significative de l'allongement à la rupture.



Ceci semblerait montrer une amélioration de la compatibilité par rapport aux polyesters précédents.

Mélange	Module d'Young	Contrainte maximale	Allongement à la rupture
	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
A65G35	11 (1)	1,8 (0,1)	113,0 (5,0)
A65G35/PBAT10	14 (1)	1,62 (0,1)	62,2 (2,8)
A65G35/PBAT25	19 (1)	2,2 (0,1)	60,9 (3,2)
A65G35/PBAT40	24 (2)	3,3 (0,1)	458,1 (32,3)
A65G35/PBAT75	38 (1)	8,8 (0,1)	> 550
PBAT	81 (3)	11 (0,2)	> 550

**Tableau B-9** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PBAT.

Ecart-types entre parenthèses.

#### V.1.4. Mélanges amidon plastifié/PBSA

D'après le Tableau B-10, le PBSA présente un module faible (0,5GPa). La valeur élevée de l'allongement à la rupture montre son caractère ductile. Les mêmes remarques que pour le PLA ou le PCL peuvent être faites : respect de la loi des mélanges pour le module d'Young et la contrainte maximale, diminution de l'allongement à la rupture jusqu'à 25% massique de PBSA, puis augmentation au-delà.

Mélange	Module d'Young	Contrainte maximale	Allongement à la rupture
	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
A65G35	11 (1)	1,8 (0,1)	113,0 (5,0)
A65G35/PBSA10	59 (3)	4,0 (0,1)	34,5 (0,8)
A65G35/PBSA25	106 (3)	6,4 (0,1)	21,2 (0,7)
A65G35/PBSA40	131 (3)	9,1 (0,1)	24,2 (2,0)
A65G35/PBSA75	164 (6)	15,5 (0,4)	405,5 (69,8)
PBSA	500 (32)	32,0 (1,0)	> 550

**Tableau B-10** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PBSA.

Ecart-types entre parenthèses.

#### V.1.5. Mélanges amidon plastifié/PEA

Mélange	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale $\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon$ (%)
A65G35	11 (1)	1,8 (0,1)	113,0 (5,0)
A65G35/PEA10	17 (1)	1,8 (0,1)	42,5 (3,0)
A65G35/PEA25	27 (1)	2,1 (0,3)	27,0 (0,3)
A65G35/PEA40	40 (2)	3,2 (0,1)	22,3 (3,5)
A65G35/PEA75	117 (4)	7,3 (0,2)	272,4 (19,9)
PEA	180 (10)	17,2 (0,5)	410 (54,6)

**Tableau B-11** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PEA.

Ecart-types entre parenthèses.

Le Tableau B-11 résume les propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PEA, permettant d'observer que le PEA est peu rigide et assez ductile. Pour les mélanges, les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites.

Les différents essais mécaniques réalisés montrent de faibles propriétés mécaniques pour des systèmes amidon plastifié/polyester biodégradable minoritaires en polyester. Ce problème est dû, en grande partie, à un faible transfert de contraintes entre phases différentes faute d'adhésion. Les résultats expérimentaux montrent que le module et la contrainte augmentent de façon quasi monotone avec le taux de polyester. Le module et la contrainte des polyesters étant nettement supérieurs à ceux de l'amidon plastifié, le polyester peut contribuer de façon importante au module et à la contrainte des différents mélanges. Cette contribution est liée à la fraction de polyester.

## V.2. MODELISATION DES PROPRIETES MECANIQUES

En se basant sur les résultats obtenus, il est nécessaire d'explorer la relation entre les différentes propriétés mécaniques et la composition. L'application de différents modèles théoriques simples a été réalisée.

### V.2.1. Le module d'Young

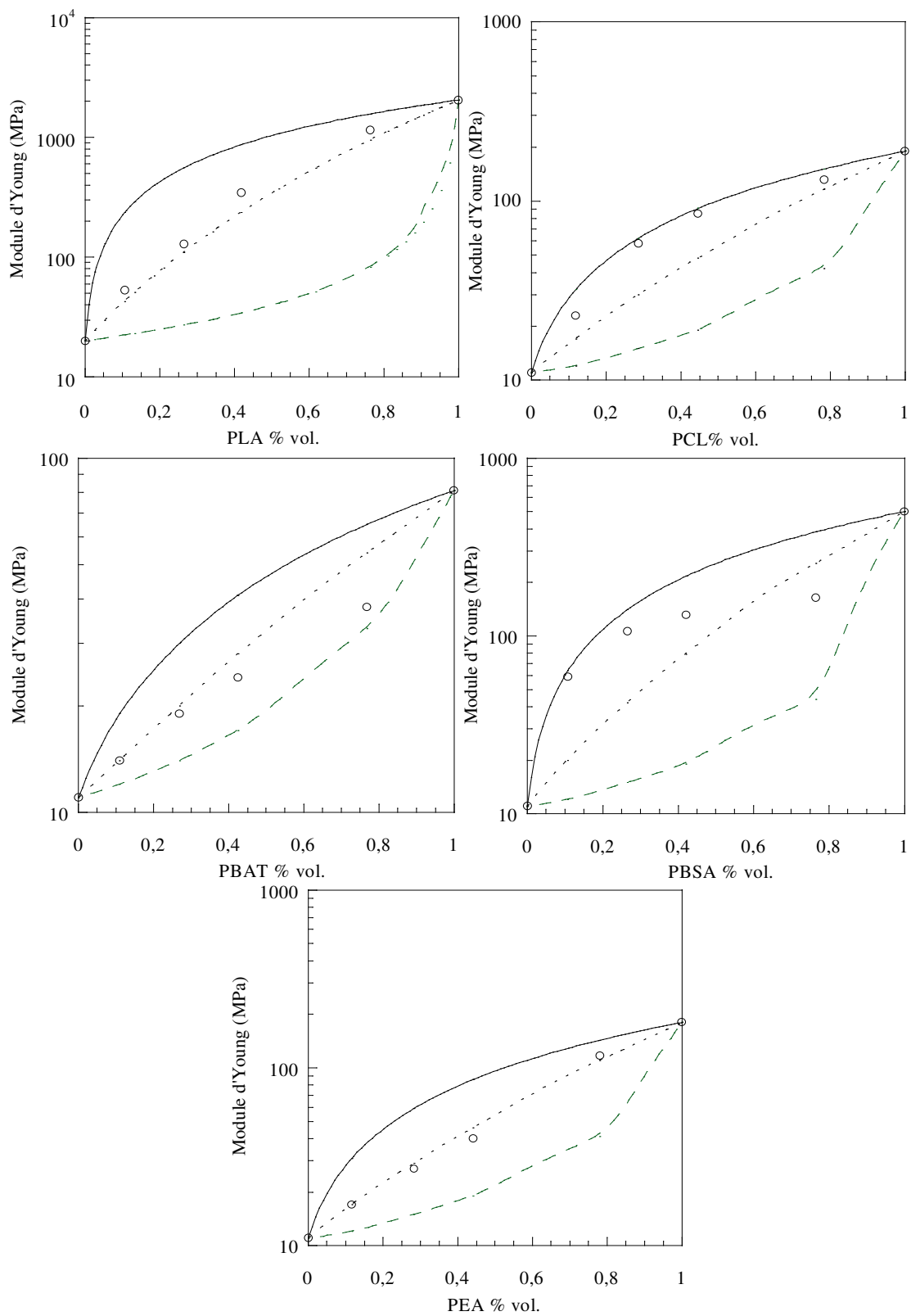
Le module d'Young monoaxial est relativement facile à estimer, à prédire car la rigidité est une propriété qui dépend principalement de la forme, de la distribution, de la composition et du module de la phase dispersée.

#### V.2.1.1. Modèles basés sur la composition

Dans un premier temps, il paraît intéressant de comparer les valeurs obtenues expérimentalement aux valeurs théoriques calculées en fonction de la composition et des valeurs des composants seuls. La Figure B-15 permet donc de visualiser l'évolution de modèles classiques (Reuss, Voigt, Davies).

Les valeurs expérimentales du module d'élasticité des différents mélanges sont localisées entre les deux limites inférieure et supérieure décrites par Nielsen (1974), nos valeurs étant d'ailleurs souvent proches de la limite supérieure. Le modèle de Davies permet parfaitement de décrire le comportement du PLA et du PEA. En revanche, ce modèle ne permet pas de décrire l'évolution du module des mélanges de PCL, PBAT et PBSA.

Il est clair que les propriétés mécaniques des mélanges ne dépendent pas seulement de la composition. La morphologie est également un critère essentiel. En effet, dans les mélanges de polymères ayant une morphologie de type dispersion, il est établi que la taille et la forme de la phase dispersée peuvent affecter considérablement les propriétés mécaniques (Lindsey et al., 1981, Chuang et Han, 1985 ; Favis et Chalifoux, 1988).



**Figure B-15 :** Valeurs expérimentales de module d'Young pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Reuss (trait plein), de Voigt (ligne discontinue) et de Davies (pointillés)

### V.2.1.2. Modèles basés sur la morphologie

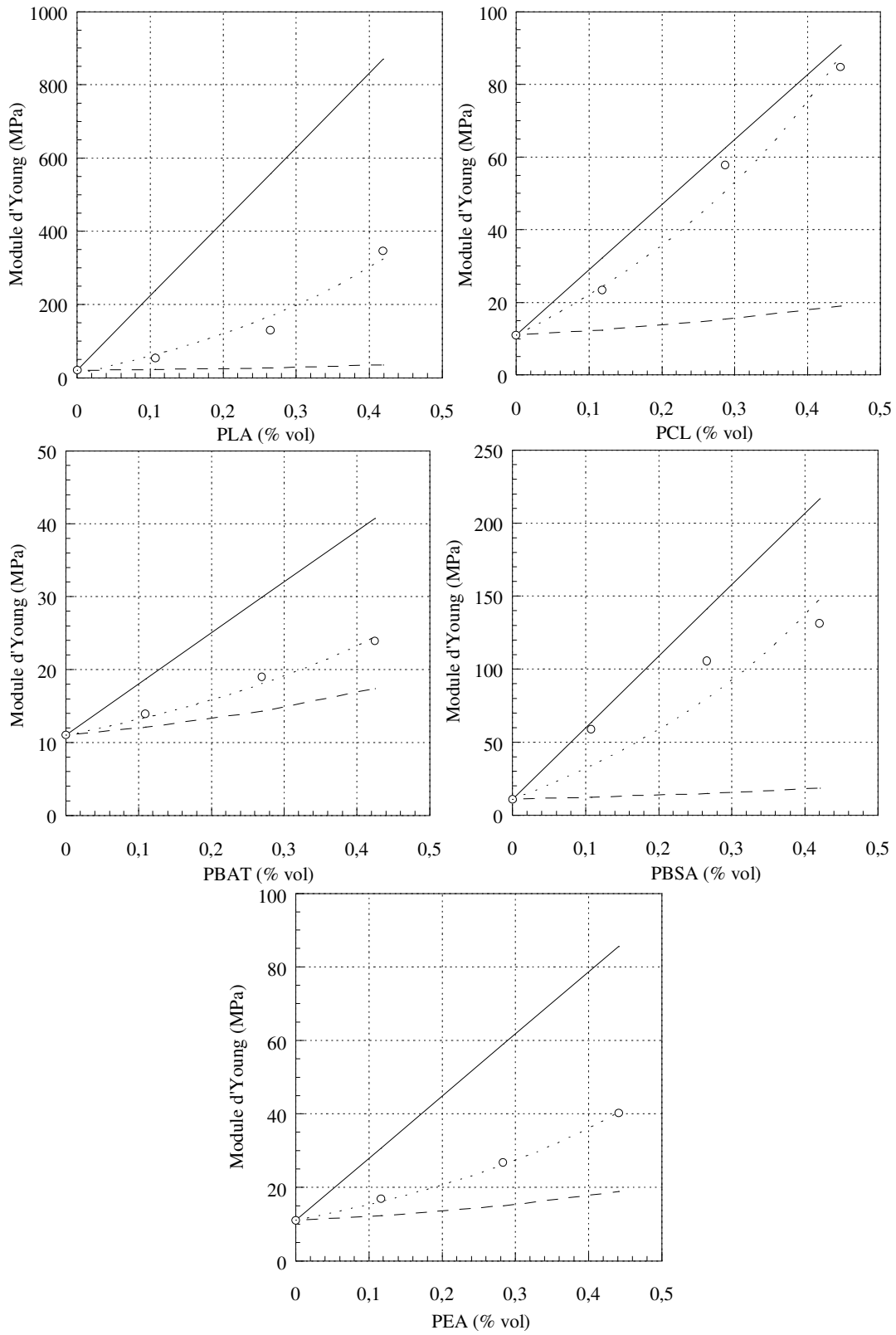
La variation du module d'élasticité en fonction de la fraction volumique de polyester ainsi que les modèles théoriques de Takayanagi et de Kerner sont présentées dans les Figures B-16 et B-17, respectivement. La présentation des courbes prédictives a été limitée pour les mélanges aux cas où l'amidon plastifié est majoritaire. Dans les différents modèles, les relations théoriques sont basées sur l'existence d'une phase dispersée dans une matrice. Nous rappelons que le modèle de Takayanagi est assorti du concept de percolation et qu'il a été appliqué avec succès à la description du comportement élastique de mélanges de polymères (Ouali, 1992). Quant au modèle de Kerner, il décrit le comportement d'un mélange dans le cas d'une adhésion interfaciale parfaite (Kerner, 1956). Les modèles de Takayanagi et de Kerner, tels qu'ils sont utilisés dans les Figures B-16 et B-17 s'appliquent à une phase dispersée de module supérieur à la matrice.

D'après la Figure B-16, le modèle de Takayanagi (Equation B-14) décrit de façon plutôt satisfaisante l'évolution du module d'élasticité des mélanges. En effet, les coefficients de régression sont tous supérieurs à 0,99. De surcroît, le paramètre ajustable  $\lambda$  permet de caractériser la percolation. Nous pouvons de surcroît émettre l'hypothèse qu'il peut être associé au seuil de percolation. Les valeurs de  $\lambda$  ajustées sont présentées dans le Tableau B-12.

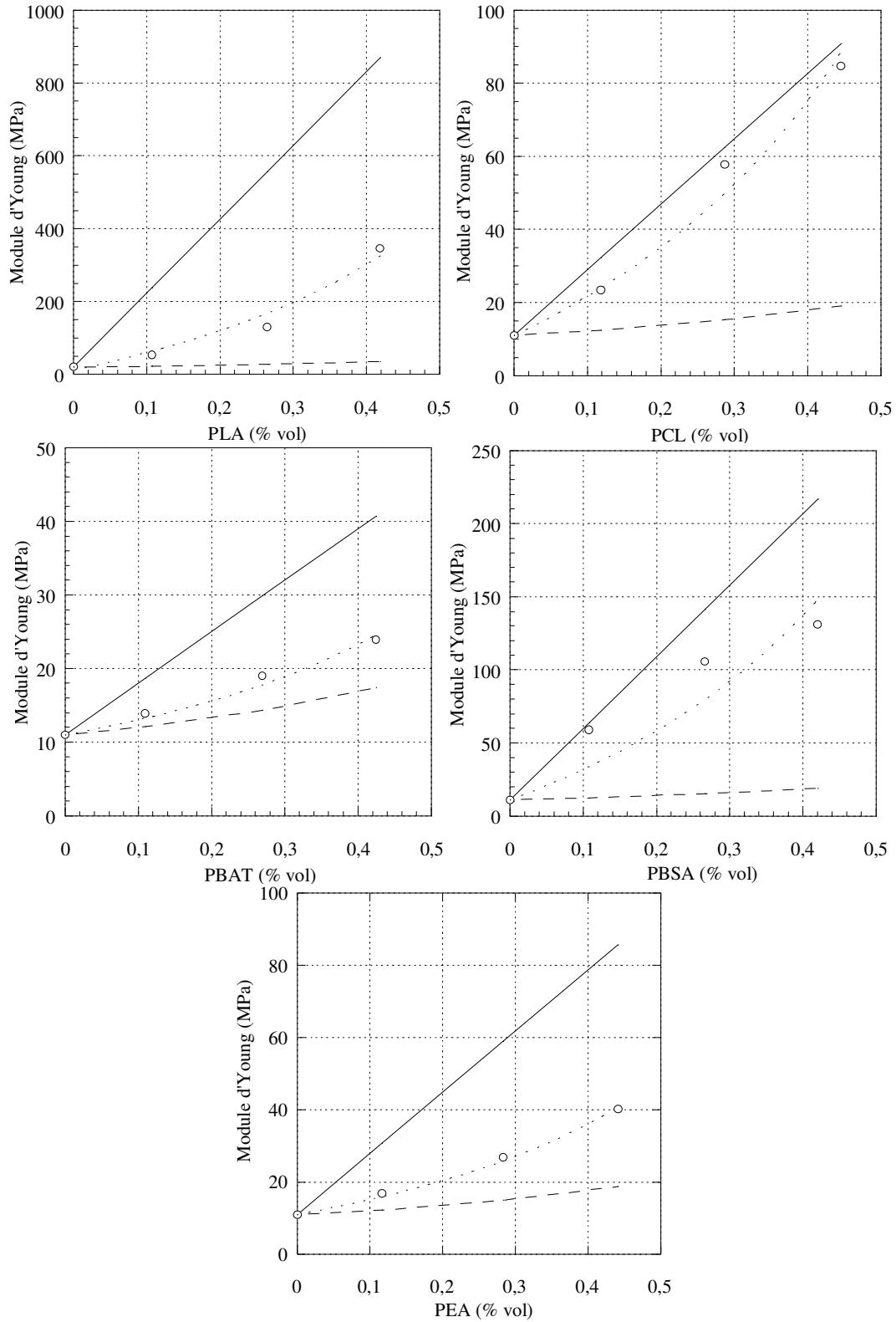
	A65G35/PLA	A65G35/PCL	A65G35/PBAT	A65G35/PBSA	A65G35/PEA
$\lambda$	40	10	2	18	4

**Tableau B-12** : Valeurs ajustées du paramètre  $\lambda$  pour les mélanges A65G35/polyester

Ainsi, le seuil de percolation pour les mélanges A65G35/PLA apparaîtrait vers 40% de PLA, 10% de PCL pour les mélanges A65G35/PCL, 2% de PBAT pour les mélanges A65G35/PBAT, 18% de PBSA pour les mélanges A65G35/PBAT et 4% de PEA pour les mélanges A65G35/PEA. Cette hypothèse devra être confirmée par caractérisation morphologique dans le Chapitre VII.



**Figure B-16 :** Valeurs expérimentales de module d'Young pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Reuss (trait plein), de Voigt (ligne discontinue) et de Takayanagi (pointillés)



**Figure B-17** : Valeurs expérimentales de module d'Young pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Reuss (trait plein), de Voigt (ligne discontinue) et de Kerner simplifié (pointillés)

Le modèle de Kerner simplifié défini par l'équation B-15 appliqué aux différents mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable dans le cas où l'amidon est la phase minoritaire est représenté sur la Figure B-17. Le paramètre  $\nu_1$ , "coefficient de Poisson" de la phase majoritaire amyliacée, a été ajusté pour chaque mélange. Les valeurs de  $\nu_1$  sont présentées sur le Tableau B-13.

	A65G35/PLA	A65G35/PCL	A65G35/PBAT	A65G35/PBSA	A65G35/PEA
$\nu_1$	0,780	0,760	0,759	0,755	0,659

**Tableau B-13** : Valeurs ajustées du paramètre  $\nu_1$  pour les mélanges A65G35/polyester

La valeur typique du coefficient de Poisson pour un polysaccharide est de l'ordre de 0,5, ce qui est sa valeur maximale. Aussi, ce paramètre ajustable  $\nu_1$  ne peut être considéré comme étant le coefficient de Poisson mais comme un paramètre associé à ce dernier. Ce paramètre  $\nu_1$  semble intégrer un autre facteur lié à la compatibilité entre phases. En effet, le paramètre  $\nu_1$  du mélange avec le PEA donne la valeur la plus faible, celui du PLA ou du PCL les plus élevées.

Les écarts entre points expérimentaux et points prédictifs des deux modèles sont notamment dus aux hypothèses à partir desquelles ces modèles ont été établis : particules sphériques, dispersion homogène,... De plus, les modèles de Takayanagi et Kerner tels qu'ils sont utilisés ici s'appliquent à des mélanges présentant une phase dispersée de module supérieur à la phase majoritaire.

En conclusion, nous pouvons conclure que les modèles de Takayanagi et de Kerner sont complémentaires. En effet, ils permettent tous les deux de décrire de façon satisfaisante l'évolution du module d'élasticité de nos mélanges mais seul le modèle de Takayanagi semble renseigner sur la morphologie par la détermination du seuil de percolation. Le modèle de Kerner semble permettre d'approcher le niveau d'adhésion.

Les modèles relatifs au module d'Young montrent que le module des systèmes biphasiques dépend principalement du module de la phase majoritaire, de la phase dispersée et de la fraction volumique de cette dernière. Des études sur les propriétés en traction de mélanges de polymères hétérogènes ont montré que le module d'Young ne reflète pas les



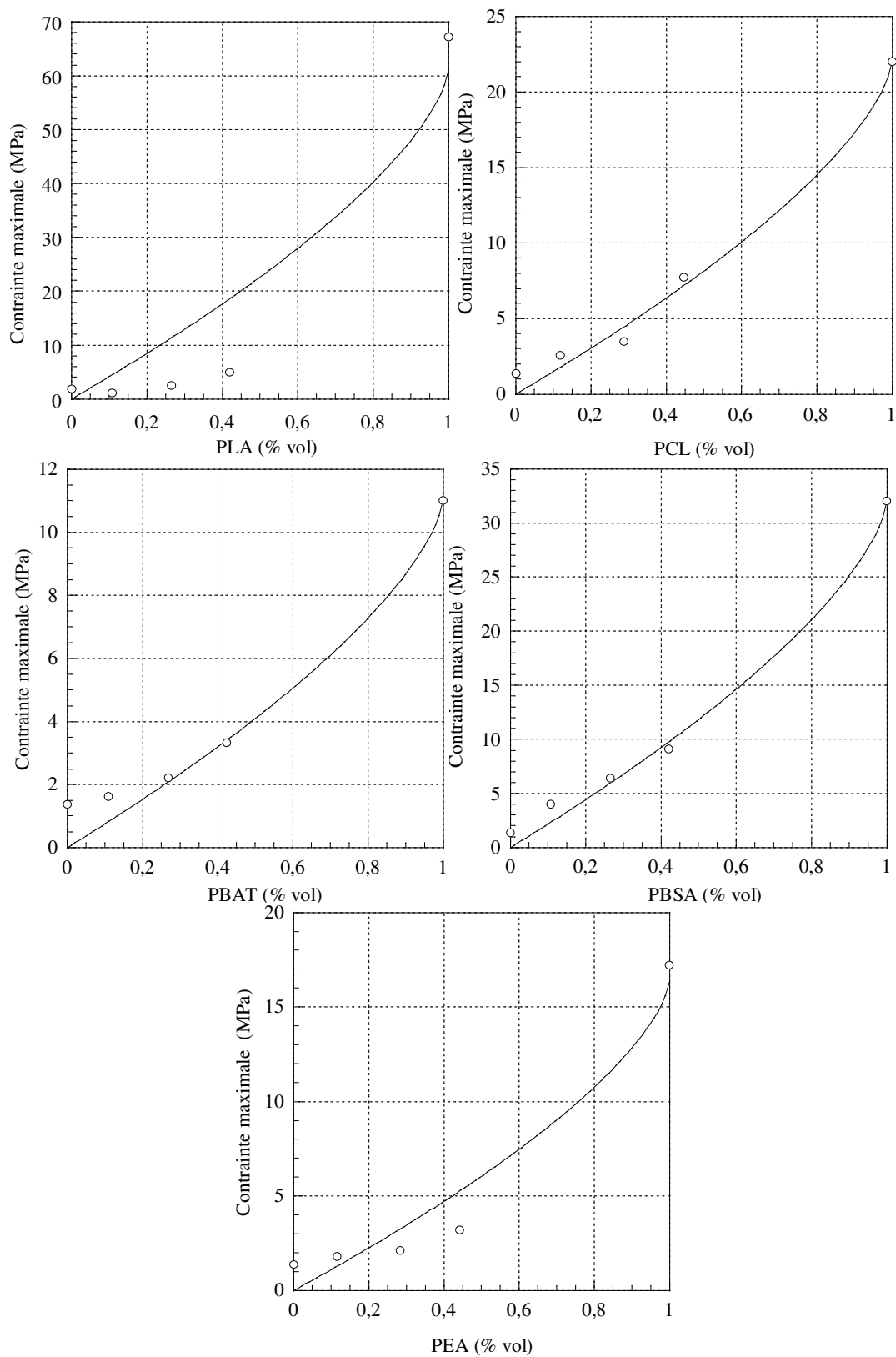
changements morphologiques. Cependant, ces modèles ont été établis pour des inclusions sphériques dispersées dans une matrice qui est morphologiquement et mécaniquement isotrope. La présence d'inclusions ayant d'autres géométries n'altère pas la validité des modèles. En revanche, si le système perd son caractère isotrope par la formation de domaines de tailles différentes, il est difficile d'obtenir une parfaite application de ces modèles, d'où les écarts et la nécessité de caractériser la morphologie (Partie B Chapitre VII).

### **V.2.2. La contrainte maximale**

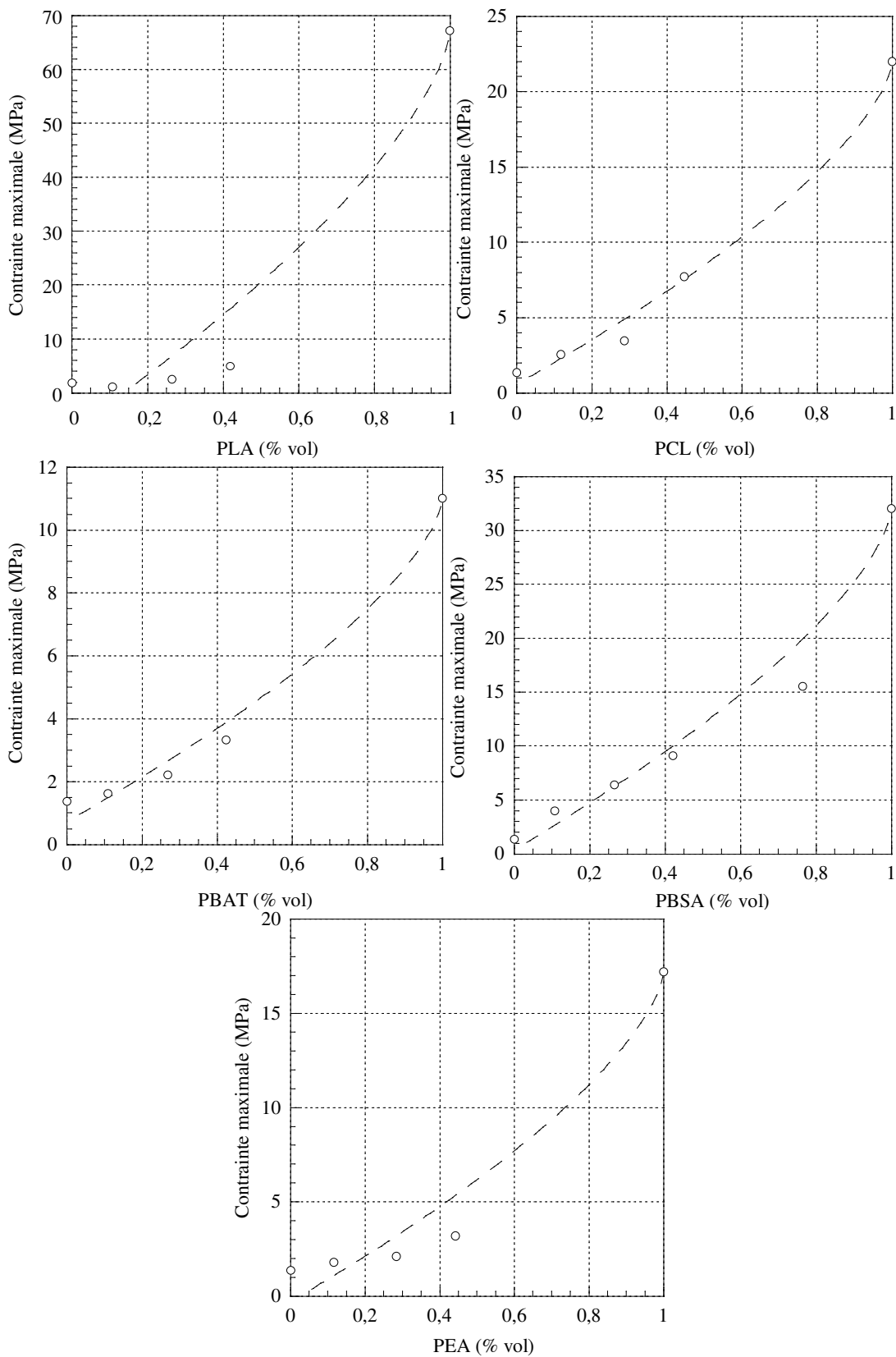
Les Figures B-18, B-19 et B-20 montrent la variation de la contrainte maximale des mélanges A65G35/polyester biodégradable en fonction de la fraction volumique de polyester ainsi que les prédictions théoriques selon respectivement les modèles de Nielsen (Equation B-17), Nicolais-Narkis (Equation B-18) et de porosité (Equation B-19). Ces trois modèles ont été utilisés pour analyser les résultats de contrainte maximale afin d'évaluer l'adhésion interfaciale en comparant les valeurs expérimentales à celles prédites par ces modèles.

On constate tout d'abord que les valeurs de contrainte maximale augmentent de façon monotone avec le taux de polyester excepté pour les mélanges A65G35/PLA. Il apparaît de plus, que les modèles de Nielsen et de Nicolais-Narkis décrivent assez mal le comportement du mélange A65G35/PLA. Les points expérimentaux s'écartent fortement des prédictions. Ces modèles permettent en revanche de prédire le comportement de la résistance à la traction des autres mélanges de manière plus satisfaisante. Le modèle de porosité paraît être le modèle prédictif le plus adapté aux différents types de mélanges étudiés.

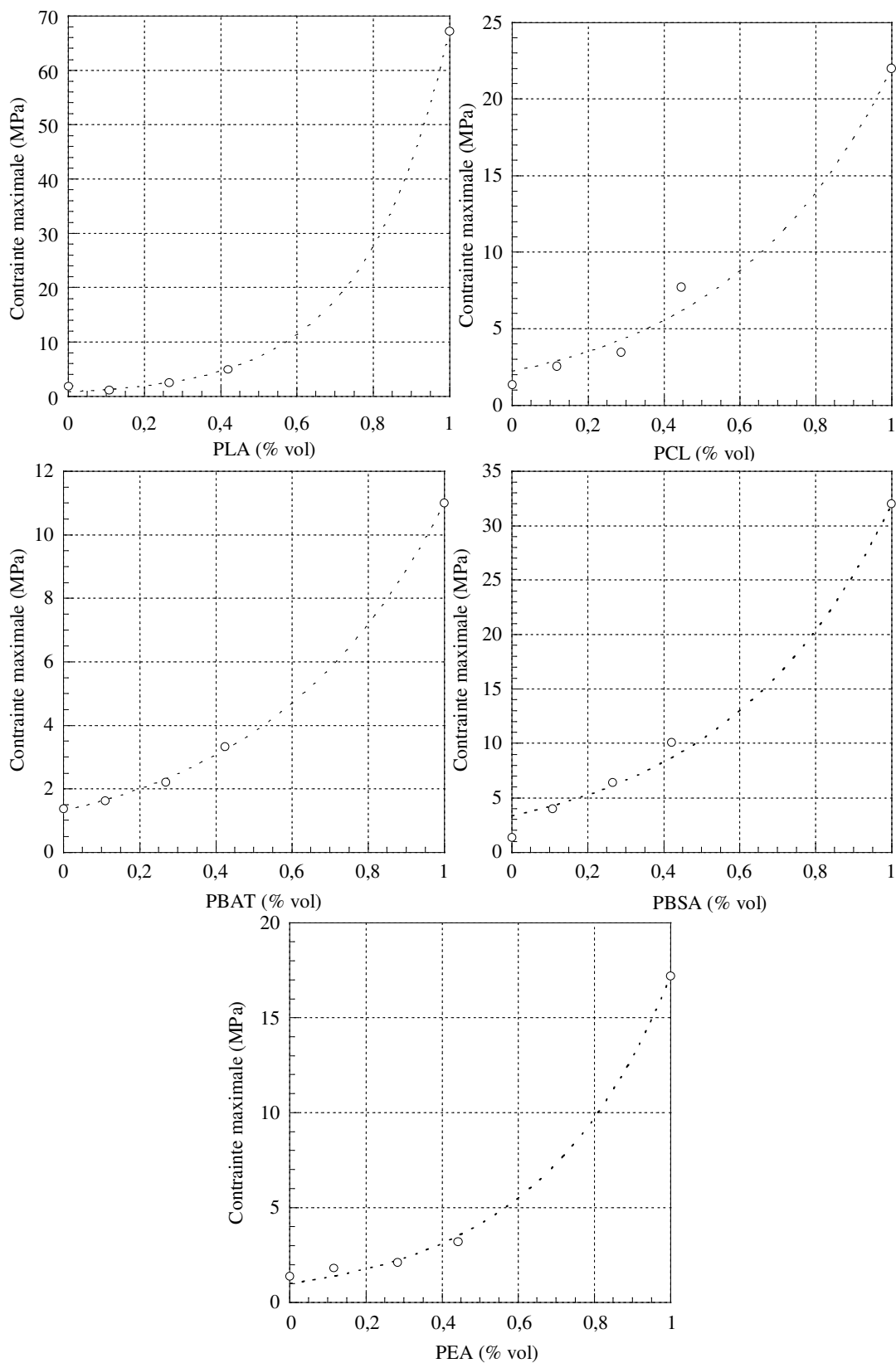
En ce qui concerne le modèle de Nielsen, nous rappelons l'existence d'un paramètre ajustable  $S'$  prenant en compte la faiblesse de la structure occasionnée par la génération d'une concentration de contraintes à l'interface. Dans le cas d'une absence de concentration de contraintes, ce paramètre  $S'$  est égal à 1. Les valeurs de  $S'$  moyen sont résumées dans le Tableau B-14.



**Figure B-18** : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Nielsen



**Figure B-19** : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Nicolais-Narkis



**Figure B-20** : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de porosité

	A65G35/PLA	A65G35/PCL	A65G35/PBAT	A65G35/PBSA	A65G35/PEA
S'	1,033	1,032	1,035	1,029	1,005
K <sub>b</sub>	1,102	1,017	0,974	0,971	0,934
a	4,44	2,84	2,31	2,29	2,12

**Tableau B-14** : Valeurs des paramètres ajustables S', K<sub>b</sub> et a des modèles de Nielsen, Nicolais et Narkis et de porosité, respectivement.

Les valeurs de S' moyen obtenues pour les mélanges A65G35/PLA, A65G35/PCL, A65G35/PBAT et A65G35/PBSA ne montrent pas de différence significative, sauf pour la valeur du mélange A65G3/PEA qui est plus faible. On peut donc supposer qu'il existe moins de concentration de contraintes à l'interface dans ce mélange, entraînant une meilleure répartition des contraintes.

Dans le modèle de Nicolais-Narkis, le paramètre ajustable K<sub>b</sub> est un paramètre d'adhésion. D'après la littérature, la valeur maximale de ce paramètre est de 1,21 pour les mélanges présentant des inclusions sphériques de la phase minoritaire dans lesquels l'adhésion est nulle (Nicolais et Narkis, 1971). Le Tableau B-14 montre les valeurs de K<sub>b</sub> moyen obtenues pour les mélanges A65G35/polyester. On remarque que les valeurs sont inférieures à la valeur limite (1,21). On peut également remarquer que les valeurs diminuent progressivement de 1,102 à 0,934 du PLA vers le PEA. On peut donc supposer que les mélanges A65G35/PLA présentent la plus faible adhésion alors que les mélanges A65G35/PEA présentent l'adhésion la plus élevée. Il faut cependant noter que ces valeurs sont assez élevées comparées à certains mélanges cités dans la littérature. En effet, Bhattacharya et al. (2003) rapportent que les mélanges PA6/EVA compatibilisés présentent un paramètre K<sub>b</sub> moyen de l'ordre de 0,45, signe d'une bonne adhésion. Nos valeurs en sont encore très éloignées.

Le modèle de porosité introduit un paramètre "a" également relatif à une concentration de contraintes. Ce modèle stipule que lorsque "a" est important, la concentration de contraintes est importante et l'adhésion est faible. D'après le Tableau B-14, on remarque que les valeurs décroissent de 4,44 à 2,12, c'est-à-dire du PLA au PEA. Cela signifie donc que les concentrations de contraintes sont plus importantes dans le cas des mélanges A65G35/PLA et que les contraintes sont mieux réparties dans les mélanges A65G35/PEA. L'adhésion est donc

meilleure dans ces derniers mélanges. Les prédictions du modèle de porosité corroborent les prédictions du modèle de Nielsen, avec de plus un meilleur accord entre prédictif et expérimental. D'après la littérature, si on remplace la fraction volumique de la phase dispersée par la porosité P, la dérivée du modèle obéit ainsi à l'équation B-30 reliant la contrainte maximale et la porosité :

$$-\frac{d\sigma}{\sigma} = aP \quad (\text{B-30})$$

La contrainte maximale est donc directement proportionnelle à la porosité. En accord avec la théorie de la porosité, nos mélanges peuvent donc être assimilés à des systèmes biphasés : une matrice présentant des vides, la phase dispersée occupant ces vides.

## CHAPITRE VI. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE

### VI.1. EVOLUTION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

#### VI.1.1. Validation de la filière instrumentée

La fiabilité des mesures de viscosité en ligne a d'abord été vérifiée avec des polyesters biodégradables purs. Les résultats de viscosité obtenus grâce à la filière instrumentée ont été associés aux résultats obtenus par le rhéomètre capillaire Rosand®.

La Figure B-21 présente l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les différents polyesters biodégradables à partir des données de la filière instrumentée SDV et du rhéomètre capillaire. Les valeurs expérimentales de viscosité ont été ajustées sur le modèle de Carreau-Yasuda (Equation B-31) avec un ajustement plus ou moins important.

$$\eta = \eta_0 \cdot \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{m-1/a} \quad (\text{B-31})$$

Avec  $\eta$  : viscosité

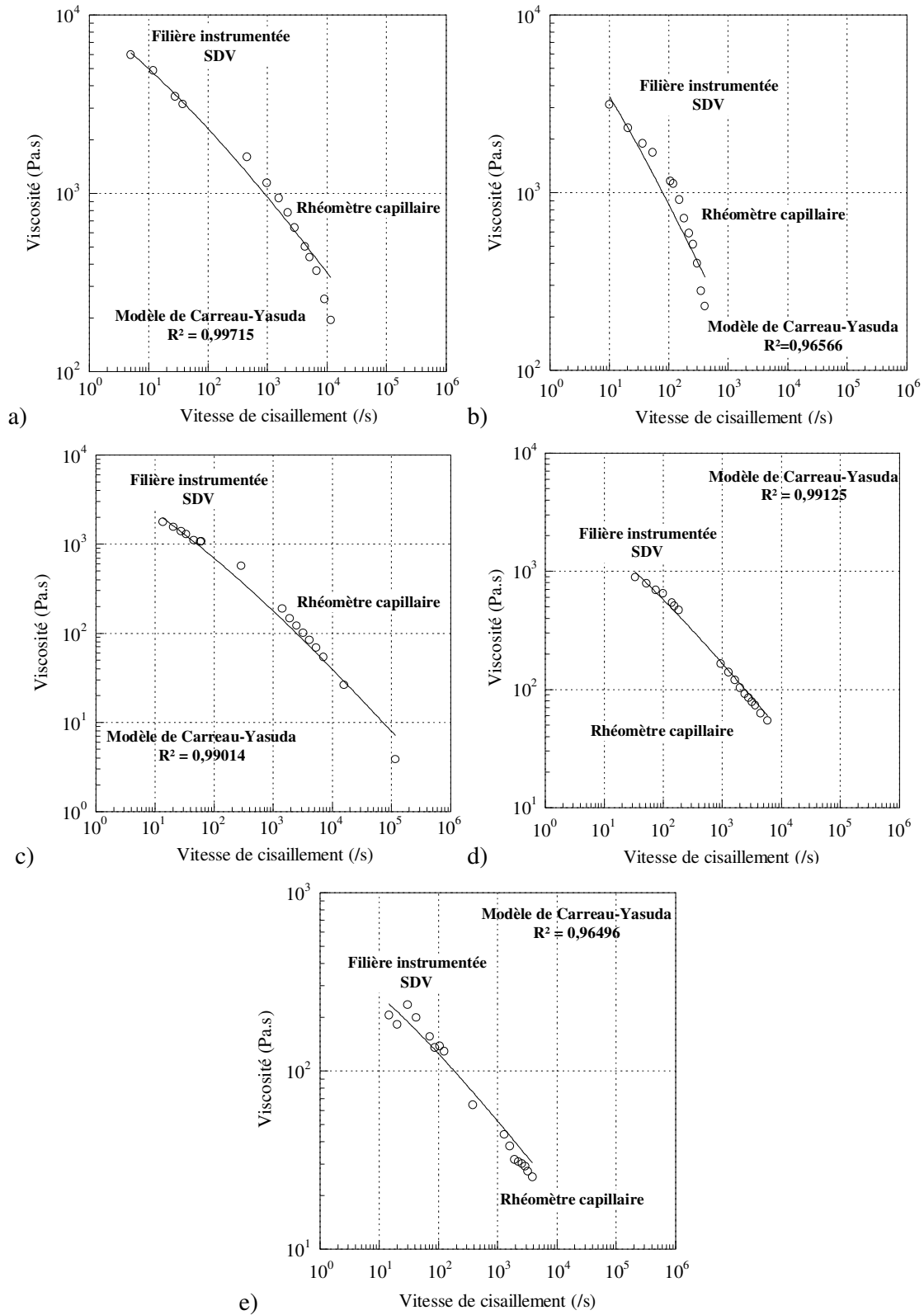
$\eta_0$  : viscosité à cisaillement nul

$\lambda$  : temps de relaxation

$m$  : indice de pseudo-plasticité

$a$  : paramètre d'ajustement

On peut constater que les résultats obtenus par deux outils de rhéologie sont en accord. Pour cela, on fait l'hypothèse qu'un traitement mécanique équivalent est appliqué dans les deux techniques de détermination rhéologique à l'état fondu. La combinaison de ces deux techniques de mesure de viscosité nous permet de couvrir une large gamme de vitesse de cisaillement (de  $10^1$  à  $10^5 \text{s}^{-1}$ ), sur au moins trois décades.

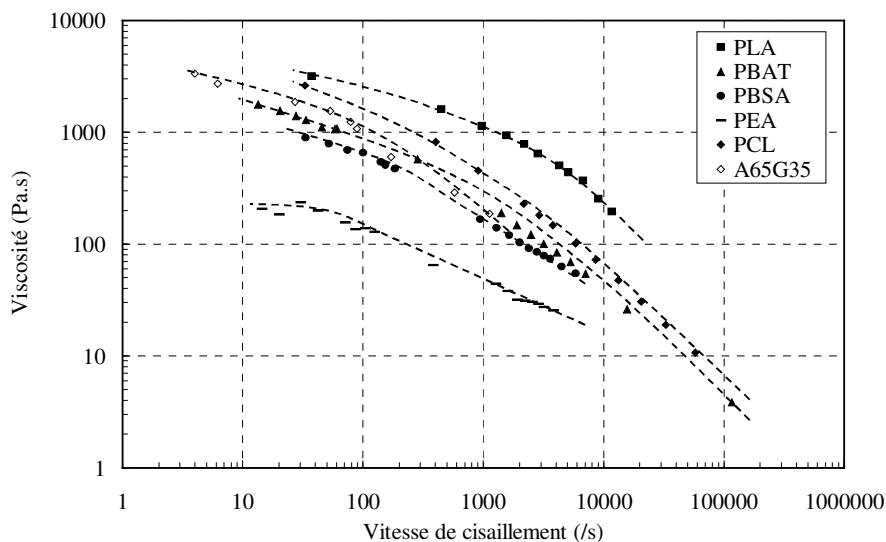


**Figure B-21** : Superposition des courbes d'écoulement obtenues avec la filière instrumentée et le rhéomètre capillaire à 130°C pour les différents polyesters biodégradables (a : PLA ; b : PCL ; c : PBAT ; d : PBSA ; e : PEA)



### VI.1.2. Evolution de la viscosité

La Figure B-22 compare la variation de la viscosité de l'amidon plastifié et des polyesters biodégradables en fonction de la vitesse de cisaillement à 130°C. Cette figure montre pour ces polymères une diminution de la viscosité quand la vitesse de cisaillement augmente. Cette évolution est caractéristique des polymères rhéofluidifiants. On devine pour certains polymères l'apparition d'un plateau newtonien mais les vitesses de cisaillement explorées sont trop élevées pour le mettre totalement en évidence.



**Figure B-22** : Mise en évidence du caractère rhéofluidifiant de l'amidon plastifié et des polyesters biodégradables (T=130°C)

Il apparaît qu'à 130°C, le PEA est le polyester biodégradable le plus fluide alors que le PLA semble être le plus visqueux. Les résultats obtenus pour l'amidon plastifié à 35% de glycérol montre qu'il se situe, dans l'espace exploré, pour le niveau de SME subi, dans la gamme de viscosité des polyesters biodégradables.

Une expression mathématique simple qui permet de décrire le comportement rhéofluidifiant des polymères est la loi-puissance (Equation A-1). Cette expression introduit deux paramètres : K, la consistance et m, l'indice de pseudo-plasticité. La consistance K correspond à la valeur de viscosité quand la vitesse de cisaillement est égale à 1s<sup>-1</sup>. L'indice de pseudo-plasticité m décrit la déviation des résultats expérimentaux par rapport au comportement newtonien. Sa valeur varie généralement entre 0,2 et 0,7. La consistance K et

l'indice de pseudo-plasticité  $m$  peuvent être déterminés à partir des données expérimentales. Leurs valeurs à deux températures différentes sont résumées dans le Tableau B-15.

Matériau	Température T (°C)	Consistance K (Pa.s <sup>m</sup> )	Indice de pseudo-plasticité m
PLA	130	90200	0,228
PCL	130	48800	0,233
PBAT	130	44000	0,275
PBSA	130	11300	0,385
PEA	130	800	0,583
PLA	150	34000	0,232
PCL	150	18500	0,253
PBAT	150	17100	0,279
PBSA	150	5500	0,388
PEA	150	400	0,605

**Tableau B-15** : Evolution des paramètres de la loi-puissance pour les polyesters biodégradables à 130°C et 150°C

Les valeurs de l'indice de pseudo-plasticité des polyesters varient entre 0,228 pour le PLA et 0,583 pour le PEA à 130°C. De même, à 150°C, les valeurs de  $m$  sont comprises entre 0,232 pour le PLA et 0,605 pour le PEA. Dans un premier temps, on peut constater qu'il n'y a pas de différence significative entre les valeurs obtenues à 130°C et 150°C. L'indice de pseudo-plasticité ne dépend pas de la température. On peut en revanche mettre en évidence l'apparition d'une tendance du PLA vers le PEA. Si l'on se réfère au Tableau B-6 (§ III.1.2.) concernant les composantes polaires et dispersives des polyesters biodégradables, on peut constater que le PEA présente un caractère polaire très marqué ( $\gamma^p = 22 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) comparé aux autres polyesters, notamment au PLA ( $\gamma^p = 12 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Le PEA présente donc davantage d'interactions intermoléculaires. A l'état fondu, de telles interactions modifient l'évolution de la viscosité en fonction du cisaillement. La pente négative de la courbe viscosité=f(vitesse de cisaillement) est plus faible. Par conséquent, l'indice de pseudo-plasticité du PEA est plus important que celui des autres polyesters qui sont moins polaires.

Le Tableau B-15 présente également les valeurs de consistance  $K$  obtenues pour les différents polyesters biodégradables à 130°C et 150°C. Il apparaît que la consistance  $K$  est dépendante de la température puisqu'elle diminue nettement. Les effets de la température peuvent être représentés par une équation de type Arrhénius. Cette expression (Equation B-32) dépend de la température  $T$  en Kelvin et d'un rapport  $E/R$  en Kelvin appelé l'énergie d'activation avec  $R$ , la constante des gaz parfaits. L'équation comprend également un paramètre  $K_0$  qui est la consistance du matériau à la température de référence.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (\text{B-32})$$

Par régression linéaire d'une courbe semi-logarithmique consistance=f(température) à un taux de cisaillement arbitraire de 50s<sup>-1</sup>, on peut obtenir des valeurs d'énergie d'activation  $E/R$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau B-16.

Matériau	Energie d'activation
	$E/R$ (K)
PLA	8122
PCL	8086
PBAT	7852
PBSA	5952
PEA	4863

**Tableau B-16** : Détermination de l'énergie d'activation des polyesters biodégradables

Les valeurs varient de 8122K pour le PLA à 4863K pour le PEA, avec des valeurs intermédiaires pour les autres polyesters. Les valeurs classiques de  $E/R$  données pour les polymères linéaires sont inférieures à 8500K (Hsieh et al., 2001). Nos résultats sont en accord avec la littérature. D'après Nair et al. (2002), l'énergie d'activation est liée à la sensibilité thermique du matériau. Ainsi, plus l'énergie d'activation est élevée, moins le matériau est sensible à la température. Dans notre cas, le PEA sera donc davantage affecté par une augmentation de température par rapport, par exemple, au PLA.

Ce qui n'est pas abordé dans ce chapitre est la dégradation (coupure des chaînes qui se produit quand la viscosité diminue) lors du traitement thermomécaniques de biopolymères.

Ceci est en partie abordé sur le cas du PLA dans la Partie C par chromatographie d'exclusion stérique.

## **VI.2. MODELISATION DE LA VISCOSITE DES MELANGES**

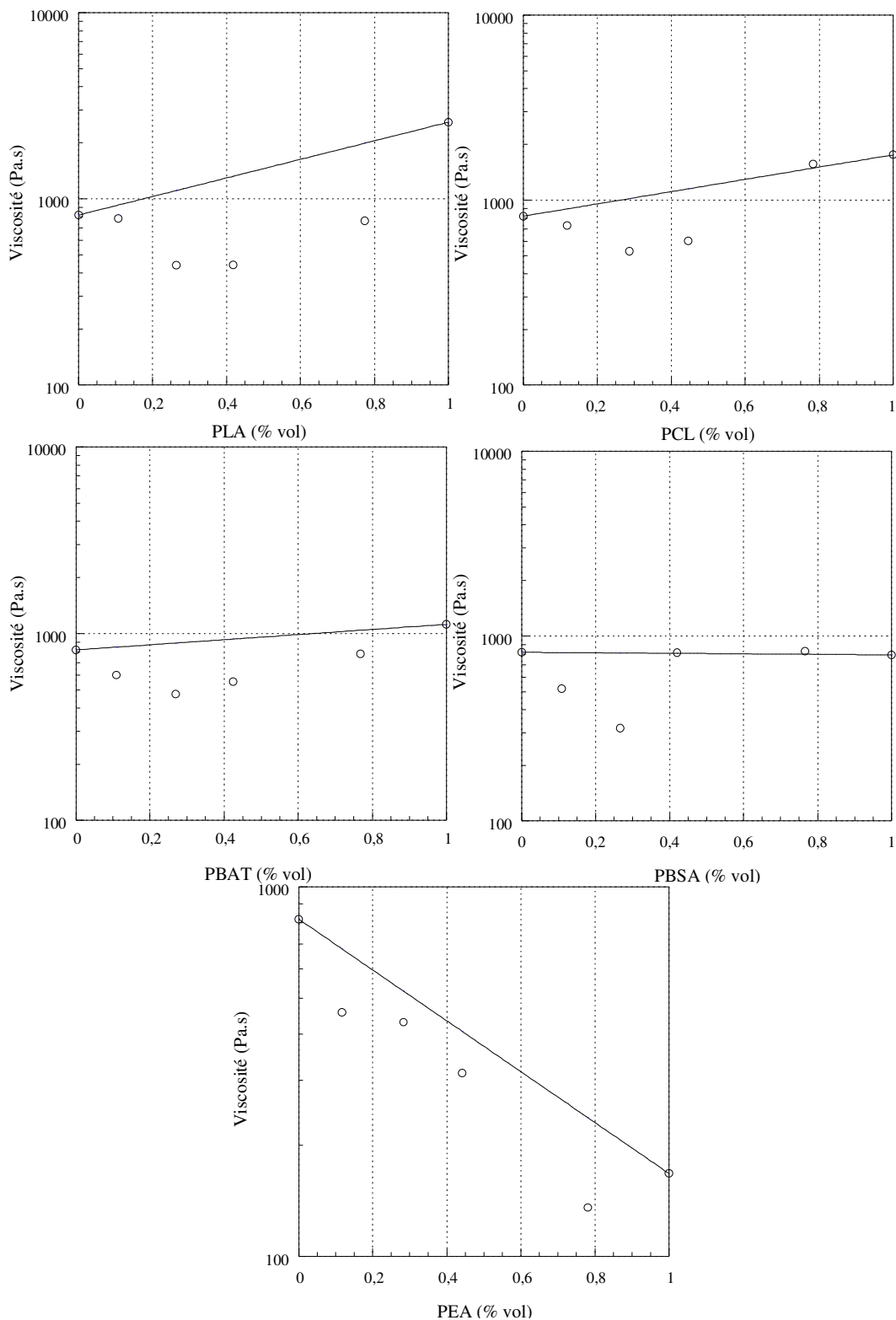
### **VI.2.1. Comparaison par rapport à la loi d'additivité des mélanges de polymères**

La Figure B-23 présente les résultats de mesure de la viscosité en fonction de la fraction volumique de polyester pour les différents mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable. Les valeurs de viscosité ont été choisies à  $50\text{s}^{-1}$ . Elles sont systématiquement comparées aux valeurs théoriques calculées à partir de la loi d'additivité logarithmique (Equation A-11).

Il apparaît clairement que les mélanges A65G35/PLA, A65G35/PBAT et A65G35/PEA présentent une déviation négative par rapport à cette loi quelque soit le taux de polyester. En revanche, en ce qui concerne les mélanges A65G35/PCL et A65G35/PBSA, à la déviation négative observée pour les faibles taux de polyester s'ajoute une déviation positive aux forts taux, caractéristique d'une inversion de phase selon Utracki (1983).

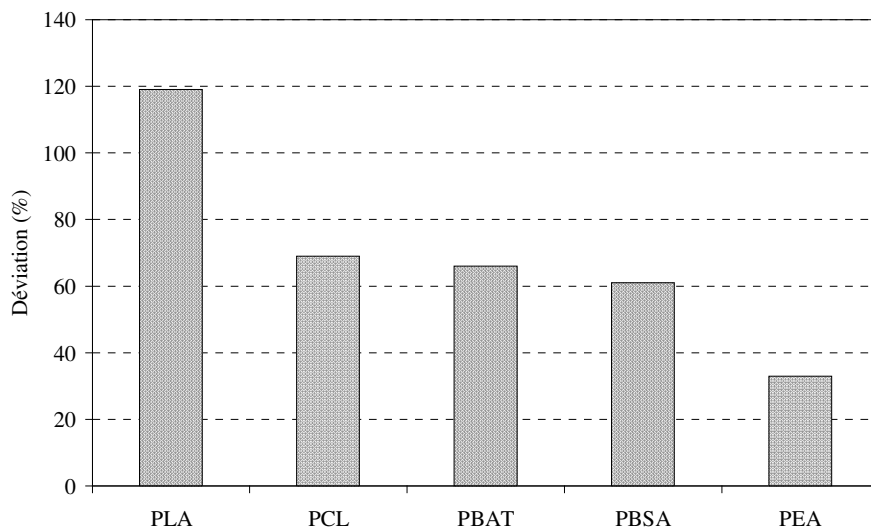
La diminution de la viscosité peut tout d'abord s'expliquer par le développement d'une interface entre l'amidon plastifié et les polyesters. En effet, la viscosité étant une mesure de la résistance aux mouvements des macromolécules, elle est fortement liée aux forces attractives entre celles-ci. La création d'une interface entraîne une diminution des forces attractives et donc une diminution de la viscosité. Cette déviation négative peut également être attribuée à une ségrégation de phase locale menant à un glissement à l'interface entre les constituants du mélange. La déviation négative de la viscosité des mélanges de polymères peut être calculée à partir de l'Equation B-33 (Zhao et Macosko, 2002).

$$\text{dev} = \frac{\eta_{\text{add}} - \eta_{\text{exp}}}{\eta_{\text{exp}}} \times 100 \quad (\text{B-33})$$



**Figure B-23 :** Comparaison des valeurs expérimentales de viscosité à  $50s^{-1}$  des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable (○) par rapport à la loi d'additivité logarithmique (trait plein)

Dans cette expression (Equation B-33),  $\eta_{add}$  est la viscosité du mélange calculée à partir de la loi d'additivité logarithmique et  $\eta_{exp}$  est la viscosité mesurée. La déviation s'exprime en %. Les déviations moyennes de nos mélanges sont présentées sur la Figure B-24. Il apparaît que l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques calculées selon la loi d'additivité logarithmique est important pour les mélanges A65G35/PLA et diminue graduellement vers les mélanges A65G35/PEA. D'après la littérature, les mélanges les plus incompatibles présentent les déviations les plus conséquentes. Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures de compatibilité faite par exemple par mesure de la tension interfaciale à l'état solide (PLA : peu compatible, PEA : compatible).



**Figure B-24** : Détermination de la déviation de la viscosité mesurée des mélanges par rapport à la loi d'additivité logarithmique

### VI.2.2. Modélisation de la viscosité des mélanges présentant une déviation négative

Les Figures B-25 et B-26 comparent les valeurs expérimentales de viscosité des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable à 130°C aux modèles de Lin (Equation B-21) et de Bousmina-Palierne-Utracki (BPU) (Equation B-22), respectivement. Ces modèles sont systématiquement comparés à la loi de Bingham (Equation B-20), qui décrit simplement toute déviation négative par rapport à la loi des mélanges. Il apparaît que les valeurs expérimentales sont éloignées des valeurs théoriques prévues par la loi de Bingham hormis en ce qui concerne le PEA. Des modèles développés à partir de la loi de Bingham ont été proposés. Ces modèles introduisent des paramètres ajustables :  $\lambda'$  et  $K'$ , les paramètres de

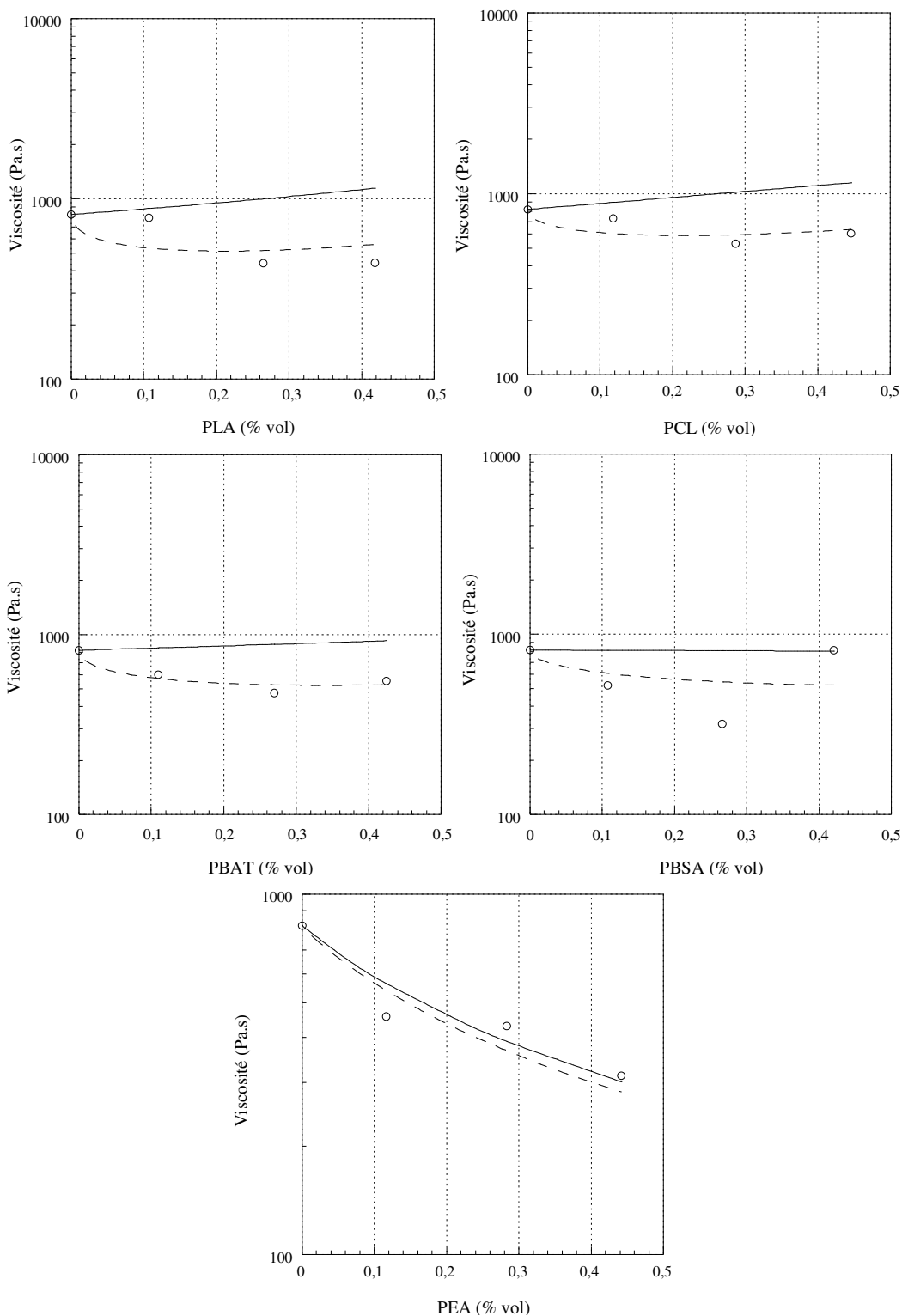
l'équation de Lin et du modèle BPU respectivement. Le Tableau B-20 présente les valeurs ajustées de ces paramètres.

Les paramètres  $\lambda'$  et  $K'$  permettent tous deux d'introduire le concept de glissement interfacial. Plus les valeurs de ces paramètres augmentent, plus la viscosité des mélanges s'éloigne d'un comportement idéal régi par la loi des mélanges. En d'autres termes, quand ces paramètres augmentent, la déviation négative est de plus en plus importante et l'incompatibilité des mélanges est de plus en plus marquée.

Le Tableau B-17 permet d'observer que ces paramètres ajustés diminuent graduellement du PLA vers le PEA. Cette observation permet de mettre en évidence une gamme de compatibilité entre les différents mélanges. Ces résultats sont en accord avec les résultats des travaux antérieurs. Du fait des fortes valeurs obtenues, on peut penser qu'un glissement interfacial a lieu à l'interface du mélange amidon plastifié/PLA. Par contre, les faibles valeurs des paramètres  $\lambda'$  et  $K'$  du PEA tendent à montrer qu'il ne s'opère qu'un faible glissement à l'interface. On peut de ce fait supposer l'existence d'interactions entre l'amidon plastifié et le PEA tendant à améliorer l'adhésion et la cohésion du mélange. Ceci est lié au caractère polaire prononcé du PEA favorisant les interactions intermoléculaires.

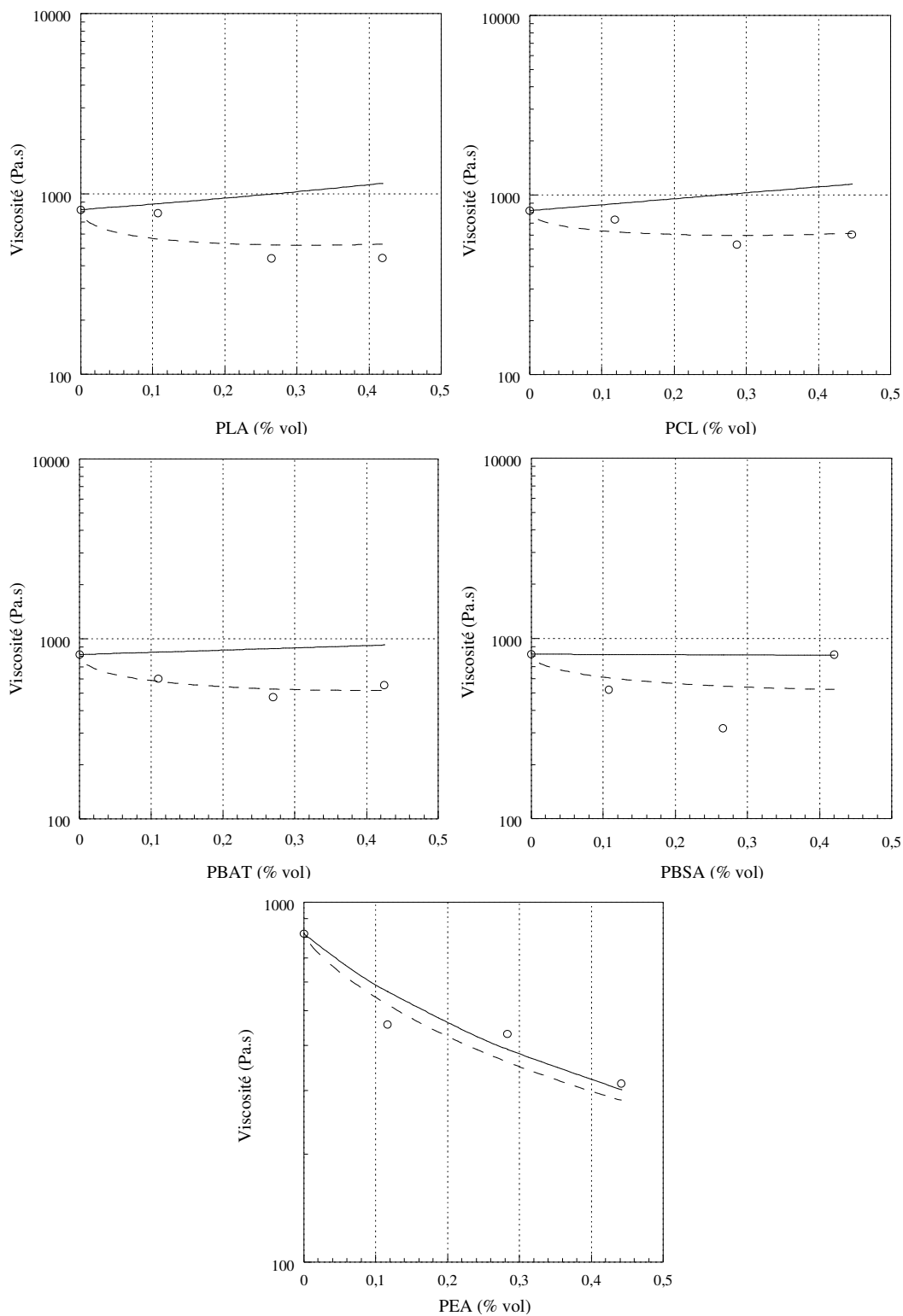
	Coefficient d'interaction $\lambda'$	Coefficient de glissement $K'$ (Pa.s <sup>-1</sup> )
A65G35/PLA	2,12	4,7.10 <sup>-3</sup>
A65G35/PCL	1,53	2,1.10 <sup>-3</sup>
A65G35/PBAT	1,39	1,7.10 <sup>-3</sup>
A65G35/PBSA	1,11	1,4.10 <sup>-3</sup>
A65G35/PEA	0,13	1,4.10 <sup>-3</sup>

**Tableau B-17** : Valeurs des paramètres ajustables  $\lambda'$  et  $K'$  de l'équation de Lin et du modèle BPU respectivement



**Figure B-25 :** Modélisation de la viscosité des mélanges. Comparaison entre la loi de Bingham (trait plein) et l'équation de Lin (traits discontinus)





**Figure B-26** : Modélisation de la viscosité des mélanges. Comparaison entre la loi de Bingham (trait plein) et le modèle de Bousmina-Palierne-Utracki (traits discontinus)

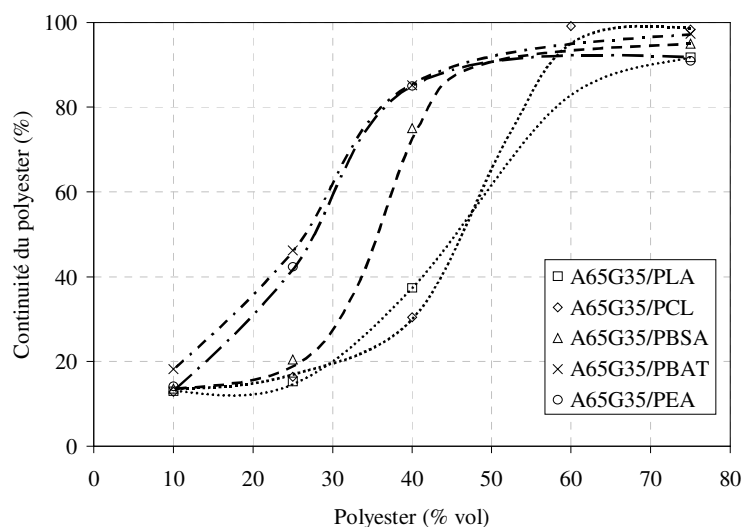


## CHAPITRE VII. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES MELANGES

### AMIDON PLASTIFIE/POLYESTER BIODEGRADABLE

#### VII.1. DETERMINATION DU POURCENTAGE DE CONTINUTE DU POLYESTER

Par extraction sélective du polyester par le chloroforme, nous avons pu déterminer le pourcentage de continuité du polyester dans le mélange (Equation B-29). Cela nous a permis d'obtenir des courbes de développement de la morphologie co-continue mettant en évidence le seuil de percolation ainsi que la région de continuité complète du polyester. Les courbes de développement de la continuité des polyesters sont présentées dans la Figure B-27.



**Figure B-27** : Courbes de développement de la co-continuité pour les mélanges A65G35/polyester biodégradable

Le seuil de percolation et la région de continuité complète du polyester sont déterminés respectivement au début et à la fin de la courbe. Les résultats sont présentés dans le Tableau B-18. En accord avec la littérature (Li et Favis, 2001 ; Li et al., 2002 ; Marin et Favis, 2002 ; Rodriguez-Gonzalez et al., 2003), les mélanges de polymères ayant une faible tension interfaciale ( $\gamma_{12} \approx 1\text{mJ.m}^{-2}$ ), c'est-à-dire les mélanges compatibles, présentent un seuil de percolation bas et une région de continuité complète large. Ces mélanges appartiennent à la catégorie I définie par Li et al. (2002). Pour les mélanges présentant une forte tension interfaciale ( $\gamma_{12} > 5\text{mJ.m}^{-2}$ ), la littérature prévoit un haut seuil de percolation et une région de continuité complète étroite.

	Seuil de percolation %	Continuité complète %	Résultats
A65G35/PLA	10 – 40	60 – 80	SP <sup>1</sup> haut, RCC <sup>2</sup> étroite
A65G35/PCL	10 – 40	60 – 80	SP haut, RCC étroite
A65G35/PBAT	10 – 25	40 – 80	SP bas, RCC large
A65G35/PBSA	< 10	40 – 80	SP bas, RCC large
A65G35/PEA	< 10	40 – 80	SP bas, RCC large

<sup>1</sup> SP : seuil de percolation  
<sup>2</sup> RCC : région de continuité complète

**Tableau B-18** : Seuils de percolation et régions de continuité complète des polyesters biodégradables

Dans le cas de nos mélanges A65G35/polyester, le manque de compatibilité est évident. Les mesures d'angle de contact ont mis en évidence de fortes tensions interfaciales (8mJ.m<sup>-2</sup> en moyenne). C'est pourquoi un seuil de percolation et une région de continuité complète étroite sont attendus. C'est bien le cas pour les mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL. Ils appartiennent donc à la catégorie II de la classification de Li.

En revanche, les mélanges A65G35/PBAT, A65G35/PBSA et A65G35/PEA présentent un faible seuil de percolation et une région de continuité complète large tels des mélanges compatibles. Ils se comportent comme des mélanges de la catégorie I ce qui peut paraître surprenant vu leur valeur de tension interfaciale plutôt élevée. De faibles interactions entre l'amidon plastifié et ces polyesters biodégradables sont probablement créées par les fonctions hydroxyle de l'amidon plastifié et les fonctions carbonyle des polyesters. Ces interactions provoquent une amélioration de la cohésion du mélange et induisent un seuil de percolation bas et une région de continuité complète large, caractéristiques des mélanges compatibles.

## VII.2. PREVISION DES STRUCTURES ET VALIDATION

En accord avec la littérature (Li et Favis, 2001; Li et al., 2002 ; Marin et Favis, 2002 ; Rodriguez-Gonzalez et al., 2003), une morphologie "phase dispersée dans matrice" est attendue jusqu'au seuil de percolation du polymère minoritaire. En revanche, à partir de la région de continuité complète du polymère minoritaire, on observe des morphologies co-continues.

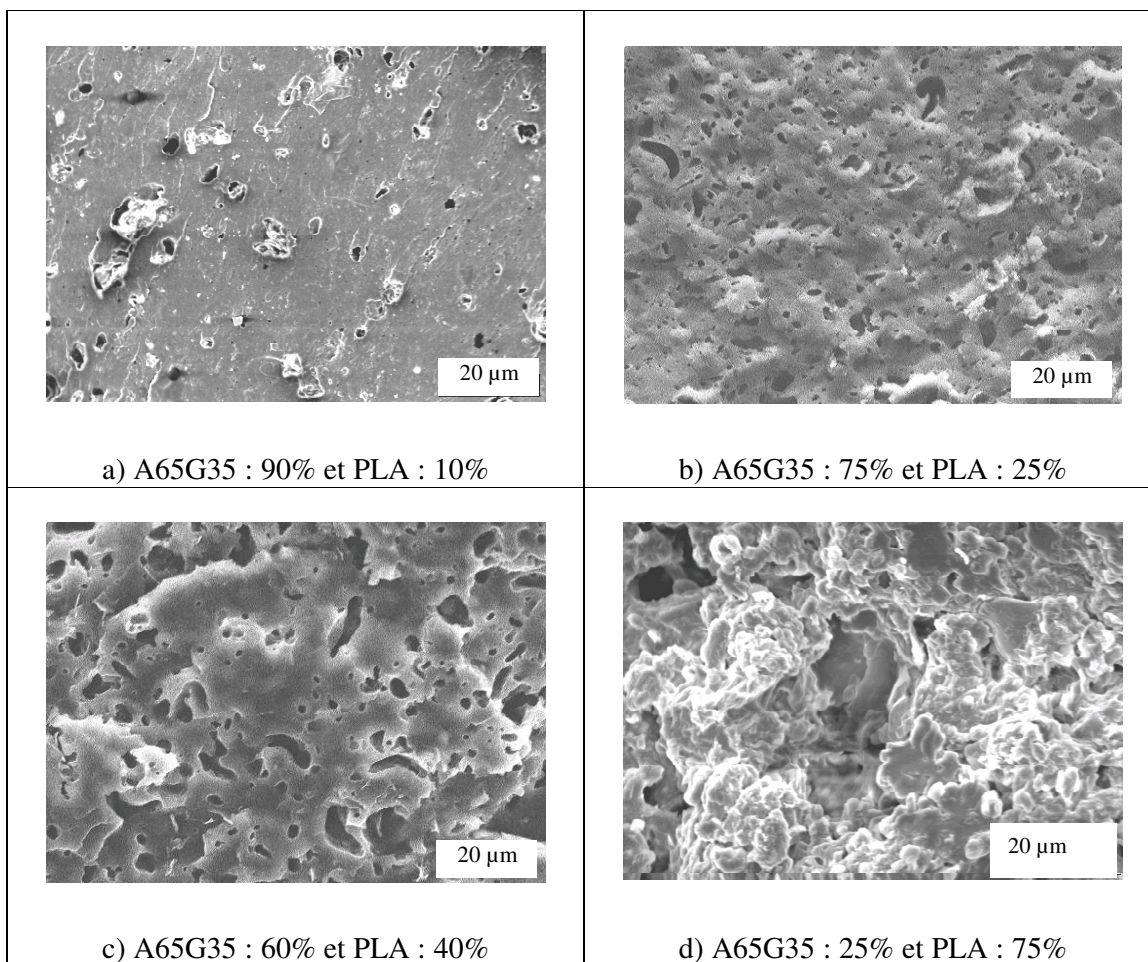
De ce fait, d'après les courbes de développement de la continuité des polyesters (Figure B-27), nous pouvons nous attendre à obtenir les résultats suivants :

- Mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL
  - jusqu'à 40% massique de polyester : morphologie "phase dispersée dans matrice"
  - à partir de 60% massique de polyester : morphologie co-continue
- Mélanges A65G35/PBSA
  - jusqu'à 25% massique de polyester : morphologie "phase dispersée dans matrice"
  - à partir de 40% massique de polyester : morphologie co-continue
- Mélanges A65G35/PBAT et A65G35/PEA
  - jusqu'à 10% massique de polyester : morphologie "phase dispersée dans matrice"
  - à partir de 40% massique de polyester : morphologie co-continue

		Polyester				
		PLA	PCL	PBSA	PBAT	PEA
Fraction massique de polyester	10	Granulaire	Granulaire	Granulaire	Intermédiaire	Granulaire
	25	Granulaire	Granulaire	Granulaire	Co-continue	Co-continue
	40	Granulaire	Granulaire	Co-continue	Co-continue	Co-continue
	60		Intermédiaire			
	75	Co-continue	Co-continue	Granulaire	Granulaire	Granulaire

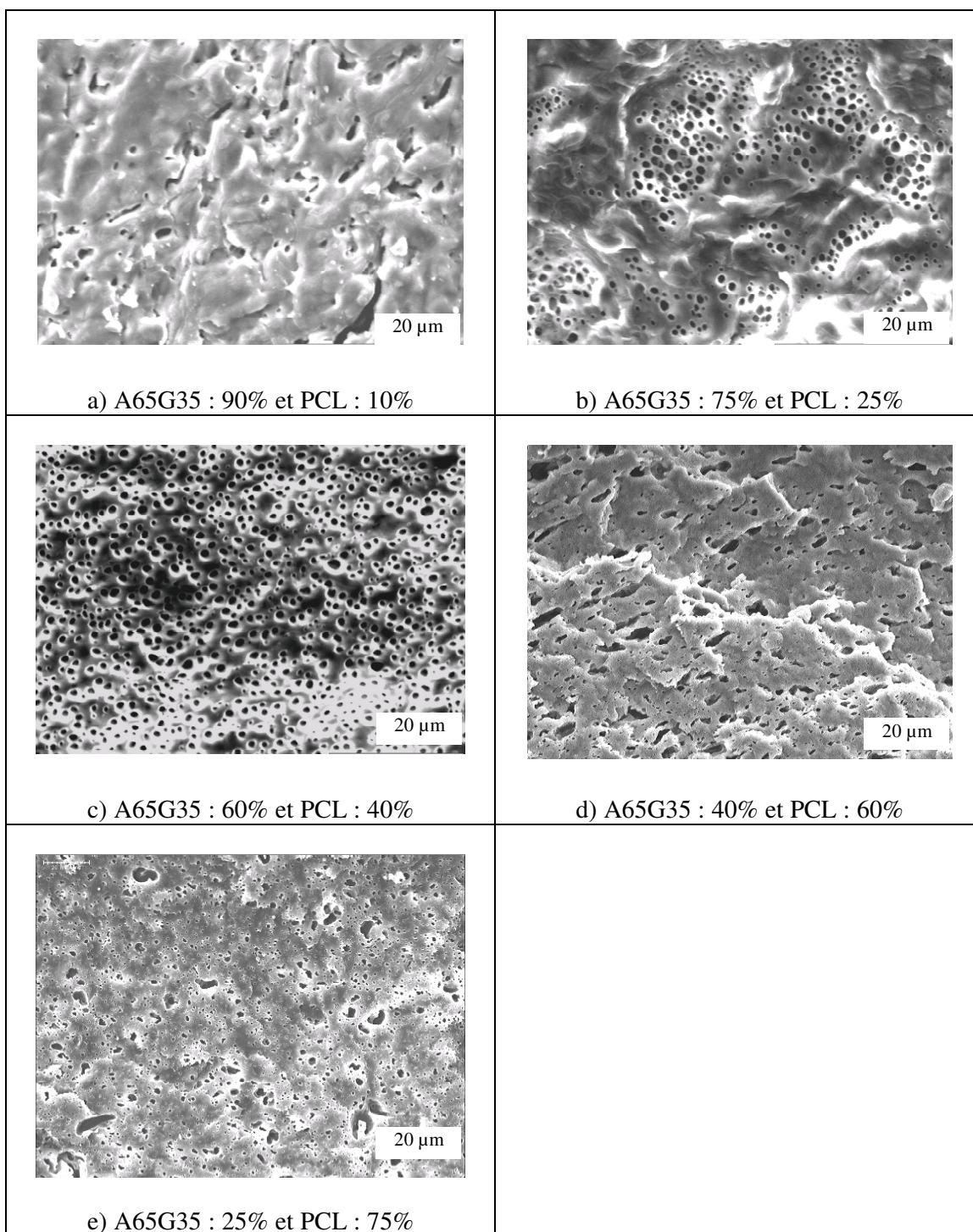
**Tableau B-19** : Récapitulatif des différentes structures observées dans les mélanges A65G35/polyester

Comme l'illustrent les Figures B-28, B-29, B-30, B-31 et B-32 et le Tableau B-19, les observations MEB de nos mélanges montrent un bon accord avec les prévisions structurales faites à partir des courbes de développement de la continuité.



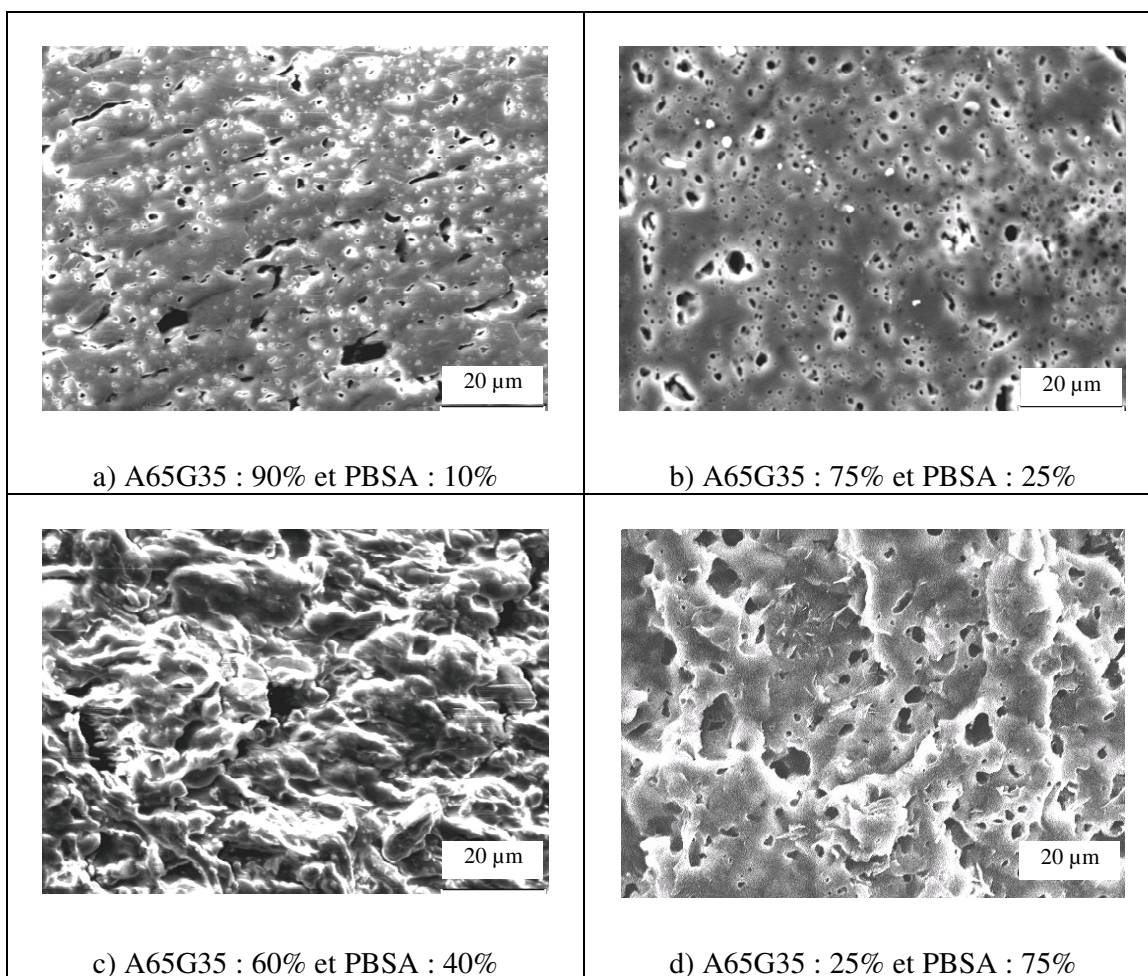
**Figure B-28** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PLA. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique.

La barre d'échelle représente 20µm.



**Figure B-29** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PCL. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique.

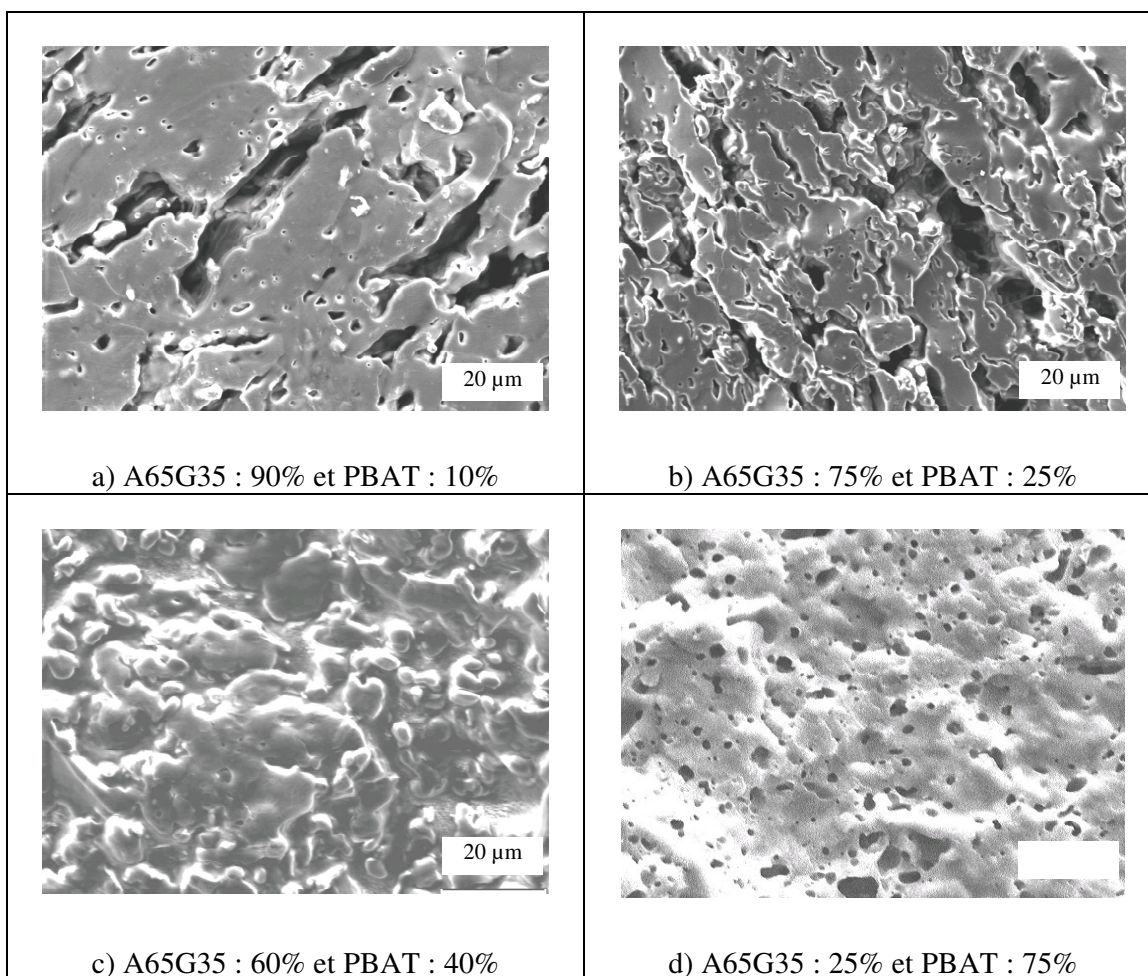
La barre d'échelle représente 20µm.



**Figure B-30** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PBSA. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique.

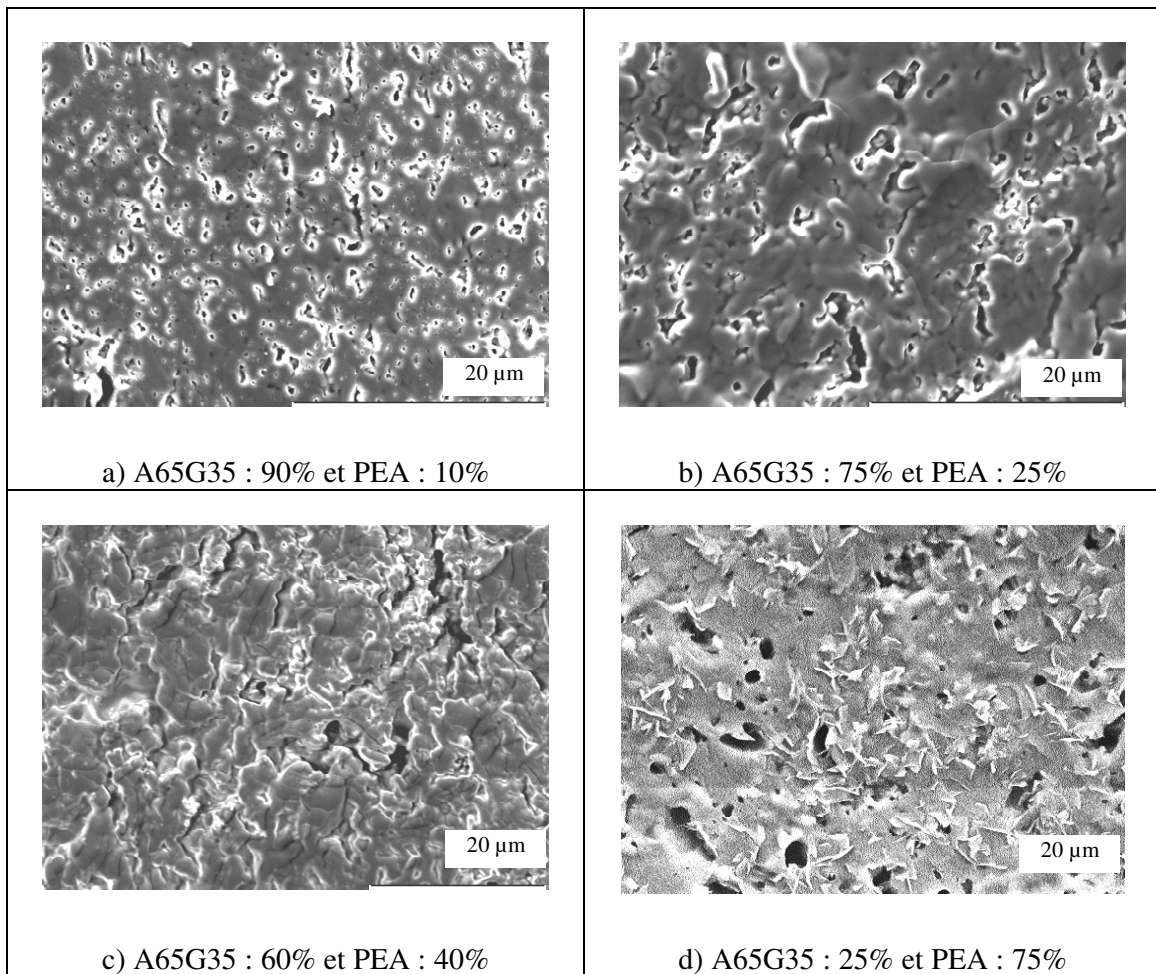
La barre d'échelle représente 20µm.





**Figure B-31** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PBAT. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique.

La barre d'échelle représente 20μm.



**Figure B-32** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PEA. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique.

La barre d'échelle représente 20µm.

### VII.3. DEVELOPPEMENT DE LA MORPHOLOGIE CO-CONTINUE

#### VII.3.1. Influence de la viscosité

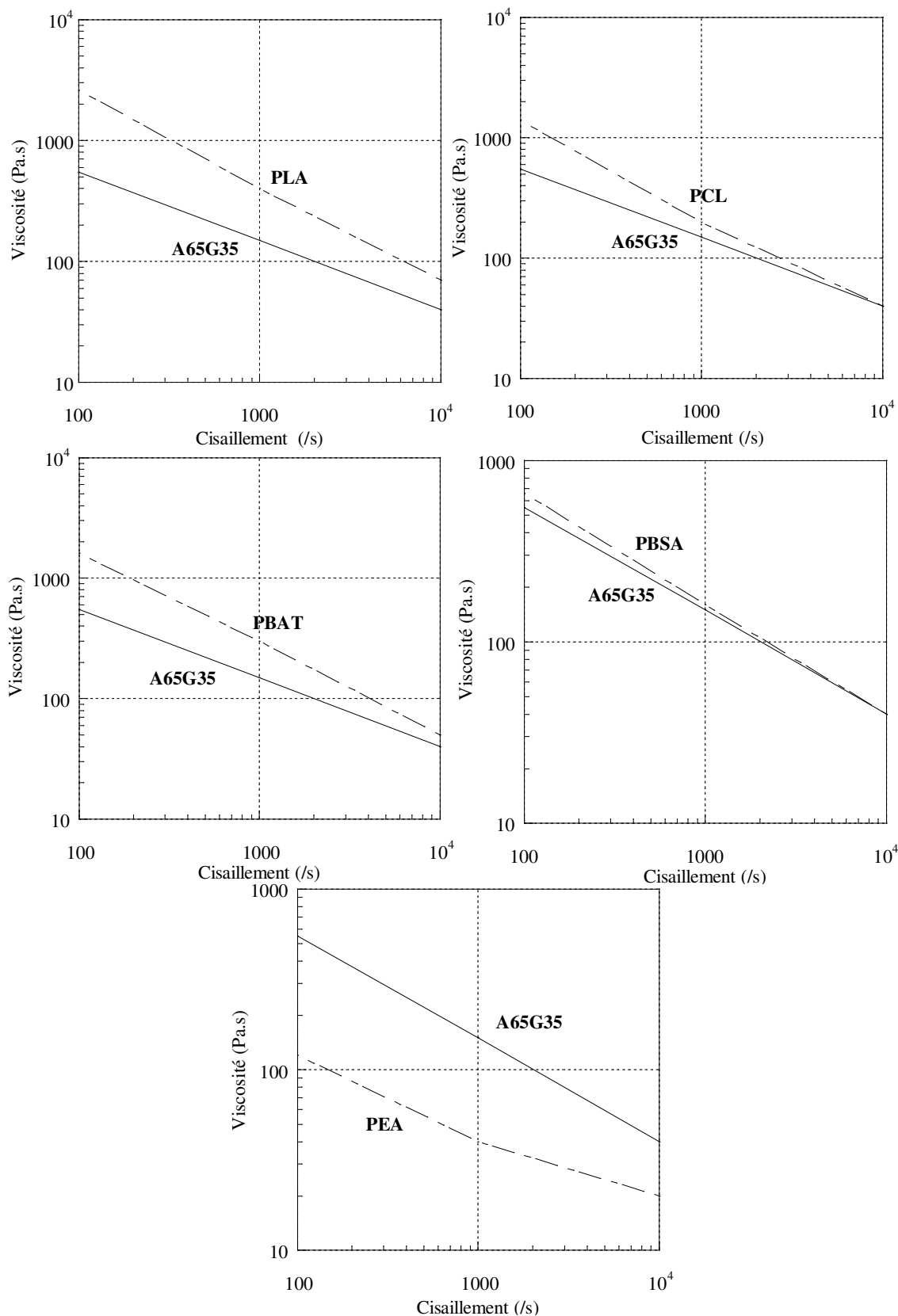
Il a été largement suggéré que la co-continuité apparaissait au point d'inversion de phase (Willemse et al., 1999 ; Walia et al., 2000 ; Macaubas et Demarquette, 2001). En d'autres termes, quand les deux polymères sont pratiquement en quantités égales dans le mélange, l'apparition d'une morphologie co-continue est théoriquement observée.

L'analyse du développement de la co-continuité combinée aux observations MEB ont permis de mettre en évidence que pour nos mélanges, le point d'inversion de phase est décalé. Pour les mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL, l'inversion de phase a lieu à 60% massique de polyester. Le point d'inversion est donc décalé vers des concentrations plus élevées en polyester par rapport à ce que prévoit la théorie (50% massique). Au contraire, concernant les mélanges A65G35/PBSA, A65G35/PBAT et A65G35/PEA, le point d'inversion de phase est décalé vers des concentrations plus faibles de polyester, c'est-à-dire autour de 40% massique.

La Figure B-33 compare la viscosité de l'amidon plastifié avec celle de chaque polyester biodégradable sur la gamme de viscosité de mise en œuvre. Il apparaît que le PLA est largement plus visqueux que l'amidon plastifié dans les conditions de mise en œuvre contrairement au PEA nettement plus fluide. D'après la littérature (Willemsse et al., 1998 ; Everaert et al., 1999), une variation du rapport des viscosités entraîne une évolution de la localisation de la région d'inversion de phase. Ainsi, dans le cas de polyester faiblement visqueux, la région de co-continuité du polyester doit apparaître à des concentrations inférieures à 50% massique en polyester. En revanche, dans le cas de polyester très visqueux, la région de co-continuité du polyester doit apparaître pour des concentrations supérieures à 50% massique en polyester. En ce qui concerne les mélanges A65G35/PLA, la co-continuité doit donc apparaître pour de faibles concentrations en amidon plastifié puisque la phase amyliacée est la moins visqueuse. Inversement, pour les mélanges A65G35/PEA, la co-continuité doit apparaître pour des concentrations faibles en PEA car, dans ce cas, c'est le polyester qui est la phase la moins visqueuse.

Jordhamo et al. (1986) ont développé un modèle empirique basé sur le rapport des viscosités à l'état fondu et les fractions volumiques  $\phi_i$  de chaque phase pour prédire la localisation de la région d'inversion de phase dans le cas de mélanges non miscibles. En accord avec ce modèle, l'inversion de phase doit apparaître quand l'Equation B-34 est satisfaite :

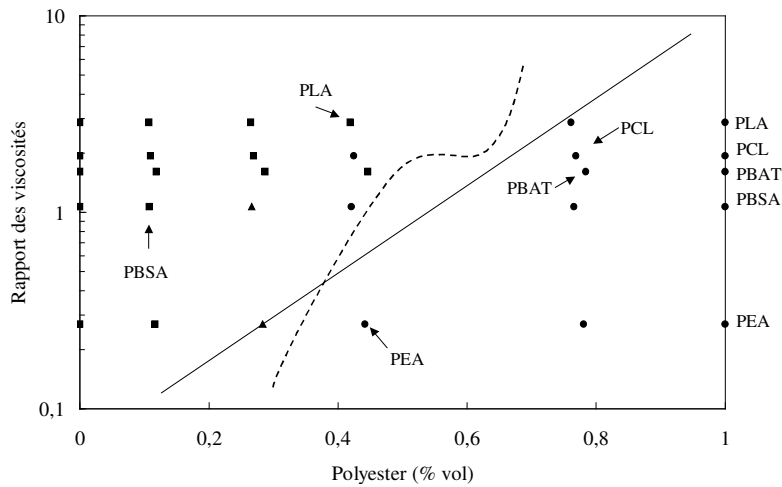
$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (\text{B-34})$$



**Figure B-33 :** Comparaison de la viscosité de l'amidon plastifié avec les polyesters biodégradables sur la gamme de cisaillement de mise en œuvre.

Avec  $\eta_i$  : viscosité du constituant  $i$  dans les conditions de mise en œuvre  
 $\phi_i$  : fraction volumique à laquelle l'inversion de phase a lieu

Néanmoins, le modèle de Jordhamo est limité aux faibles vitesses de cisaillement et ne prend pas en compte l'effet de variation des tensions interfaciales entre les phases. A partir des résultats expérimentaux présentés Figure B-34, les viscosités ayant été déterminées au taux de cisaillement de  $1000s^{-1}$  (conditions de mise en œuvre) et à des valeurs comparables de tension interfaciale, il apparaît que le modèle de Jordhamo ne définit pas correctement la région d'inversion de phase de nos mélanges.



**Figure B-34** : Influence du rapport des viscosités à l'état fondu sur la localisation de la région d'inversion de phase. Mélanges où le polyester est une phase dispersée (■), avec une morphologie co-continue (▲), et où le polyester est la matrice continue (●). La région d'inversion de phase est ajustée à l'aide du modèle de Jordhamo (trait plein) et du modèle de Chen et Su (pointillés).

Cette différence peut être attribuée au fait que le modèle de Jordhamo surestime la fraction volumique de la phase présentant la plus haute viscosité. Chen et Su (1993) ont donc proposé une équation différente (Equation B-35).

$$\frac{\phi_{vh}}{\phi_{vb}} = 1,2 \left( \frac{\eta_{vh}}{\eta_{vb}} \right)^{0,3} \tag{B-35}$$

Avec  $\eta_{vh}$  : viscosité haute  
 $\eta_{vb}$  : viscosité basse

La Figure B-34 montre que les valeurs théoriques de localisation de la région d'inversion de phase déterminées par le modèle de Chen et Su se rapprochent davantage des valeurs expérimentales. Néanmoins, l'écart entre les résultats expérimentaux et ce modèle reste encore important.

Les Equations B-34 et B-35 décrivent l'inversion de phase comme étant une fonction du rapport de viscosité. Au vu de nos résultats expérimentaux, il apparaît que seul le rapport de viscosité ne suffit pas à prédire le point d'inversion de phase. Apparemment, d'autres paramètres tels que la tension interfaciale, les dimensions des phases ou les conditions de mise en œuvre qui génèrent des variations importantes de vitesse de cisaillement, jouent sur la formation des structures co-continues. Pour ces raisons, si l'on veut prédire la co-continuité, un modèle introduisant une dépendance entre la formation de la morphologie co-continue et les conditions de mise en œuvre (variations des conditions thermo-mécaniques au cours du temps avant figeage) ainsi que les propriétés interfaciales du mélange devrait être développé.

### **VII.3.2. Impact de la co-continuité sur les propriétés mécaniques**

Des travaux antérieurs (Avérous et al., 2000a ; Avérous et Fringant, 2001 ; Martin et Avérous, 2001) ainsi que ce travail de thèse (Partie B Chapitre V) ont montré la faiblesse des propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL (faibles résistance à la traction et allongement à la rupture). En revanche, les mélanges A65G35/PBSA, A65G35/PBAT et A65G35/PEA ont présenté de meilleures propriétés. Les observations structurales par MEB permettent d'expliquer ces différences de comportement.

Dans le cas d'une phase dispersée dans une phase continue, les propriétés mécaniques de ces mélanges non miscibles dépendent des propriétés de la phase continue. En effet, cette dernière absorbe les contraintes quand le mélange est soumis à une sollicitation mécanique. De ce fait, les mélanges présentant une phase continue amylicée offrent des propriétés mécaniques faibles. Par contre, quand la morphologie évolue vers la co-continuité, les deux phases supportent alors les contraintes appliquées au matériau et celui-ci est donc plus performant.

Les mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL présentent de faibles propriétés mécaniques car ils s'organisent selon une morphologie "phase dispersée dans matrice" jusqu'à

une composition très élevée en polyester. Une quantité importante de polyester est donc nécessaire si l'on veut obtenir un mélange aux propriétés satisfaisantes. Au contraire, les mélanges A65G35/PBSA, A65G35/PBAT et A65G35/PEA présentent une morphologie co-continue dès une faible addition de polyester. Il n'est pas nécessaire que le polyester soit en large excès pour atteindre la co-continuité du mélange. Cette morphologie permet au matériau d'absorber les contraintes. En conséquence, ces mélanges présentent de meilleures propriétés mécaniques.





## CONCLUSION

De précédents travaux (Avérous et al., 2000a ; Avérous et Fringant, 2001 ; Martin et Avérous, 2001) ont montré les limites de l'amidon plastifié pour certaines applications. Afin de lever ces verrous, la stratégie retenue est d'associer de l'amidon plastifié à des polyesters biodégradables afin de préserver la compostabilité d'ensemble. L'association de ces matériaux suscite des questions relatives à leur compatibilité. L'objectif de cette démarche est donc l'étude de la compatibilité interfaciale de ces systèmes. La compatibilité est un facteur important puisqu'elle gouverne en partie la morphologie de mélange ainsi que le comportement physique et mécanique des systèmes.

Cette partie présente les différentes propriétés interfaciales, mécaniques, rhéologiques et structurales de ces mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable et une tentative de corréler ces différents aspects. On peut conclure au travers des chapitres qui précèdent que :

- i) Les mesures de tension interfaciale à l'état solide ont permis de développer une méthode prédictive simple et rapide d'évaluation de la compatibilité de nos systèmes. Cette approche a quantifié le caractère polaire des polyesters biodégradables et de l'amidon plastifié au travers des valeurs de composante polaire de l'énergie de surface qui sont élevées. Les calculs de tension interfaciale ont montré des valeurs importantes ( $\approx 8 \text{mJ.m}^{-2}$ ) caractéristiques des mélanges non miscibles. Les calculs de travail théorique d'adhésion ont montré différents niveaux de compatibilité, les mélanges A65G35/PEA présentant une compatibilité partielle. Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs. Les différents travaux théoriques d'adhésion ont été comparés aux mesures de pelabilité effectuées sur multicouches. Une bonne corrélation des résultats dans le cas de multicouches obtenus par compression (effets d'ancrage mécanique faibles) a été observée. L'intérêt de cette méthode prédictive a été démontré. Elle permet d'approcher l'affinité entre constituants du mélange et de prévoir leur potentiel d'adhésion.
- ii) Par l'intermédiaire des mesures de tension interfaciale à l'état fondu, nous voulions accéder à des caractéristiques plus proches de celles de la mise en œuvre. Dans un premier temps, un inventaire des différentes techniques de détermination de la tension a été réalisé. Une de ces méthodes a été validée à l'aide de polymères traditionnels. La rétraction d'un fil de PS dans une matrice PEbd à 200°C a été observée sans perte de volume. La méthode de la goutte rétractée a alors été appliquée sur une phase dispersée "amidon plastifié" noyée dans une matrice PCL à 130°C. Aucune relaxation de la goutte d'amidon plastifié n'a été

observée après déformation par cisaillement. La goutte ne revient pas à une configuration sphérique stable, ceci est lié au caractère thermo-mécano-plastique de l'amidon plastifié. Cela signifie que l'on devrait ajouter un cisaillement à l'effet thermique. Cependant, ce cisaillement perturberait la mesure et dans tous les cas, aucune mesure n'est envisageable à des taux de cisaillement faibles afin d'atteindre la limite de viscosité à cisaillement nulle ( $\eta_0$ ). Pour l'instant, l'application des méthodes dynamiques de détermination des tensions interfaciales à l'état fondu de nos mélanges n'est pas réalisable. Une solution serait le suivi en ligne de l'évolution de la morphologie de la goutte grâce à un système d'observation placé en tête d'extrudeuse, par diffusion de la lumière par exemple (Schlatter et al., 2002).

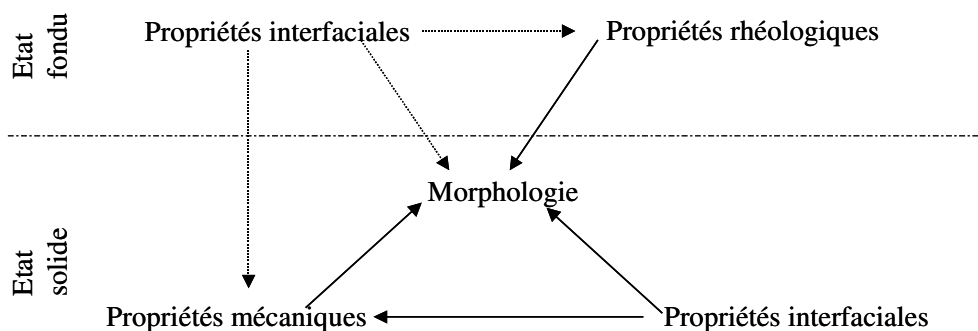
iii) L'observation des propriétés mécaniques passe par la détermination du module d'Young, de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture en fonction de la composition en polyester (0, 10, 25, 40, 75 et 100% massique). Il apparaît que la phase amylicée est peu rigide et ductile, que le PLA est rigide et cassant, que les autres polyesters sont assez souples et ductiles. Les mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL présentent des propriétés mécaniques caractéristiques des mélanges non compatibles. En revanche, les autres mélanges avec PBAT, PBSA et PEA présentent des propriétés mécaniques caractéristiques d'une compatibilité partielle. En règle générale, si l'amidon plastifié est majoritaire dans le mélange, les propriétés mécaniques finales sont faibles. La compatibilité partielle voire inexistante limite les transferts de contraintes aux interfaces lors de sollicitations mécaniques. La contribution de la fraction de polyester sur le module et la contrainte maximale a été mise en évidence. Nous nous sommes appliqués à relier les propriétés mécaniques avec la composition en utilisant des modèles théoriques. La modélisation du module s'est d'abord basée sur la composition par comparaison des modèles de Reuss, de Voigt et de Davies. Les valeurs expérimentales se situent entre les limites inférieure (Voigt) et supérieure (Reuss) définies par les modèles. Un écart entre les valeurs théoriques et les mesures est observé, traduisant les limites de ces modèles qui ne tiennent pas compte de la morphologie du mélange. Les modèles de Takayanagi et de Kerner basés sur la morphologie ont été appliqués aux mélanges pour lesquels l'amidon plastifié est majoritaire. Un bon ajustement du modèle de Takayanagi a été observé, ce modèle introduisant un paramètre ajustable  $\lambda$  assimilable au seuil de percolation des mélanges. Cette hypothèse a été vérifiée par une étude morphologique. Le modèle de Kerner a également montré un bon ajustement. La corrélation entre valeurs expérimentales et théoriques est la plus importante pour les mélanges A65G35/PEA. Ces résultats suggèrent que les modèles prédictifs intègrent également un facteur lié à la compatibilité. La

contrainte maximale a également été modélisée en fonction de la composition en polyester, par application des modèles de Nielsen, de Nicolais-Narkis et du modèle de porosité. Un bon ajustement global a été observé. Le modèle de Nielsen permet l'introduction d'un paramètre ajustable  $S'$  caractéristique d'une concentration de contraintes à l'interface du mélange. Une faible valeur de  $S'$  pour les mélanges A65G35/PEA a par ailleurs montré une faible concentration de contraintes occasionnant moins de zones de fragilité potentielle. Le modèle de Nicolais-Narkis permet d'introduire un paramètre ajustable  $K_b$  caractéristique de l'adhésion qui montre une adhésion partielle. Enfin, le modèle de porosité a introduit un paramètre " $a$ " caractéristique d'une concentration de contraintes. Ce dernier modèle qui présente une bonne approche prédictive met en évidence une meilleure répartition des contraintes dans le cas des mélanges A65G35/PEA.

- iv) Les propriétés rhéologiques des mélanges ont été évaluées. Les viscosités de chaque matériau ont été déterminées en fonction de la vitesse de cisaillement. Les viscosités à l'état fondu ont été établies par l'association de mesure d'un viscosimètre en ligne en sortie d'extrudeuse et d'un rhéomètre de type capillaire (Rosand<sup>®</sup>). Le caractère rhéofluidifiant de l'amidon plastifié et des polyesters biodégradables a été mis en évidence et mis en équation par la loi-puissance. Cette loi introduit deux paramètres : l'indice de pseudo-plasticité et la consistance. L'indice de pseudo-plasticité " $m$ " a été corrélé avec le caractère polaire du matériau. La consistance  $K$  est thermo-dépendante et est fonction de l'énergie d'activation considérée comme un facteur de sensibilité thermique. L'évolution de la viscosité des mélanges a été déterminée pour les différentes compositions et une comparaison systématique à la loi d'additivité logarithmique a été faite. Quelque soit le taux de polyester, une déviation négative apparaît, due au développement d'une interface entre phases du matériau. Cette déviation a été quantifiée et sa variation est proportionnelle à l'affinité entre les composants du mélange, ce qui a permis de montrer une compatibilité partielle de certains mélanges. Les mélanges présentant une déviation négative ont été modélisés par l'équation de Lin et le modèle de Bousmina-Palierne-Utracki (BPU) et comparés à la loi simple de Bingham. L'équation de Lin et le modèle BPU introduisent le concept de glissement interfacial par l'intermédiaire des paramètres ajustables  $\lambda'$  et  $K'$ . Un glissement interfacial faible a été mis en évidence dans le cas de mélanges A65G35/PEA, qui serait lié aux interactions entre amidon plastifié et polyester dues au caractère polaire marqué du PEA.
- v) Les propriétés macroscopiques des mélanges sont régies par leur morphologie. Aussi, nous nous sommes investis dans la détermination de cette dernière. Dans un premier

temps, les mesures gravimétriques ont permis de déterminer les seuils de percolation des polyesters ainsi que les régions de continuité complètes. Pour les systèmes A65G35/PLA et A65G35/PCL, les valeurs expérimentales obtenues sont caractéristiques de mélanges non compatibles, selon la classification de Li. Les autres mélanges présentent le comportement typique de systèmes compatibles ce qui est en désaccord avec les fortes valeurs de tension interfaciale mesurées. L'existence d'interactions améliorant la cohésion est donc supposée. L'observation microscopique par MEB sur des faciès de rupture cryogénique des mélanges a mis en évidence une morphologie "phase dispersée dans matrice" avant le seuil de percolation et une morphologie co-continue après. Ceci est en accord avec les courbes de développement de la continuité des polyesters. Un décalage du point d'inversion de phase a été observé vers des concentrations faibles en polyester dans le cas où le polyester est moins visqueux que la phase amylicée et inversement. Le rapport de viscosité a donc été étudié à travers l'application de deux modèles (Jordhamo, et Chen et Su) afin de prédire la localisation du point d'inversion de phase. L'ajustement peu satisfaisant a montré que d'autres paramètres tels que la tension interfaciale, la dimension des phases, l'histoire thermo-mécanique avant figeage lors de la mise en œuvre.... sont également à prendre en compte. Enfin, l'implication de la morphologie sur les propriétés mécaniques a été étudiée. Il apparaît que les mélanges présentant une morphologie co-continue dès les faibles taux de polyesters présentent de meilleures performances. La morphologie co-continue génère une meilleure répartition des contraintes lors de la sollicitation du matériau.

Pour résumer, la Figure B-35 permet de synthétiser le contexte de l'étude et d'établir clairement les différentes relations structure-propriétés étudiées.



**Figure B-35** : Représentation schématique des relations structure-propriétés dans le cas de mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable. Relations étudiées (flèches pleines), Relations à mettre en évidence (flèches en pointillés).

*Compatibilisation des systèmes  
amidon plastifié/PLA*



## CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La compatibilisation entre polymères peut se faire de différentes façons :

- en générant, dans des conditions appropriées (e.g., lors du mélange), des réactions entre les groupements fonctionnels des deux polymères incompatibles afin d'obtenir la formation *in-situ* d'un compatibilisant
- en introduisant pendant la mise en œuvre un agent compatibilisant déjà élaboré de type copolymère
- en fonctionnalisant un des deux constituants permettant au deuxième composé de réagir.

L'objet de cette synthèse bibliographique va se limiter aux mélanges à base d'amidon et de polyester biodégradable.

### I.1. COMPTABILISATION *IN-SITU*

L'extrusion réactive permet notamment d'obtenir *in-situ* des agents compatibilisants pendant la mise en œuvre du mélange. Pour contrôler l'extrusion réactive, il faut contrôler la réaction chimique qui a lieu à l'interface. Le déroulement de la réaction chimique entre deux polymères immiscibles est composé de trois étapes consécutives :

- la création des interfaces permettant aux espèces réactives de se rencontrer
- la diffusion des espèces réactives vers les interfaces
- la réaction chimique proprement dite entre les espèces réactives qui se trouvent aux interfaces (Hu, 1998).

La présence de groupements réactifs sur les chaînes macromoléculaires de chaque constituant est essentiel. Cependant, la réaction chimique intermoléculaire ne peut avoir lieu souvent qu'en présence d'un agent réactif ajouté pendant le procédé d'extrusion. Une revue des travaux réalisés sur des systèmes amidon/polymère biodégradable a mis en évidence deux agents réactifs couramment utilisés pour des opérations de compatibilisation *in-situ* :

- peroxyde (Avella et Errico, 2000 ; Avella et al., 2002)
- diisocyanate (Jun, 2000 ; Wang et al., 2001 ; 2002a ; 2002b).

### **I.1.1. Addition de peroxyde**

Avella et Errico (2000) et Avella et al. (2002) ont travaillé sur des mélanges PHBV/amidon. L'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux constituants a été favorisée en ajoutant une faible quantité de peroxyde : le bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzène.

L'étude des propriétés thermiques des mélanges compatibilisés PHBV/amidon ne permet pas de mettre en évidence des différences significatives avec les mélanges non compatibilisés. Les auteurs attribuent ces faibles différences au fait que les interactions amorcées pendant l'opération de mélange entre l'amidon et le PHBV concernent seulement un faible pourcentage de chaînes macromoléculaires comme c'est le cas pour d'autres systèmes préparés par extrusion réactive (Greco et al., 1987 ; Avella et al., 1998). Par contre, l'observation microscopique permet de mettre en évidence que dans le cas de mélanges compatibilisés, les granules d'amidon sont complètement enrobés par la matrice polymérique. Ceci tend à prouver que l'approche réactive utilisée favorise les interactions entre composants, améliorant ainsi le transfert de contraintes entre polyester et phase amylicée. Ceci a été confirmé par des tests d'impact.

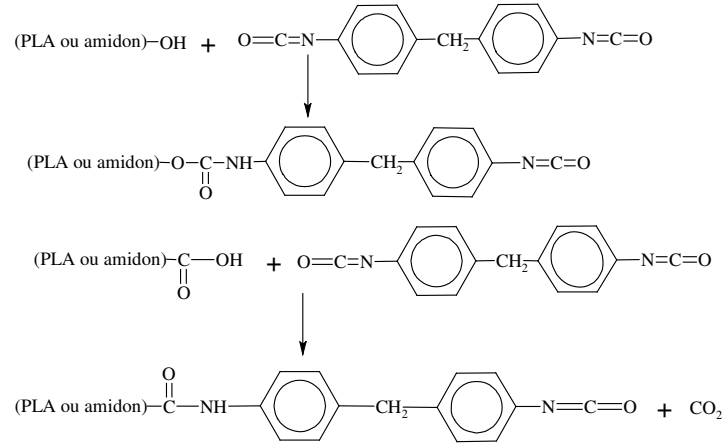
Il apparaît que dans le cas de mélanges PHBV/amidon compatibilisés par addition de peroxyde, la compatibilisation in-situ permet d'obtenir un matériau présentant une dispersion fine et homogène de la phase amylicée dans la matrice, ainsi que de bonnes performances mécaniques. De plus, l'addition de peroxyde ne modifie pas le caractère biodégradable des systèmes.

### **I.1.2. Addition de diisocyanate**

Hiltunen et al. (1997) ont rapporté que les groupements diisocyanate pouvaient réagir directement sur le PLA pour former des groupements uréthane à l'état fondu. Ils ont obtenu un allongement des chaînes et une augmentation de la masse molaire. L'amidon peut également réagir avec les groupements diisocyanate grâce à la présence de nombreux groupements hydroxyles (Alfani et al., 1998). Il apparaît donc que pour des mélanges PLA/amidon, le diisocyanate agit comme un agent de couplage pour lier de façon covalente l'amidon au PLA,



permettant donc d'améliorer les interactions interfaciales. Les réactions chimiques sont résumées sur la Figure C-1.

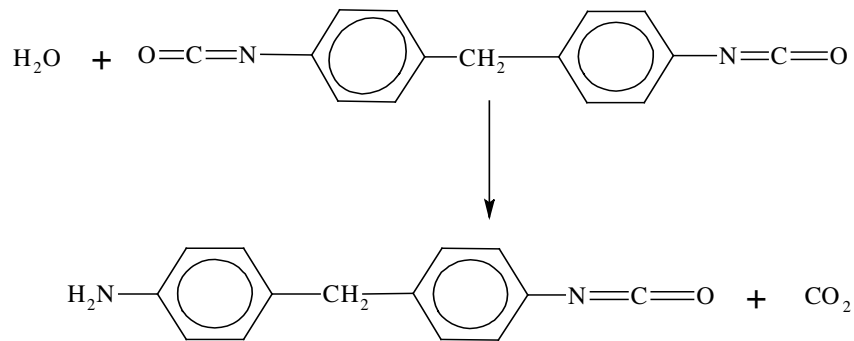


**Figure C-1** : Exemple de schéma réactionnel : addition de 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI) sur des mélanges PLA/amidon (D'après Wang et al., 2002b)

Ainsi, Jun (2000) a testé l'élaboration de mélanges PLA/amidon natif extrudés en présence de plusieurs diisocyanates : le toluène diisocyanate (TDI), le diéthylène triamine 1,6-diisocyanatohexane (DIH) et le 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI). La caractérisation des échantillons effectuée par IRTF a montré une bande d'absorption caractéristique d'un couplage entre les hydroxyles de l'amidon et les groupements carboxyles du PLA. L'étude des propriétés mécaniques des mélanges a montré que l'addition d'agents de réticulation permet une augmentation de la résistance à la traction mais pas d'amélioration de l'allongement à la rupture. Il apparaît également que les mélanges présentent différentes performances en fonction de l'agent utilisé. L'auteur a ainsi pu définir une gamme d'efficacité des diisocyanates dans le cas de ses systèmes : MDI < TDI < DIH.

Wang et al. (2001) ont également étudié les mélanges PLA/amidon natif compatibilisés par addition de MDI. Il apparaît que dès des concentrations faibles en agent compatibilisant, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont améliorés, une addition supplémentaire n'entraînant pas d'améliorations. Ces mêmes auteurs ont ensuite étudié l'influence du taux d'amidon en fixant à 0,5% massique le taux de MDI (Wang et al., 2002a). Il apparaît que le mélange contenant 45% massiques d'amidon natif présente les meilleures performances mécaniques avec une microstructure homogène.

Cependant, les réactions peuvent être perturbées. En effet, on sait que l'amidon contient de l'eau, 13% en moyenne dans des conditions normales d'humidité relative et de température. De plus, une addition d'eau est parfois nécessaire pour la plastification du système. A cause de la réactivité très importante des groupements isocyanates, le MDI utilisé pour la compatibilisation des systèmes PLA/amidon peut être consommé par l'eau absorbé par les granules d'amidon selon le mécanisme présenté par la Figure C-2. En conséquence, l'effet de couplage à l'interface entre amidon et PLA peut être affaibli. Ainsi, Wang et al. (2002b) rapportent que pour des mélanges compatibilisés avec du MDI et contenant 10 à 15% d'eau, les propriétés mécaniques chutent. Ils observent que la résistance à la traction diminue de 10% alors que l'allongement à la rupture diminue de 16% par rapport à des mélanges "secs" comptabilisés également avec du MDI. La concentration en eau de l'amidon a donc un effet significatif sur les performances finales du système.



**Figure C-2** : Réaction parasite de la compatibilisation des systèmes PLA/amidon entre le MDI et l'eau contenue dans l'amidon.

(D'après Wang et al., 2002b)

Ces différents auteurs n'ont pas caractérisé la réaction ni vérifiée si elle était partielle ou complète. Néanmoins, à cause de la haute réactivité des groupements isocyanates, ils supposent qu'il ne subsistera pas de MDI n'ayant pas réagi dans le mélange. Enfin, des travaux ont montré que les liaisons uréthane formées sont facilement attaquées par les champignons (Owen et al., 1995) et absorbées par le sol (Cowen et al., 1998).

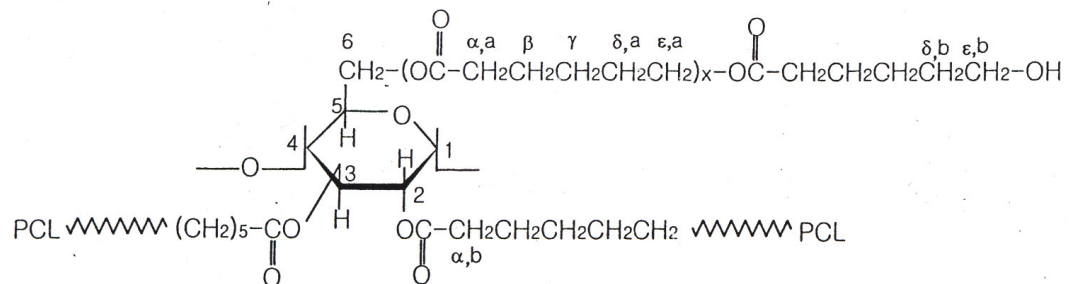
## I.2. COMPATIBILISATION PAR AJOUT D'UN COPOLYMERE AMPHIPHILE

Une autre stratégie de compatibilisation des mélanges amidon/polyester biodégradable consiste en une réaction de greffage entre le polyester et la chaîne polysaccharide. Il s'agit de

synthétiser un copolymère comportant une partie hydrophile (amidon) et une partie hydrophobe (polyester biodégradable), la formation d'un copolymère permettant de stabiliser l'interface (Laurens et al., 2003). La technique généralement observée est la polymérisation par ouverture de cycle ou ROP (Ring Opening Polymerization) (Choi et al., 1999a ; 1999b ; Dubois et al., 1999 ; Rutot et al., 2000 ; Duquesne et al., 2001 ; Dubois et Narayan, 2003). La plupart des travaux concernant la compatibilisation de mélanges amidon/polyester biodégradable par ajout d'un copolymère amphiphile concerne les mélanges amidon/PCL compatibilisés par addition d'amidon greffé PCL (amidon-g-PCL).

Ainsi, Choi et al. (1999a) ont synthétisé un copolymère amidon-g-PCL par ROP entre les groupements hydroxyles de l'amidon et les monomères de  $\epsilon$ -caprolactone (CL). Le bis (2-éthylhexanoate) d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) a été utilisé comme catalyseur. Le copolymère a été caractérisé par RMN. La Figure C-3 montre une représentation schématique du copolymère obtenu. Les auteurs ont étudié l'effet compatibilisant de ce copolymère sur des mélanges PCL/amidon (Choi et al., 1999b). Les propriétés mécaniques des mélanges ainsi que la morphologie ont été observées.

D'après ces auteurs, une diminution du module d'Young et de la contrainte est observée. Ces auteurs attribuent cette évolution à une diminution de la cristallinité du PCL mise en évidence par DSC. Inversement, l'allongement à la rupture et la résistance des mélanges sont nettement améliorés ce qui laisse présager une amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PCL et la phase amylicée. Les observations microscopiques confirment cette amélioration. Les auteurs soulignent donc l'importance structurale du compatibilisant amphiphile qui gouverne les interactions intermoléculaires.



**Figure C-3** : Représentation schématique d'un copolymère amidon-g-PCL

(D'après Choi et al., 1999a)

Dubois et al. (1999) ont testé différents copolymères amphiphiles amidon-g-PCL synthétisés par ROP selon trois stratégies, résumées par la Figure C-4. Dans la première

méthode, la polymérisation par ouverture de cycle de  $\epsilon$ -caprolactone a été réalisée grâce à un catalyseur de type acide de Lewis, le bis (2-éthylhexanoate) d'étain. Dans la seconde méthode, le tris(isopropylate) d'aluminium ( $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$ ) ou le tétrabutoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ ) sont utilisés comme catalyseurs de la réaction de polymérisation de  $\epsilon$ -caprolactone. Enfin, la troisième stratégie consiste à faire réagir du triéthyl aluminium ( $\text{AlEt}_3$ ) sur l'amidon afin de créer des sites de greffage du PCL. Le Tableau C-1 résume l'impact de ces différents catalyseurs sur la conversion du monomère  $\epsilon$ -caprolactone (taux, cinétique) et sur le taux de greffage.

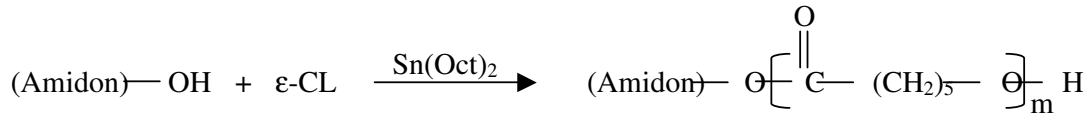
Il apparaît clairement que la synthèse mettant en jeu des réactions entre le triéthyl aluminium et les groupements hydroxyles de l'amidon présentent les meilleurs résultats. Ce catalyseur permet d'obtenir un très fort taux de greffage covalent entre les chaînes polyesters et la phase amylicée. Des observations MEB permettent par ailleurs de souligner l'amélioration de l'adhésion interfaciale dans les mélanges. L'intérêt d'utiliser le triéthyl aluminium dans le cas de mélanges amidon/PCL pour la synthèse d'un copolymère amidon-g-PCL a par ailleurs été confirmé par Rutot et al. (2000) et Duquesne et al. (2001). Ces derniers ont ainsi montré le rôle significatif du copolymère sur l'amélioration des performances et donc l'amélioration de la compatibilité interfaciale. Des résultats du même ordre ont également été rencontrés par Dubois et Narayan (2003).

Catalyseur	Conversion du monomère		Greffage
	Taux	Cinétique	
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	++	-	-
$\text{Al}(\text{O-iPr})_3$	+++	+++	++
$\text{Ti}(\text{OnBu})_4$	++	-	+
$\text{AlEt}_3$	+++	+++	+++

**Tableau C-1** : Influence du catalyseur sur la conversion de  $\epsilon$ -caprolactone par ROP et sur le greffage polyester/amidon  
(D'après Dubois et al., 1999)

**Equation 1**

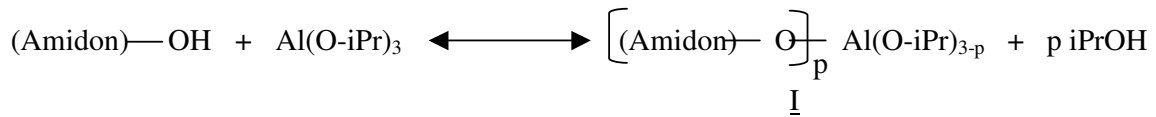
Catalyseur acide de Lewis : bis (2-éthylhexanoate) d'étain



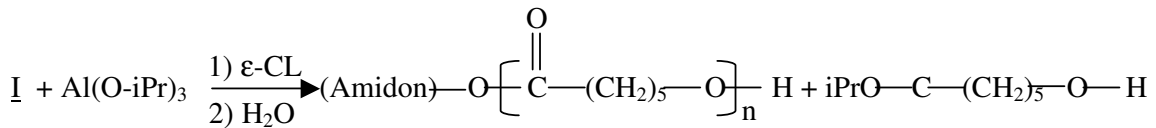
**Equation 2**

Catalyseur : tris(isopropylate) d'aluminium (Al(O-iPr)<sub>3</sub>)

a) Réactions d'échange



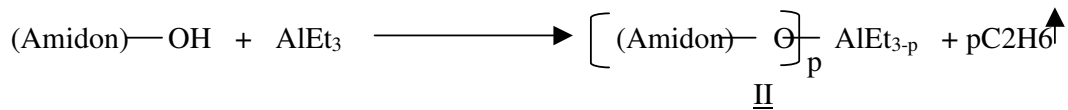
b) ROP



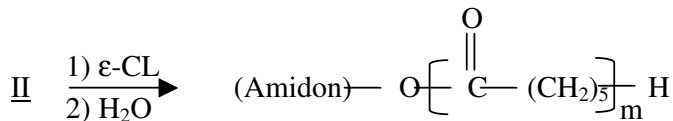
**Equation 3**

Catalyseur : triéthyl aluminium

a) Préparation de l'amorceur



b) ROP

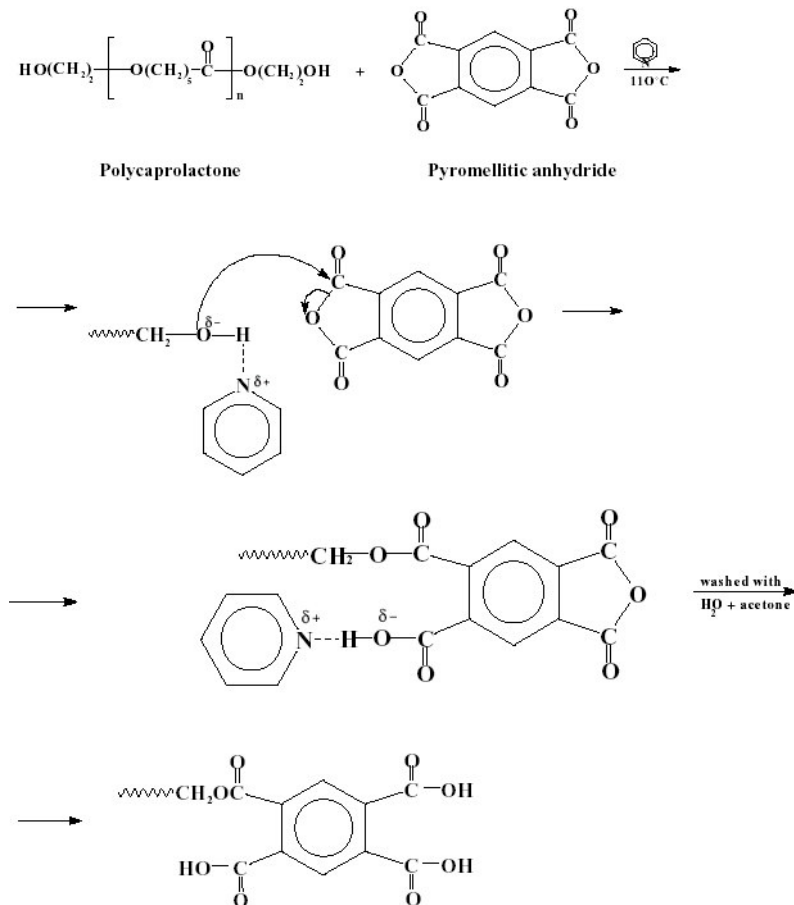


**Figure C-4** : Différentes stratégies de synthèse d'un copolymère amphiphile PCL-g-amidon  
(D'après Dubois et al., 1999)

**I.3. COMPATIBILISATION PAR FONCTIONNALISATION**

La compatibilisation par fonctionnalisation se fait par introduction d'un composé présentant un groupement fonctionnel réactif capable de modifier chimiquement un des composés. Ce dernier va alors être capable de réagir avec le deuxième constituant du mélange. Cette technique de compatibilisation est un compromis entre les deux méthodes précédemment présentées.

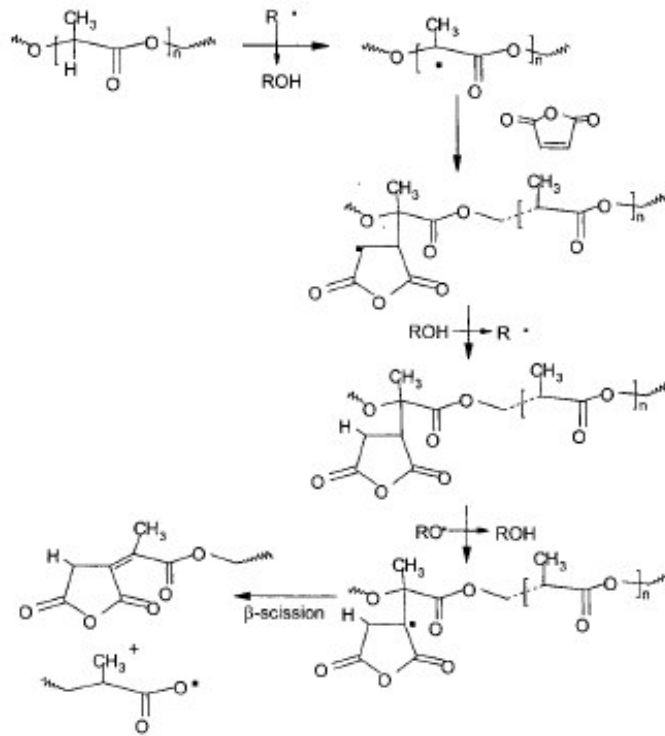
Une des solutions permettant d'améliorer le manque d'adhésion entre l'amidon et un polyester biodégradable, le PCL, a été présenté par Avella et al. (2000). Les auteurs ont introduit un composé présentant un groupement fonctionnel réactif : l'anhydride pyrroméllitique, suivant le schéma réactionnel présenté sur la Figure C-5. Ce composé est placé en présence de poly(caprolactone) dans le but d'augmenter la nature polaire de ce dernier et donc d'augmenter l'adhésion entre les composants.



**Figure C-5** : Schéma de synthèse d'un compatibilisant : le PCL-co-anhydride pyrroméllitique (D'après Avella et al., 2000)

A partir des résultats obtenus sur les systèmes compatibilisés, les auteurs ont pu conclure que l'utilisation d'un agent de compatibilisation, le PCL-co-anhydride pyrroméllitique dans des mélanges PCL/amidon permet d'améliorer les performances tout en préservant la biodégradabilité d'ensemble.

Un anhydride a également été utilisé par Dubois et Narayan (2003) qui ont compatibilisé des mélanges amidon plastifié/PLA en fonctionnalisant les chaînes de PLA par des réactions de maléation (Figure C-6). Ainsi, ils ont pu obtenir des groupements réactifs pendants le long de la chaîne polyester capables d'interagir fortement avec les groupements hydroxyle de la phase amylicée.



**Figure C-6 :** Synthèse d'un PLA-g-anhydride maléique par extrusion réactive en présence de 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane  
(D'après Dubois et Narayan, 2003)

Des observations en microscopie électronique à balayage sur des systèmes compatibilisés soumis à une cryofracture ont montré une amélioration des interactions interfaciales, suggérant la formation d'interactions fortes entre les anhydrides carboxyliques et les fonctions hydroxyle du polysaccharide.

#### I.4. CONCLUSION

Parmi les différents couples "amidon plastifié/polyesters biodégradables", l'étude bibliographique a mis en évidence le manque de travaux sur les mélanges amidon plastifié/PLA malgré l'intérêt qu'ils représentent. Le PLA est issu de ressources renouvelables et est biodégradable. Il est facilement transformable par les techniques classiques de mise en œuvre et il est disponible commercialement en très grande quantité. Le PLA est le polyester biodégradable qui a actuellement le potentiel de développement le plus élevé, c'est donc celui qui est choisi pour cette partie sur la compatibilisation.

Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire avaient permis d'étudier la compatibilité des mélanges amidon plastifié/PLA mis en œuvre par extrusion (Martin et Avérous, 2001). L'étude des propriétés conduit sans ambiguïté à la conclusion que les polymères sont faiblement compatibles. L'association du PLA avec l'amidon plastifié ne peut donc être envisagée qu'avec un système de compatibilisation.

Nous proposons donc de compatibiliser ces mélanges amidon plastifié/PLA suivant deux techniques. Dans un premier temps, notre étude va porter sur la compatibilisation *in-situ* en présence d'agent réactif. Un peroxyde et un diisocyanate vont donc être testés. Dans un deuxième temps, la compatibilisation par addition d'un copolymère amphiphile va être étudiée, la synthèse de ce copolymère représentant une démarche originale.

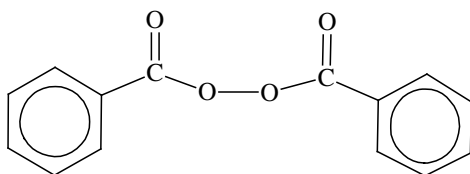


## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

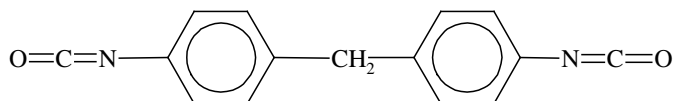
### II.1. MATERIEL

Les matériaux utilisés pour cette étude (amidon de blé natif, glycérol, silice, PLA) sont les mêmes que dans l'étude précédente (Partie B, Chapitre II, §II.1.).

Le peroxyde de benzoyle (POB) et le 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI), dont les structures chimiques sont représentées respectivement Figure C-7 et Figure C-8, proviennent de Acros Organics (France).

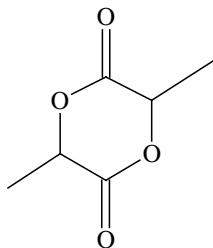


**Figure C-7** : Structure du peroxyde de benzoyle



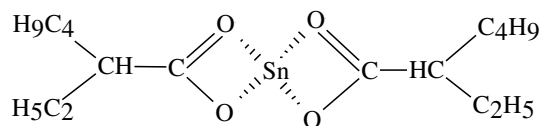
**Figure C-8** : Structure du 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate)

Le copolymère amphiphile a été synthétisé à partir d'amylose et de lactide. L'amylose, fournie par Fluka (France), est une amylose de pomme de terre contenant moins de 10% de butanol. Le lactide est fourni par Lancaster (France). Sa formule chimique est présentée sur la Figure C-9.



**Figure C-9** : Structure du lactide

Le bis (2-éthylhexanoate) d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), fourni par Aldrich (France) et représenté par la Figure C-10, est utilisé en tant qu'amorceur de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle (ROP).



**Figure C-10** : Représentation schématique du bis (2-éthylhexanoate) d'étain

Le toluène utilisé pour la recristallisation du lactide et l'élimination des impuretés contenues dans le monomère est fourni par Aldrich (France). La solution d'alcool acidifiée, notée EtOH/acOH, permet de désactiver la polymérisation. Le tétrahydrofurane (THF) et le diéthyl éther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) sont utilisés pour solubiliser le copolymère et pour le précipiter respectivement.

Enfin, le polystyryl lithium utilisé lors de la purification de l'amylose par distillation azeotropique est une solution colorée rouge (indicateur). Pour l'obtenir, on dilue du styrène distillé sur paroi froide dans du toluène, séché et distillé sur hydrure de calcium ( $\text{CaH}_2$ ). Cette solution est alors maintenue à  $0^\circ\text{C}$ . Du n-butyl lithium (1,3M dans du cyclohexane) est utilisé comme amorceur anionique du styrène.

## II.2. MISE EN ŒUVRE

### II.2.1. Obtention de la formulation d'amidon plastifié

Tout comme pour l'étude précédente, la première étape consiste à plastifier l'amidon de blé natif. Nous avons préparé une formulation contenant 70% (tous les % sont massiques) d'amidon de blé natif, 18% de glycérol et 12% d'eau. Le même mode opératoire que celui décrit Partie B, §II.2.1. a été suivi. L'eau a été ajoutée juste avant l'extrusion de la formulation. De plus, 0,5 à 1% de silice ont été ajoutés afin d'améliorer l'écoulement du dry-blend dans la trémie de l'extrudeuse.

La formulation d'amidon de blé plastifié obtenue sera désignée par A70G18E12. Elle est peu rigide et particulièrement ductile (Avérous et al., 2000b). Quelques caractéristiques sont données dans le Tableau C-2.

Rapport glycérol/amidon	Densité	Tg (°C) <sup>1</sup>
0,257	1,37	8

<sup>1</sup> Déterminée par DSC

**Tableau C-2** : Différentes caractéristiques de la formulation d'amidon plastifié A70G18E12

### II.2.2. Préparation des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable compatibilisés

Les granules d'amidon plastifié sont ensuite mélangés au PLA en différentes proportions : 10, 25 et 40%. 2% de POB ou de MDI ont également été ajoutés au mélange avant extrusion sur l'extrudeuse mono-vis à ogive présentée par la Figure B-6. Des mélanges témoins sans agent de compatibilisation ont également été réalisés. Les mélanges compatibilisés sont désignés selon la nomenclature suivante : 90/10/POB ou 90/10/MDI (qui signifie 90% massique d'amidon plastifié, 10% massique de PLA et 2% par rapport à la masse totale de POB ou MDI), 75/25/POB ou 75/25/MDI et 60/40/POB ou 60/40/MDI. Les mélanges témoins sont désignés par 100/0, 90/10, 75/25, 60/40 et 0/100. La densité des mélanges compatibilisés ou non est identique. Elle est donnée par le Tableau C-3 :

100/0	90/10	75/25	60/40	0/100
1,37	1,36	1,34	1,33	1,26

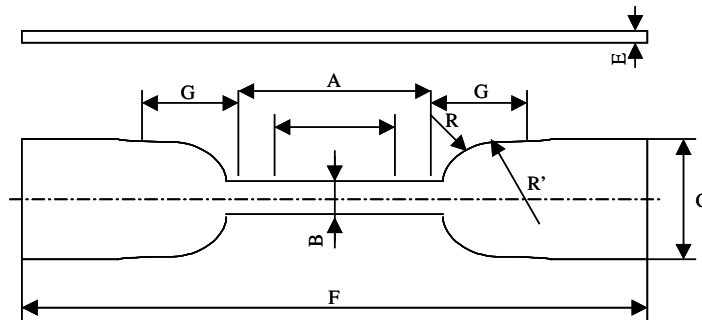
**Tableau C-3** : Densité des mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA

Les extrudats sont ensuite granulés puis extrudés à nouveau sur une extrudeuse mono-vis SCAMEX (France) de diamètre de vis de 2cm et d'un ratio L/D de 11. Cette deuxième extrusion permet d'homogénéiser les mélanges. Ces mélanges sont mis en forme avec une filière plate. On obtient alors des films de 100 à 200µm d'épaisseur. Puis, à l'aide d'un emporte-pièce, des éprouvettes de traction de géométrie utile 17 x 4 x 0,08 mm sont découpées. Ces éprouvettes sont alors conditionnées 2 semaines dans des enceintes fermées dont l'humidité relative est contrôlée à 57% RH par une solution aqueuse de NaBr saturée à 20°C.

### II.3. METHODES D'ETUDE PHYSIQUE

### II.3.1. Tests de traction

La caractérisation mécanique des mélanges est effectuée sur des éprouvettes en forme d'haltères de type H3 (Figure C-11). Elles sont testées sous atmosphère contrôlée à 20°C et à une humidité de 57% RH (humidificateur Humiditech, USA). La machine de traction TEST 108, 2kN de GT-TEST (France) est équipée d'un capteur de force de 500N et est pilotée par le logiciel TESTWinner 920. La vitesse de traction est de 10mm.min<sup>-1</sup>. Les courbes obtenues nous permettent d'accéder au module d'Young E, aux valeurs de contrainte maximale  $\sigma$  et d'allongement à la rupture  $\epsilon$ . Pour chaque mélange testé, un minimum de 10 éprouvettes est utilisé. Les propriétés mécaniques à rupture du matériau sont obtenues à partir de la moyenne des tests des 10 éprouvettes.



**Figure C-11** : Eprouvette de traction de type haltère H3

A : 17mm ; B : 4mm ; C : 8,5mm ; E : 0,1mm ; F : 50mm ; G : 8,5mm ; L : 10mm ; R : 7,5mm ; R' : 10mm.

### II.3.2. Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est une technique d'analyse des transitions thermiques des matériaux. L'AED (ou DSC) permet d'effectuer des analyses quantitatives de chaleur associée à ces transitions.

Le calorimètre utilisé est un M-DSC 2920 de TA-Instruments (USA). 20mg de matière sont utilisés. Des creusets hermétiques permettent d'éviter une vaporisation de l'eau. Dans le cas des mélanges, les creusets sont chauffés de 25 à 200°C à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>, maintenus en température pendant 3 minutes. Ils sont ensuite refroidis jusqu'à -55°C à 10°C.min<sup>-1</sup> et maintenus en température 3 minutes. Pour finir, les creusets sont à nouveau chauffés jusqu'à 250°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> et refroidis jusqu'à température ambiante.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) ainsi que la température de fusion ( $T_f$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) sont déterminées lors du second passage. Le premier passage permet d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. La température de transition vitreuse est déterminée par la méthode des tangentes. En ce qui concerne les matériaux purs, le protocole consiste seulement en un passage de 25 à 200°C à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### **II.3.3. Résonance Magnétique Nucléaire**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local (symétrie, nature des voisins proches) des noyaux atomiques, dans les solides ou les liquides étudiés.

Les spectres RMN du proton ont été réalisés à 25°C à l'aide d'un spectromètre Brüker Avance 300 (USA) avec un nombre de scans de 64. Ils sont enregistrés entre 0 et 10ppm et calibrés sur le pic du solvant deutéré utilisé. La concentration en produits est de 45g.l<sup>-1</sup>.

### **II.3.4. Chromatographie d'exclusion stérique**

Les essais ont été réalisés sur un système multidétection constitué d'un dispositif de dégazage (ERC 3215, ERC Inc., USA), d'une pompe HPLC (Waters 510, Waters, USA), d'un passeur automatique (Waters 717, Waters, USA), d'un four à colonnes (Waters, USA), d'un détecteur UV (Waters 486, Waters, USA) et d'un réfractomètre (Waters 410, Waters, USA). Du THF de grade HPLC (Acros, France) est utilisé comme solvant. Les solutions échantillons (200µl) ont été injectées à la concentration de 0,1%. La séparation est réalisée sur colonne mixed-D 5µm (Waters, USA) thermostatée (50°C) avec un débit de 1ml.min<sup>-1</sup>.



## CHAPITRE III. COMPATIBILISATION *IN-SITU* DES MELANGES

### AMIDON PLASTIFIE/PLA

Les travaux antérieurs ont montré les limites des associations amidon plastifié/polyester biodégradable sans ajout d'agent de compatibilisation, notamment pour certains polyesters peu compatibles. La démarche proposée consiste donc à compatibiliser ces mélanges. La première stratégie retenue consiste en des réactions chimiques entre les groupements carboxyle du PLA (sites potentiels d'interactions) et les groupements hydroxyles de l'amidon plastifié en vue de la formation *in-situ* d'un compatibilisant. Deux agents réactifs vont être testés : un peroxyde, le peroxyde de benzoyle (POB) (Figure C-7) et un diisocyanate, le 4,4-méthylènebis(phényl isocyanate) (MDI) (Figure C-8).

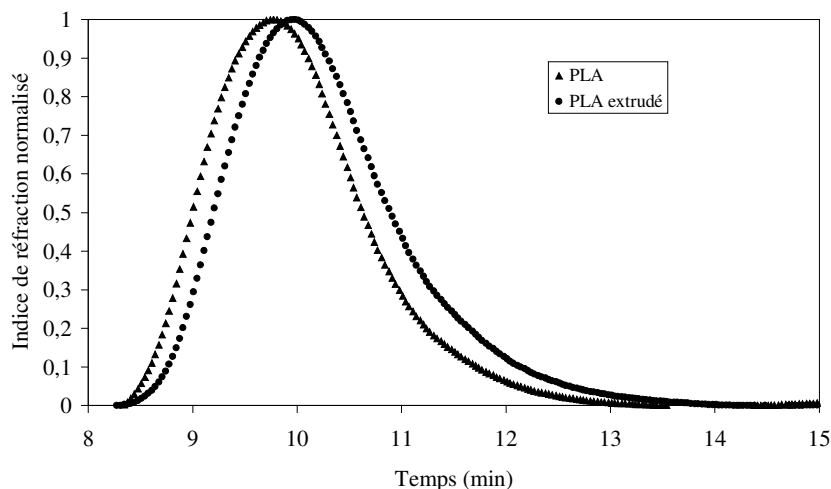
La compatibilisation par le POB repose sur une association entre polymères par réactions radicalaires. En ce qui concerne le MDI, celui-ci est très réactif avec les groupements hydroxyles et les groupements carbonyles et forme des liaisons uréthanes.

Pour évaluer l'effet de l'agent de compatibilisation, les propriétés mécaniques ont dans un premier temps été étudiées au travers du module d'Young (E), de la contrainte maximale ( $\sigma$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon$ ). Ensuite, l'étude des propriétés thermiques a été réalisée afin d'observer les décalages des transitions thermiques et l'évolution de la cristallinité du PLA. Pour mémoire, les protocoles d'expérimentation sont décrits dans la Partie C, Chapitre II §II.3.1. et II.3.2. Dans un premier temps, nous allons présenter les propriétés des mélanges sans ajout de compatibilisant.

#### III.1. CARACTERISATION DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/PLA NON COMPATIBILISES

##### III.1.1. Caractérisation physico-chimique du PLA extrudé

La Figure C-12 présente les chromatogrammes du PLA avant et après extrusion obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'évolution du temps de rétention permet de mettre en évidence une évolution des masses molaires. Il apparaît ainsi une diminution de la masse molaire du PLA après extrusion.



**Figure C-12** : Chromatogrammes du PLA avant (▲) et après (●) extrusion obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

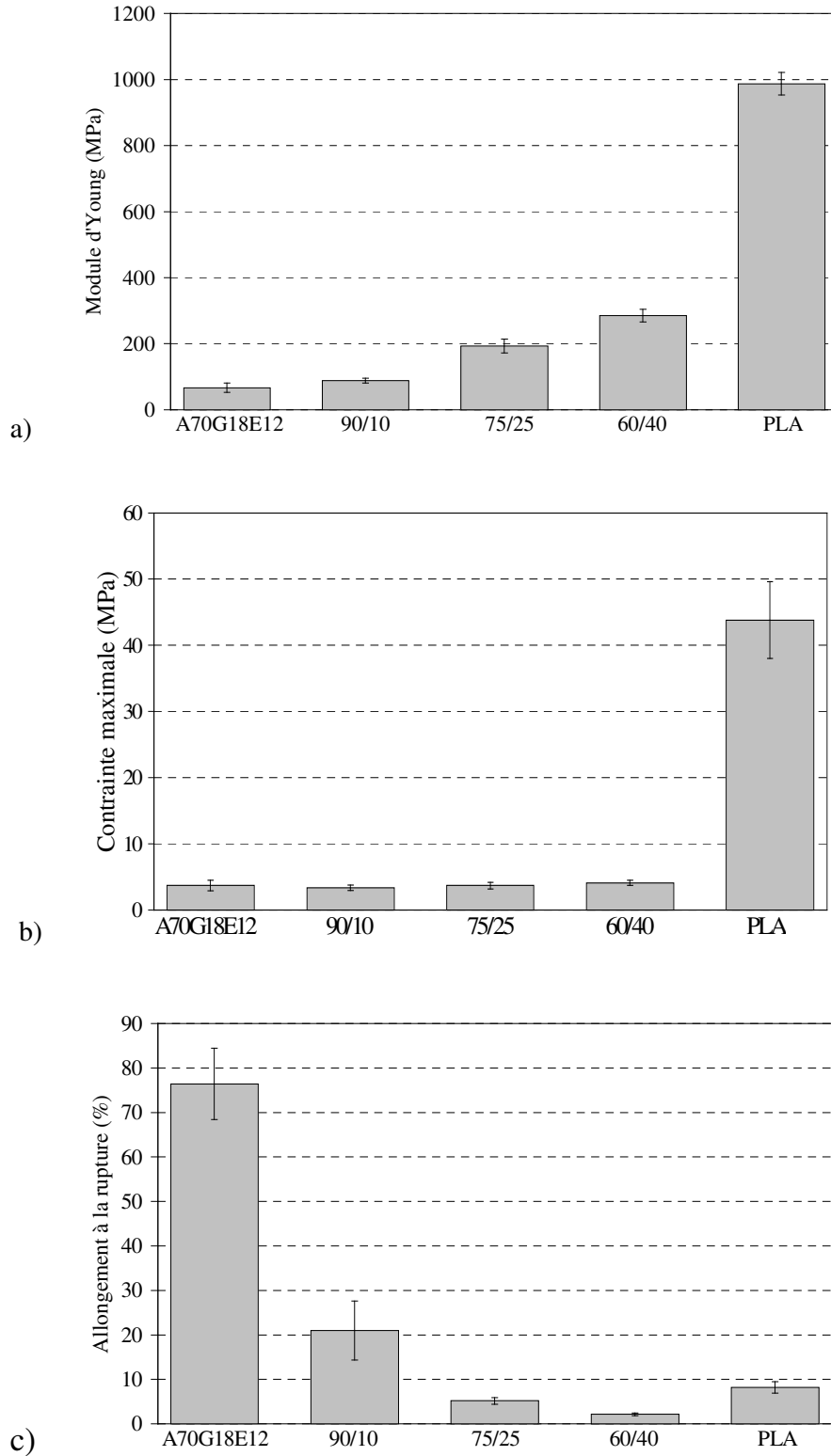
Comme suggéré par Dubois et Narayan (2003), l'extrusion du PLA entraîne une dégradation de la chaîne polyester mise en évidence par une augmentation du temps de rétention, donc une diminution de la masse molaire. Cette dégradation est due à la température et au cisaillement subi durant la mise en oeuvre.

### III.1.2. Evolution des propriétés mécaniques

Les caractérisations mécaniques des polymères ont été réalisées à partir de tests de traction. La Figure C-13 permet d'observer l'évolution du module d'Young, de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture dans le cas de mélanges amidon plastifié/PLA en fonction de la quantité de PLA (0, 10, 25, 40 et 100% massique).

En ce qui concerne l'amidon plastifié de formulation A70G18E12, un faible module d'Young et une faible contrainte maximale ont pu être mis en évidence, ainsi qu'un fort allongement à la rupture. Cette formulation permet d'obtenir un matériau peu rigide et ductile conformément à la littérature (Avérous et al., 2000a ; 2000b). En comparaison aux valeurs obtenues pour la formulation A65G35 (Partie B, Chapitre V), les valeurs de module et de contrainte sont plus importantes alors que la valeur d'allongement est plus faible. Ceci s'explique par la variation du ratio plastifiant/amidon. Il faut aussi noter qu'un protocole de mise en forme différent a été utilisé avec une vitesse de traction différente.





**Figure C-13 :** Evolution du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) dans le cas de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés

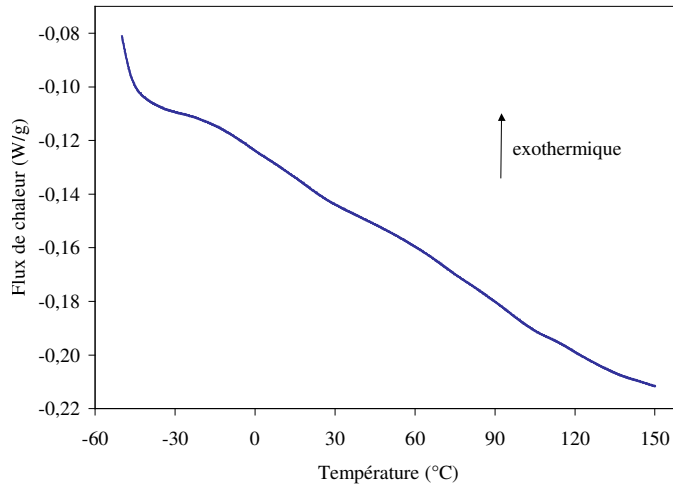
En ce qui concerne les valeurs de module d'Young et de contrainte maximale des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (Figure C-13), elles sont comprises entre les valeurs des matériaux purs, en accord avec la loi classique d'additivité des mélanges. Un faible module d'Young est généralement observé laissant supposer des matériaux peu rigides même à fort taux en PLA (40% massique). Les valeurs de contrainte maximale sont peu différentes de celle de l'amidon plastifié pur. Les valeurs d'allongement à la rupture évoluent différemment et certaines sont inférieures à la loi d'additivité des mélanges, ce qui est caractéristique de mélanges non compatibles. Ceci est en accord avec les résultats précédemment observés (Martin et Avérous, 2001) avec d'autres conditions de process.

### **III.1.3. Evolution des propriétés thermiques**

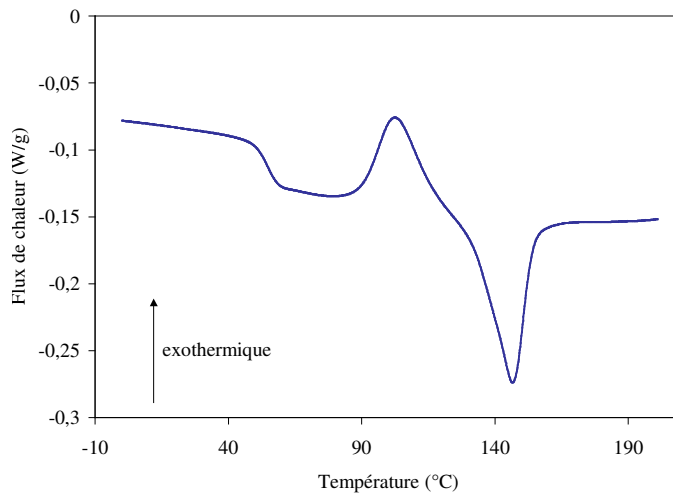
L'observation des transitions thermiques des matériaux purs et des mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA a été réalisée à partir de thermogrammes obtenus par analyse enthalpique différentielle. Ces thermogrammes vont nous permettre de caractériser nos matériaux mais également d'évaluer le niveau de compatibilité des constituants des mélanges. En effet, je rappelle que la valeur de la température de transition vitreuse est un critère d'estimation de la compatibilité. Un abaissement du point de fusion peut être également un indicateur de compatibilité dans le cas de mélanges où l'un des constituants est en partie cristallin (Partie A, Chapitre III, § III.2.3.) mais ceci est plus délicat à analyser que l'évolution de la Tg.

#### **III.1.3.1. Matériaux purs**

Le thermogramme obtenu pour l'amidon plastifié de formulation A70G18E12 est présenté Figure C-14. Celui correspondant au PLA seul est présenté Figure C-15. Les températures associées aux différents événements (transition vitreuse, cristallisation et fusion) sont reportées dans le Tableau C-4.



**Figure C-14** : Thermogramme de l'amidon plastifié de formulation A70G18E12



**Figure C-15** : Thermogramme du PLA

La température de transition vitreuse de l'amidon plastifié de formulation A70G18E12 apparaît vers 11°C, ce qui semble être en accord avec les données de la littérature (Avérous et al., 2000a ; 2000b ; Martin et Avérous, 2001). Il ne présente pas de pics visibles de cristallisation ou de fusion. Il a donc perdu sa structure granulaire lors de la déstructuration et de la plastification. Le PLA seul présente une nette température de transition vitreuse à 55°C, un pic exothermique de cristallisation à 102°C et un pic endothermique de fusion à 147°C, conformément à la littérature (Martin et Avérous, 2001). Pour obtenir le taux de cristallinité X% du PLA, l'équation C-1 a été utilisée. Cette dernière sera également appliquée dans le cas de mélange.

$$X_{\text{PLA}} \% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}} \times \frac{100}{w} \quad (\text{C-1})$$

Pour calculer la cristallinité du PLA, il faut donc connaître  $\Delta H_f$ , l'enthalpie de fusion du mélange et  $\Delta H_{f_0}$ , l'enthalpie de fusion d'un PLA 100% cristallin. On prendra  $\Delta H_{f_0} = 93 \text{ J.g}^{-1}$  (Fisher et al., 1973).  $w$  est la fraction massique de PLA. Le pourcentage de cristallinité du PLA seul est de l'ordre de 23% pour les conditions de l'étude.

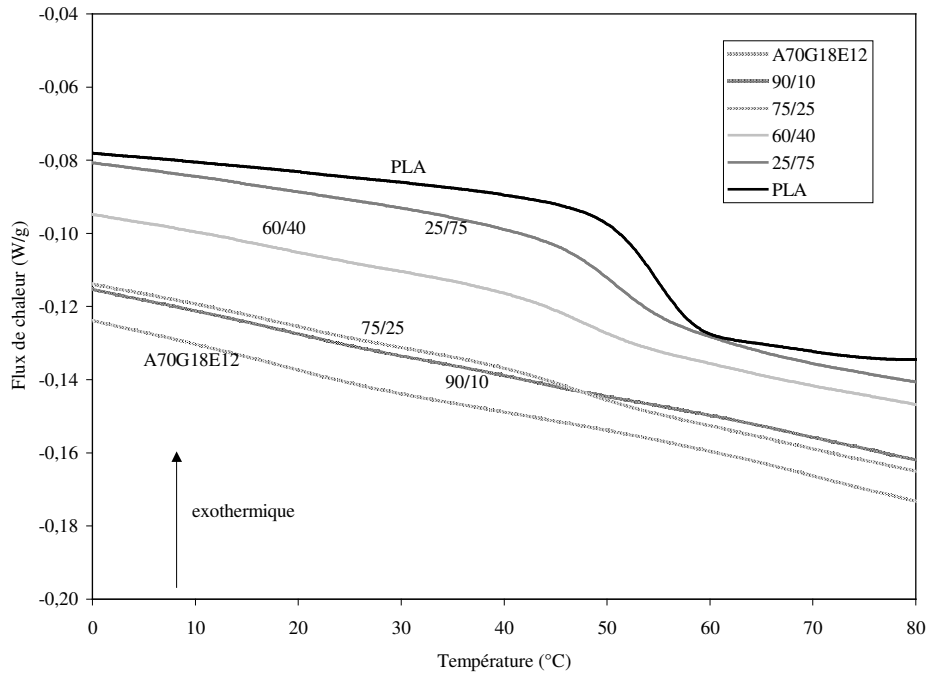
	$T_{g_{\text{midset}}}$	$T_c$	$\Delta H_c$	$T_f$	$\Delta H_f$	Cristallinité
	°C	°C	$\text{J.g}^{-1}$	°C	$\text{J.g}^{-1}$	%
A70G18E12	11	-	-	-	-	-
PLA	55	102	17,85	147	21,75	23

**Tableau C-4** : Propriétés thermiques de l'amidon plastifié de formulation A70G18E12 et du PLA

### III.1.3.2. Mélanges de polymères

Les différentes valeurs de températures de transition vitreuse des mélanges sont présentées sur la Figure C-16 et résumées dans le Tableau C-5. Il apparaît que la  $T_g$  du PLA est dépendante de la composition, indiquant que les mélanges sont partiellement miscibles, en accord avec la littérature (Martin et Avérous, 2001). La  $T_g$  du PLA diminue régulièrement à mesure que la quantité d'amidon plastifié présent dans le mélange augmente. Inversement, on peut suggérer que la  $T_g$  de la formulation d'amidon plastifié se décale vers les hautes températures quand la quantité de PLA augmente. Dans notre cas, l'augmentation de la fraction massique de PLA affecterait donc la mobilité des chaînes. Ceci est la résultante de plusieurs facteurs.

Il est à noter que le glycérol, plastifiant de l'amidon, pourrait aussi jouer le rôle de plastifiant du PLA. Ceci entraînerait donc une diminution de la  $T_g$  du PLA et favoriserait l'augmentation de la cristallinité du PLA qui présente à l'origine une cinétique de cristallisation faible. Néanmoins, Martin et Avérous (2001) et Ke et Sun (2001) ont montré que le glycérol était un mauvais plastifiant du PLA dans la mesure où il n'a qu'un faible effet sur sa  $T_g$ .



**Figure C-16** : Evolution de la température de transition vitreuse des différents mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA en fonction de la fraction massique de PLA

	A70G18E12	90/10	75/25	60/40	25/75	PLA
Tg (°C)	11	20	48	48	50	55
Tf (°C)	-	137	138	139	142	147
$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	-	3,27	8,58	12,85	19,91	21,75
X <sub>PLA</sub> (%)	-	35	37	35	29	23

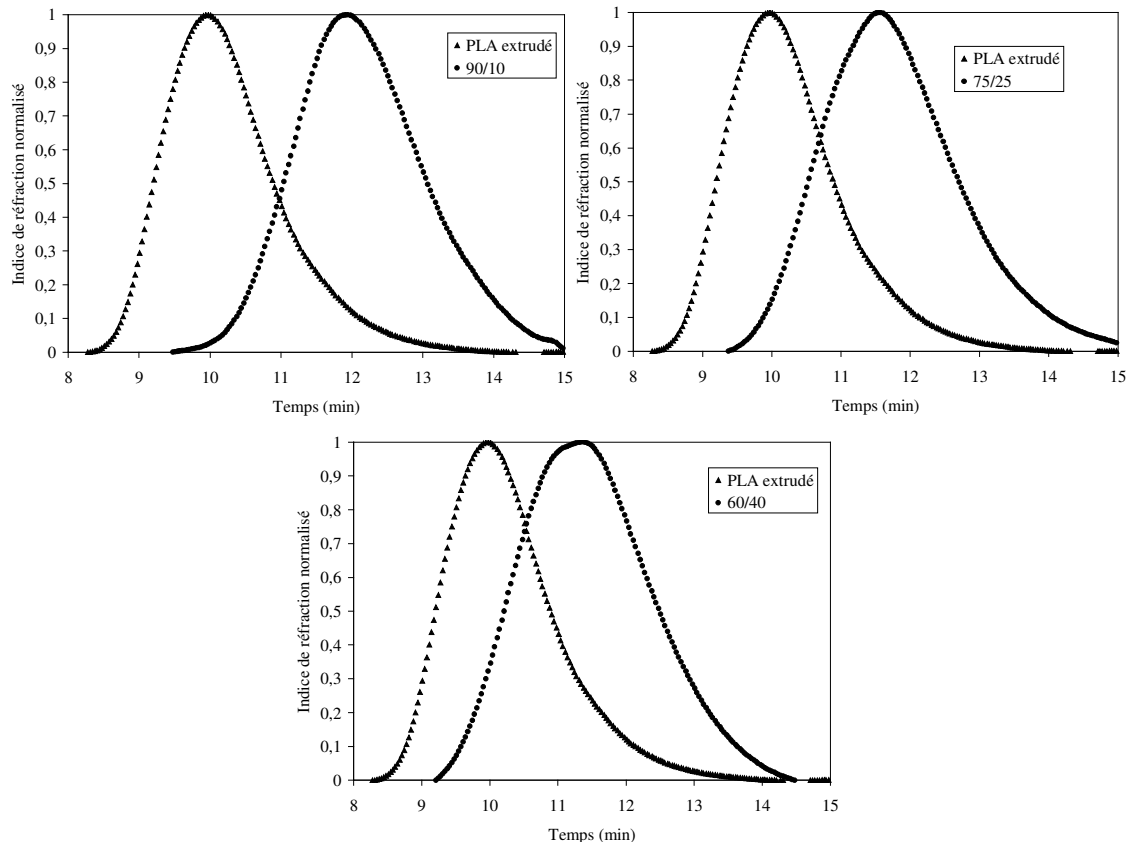
**Tableau C-5** : Valeurs de Tg, Tf,  $\Delta H_f$  et X<sub>PLA</sub> des différents mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA en fonction de la fraction massique de PLA

Toutefois, l'évolution de la masse molaire du PLA dans les mélanges est également un paramètre à prendre en compte. En effet, on sait d'après la relation de Fox-Flory rappelée par l'équation C-2 que quand la masse molaire diminue, la température de transition vitreuse diminue.

$$T_g = T_g^* - \frac{k}{M_w} \quad (C-2)$$

De la même manière, la valeur de Tf est influencée par la longueur des chaînes.

La Figure C-17 présente donc les chromatogrammes du PLA obtenus après extraction Soxhlet par du chloroforme (méthode identique à celle décrite dans la partie B) pour les différents mélanges amidon plastifié/PLA.



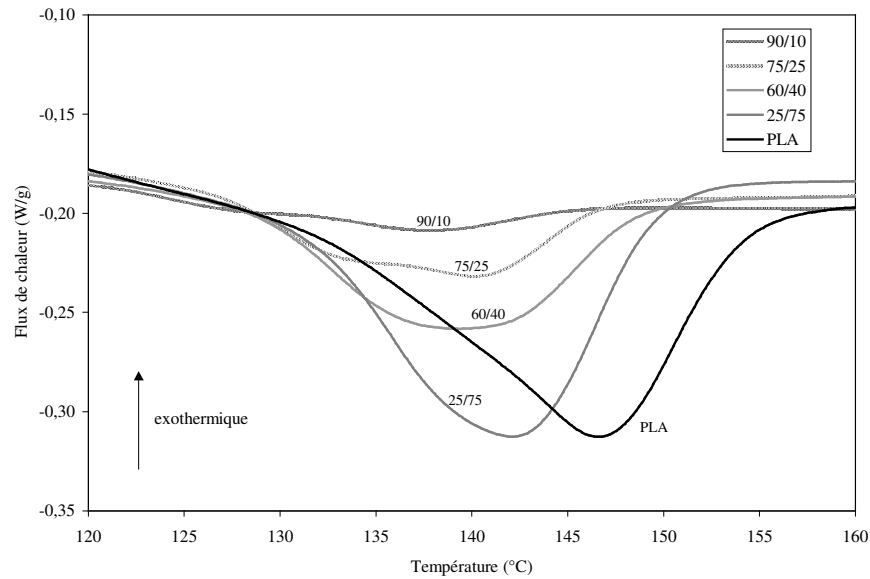
**Figure C-17** : Chromatogrammes du PLA extrudé et du PLA extrait des mélanges amidon plastifié/PLA obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

Il apparaît une diminution de la masse molaire du PLA dans les mélanges par rapport au PLA extrudé seul, ce qui traduit une dégradation du PLA lors de sa mise en œuvre. En effet, l'addition de l'amidon plastifié induit un cisaillement important pouvant augmenter les coupures des chaînes polyester. On peut également remarquer que la masse molaire du PLA est d'autant plus faible que le taux d'amidon plastifié dans le mélange est important. En accord avec Fox-Flory, ce sont donc les mélanges riches en amidon plastifié qui présentent les plus faibles températures de transition vitreuse.

On ne peut pas conclure que la diminution de la  $T_g$  du PLA est uniquement due à une compatibilité partielle. L'influence du glycérol ainsi que l'évolution de la masse molaire du PLA dans les mélanges ne doivent pas être négligées. De plus, lors de la dégradation du PLA

se forment des oligomères (OLA) qui comme l'ont montré Martin et Avérous (2001) sont d'excellents plastifiants du PLA.

La Figure C-18 présente l'évolution de la température de fusion des mélanges. Il apparaît clairement que le pic de fusion est décalé en température. La température de fusion du PLA diminue à mesure que la quantité d'amidon plastifié augmente.



**Figure C-18** : Evolution de la température de fusion des différents mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA en fonction de la fraction massique de PLA

L'abaissement de la température de fusion est typiquement observé lorsqu'un polymère semi-cristallin (tel que le PLA) est mélangé avec un polymère amorphe (tel que l'amidon plastifié) et que le mélange est miscible. Dans notre cas, l'abaissement est modéré. Nous pourrions donc conclure que la miscibilité est partielle. Mais, Martin et Avérous (2001) ont étudié le rôle du glycérol sur la phase PLA. Les auteurs ont montré que celui-ci occasionne une diminution de la température de fusion de 10°C pour une concentration en glycérol de l'ordre de 10%. Le rôle significatif du glycérol sur la fusion ne doit pas être négligé sans oublier la formation d'oligomères du PLA qui jouent aussi un rôle de plastifiant. On a vu que la masse molaire du PLA diminue quand le taux d'amidon plastifié augmente dans le mélange, induisant une diminution de la Tg. Or, on sait que pour les homopolymères, Tg et Tf sont liées ( $1/2 < Tg/Tf < 2/3$ ). La diminution de la masse molaire du PLA peut donc participer à la diminution de Tf. La compatibilité partielle ne peut pas être seule prise en compte.

Le Tableau C-5 montre les valeurs d'enthalpie de fusion et de taux de cristallinité du PLA pour le PLA pur et dans les mélanges non compatibilisés, calculé à partir de l'équation C-1. Il apparaît que l'enthalpie de fusion diminue de façon monotone quand la fraction massique d'amidon plastifié augmente dans le mélange. Il apparaît également que le taux de cristallinité du PLA seul est largement inférieur au taux de cristallinité du PLA dans les mélanges. L'amidon plastifié favoriserait donc la cristallisation du PLA dans les mélanges. De plus, quelque soit la fraction massique d'amidon plastifié, le taux de cristallinité du PLA est constant. La cristallisation du PLA est donc favorisée dès l'addition d'une faible fraction d'amidon plastifié (<10%), ce qui avait été aussi observé par Martin et Avérous (2001).

### **III.2. COMPATIBILISATION PAR ADDITION DE PEROXYDE – EFFET SUR LES PROPRIETES MECANIKES ET THERMIQUES**

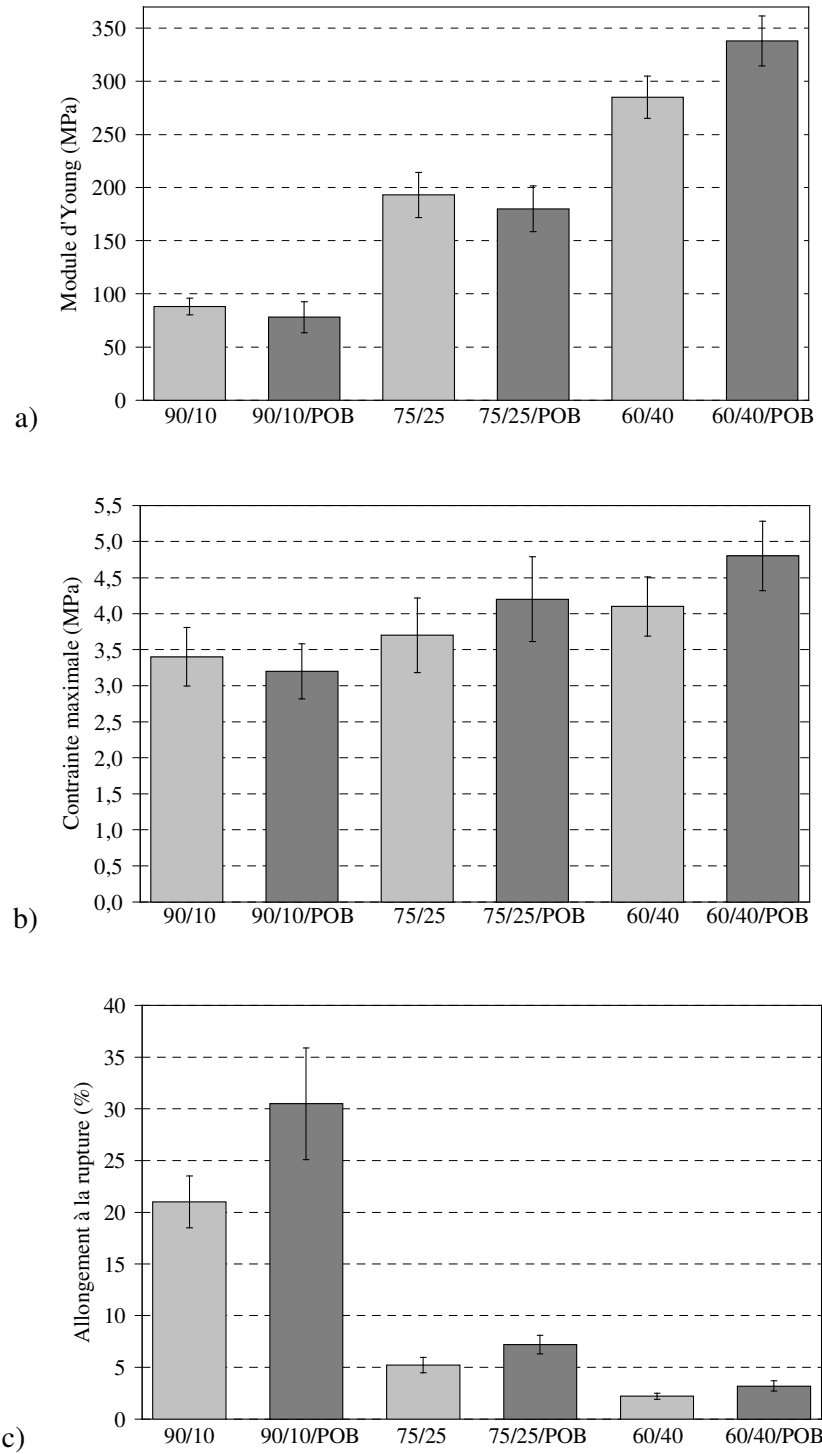
La stratégie employée consiste à ajouter 2% massique de peroxyde de benzoyle (POB) afin de former *in-situ* un agent de compatibilisation. L'étude des propriétés mécaniques et thermiques a été réalisée afin de mettre en évidence l'amélioration de la compatibilité.

#### **III.2.1. Effets sur les propriétés mécaniques**

Dans un premier temps, la caractérisation mécanique des mélanges compatibilisés par addition de POB a été réalisée à partir de tests de traction. L'étude du module d'Young, de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture a donc été effectuée. C'est ce que la Figure C-19 présente. Les résultats sont résumés dans le Tableau C-6. Afin de vérifier si les écarts sont significatifs, nous avons procédé à un test de Student (intervalle de confiance de 95%).

En ce qui concerne le module d'Young et la contrainte maximale, aucune évolution significative n'est constatée pour les mélanges contenant peu de PLA (10 et 25% massique). En revanche, une augmentation notable est observée pour le mélange contenant 40% massique de PLA. Le matériau est devenu rigide.





**Figure C-19** : Comparaison du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (□) et compatibilisés par addition de POB (■)

Concernant l'allongement à la rupture, une augmentation significative des valeurs est observée dès les plus faibles taux en PLA. On peut donc suggérer que les matériaux sont alors plus ductiles.

Il apparaît que l'efficacité du POB pour former un agent de compatibilisation *in-situ* se manifeste plus particulièrement quand les mélanges présentent une fraction massique importante en PLA, c'est-à-dire pour les mélanges 60/40. On peut supposer, en terme de probabilité, que c'est dans le cas de mélanges riches en PLA que l'on a le plus de chance de former des copolymères PLA-amidon plutôt que PLA-PLA ou amidon-amidon.

		E			$\sigma$			$\epsilon$
		MPa			MPa			%
90/10	Sans compatibilisant	88 (8)			3,4 (0,4)			21,0 (2,6)
	2% POB	78 (15)	- 11%		3,2 (0,4)	- 6%		30,5 (5,4) <b>+ 45%</b>
75/25	Sans compatibilisant	193 (21)			3,7 (0,5)			5,2 (0,8)
	2% POB	180 (22)	- 7%		4,2 (0,6)	+ 14%		7,2 (0,9) <b>+ 38%</b>
60/40	Sans compatibilisant	285 (19)			4,1 (0,4)			2,2 (0,2)
	2% POB	338 (25)	+ 19%		4,8 (0,5)	+ 17%		3,2 (0,5) <b>+ 45%</b>

**Tableau C-6** : Evolution des propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de POB. Les différences significatives sont en gras.

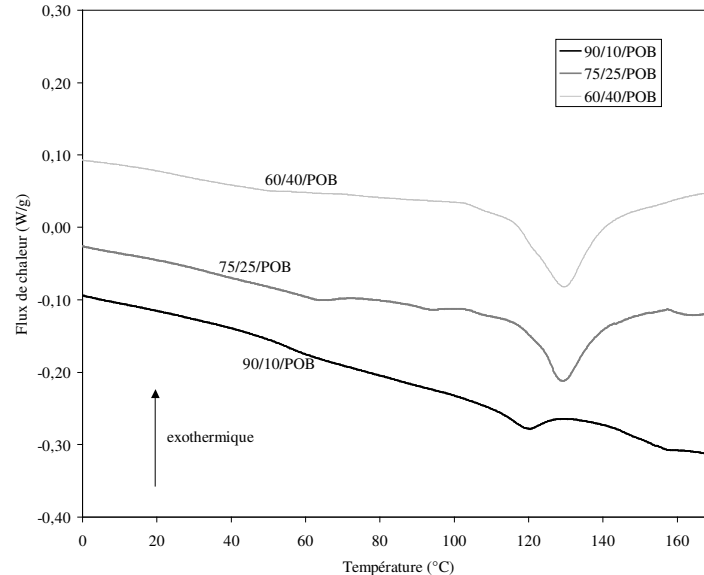
Nous pouvons donc conclure que l'addition de POB ne favorise que légèrement les interactions entre les composants du mélange induisant une amélioration partielle de l'adhésion à l'interface.

Des essais avec un excès de POB (4% massique) ont été réalisés afin de vérifier si l'effet couplant de celui-ci à l'interface avec le PLA n'est pas limité par une trop faible quantité d'amorceur. Il apparaît que cet excès de POB n'entraîne pas d'amélioration significative. Au contraire, toutes les caractéristiques mécaniques chutent brutalement en-dessous des valeurs obtenues pour les mélanges non compatibilisés, notamment en ce qui concerne l'allongement à la rupture. L'excès de POB peut être préjudiciable dans la mesure où il peut favoriser la dégradation des biopolymères. L'addition de 2% massique de POB semble donc suffisante pour initier la formation d'un agent de compatibilisation.

### III.2.2. Influence sur les propriétés thermiques

Afin de caractériser nos mélanges amidon plastifié/PLA et de mettre en évidence l'influence de l'addition de POB, les transitions thermiques ont été étudiées par analyse enthalpique différentielle. L'objectif est d'observer une amélioration du niveau de compatibilité mise en évidence par des abaissements significatifs des températures de transition.

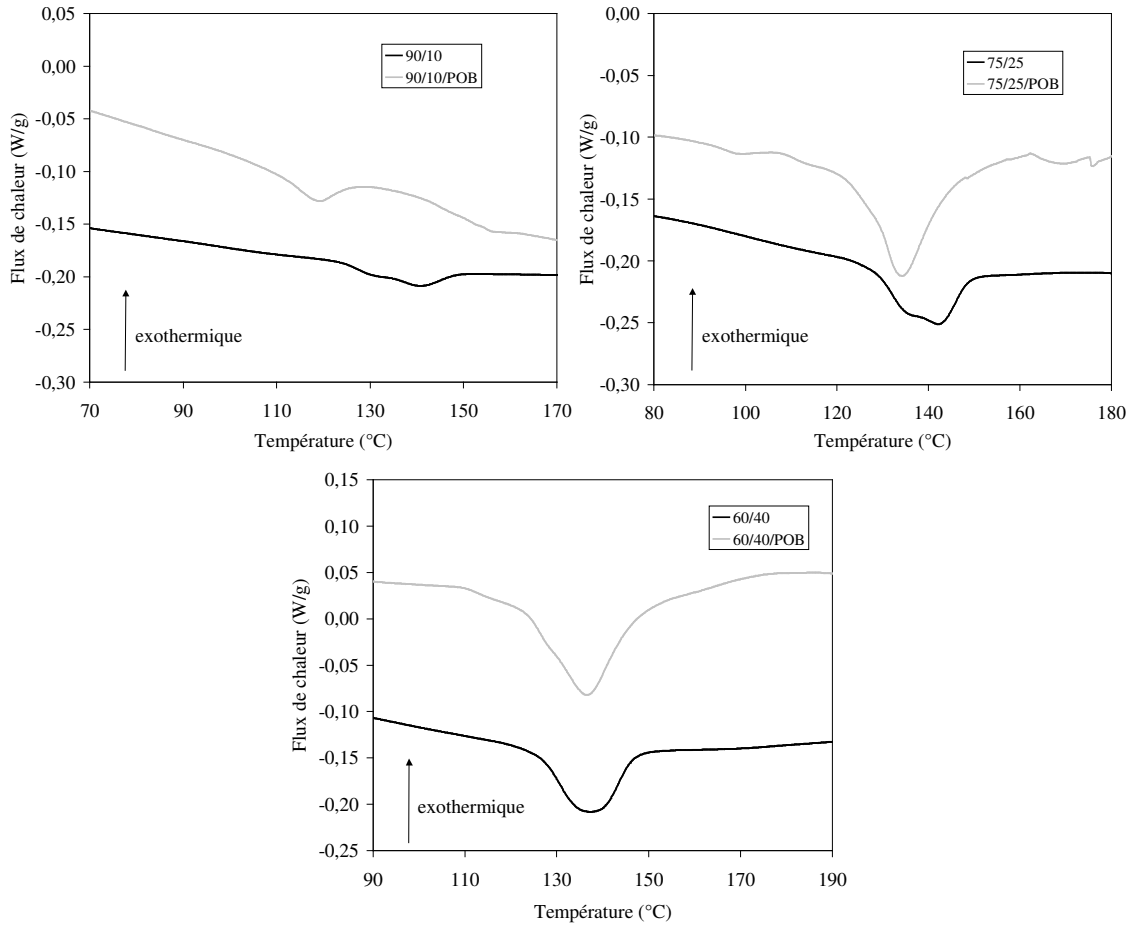
La Figure C-20 permet d'observer les thermogrammes obtenus pour les différents mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de POB en fonction de la fraction massique en PLA et réalisés à partir du protocole décrit §II.3.2. On peut noter que la transition vitreuse de l'amidon plastifié est difficilement observable. Il apparaît cependant que la Tg du PLA diminue quand la proportion d'amidon plastifié augmente. Celle-ci est donc dépendante de la composition du mélange, en accord avec la littérature (Martin et Avérous, 2001). Cependant, comme dans le cas de mélanges non compatibilisés, on peut aussi supposer que la masse molaire du PLA diminue par dégradation quand le taux d'amidon plastifié augmente, ce qui entraîne une diminution de la Tg.



**Figure C-20** : Thermogrammes des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de POB en fonction de la fraction massique de PLA

La Figure C-21 présente les pics de fusion du PLA des mélanges non compatibilisés et compatibilisés. Les valeurs de Tf sont résumées dans le Tableau C-7. Il apparaît que quelle

que soit la fraction massique de PLA (10%, 25% ou 40%), un abaissement significatif de la température de fusion des mélanges compatibilisés par rapport aux mélanges non compatibilisés a lieu après addition de POB.



**Figure C-21** : Comparaison des pics de fusion des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (—) et compatibilisés par addition de POB (---) en fonction de la fraction massique de PLA

On peut supposer que l'influence de la masse molaire du PLA dans les mélanges non compatibilisés et compatibilisés est la même, ce qui permettrait de dire que la diminution significative de  $T_f$  n'est due qu'à une amélioration de la compatibilité. Cependant, l'écart entre les  $T_f$  diminue quand le taux de PLA augmente dans le mélange. Si l'on suppose que les masses molaires du PLA ne varient pas entre des mélanges de même composition, on peut supposer qu'une compétition entre un phénomène de dégradation du PLA et le couplage entre polymères a lieu.

Le Tableau C-7 compare également les enthalpies de fusion et le taux de cristallinité du PLA (calculé à partir de l'équation C-1) entre les mélanges initiaux et les mélanges compatibilisés. On observe à nouveau que l'enthalpie diminue quand la fraction massique d'amidon plastifié augmente. Pour les fractions importantes d'amidon plastifié (75 et 90%), on observe une diminution significative de  $\Delta H_f$  pour les mélanges compatibilisés par rapport aux mélanges initiaux. On a également pu établir précédemment que l'amidon favorise la cristallisation du PLA de manière directe ou indirecte. Cependant, le Tableau C-7 met en évidence une diminution de la cristallinité du PLA pour les fractions importantes d'amidon plastifié dans le cas des mélanges compatibilisés. Ces évolutions de cristallinité se traduisent sur le module en traction.

	Tf °C	$\Delta H_f$ J.g <sup>-1</sup>	X <sub>CPLA</sub> %
90/10	137	3,27	35
90/10/POB	120	1,70	18
75/25	138	8,58	37
75/25/POB	134	5,90	25
60/40	139	12,85	35
60/40/POB	136	14,68	39
PLA	147	21,75	23

**Tableau C-7** : Comparaison des températures et enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PLA rapportés à la quantité de PLA dans le cas de mélanges compatibilisés par addition de POB

En conclusion, l'addition de POB paraît améliorer légèrement la compatibilité des mélanges amidon plastifié/PLA bien que son action semble assez limitée. Le rendement de la réaction entre les groupements fonctionnels des deux polymères est probablement faible induisant une faible formation *in-situ* d'agent de compatibilisation.

### III.3. COMPATIBILISATION PAR ADDITION DE DIISOCYANATE – EFFET SUR LES PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES

La compatibilisation par addition de diisocyanate repose sur des réactions d'addition entre la fonction isocyanate et la fonction hydroxyle de l'amidon ou du PLA qui donne une fonction uréthane (Figure C-1). Il s'agit de former des ponts entre les macromolécules.

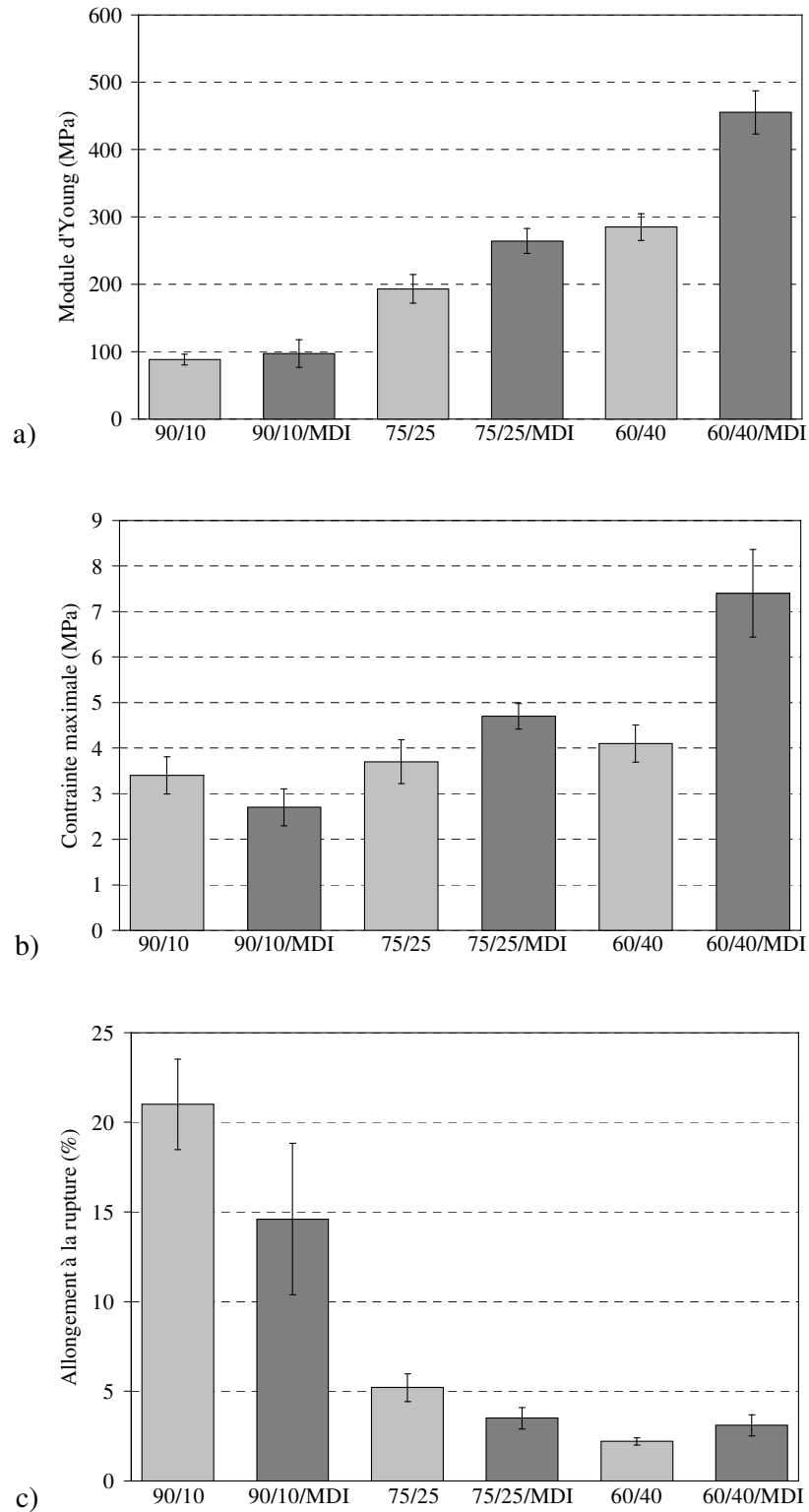
### **III.3.1. Effets sur les propriétés mécaniques**

Comme précédemment, les mélanges compatibilisés par addition de MDI ont été caractérisés par des tests en traction permettant de déterminer le module d'Young, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture des matériaux. Les résultats sont présentés par la Figure C-22. Les écarts significatifs déterminés à partir d'un test de Student (intervalle de confiance de 95%) sont résumés dans le tableau C-8.

En ce qui concerne le module d'Young, aucune amélioration n'est observée pour les mélanges à faible taux en PLA (10% massique). On note une diminution significative de la contrainte pour cette même composition. Cependant, pour les mélanges plus riches en PLA, (25 et 40% massique), une augmentation significative du module et de la contrainte est observée, caractéristique de l'augmentation de la rigidité du matériau.

Les mélanges riches en amidon plastifié (75 et 90% massiques), présentent une diminution significative de l'allongement à la rupture montrant que ces matériaux sont moins ductiles. En revanche, pour les mélanges présentant une fraction massique importante en PLA (40% massique), l'augmentation est significative. On obtient un matériau plus ductile.

L'efficacité de l'addition de MDI dans les mélanges est liée à la fraction massique de PLA. Ainsi, dans le cas de mélanges compatibilisés riches en amidon plastifié, les propriétés mécaniques chutent alors que les mélanges comportant 40% massique de PLA présentent une augmentation générale de leurs propriétés mécaniques. On peut une fois encore supposer que la probabilité de former un copolymère PLA-amidon est plus importante dans le cas où le mélange est riche en PLA.



**Figure C-22 :** Comparaison du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (□) et compatibilisés par addition de MDI (■)

		E				$\sigma$			$\epsilon$
		MPa				MPa			%
90/10	Sans compatibilisant	88 (8)				3,4 (0,4)			21,0 (2,6)
	2% MDI	97 (21)	<b>+ 10%</b>			2,7 (0,4)	<b>- 21%</b>		14,6 (4,2) <b>- 30%</b>
75/25	Sans compatibilisant	193 (21)				3,7 (0,5)			5,2 (0,8)
	2% MDI	264 (19)	<b>+ 37%</b>			4,7 (0,3)	<b>+ 27%</b>		3,5 (0,6) <b>- 33%</b>
60/40	Sans compatibilisant	285 (19)				4,1 (0,4)			2,2 (0,2)
	2% MDI	455 (32)	<b>+ 60%</b>			7,4 (1,0)	<b>+ 80%</b>		3,1 (0,5) <b>+ 41%</b>

**Tableau C-8** : Evolution des propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de MDI. Les différences significatives sont en gras.

Il ressort que l'addition de MDI favorise plus particulièrement le module d'Young et la contrainte maximale permettant d'obtenir alors des matériaux plus rigides. On peut supposer que des liaisons chimiques fortes se sont formées à l'interface amidon plastifié/PLA, induisant ainsi une amélioration de l'adhésion et donc de meilleures performances.

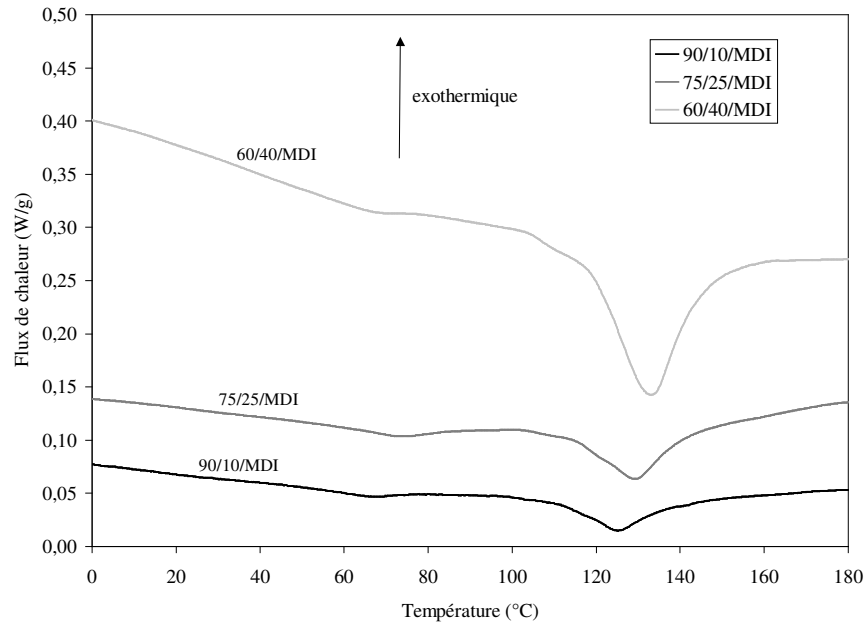
Comme mentionné précédemment (Partie C, Chapitre I, §I.1.2.), les groupements isocyanates présentent une haute réactivité avec les groupements hydroxyles. Des tests ont donc été réalisés avec un excès de MDI (4% massique) afin de vérifier si son action limitée en tant qu'agent de compatibilisation n'est pas dû au fait qu'il est consommé par l'eau et/ou le glycérol de l'amidon plastifié. Wang et al. (2002b) ont signalé que ces réactions parasites occasionneraient une diminution de la contrainte et de l'allongement. Les tests avec 4% massique de MDI ont montré des résultats similaires à ceux obtenus avec 2% massique. Une addition en excès n'apporte donc pas d'amélioration notable, mais visiblement n'entraîne pas d'effet de dégradation comme dans le cas du POB.

### III.3.2. Influence sur les propriétés thermiques

Les mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de MDI ont été caractérisés par analyse enthalpique différentielle, permettant ainsi de mettre en évidence l'évolution des transitions thermiques.

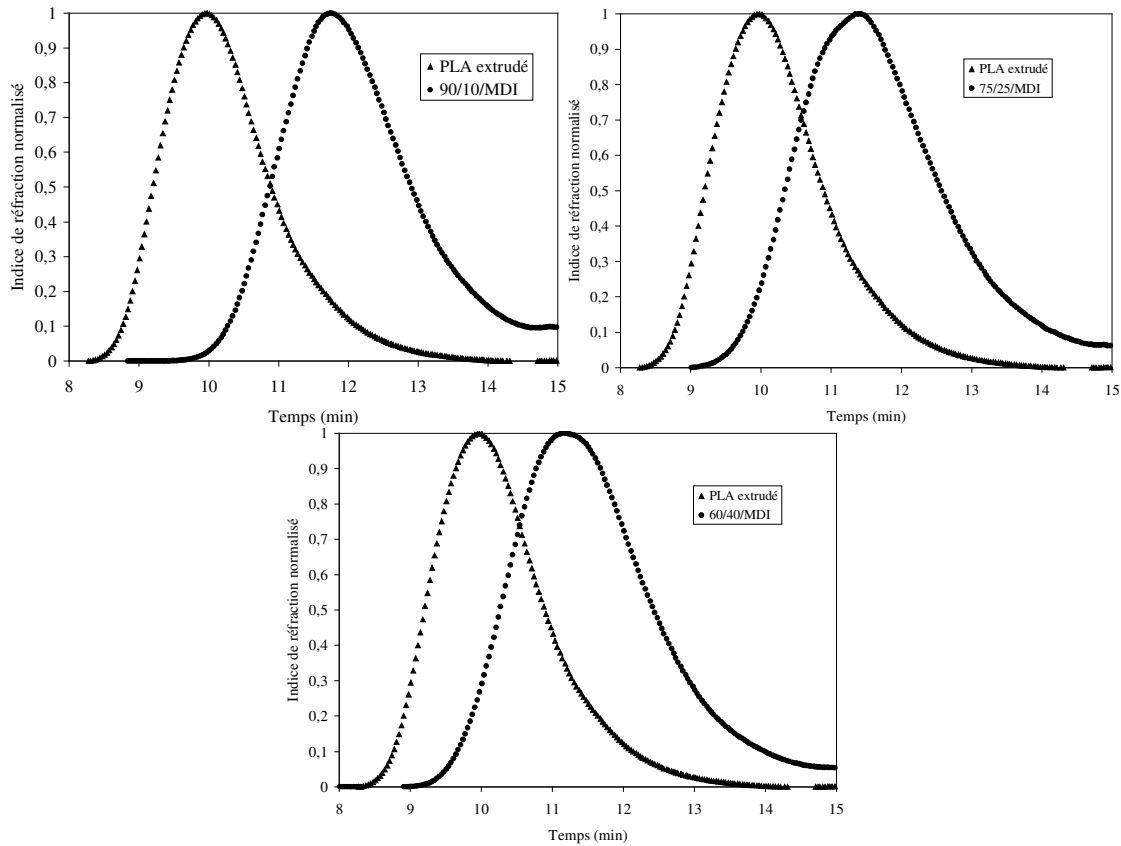


Les thermogrammes obtenus pour les mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de MDI en fonction de la fraction massique de PLA et réalisés grâce au protocole décrit §II.3.2. sont présentés sur la Figure C-23.



**Figure C-23** : Thermogrammes des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de MDI en fonction de la fraction massique de PLA

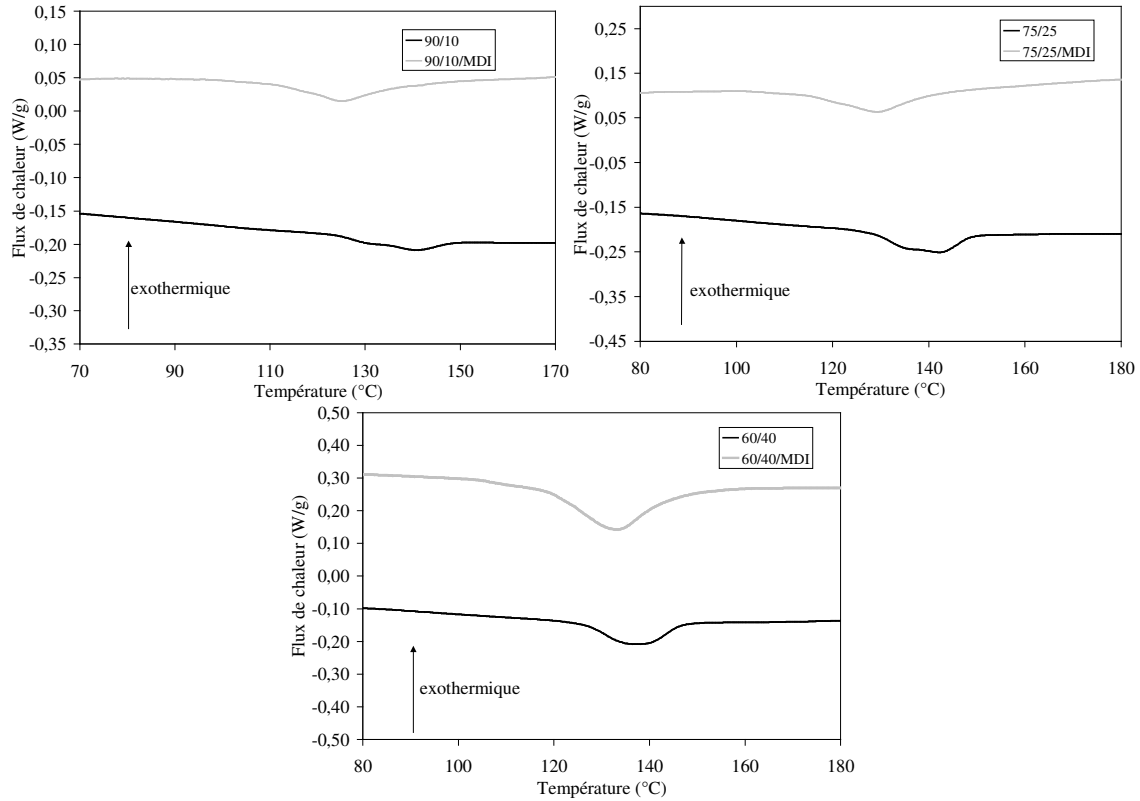
Il apparaît que la Tg du PLA dans les mélanges diminue quand le taux d'amidon plastifié augmente. Une fois encore, différents phénomènes peuvent intervenir : une amélioration de la compatibilité, l'influence du glycérol, de la masse molaire du PLA et celle des oligomères, produits par la dégradation du PLA. La Figure C-24 présente les chromatogrammes du PLA seul et dans les différents mélanges compatibilisés. On peut observer que la masse molaire du PLA est d'autant plus faible que le mélange est riche en amidon plastifié du fait du cisaillement important pendant la mise en œuvre. En accord avec Fox-Flory, on peut conclure que les Tg diminuent quand le taux d'amidon plastifié augmente. L'influence de la masse molaire apparaît comme un phénomène prépondérant.



**Figure C-24 :** Chromatogrammes du PLA seul et dans les mélanges obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

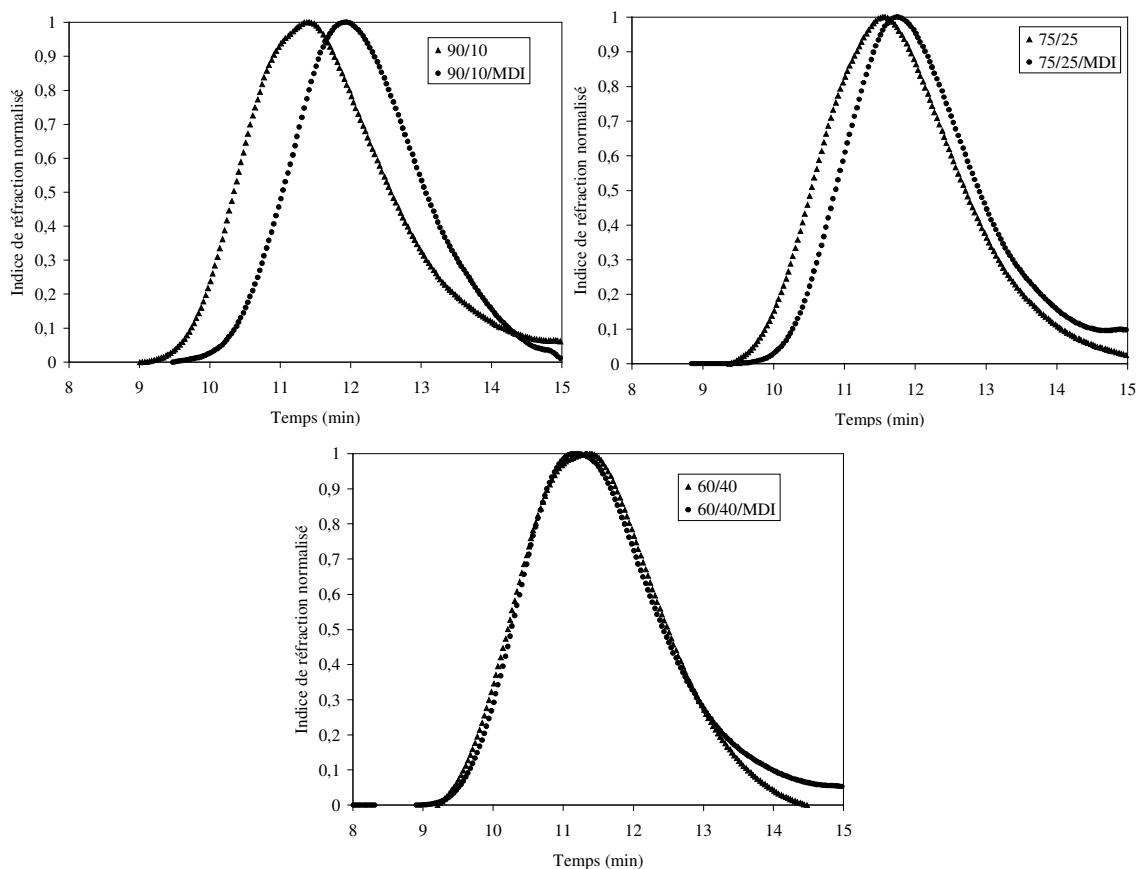
La Figure C-25 compare les pics de fusion des différents mélanges compatibilisés ou non. Un abaissement significatif de la température de fusion vers des températures plus basses est observé, les valeurs sont présentées dans le Tableau C-9. Cela peut suggérer une amélioration du niveau de compatibilité. Les évolutions observées entre compatibilisés et non compatibilisés sont équivalentes à celles observées avec le POB (Tableau C-7).

Les écarts de  $T_f$  diminuent quand le taux de PLA augmente dans les mélanges. Il paraît donc intéressant de comparer l'influence de la masse molaire du PLA dans les mélanges non compatibilisés et dans les mélanges compatibilisés. C'est ce que présente la Figure C-26.



**Figure C-25 :** Comparaison des pics de fusion des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (—) et compatibilisés par addition de MDI (---) en fonction de la fraction massique de PLA

D'après la Figure C-26, pour les mélanges riches en amidon plastifié, on observe une diminution de la masse molaire du PLA dans le cas de mélanges compatibilisés. L'addition de MDI provoquerait une dégradation supplémentaire du PLA. Par contre, pour les mélanges riches en PLA, la masse molaire de ce dernier ne varie pas après addition de MDI. L'action du MDI ne permet pas de contre-balancer la dégradation du PLA pour les mélanges faiblement concentrés en PLA.



**Figure C-26** : Chromatogrammes du PLA dans les mélanges non compatibles (▲) et compatibles (●) obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

	Tf °C	$\Delta H_f$ J.g <sup>-1</sup>	X <sub>CPLA</sub> %
PLA	147	21,75	23
90/10	137	3,27	35
90/10/MDI	125	2,85	31
75/25	138	8,58	37
75/25/MDI	129	10,28	44
60/40	139	12,85	35
60/40/MDI	133	15,56	42

**Tableau C-9** : Comparaison des températures et enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PLA rapportés à la quantité de PLA dans le cas de mélanges compatibles par addition de MDI

Le Tableau C-9 compare également l'évolution des enthalpies de fusion et de la cristallinité du PLA en fonction de la fraction de PLA pour les mélanges initiaux et ceux compatibilisés. Comme précédemment, dans le cas des mélanges compatibilisés, on observe une diminution de l'enthalpie de fusion quand la fraction d'amidon plastifié augmente. Cependant, cette évolution est plus faible en comparaison aux mélanges initiaux. En ce qui concerne le taux de cristallinité du PLA, celui des mélanges compatibilisés est supérieur à celui du PLA seul. On note également une augmentation de la cristallinité du PLA pour les mélanges compatibilisés par rapport aux mélanges sans MDI. L'addition de MDI favoriserait donc particulièrement la cristallisation du PLA dans les mélanges à plus forte concentration en PLA. Ceci se traduit aussi par une forte évolution du module pour le mélange 60/40 compatibilisé.

#### **III.4. Conclusion**

En conclusion, le but de cette étude était de tester la compatibilisation réactive des mélanges amidon plastifié/PLA par addition de peroxyde et de diisocyanate afin de provoquer la formation *in-situ* d'agent de compatibilisation. La faible action compatibilisante de ces additifs est mise en évidence par une légère amélioration des propriétés mécaniques.

L'abaissement de la température de transition vitreuse et de la température de fusion, habituellement caractéristique d'une amélioration de la compatibilité a pu être observé. L'influence de plastifiants sur ces températures ne doit pas être négligée. De plus, des mesures en SEC ont montré une diminution de la masse molaire du PLA d'autant plus importante que les mélanges sont riches en amidon plastifié, entraînant par conséquent une diminution des températures de transitions. Beaucoup de phénomènes entrent donc en jeu, il est donc difficile de conclure sur le niveau d'amélioration de la compatibilité par addition de POB ou MDI.



## **CHAPITRE IV. COMPATIBILISATION IN-SITU DES MELANGES AMIDON PLASTIFIE/PLA PAR AJOUT D'UN COPOLYMERE AMPHIPHILE**

Une des stratégies de compatibilisation consiste à introduire, pendant la mise en œuvre des systèmes amidon plastifié/PLA, un compatibilisant déjà élaboré de type copolymère. L'objectif est de conserver le squelette amidon en modifiant les extrémités de chaînes hydroxyle, en grande partie responsables des problèmes de compatibilité, par greffage de chaînes hydrophobes afin d'améliorer l'adhésion à l'interface entre les constituants.

Comme nous l'avons développé dans la partie bibliographique, cette étude présente dans un premier temps la synthèse et la caractérisation d'un copolymère greffé amphiphile, l'amylose-g-PLA. L'évaluation de son pouvoir compatibilisant sur les systèmes amidon plastifié/PLA sera également présentée.

### **IV.1. SYNTHÈSE DE L'AMYLOSE-G-PLA PAR ROP**

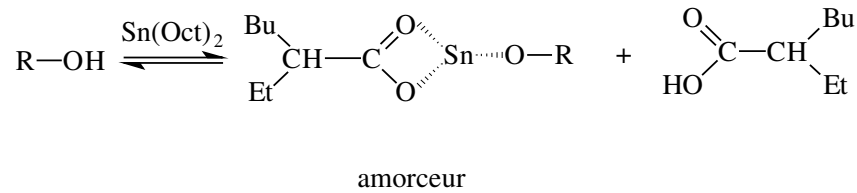
L'objectif de cette partie est la présentation de la synthèse d'un copolymère amphiphile et biodégradable, l'amylose-g-PLA. Ce copolymère greffé a été synthétisé par polymérisation du D,L-lactide sur l'amylose par ROP (ring-opening polymerization). Le mécanisme de "coordination-insertion" de la polymérisation par ouverture de cycle permet un contrôle des compositions relatives amylose/PLA et par conséquent de la longueur des greffons. Le copolymère a été développé dans le cadre d'une collaboration multilaboratoire (Appel d'offre CNRS Matériaux Nouveaux n°48/2002).

#### **IV.1.1. Mécanisme de la réaction**

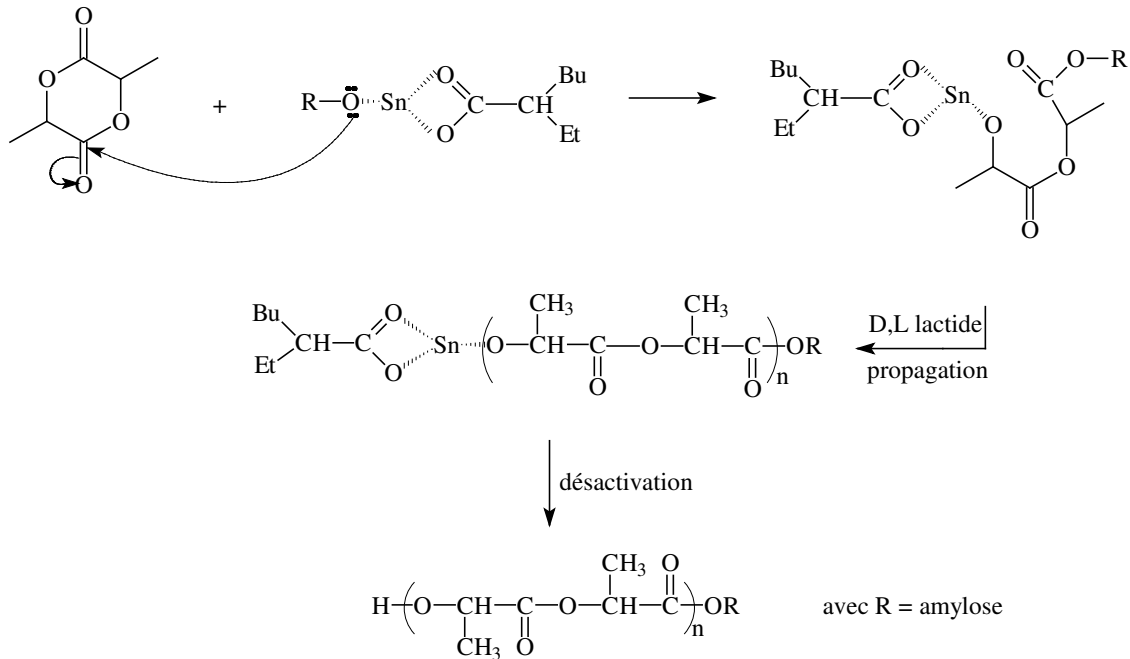
La synthèse de l'amylose-g-PLA (A-g-PLA) repose sur la polymérisation coordinative pseudo-anionique par ouverture des esters cycliques en milieu organique (Stridsberg, 2000). Le bis (2-éthylhexanoate) d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), assimilé à un double carboxylate, a été utilisé en tant qu'activateur pour amorcer la réaction. Le mécanisme réactionnel est illustré par la Figure C-27. La première étape consiste à faire réagir  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  avec les groupements hydroxyles de l'amylose. Les produits formés sont un amorceur à base d'étain et l'acide 2-éthyl hexanoïque.

La deuxième étape est l'ouverture de cycle du D,L-lactide par l'amorceur, suivie de la polymérisation du lactide.

1<sup>ère</sup> étape :



2<sup>ème</sup> étape :



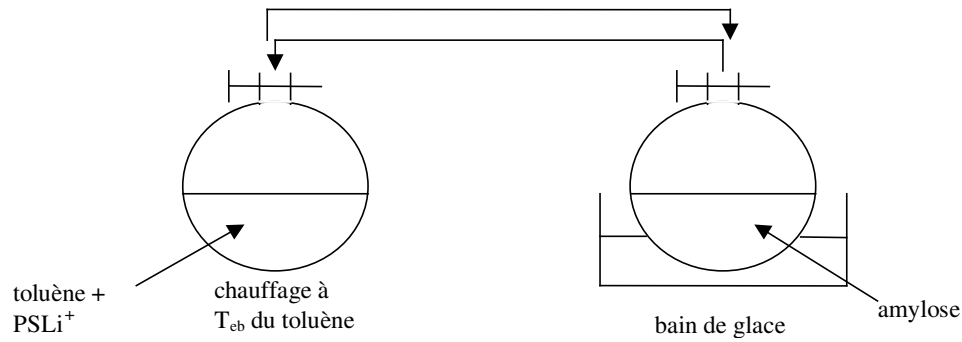
**Figure C-27** : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'amylose-g-PLA par polymérisation par ouverture de cycles

#### IV.1.2. Mode opératoire

D'après le fournisseur de l'amylose (Aldrich, France), celle-ci contient du butanol et de l'eau. Ces deux composés possèdent des groupements hydroxyles capables de réagir avec le bis (2-éthylhexanoate) d'étain et peuvent donc parasiter la réaction et générer de l'homo-PLA à la place du copolymère. La première étape consiste à sécher l'amylose à 90°C pendant 15 heures sous vide dynamique, ce qui permet d'éliminer 9% d'eau, dans notre cas. Afin

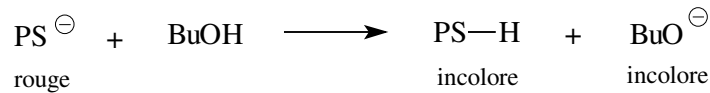


d'éliminer le butanol et éventuellement l'eau résiduelle, une distillation azéotropique a été effectuée, illustrée par la Figure C-28.



**Figure C-28** : Distillation azéotropique de l'amylose par le toluène sous vide statique

La distillation s'effectue sur paroi froide. Tout le système est sous vide statique. Le polystyryl lithium est l'indicateur coloré rouge qui permet de s'en assurer. La Figure C-29 explique son rôle.



**Figure C-29** : Exemple de mécanisme réactionnel du polystyryl lithium sur le butanol

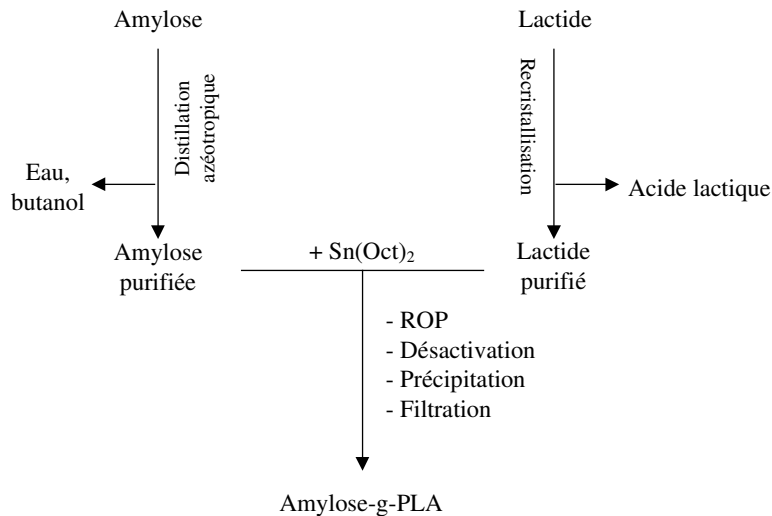
Comme l'illustre la Figure C-28, l'opération consiste à chauffer d'un côté et refroidir de l'autre. Une distillation a ensuite lieu dans l'autre sens. Si l'on observe que, dans le sens "retour", le distillat se décolore, cela signifie que des impuretés ont été éliminées. Du PSLi<sup>+</sup> est alors ajouté afin de retrouver la couleur rouge et la distillation recommence. Elle est réalisée autant de fois qu'il est nécessaire pour éliminer tout le butanol et l'eau. La distillation peut prendre fin quand la coloration rouge de l'indicateur est stable. On obtient à la fin une amylose purifiée solubilisée dans le toluène.

L'étape suivante est la recristallisation du lactide. Lors de cette recristallisation, on joue sur la différence de solubilité du produit dans le solvant à différentes températures. Le solvant doit solubiliser le produit à haute température mais pas à basse température. En revanche, il doit solubiliser les impuretés à toute température. Dans notre cas, l'impureté est l'acide lactique. Le solvant approprié est le toluène dont la température d'ébullition est de 110,6°C. Le mode opératoire consiste à placer dans un erlenmeyer du toluène que l'on porte à ébullition. Sous agitation magnétique, le lactide est ajouté progressivement. Dès que la limite

de solubilité est atteinte, du toluène chaud est ajouté jusqu'à solubilisation, etc.... Quand tout le lactide est dissout, on laisse refroidir pour recristallisation. Une fois recristallisé, l'ensemble est filtré sous vide sur fritté et séché sous vide dynamique pendant une nuit pour éliminer le toluène résiduel.

Le lactide est ensuite ajouté dans le ballon où a eu lieu la solubilisation de l'amylose dans le toluène, l'ensemble est placé sous courant d'azote à 100°C. Pendant quelques minutes, on laisse solubiliser le lactide puis on ajoute le bis (2-éthylhexanoate) d'étain. Trois sites OH/unité saccharide peuvent participer au greffage. La proportion introduite de Sn(Oct)<sub>2</sub> par rapport aux sites OH doit être de 3%, ce rapport permet de limiter les réactions secondaires de transestérification. On laisse réagir le mélange réactionnel à 100°C pendant 20 heures.

A la fin de la réaction, la chaîne est désactivée par ajout de EtOH/acOH. L'acide acétique apporte les H<sup>+</sup> qui permettent le passage de l'alcoolate en alcool. On laisse 30 minutes sous agitation et on évapore le toluène. Le produit est ensuite solubilisé dans le THF afin de le faire précipiter lentement dans du diéthyl éther (THF miscible dans Et<sub>2</sub>O). On filtre sous vide et on récupère le précipité (copolymère) qui est séché sous vide dynamique. Le filtrat, également recueilli et évaporé, est un liquide très visqueux qui pourrait être de l'homo PLA. La Figure C-30 résume les différentes étapes.



**Figure C-30** : Schéma des différentes étapes du mode opératoire

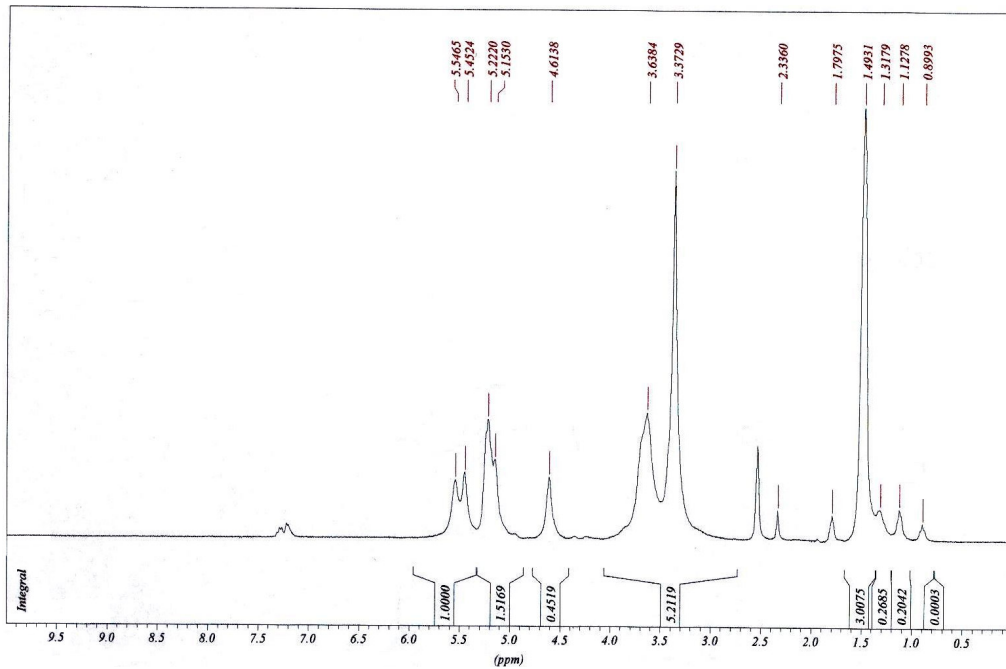
## IV.2. CARACTERISATION DE L'AMYLOSE-G-PLA

La caractérisation des produits synthétisés : précipité et filtrat est effectué par résonance magnétique nucléaire et analyse enthalpique différentielle. Les protocoles sont respectivement décrits §II.3.3. et §II.3.2.

#### IV.2.1. Par résonance magnétique nucléaire

La Figure C-31 présente le spectre RMN du précipité recueilli. On remarque pour 3,3729 et 3,6384ppm la présence des 6H glucosidiques caractéristiques des polysaccharides qui montrent donc la présence de l'amylose.

De plus, à 5,4524 et 5,5465ppm, on voit apparaître les pics correspondants aux OH de l'amylose. Si on effectue un spectre RMN en utilisant comme solvant DMSO + D<sub>2</sub>O (non présenté ici), ces pics disparaissent. Cela montre que seul le groupement OH primaire de l'amylose a réagi et porte un PLA. Les OH primaires sont beaucoup plus réactifs que les OH secondaires. Cependant, on aurait pu penser qu'après 20h de réaction, les OH secondaires auraient pu réagir. L'hypothèse émise est donc que toutes ces unités portent un greffon.

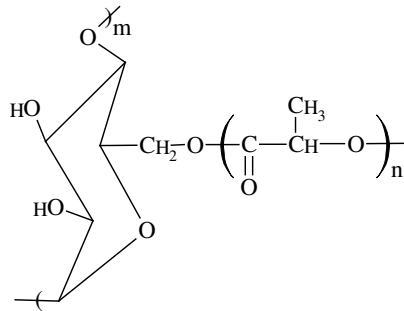


**Figure C-31** : Spectre RMN de l'amylose-g-PLA obtenue par ROP du lactide sur l'amylose catalysée par Sn(Oct)<sub>2</sub> (solvant = DMSO)

A 1,4931ppm, apparaît le pic du CH<sub>3</sub> du PLA. On peut donc supposer que 1,15 unités lactate ont été formées. Connaissant la masse molaire du motif PLA, on en déduit alors que la

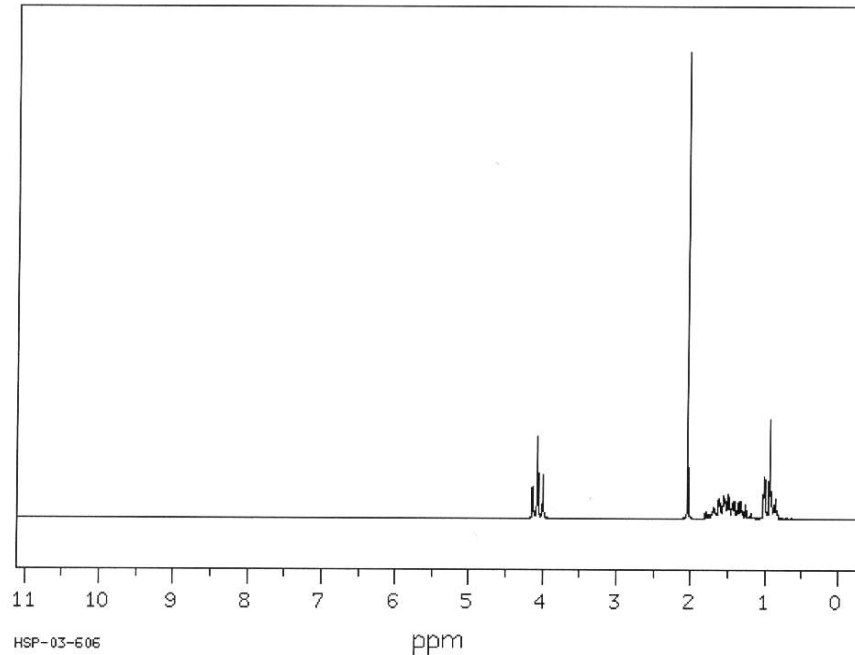
masse molaire du greffon est de l'ordre de  $83\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en supposant qu'il y a bien un greffon/unité glucose.

Cette masse faible suppose donc que les greffons sont très courts. Cependant, il apparaît que la ROP a fonctionné. La structure la plus probable de ce copolymère est représentée sur la Figure C-32 avec  $n$  très faible :  $1 < n < 2$ .

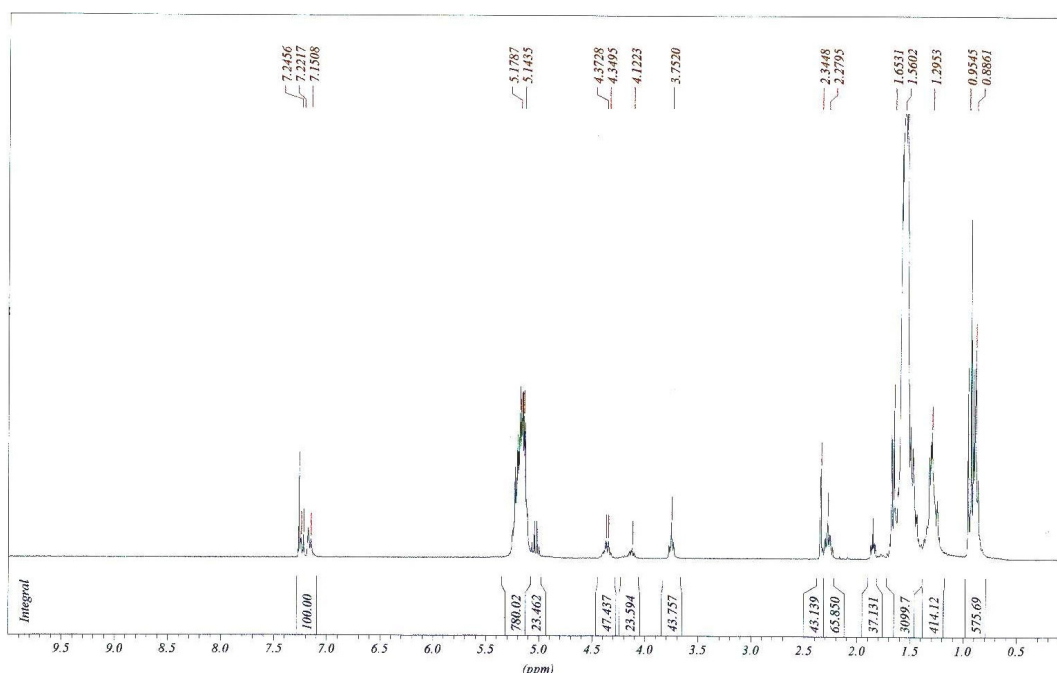


**Figure C-32** : Structure probable de l'amylose-g-PLA

Dans un premier temps, une comparaison est réalisée entre les déplacements chimiques du PLA et de l'acétate de butyle qui sert de molécule modèle et dont le spectre est représenté par la Figure C-33 et ceux du filtrat présenté Figure C-34.



**Figure C-33** : Spectre RMN de l'acétate de butyle (solvant =  $\text{CDCl}_3$ )



**Figure C-34** : Spectre RMN du filtrat recueilli après précipitation dans le diéthyl éther de l'amylose-g-PLA obtenue par ROP du lactide sur l'amylose catalysée par  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (solvant =  $\text{CDCl}_3$ )

Le spectre RMN du filtrat recueilli montre la formation d'homo PLA amorcé par BuOH. D'après le spectre RMN et en se basant sur le CH terminal, on peut en déduire qu'environ 16 unités lactate sont formées et que l'homo PLA amorcé par BuOH présente une masse molaire d'environ  $1258\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les distillations azéotropiques successives n'ont pas été suffisantes pour éliminer tout le butanol qui a contribué à la formation de l'homo PLA. On peut suggérer que la présence de liaisons H entre le butanol et l'amylose rend difficile son élimination.

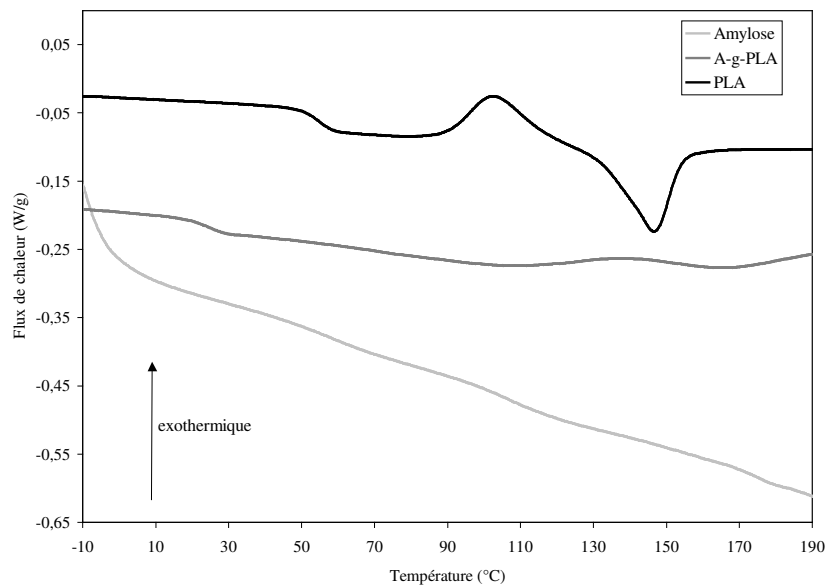
Pour résumer, la réaction entre l'amylose et le lactide catalysée par le bis (2-éthylhexanoate) d'étain et réalisée par ROP a mené à la formation d'un copolymère amylose-g-PLA constitué d'une dorsale amylose et de greffons PLA très courts. Malheureusement, l'autre produit formé est l'homo PLA amorcé par le butanol. La chaîne est ici plus longue que les greffons du copolymère. Cela est dû au fait que le butanol amorce beaucoup plus rapidement que le groupement OH primaire de l'amylose.

Afin de pallier à ces inconvénients, une solution consisterait à faire réagir une amylose silylée sur le lactide en présence du catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  afin de synthétiser un copolymère contrôlé. La silylation a pour but de protéger une partie des fonctions hydroxyles du

polysaccharide. Cette étape permet de contrôler le nombre de fonctions alcool et par la suite le nombre de greffon polyester du copolymère final. La silylation partielle de l'amylose permettrait également d'hydrophobiser celle-ci (Ydens et al., 2000 ; Rutot et al., 2001 ; Nouvel et al., 2002).

#### IV.2.2. Par analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle des transitions du copolymère formé permet également de le caractériser. La Figure C-35 permet de comparer les thermogrammes des matériaux purs : amylose et PLA, et celui du copolymère.



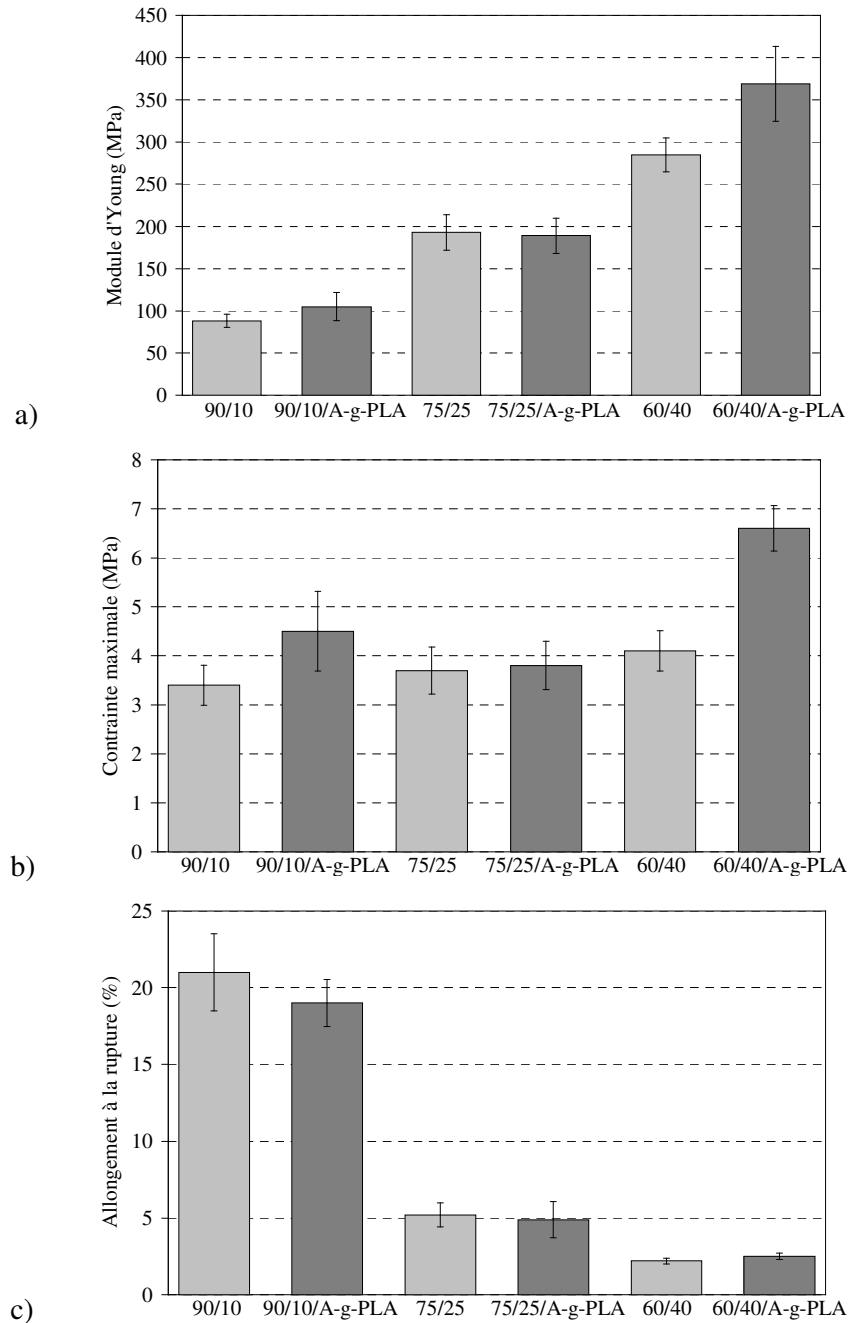
**Figure C-35 :** Comparaison des thermogrammes de l'amylose, du PLA et de l'amylose-g-PLA

Ce copolymère est caractérisé par une température de transition vitreuse de 23°C. Aucun pic de fusion n'est observé pour les greffons PLA du copolymère étant donné la faible longueur de ceux-ci déterminée par RMN.

L'étape suivante est la compatibilisation des mélanges amidon plastifié/PLA. Cette dernière a été réalisée par introduction pendant la mise en œuvre de 1% massique de amylose-g-PLA. L'étude des propriétés mécaniques et des transitions thermiques a permis de caractériser les mélanges et d'évaluer leur niveau de compatibilité (protocoles §II.3.1. et II.3.2.).

### IV.3. EFFETS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Des tests de traction ont permis l'étude du module d'Young, de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture des mélanges compatibilisés. C'est ce qui est représenté par la Figure C-36. Les écarts sont présentés dans le Tableau C-10.



**Figure C-36** : Comparaison du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (□) et compatibilisés par addition de A-g-PLA (■)

En ce qui concerne le module d'Young et la contrainte maximale, une amélioration significative est observée pour les mélanges contenant 10% et 40%wt de PLA, induisant une augmentation de la rigidité. En revanche, les mélanges contenant 25% de PLA ne présentent pas d'évolution significative. L'allongement à la rupture présente une amélioration significative pour les mélanges contenant 40%wt de PLA, conférant à ces mélanges une meilleure ductilité. En revanche, les mélanges à 10% ou 25%wt de PLA ne présentent pas de différences significatives. Les mélanges riches en PLA présentent les améliorations les plus significatives du fait d'une probabilité de couplage plus importante.

		E		$\sigma$		$\epsilon$	
		MPa		MPa		%	
90/10	Sans compatibilisant	88 (8)		3,4 (0,4)		21,0 (2,6)	
	1% A-g-PLA	105 (17)	+ 19%	4,5 (0,8)	+ 32%	19,0 (1,5)	- 10%
75/25	Sans compatibilisant	193 (21)		3,7 (0,5)		5,2 (0,8)	
	1% A-g-PLA	189 (21)	- 2%	3,8 (0,5)	+ 3%	4,9 (1,2)	- 6%
60/40	Sans compatibilisant	285 (19)		4,1 (0,4)		2,2 (0,2)	
	1% A-g-PLA	369 (45)	+ 29%	6,6 (0,5)	+ 61%	2,5 (0,2)	+ 14%

**Tableau C-10** : Evolution des propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de A-g-PLA. Les différences significatives sont en gras.

Dans le cas du mélange 60/40/A-g-PLA, on observe une amélioration de l'allongement à la rupture mais également du module d'Young et de la contrainte maximale. D'après Duquesne et al. (2001), cela signifie que le copolymère A-g-PLA ne favorise pas seulement une meilleure dispersion et une tension interfaciale plus faible mais contribue également à renforcer l'adhésion entre la phase dispersée et la matrice amyliacée. En accord avec ces auteurs, nous pouvons supposer qu'il existe des interactions entre les greffons PLA et le PLA du mélange pendant que des liaisons hydrogène assurent la cohésion entre la dorsale amylose et l'amidon plastifié. Il en résulte donc un matériau plus rigide mais aussi plus ductile.

De plus, d'après Duquesne et al. (2001) et Choi et al. (1999), le module d'Young et la contrainte seraient en étroite relation avec la cristallinité du PLA dans le mélange qui est gouvernée par les interactions entre les greffons PLA et le PLA du mélange. Les interactions entre les chaînes PLA du mélange et les greffons PLA disponibles ne contribueraient pas seulement à augmenter l'adhésion interfaciale et l'élasticité comme montré par l'augmentation

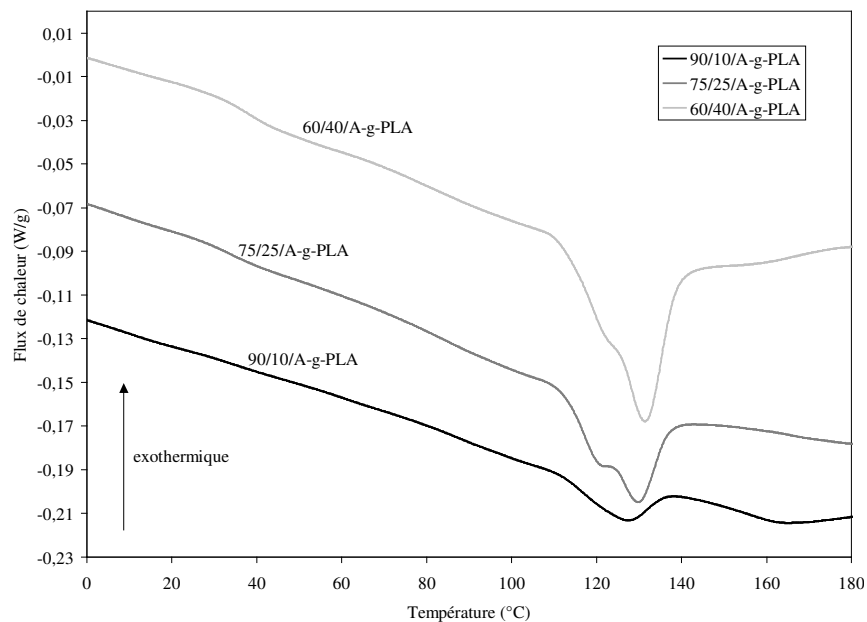


de la contrainte, mais cela permettrait également de favoriser la cristallisation du PLA, ce qui induirait l'augmentation de la rigidité. Cette hypothèse doit être vérifiée par une analyse des transitions thermiques.

#### IV.4. INFLUENCE SUR LES PROPRIETES THERMIQUES

Les transitions thermiques des mélanges compatibilisés ont été étudiées par analyse enthalpique différentielle, permettant ainsi de mettre en évidence la température de transition vitreuse, la température et l'enthalpie de fusion ainsi que le taux de cristallinité.

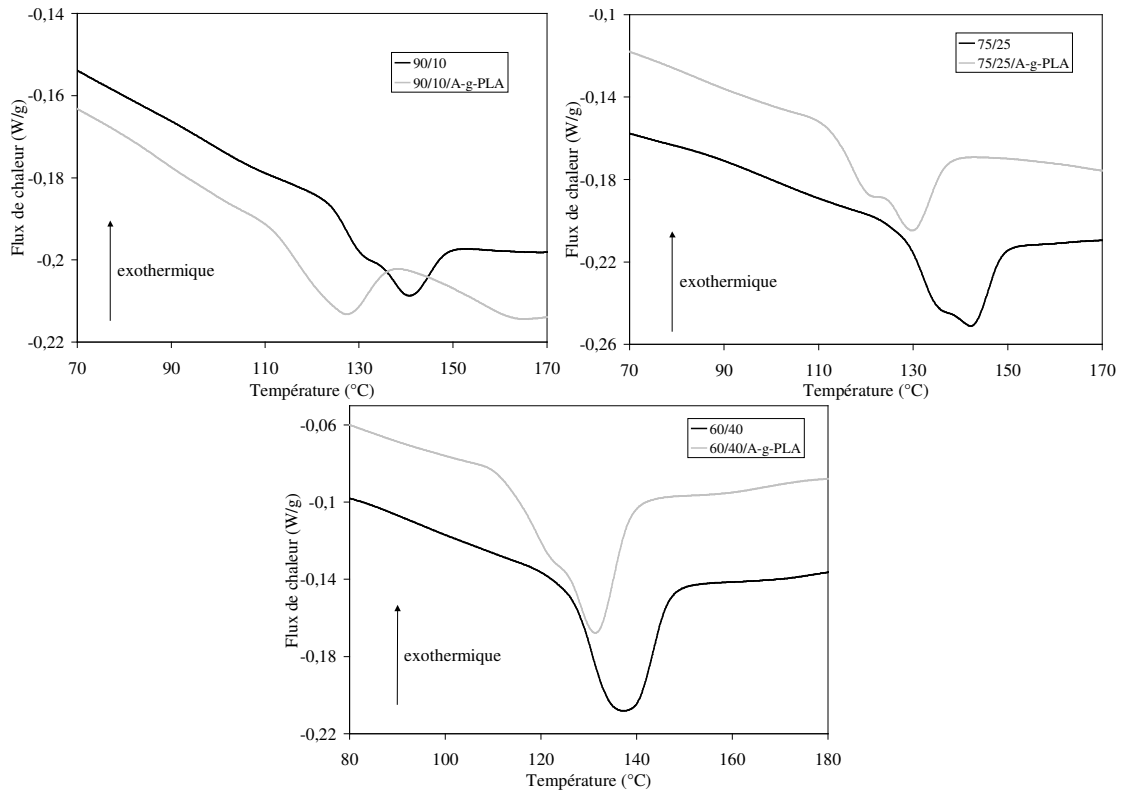
La Figure C-37 permet d'observer les thermogrammes obtenus pour les différents mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de A-g-PLA en fonction de la fraction massique en PLA.



**Figure C-37** : Thermogrammes des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de A-g-PLA en fonction de la fraction massique de PLA

Tous les mélanges présentent un pic de fusion de la phase cristalline mais leurs Tg sont très difficiles à identifier et à évaluer à partir d'analyse AED car la transition est très étalée en température. On peut néanmoins remarquer que la Tg du PLA dans les mélanges varie de façon monotone avec la fraction massique en PLA comme précédemment observé.

La Figure C-38 et le Tableau C-11 montrent l'évolution des températures de fusion des mélanges initiaux et compatibilisés. Il apparaît clairement que les mélanges présentent un décalage des températures vers des températures plus basses après addition du copolymère.



**Figure C-38** : Comparaison des pics de fusion des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (—) et compatibilisés par addition de A-g-PLA (---) en fonction de la fraction massique de PLA

Cependant, comme on l'a vu précédemment, cet abaissement de température n'est pas forcément dû à une amélioration de compatibilité mais peut aussi être attribué à une dégradation du PLA.

Le Tableau C-11 permet de plus de comparer les valeurs d'enthalpie de fusion et de taux de cristallinité du PLA pour le PLA pur, les mélanges initiaux et les mélanges compatibilisés par ajout de A-g-PLA. Le taux de cristallinité du PLA est calculé à partir de l'équation C-1. Ce tableau permet de constater que l'enthalpie de fusion diminue de façon régulière quand la fraction massique d'amidon plastifié augmente. Une comparaison de  $X_{cPLA}$  du PLA seul avec  $X_{cPLA}$  des mélanges montre clairement des valeurs plus importantes pour les mélanges amidon plastifié/PLA. On peut supposer que l'amidon plastifié favorise la cristallisation du

PLA. De plus, il apparaît que pour les mélanges contenant 40%wt de PLA,  $X_{CPLA}$  augmente de façon significative après addition de A-g-PLA.

	Tf °C	$\Delta H_f$ J.g <sup>-1</sup>	$X_{CPLA}$ %
PLA	147	21,75	23
90/10	137	3,27	35
90/10/A-g-PLA	126	3,20	34
75/25	138	8,58	37
75/25/A-g-PLA	129	8,86	38
60/40	139	12,85	35
60/40/A-g-PLA	131	14,91	40

**Tableau C-11** : Comparaison des températures et enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PLA rapportés à la quantité de PLA dans le cas de mélanges compatibilisés par addition de A-g-PLA

L'effet compatibilisant du A-g-PLA dans les mélanges peut être gouverné par des interactions intermoléculaires entre les greffons PLA du copolymère et les chaînes PLA. Le copolymère greffé et le PLA étant cristallisables, trois types d'interactions intermoléculaires peuvent avoir lieu (Choi et al., 1999) :

- Type 1 : ces interactions peuvent induire une cocrystallisation entre le copolymère greffé et le PLA. L'apparition de ce type d'interactions se traduira par une augmentation de la cristallinité et une amélioration de l'adhésion interfaciale, le tout induisant une augmentation de la rigidité du matériau.
- Type 2 : il s'agit d'interactions dipôle-dipôle entre les parties amorphes du copolymère greffé et du PLA. Dans ce cas, l'interface est également stabilisée mais une augmentation de la fraction amorphe est observée. Ceci induit une diminution de la cristallinité et une chute des propriétés mécaniques.
- Type 3 : dans ce cas, le nombre d'interactions est insuffisant car le copolymère n'est pas situé à l'interface mais constitue une phase indépendante. Sa cristallisation s'effectue indépendamment de celle du PLA. Dans ce cas, la cristallinité d'ensemble est constante mais l'adhésion interfaciale est faible. Il en résulte des propriétés mécaniques médiocres.

L'analyse simultanée des propriétés mécaniques et des transitions thermiques des mélanges compatibilisés a montré que l'addition de A-g-PLA permet d'augmenter la cristallinité du PLA ainsi que le module d'Young et la contrainte maximale. On peut donc supposer que des interactions intermoléculaires de type 1 ont lieu entre les greffons PLA du copolymère et les chaînes PLA. On peut émettre l'hypothèse d'une co-cristallisation.

## CONCLUSION

Les travaux antérieurs et cette étude ont montré les limites des associations amidon plastifié/polyester biodégradable sans ajout d'agent de compatibilisation. La démarche proposée consiste donc à compatibiliser ces mélanges. Deux stratégies ont été retenues :

- Réactions entre les groupements carboxyle du polyester (sites potentiels d'interactions) et les groupements hydroxyle de l'amidon en vue de la formation *in-situ* d'un compatibilisant par addition de peroxyde ou de diisocyanate
- Introduction pendant la mise en œuvre d'un copolymère greffé amphiphile que nous avons développé et caractérisé

On peut conclure que :

i) En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'addition de peroxyde de benzoyle (POB) permet d'améliorer particulièrement les valeurs d'allongement à la rupture alors que l'addition de 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI) favorise plus particulièrement le module d'Young et la contrainte maximale menant à des matériaux plus rigides. Cependant, les résultats les plus significatifs sont obtenus pour les mélanges contenant 40%wt de PLA. La probabilité de couplage paraît donc plus importante dans le cas de mélanges riches en PLA. L'addition de POB ou de MDI semble favoriser une amélioration partielle de l'adhésion à l'interface.

L'analyse des transitions thermiques par DSC a permis dans les deux cas de mettre en évidence un abaissement de la température de fusion par rapport aux mélanges non compatibilisés. Cet abaissement peut nous informer sur l'augmentation du niveau de miscibilité. Cependant, une étude en SEC a montré que le PLA subissait une dégradation pendant la mise en œuvre, susceptible d'entraîner une diminution de  $T_f$ . L'influence des plastifiants (glycérol contenu dans la formulation d'amidon plastifié et oligomères issus de la dégradation du PLA) sur les températures de transitions doit également être prise en compte.

L'étude a également montré que l'enthalpie de fusion des mélanges diminue quand la fraction d'amidon plastifié augmente. La cristallinité du PLA contenue dans les mélanges a été comparée à celle du PLA pur. Une augmentation a été observée laissant supposer que l'amidon plastifié favoriserait la cristallisation du PLA alors que l'addition de POB ou de MDI dans les mélanges riches en amidon plastifié limiterait la cristallisation du PLA. En

revanche, une augmentation significative de la cristallinité du PLA dans le cas de mélanges riches en PLA montre que le compatibilisant formé *in-situ* favoriserait sa cristallisation.

ii) Le copolymère amphiphile greffé est l'amylose-g-PLA (A-g-PLA) synthétisé par polymérisation pseudo-anionique par ouverture des esters cycliques en milieu organique, le bis (2-éthylhexanoate) d'étain étant utilisé comme activateur pour amorcer la réaction. Le spectre RMN du copolymère a montré la formation d'amylose-g-PLA malgré la faible longueur des greffons PLA, observation confirmée par DSC. Les tests de traction réalisés sur les mélanges compatibilisés après addition de ce copolymère ont montré une augmentation significative de la rigidité et de la ductilité de ces mélanges. Le copolymère semble contribuer à renforcer l'adhésion entre phases. Des interactions entre les greffons PLA et le PLA du mélange existent pendant que des liaisons hydrogène assurent la cohésion entre la dorsale amylose et l'amidon plastifié. L'augmentation de la rigidité peut également être induite par une augmentation de la cristallinité du PLA. L'analyse thermique par DSC montre en effet que le taux de cristallinité du PLA est plus important dans les mélanges compatibilisés que dans le PLA seul. Les valeurs de cristallinité sont également plus importantes que dans les mélanges non compatibilisés, favorisées par l'amylose-g-PLA. On peut conclure que l'effet compatibilisant du A-g-PLA dans les mélanges est gouverné par des interactions intermoléculaires entre les greffons PLA du copolymère et les chaînes PLA. Le copolymère greffé et le PLA étant cristallisables, des interactions de Type I d'après la classification de Choi ont lieu. Ces interactions peuvent induire une cocrystallisation entre le copolymère greffé et le PLA. L'apparition de ce type d'interactions se traduit par une augmentation de la cristallinité et une amélioration de l'adhésion interfaciale, le tout induisant une augmentation de la rigidité du matériau.

*Conclusion générale et  
perspectives*





## CONCLUSION GENERALE

Des approches antérieures avaient montré que pour des mélanges amidon plastifié / polyester biodégradable, on obtenait des niveaux différents de compatibilité entre phases. Cette étude qui poursuit ces travaux antérieurs a pour objet de :

- comprendre et prévoir les phénomènes mis en jeu
- apporter des solutions.

Ce travail de thèse a donc permis dans un premier temps d'étudier la compatibilité interfaciale de ces systèmes par l'intermédiaire de leurs propriétés interfaciales, mécaniques, rhéologiques et structurales, ainsi que d'établir différentes relations structure-propriétés. Les limites des associations amidon plastifié / polyester biodégradable sans agent de compatibilisation étant connues, la deuxième partie du travail a été orientée vers l'incorporation de compatibilisants par deux approches différentes.

Afin de caractériser la compatibilité interfaciale des mélanges, plusieurs approches ont été étudiées : la tension interfaciale à l'état solide et à l'état fondu, les propriétés mécaniques et leur modélisation, les propriétés rhéologiques et leur modélisation et enfin la morphologie. Les matériaux utilisés sont une formulation d'amidon de blé plastifié avec 35% de glycérol (A65G35) mélangée avec différents polyesters biodégradables commercialisés : le poly(acide lactique) (PLA), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le poly(butylène)succinate-co-(butylène)adipate (PBSA), le poly(butylène)adipate-co-(butylène)téréphtalate (PBAT) et le poly(ester amide) (PEA). Les mélanges ont été réalisés par extrusion et mis en forme par injection.

Les mesures de tension interfaciale à l'état solide ont été réalisées par la méthode de l'angle de contact. Le caractère polaire des polyesters biodégradables et de l'amidon plastifié a été mis en évidence au travers de fortes valeurs de composante polaire de l'énergie de surface. Les calculs de tension interfaciale ont montré des valeurs très élevées caractéristiques de mélanges non miscibles. Les calculs des travaux théoriques d'adhésion ont montré différents niveaux de compatibilité. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les mélanges A65G35/PEA, signe d'une compatibilité partielle en accord avec des travaux antérieurs. Cette approche a donc permis de développer une méthode prédictive qui estime correctement l'affinité entre constituants du mélange et prévoit leur potentiel de compatibilisation.

Afin d'accéder à des caractéristiques plus proches de celles de la mise en œuvre lors de la structuration du mélange, des mesures de tension interfaciale à l'état fondu ont été entreprises. Malheureusement, le caractère thermo-mécano-plastique de l'amidon plastifié ne nous a pas permis de réaliser de telles mesures sur nos systèmes.

Des essais de traction uniaxiale ont permis de déterminer les caractéristiques classiques de nos mélanges (module, contrainte et allongement). Les mélanges A65G35/PLA et A65G35/PCL présentent des propriétés mécaniques caractéristiques de mélanges non compatibles. Par contre, les mélanges à base de PBAT, PBSA et PEA font apparaître une compatibilité plus importantes avec la phase amylicée.

La contribution de la fraction de polyester sur le module et la contrainte maximale a été mise en évidence avec des modèles prévisionnels : modèles de Reuss, de Voigt et de Davies. Ces modèles ne tenant pas compte de la morphologie du mélange, le modèle de Takayanagi introduisant un paramètre ajustable assimilable au seuil de percolation et celui de Kerner ont alors été appliqués aux mélanges pour lesquels l'amidon est majoritaire. De bons ajustements ont été observés. La corrélation entre valeurs expérimentales et théoriques étant la plus importante pour les mélanges A65G35/PEA, les modèles prédictifs pourraient intégrer également un facteur lié à la compatibilité.

La contrainte maximale a également été modélisée en fonction de la composition en polyester, par application des modèles de Nielsen, de Nicolais-Narkis et du modèle de porosité. Un bon ajustement global a été observé.

En conclusion, que ce soit pour le module d'Young ou la contrainte maximale, les modèles appliqués semblent approcher le comportement mécanique de nos mélanges tout en apportant des informations sur la morphologie et les niveaux d'adhésion, donc de compatibilité.

Les propriétés rhéologiques des mélanges ont été évaluées par des mesures de viscosité en ligne obtenues par une filière instrumentée. Les viscosités de chaque matériau ont été déterminées en fonction de la vitesse de cisaillement, permettant de déterminer une gamme de viscosité. Le caractère rhéofluidifiant de l'amidon plastifié et des polyesters biodégradables a été mis en équation par la loi-puissance. Cette loi introduit deux paramètres : l'indice de pseudo-plasticité et la consistance. L'indice de pseudo-plasticité "m" a été corrélé avec le caractère polaire du matériau. La consistance K est thermo-dépendante et est fonction de l'énergie d'activation considérée comme un facteur de sensibilité thermique.

L'évolution de la viscosité des mélanges a été reliée aux différentes compositions et comparée systématiquement à la loi d'additivité logarithmique, faisant apparaître une déviation négative. Cette déviation a été quantifiée : sa variation est proportionnelle à l'affinité entre composants du mélange, ce qui a permis de montrer une compatibilité partielle de certains mélanges. Les mélanges ont été modélisés par l'équation de Lin et le modèle de Bousmina-Palierne-Utracki (BPU) et comparés à la loi de Bingham. L'équation de Lin et le modèle BPU introduisent le concept de glissement interfacial au travers d'un paramètre ajustable. Une faible valeur de ce dernier a été obtenue pour les mélanges A65G35/PEA, ce qui serait lié aux interactions entre amidon plastifié et polyester dues au caractère polaire marqué du PEA.

L'objectif de l'étude morphologique était d'observer, en fonction de la fraction de polyester dans les mélanges, la structure obtenue. Des domaines co-continus ou une structure discontinue granulaire peuvent se former. Des mesures gravimétriques après extraction au solvant ont permis de déterminer les seuils de percolation des polyesters ainsi que les régions de co-continuité complètes. Pour les systèmes A65G35/PLA et A65G35/PCL, les valeurs expérimentales obtenues sont caractéristiques de mélanges non compatibles. Les autres mélanges présentent des comportements typiques de systèmes compatibles, ce qui est en désaccord avec les fortes valeurs de tension interfaciale. L'existence d'interactions du type mécanique est supposée.

L'observation microscopique des mélanges a mis en évidence une morphologie "phase dispersée dans matrice" avant le seuil de percolation et une morphologie co-continue après. Ceci est en accord avec les courbes de développement de la continuité des polyesters. Un décalage du point d'inversion de phase a été observé vers des concentrations faibles en polyester dans le cas où le polyester est moins visqueux que la phase amylicée et inversement. Le rapport de viscosité a donc été étudié au travers de l'application de deux modèles (Jordhamo, et Chen et Su) afin de prédire la localisation du point d'inversion de phase. L'ajustement peu satisfaisant a montré que d'autres paramètres tels que la tension interfaciale et la dimension des phases sont également à prendre en compte. Enfin, l'implication de la morphologie sur les propriétés mécaniques a été étudiée. Il apparaît que les mélanges présentant une morphologie co-continue dès les faibles taux de polyesters présentent de meilleures performances. La morphologie co-continue génère une meilleure répartition des contraintes lors de la sollicitation du matériau.

Les approches proposées pour améliorer la compatibilisation sont les suivantes :

- formation *in-situ* d'un compatibilisant par addition de peroxyde ou de diisocyanate lors de la mise en œuvre
- introduction pendant la mise en œuvre d'un copolymère greffé amphiphile (prêt à l'emploi) que nous avons développé et caractérisé.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux mélanges amidon plastifié/PLA en raison de l'intérêt de ce biopolyester : disponible commercialement en grande quantité, issu de ressources renouvelables et biodégradable. Une formulation d'amidon plastifié constituée de 18% de glycérol et 12% d'eau a été utilisée. Le mélange a été réalisé par extrusion et mis en forme par compression à chaud. L'étude des propriétés mécaniques et thermiques a été réalisée.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'addition de peroxyde de benzoyle (POB) permet d'améliorer particulièrement les valeurs d'allongement à la rupture alors que l'addition de 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI) favorise plus particulièrement le module d'Young et la contrainte maximale. Dans les deux cas, les résultats significatifs sont obtenus pour les mélanges riches en PLA car la probabilité de couplage est plus importante. L'addition de POB ou de MDI favorise légèrement les interactions entre les composants du mélange induisant une amélioration partielle de l'adhésion à l'interface. L'analyse des transitions thermiques par DSC a permis dans les deux cas de mettre en évidence un abaissement des températures de transition vitreuse et de fusion, pouvant être assimilé à une augmentation du niveau de miscibilité. Cependant, la dégradation du PLA pendant la mise en œuvre et pouvant engendrer des oligomères du PLA (plastifiant potentiel du PLA) peut être également responsable de ces abaissements. La cristallinité du PLA dans les mélanges compatibilisés a également été étudiée, montrant que l'addition de POB ou de MDI est un facteur limitant dans le cas de mélanges riches en PLA.

L'autre approche a consisté à incorporer un copolymère amphiphile greffé : l'amylose-g-PLA (A-g-PLA) synthétisé par ROP et caractérisé par RMN et DSC. Le spectre RMN de l'A-g-PLA a montré la faible longueur des greffons PLA, confirmée par DSC. Malgré tout, les tests de traction réalisés sur les mélanges compatibilisés après addition de ce copolymère ont montré une augmentation significative de la rigidité et de la ductilité de ces mélanges, particulièrement pour les mélanges riches en PLA. Le copolymère permet donc de favoriser une meilleure dispersion et contribue également à renforcer l'adhésion. L'augmentation de la

rigidité est également induite par une augmentation de la cristallinité du PLA. Le copolymère greffé et le PLA étant cristallisables, des interactions de Type I d'après la classification de Choi ont lieu. Ces interactions peuvent induire une cocrystallisation entre le copolymère greffé et le PLA.

Un des aspects qui n'a pas été développé dans cette thèse est l'application, l'utilisation des outils développés et abordés dans la Partie B sur les mélanges compatibilisés abordés dans la Partie C.

## **PERSPECTIVES**

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

- i) L'analyse de la morphologie pourrait être envisagée lors de la mise en œuvre, à l'état fondu. Une solution serait le suivi en ligne de l'évolution de la morphologie de la goutte grâce à un système d'observation en direct placé en tête d'extrudeuse (diffusion de la lumière par exemple).
- ii) L'étude systématique de la dégradation des biopolymères (amidon plastifié, polyesters) lors de leur mise en œuvre, seuls et en mélange, pourrait être réalisée, ainsi qu'une analyse des sous-composés générés et éventuellement des interactions entre ceux-ci.
- iii) La synthèse contrôlée de copolymères greffés obtenus à partir d'amylose silylée pourrait être envisagée afin d'obtenir des greffons PLA plus longs avec un effet de compatibilisation amélioré.
- iv) Une étude de biodégradabilité ou d'écotoxicité des mélanges compatibilisés pourrait être réalisée, principalement dans le cas de l'addition de MDI.
- v) Au lieu d'utiliser des polyesters biodégradables commerciaux faiblement compatibles, un polyester biodégradable "sur mesure" pourrait être synthétisé de manière à obtenir une tension interfaciale amidon/polyester proche de zéro.
- vi) Enfin, une étude socio-économique pourrait être entreprise afin de pouvoir faire une estimation macro-économique de ces différentes perspectives avec comme objectif de produire des objets jetables de grande consommation produits, par exemple, par injection à partir du compound formulé.



## *Références bibliographiques*





Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.P., Vergnes B., Vincent M. (1996). La mise en forme des matières plastiques. Eds Lavoisier, Paris (France).

Alfani R., Iannace S., Nicolais L. (1998). Synthesis and characterization of starch-based polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 739-745.

Amass W., Amass A., Tighe B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies.. *Polym. Int.*, **47**, 89-144.

Antonov G.N. (1907). Tension at the Limit of Two Layers. *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, **93**, 342-353.

Avella M., Errico M.E., Immirzi B., Malinconico M., Falcigno L., Paolillo L. (1998). Preparation of poly(b-hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends by reactive blending and their characterization. *Macromol. Chem. Phys.*, **199(9)**, 1901-1907.

Avella M., Errico M.E. (2000). Preparation of PHBV/starch blends by reactive blending and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 232-236.

Avella M., Errico M.E., Laurenzio P., Martuscelli E., Raimo M., Rimedio R. (2000). Preparation and characterization of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, **41**, 3875-3881.

Avella M., Errico M.E., Rimedio R., Sadocco P. (2002). Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1432-1442.

Avérous L., Moro L., Fringant C. Properties of plasticized starch acetates. Dans *ICBT Conference*. Coimbra (Portugal), Sept. 28-30, 1999.

Avérous L., Moro L., Dole P., Fringant C. (2000a). Properties of thermoplastic blends : starch-polycaprolactone. *Polymer*, **41**, 4157-4167.

Avérous L., Fauconnier N., Moro L., Fringant C. (2000b). Blends of thermoplastic starch and polyesteramide : processing and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1117-1128.

Avérous L., Fringant C. (2001). Association between plasticized starch and polyesters : processing and performances of injected biodegradable systems. *Polym. Eng. Sci.*, **41(5)**, 727-734.

Avérous L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *J. Macromol. Sci.—Part C, Polym. Rev.*, **3**, 231-274.

Banks W., Greenwood C.T. (1975). Starch and its components. Eds University Press, Edinburgh (Scotland).

- Beach E.D., Ahmed I., Glaser L.K., Price J.M. (1994). Biopolymers: an engineering and economic assessment of an emerging industry. *Adv. Sol. Ener.*, **9**, 383-457.
- Bhattacharyya A.R., Ghosh A.K., Misra A. (2003). Ionomer compatibilised PA6/EVA blends: mechanical properties and morphological characterisation. *Polymer*, **44**, 1725-1732.
- Bigg D.M. (1996). Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. *ANTEC*, **54(2)**, 2028-2039.
- Biresaw G., Carriere C.J. (2001). Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends. *J. Polym. Sci. Part B*, **39**, 920-930.
- Bliznakov E.D., White C.C., Shaw M.T. (2000). Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3220-3227.
- Bousmina M., Palierne J.F., Utracki L.A. (1999). Modeling of structured polyblend flow in a laminar shear field. *Polym. Eng. Sci.*, **39(6)**, 1049-1059.
- Boyaud M.F., Aït-Kadi A., Bousmina M., Michel A., Cassagnau P. (2001). Organic short fibre/thermoplastic composites : morphology and thermorheological analysis. *Polymer*, **42**, 6515-6526.
- Bruns C., Gottschall R., De Wilde B. (2001). Ecotoxicological trials with BAK 1095 according to DIN V 54900. *Orbit J.*, **1(1)**, 1-10.
- Buléon A., Le Bail P., Colonna P., Bizot H. (1998). Phase and polymorphic transitions of starches at low and intermediate water contents, dans "The properties of water in foods ISOPOW 6". Eds D.S. Reid, London (UK).
- Carriere C.J., Cohen A., Arends C.B. (1989). Estimation of interfacial tension using shape evolution of short fibers. *J. Rheol.*, **33(5)**, 681-689.
- Carriere C.J., Cohen A. (1991). Evaluation of the interfacial tension between high molecular weight polycarbonate and PMMA resins with the imbedded fiber retraction technique. *J. Rheol.*, **35(2)**, 205-212.
- Chen T.H., Su A.C. (1993). Morphology of poly(p-phenylene sulfide)/polyethylene blends. *Polymer*, **34(23)**, 4826-31.
- Choi E.J., Kim C.H., Park J.K. (1999a). Synthesis and characterization of starch-g-polycaprolactone copolymer. *Macromol.*, **32**, 7402-7408.
- Choi E.J., Kim C.H., Park J.K. (1999b). Structure-property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer. *J. Polym. Sci. Part B*, **37**, 2430-2438.
- Chuang H.K., Han C.D. (1985). Mechanical properties of blends of nylon 6 with a chemically modified polyolefin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30(1)**, 165-177.
- Cohen A., Carriere C.J. (1989). Analysis of a retraction mechanism for imbedded polymeric fibers. *Rheol. Acta*, **28**, 223-232.

- Colonna P., Mercier C. (1984). Macromolecular structure of wrinkled- and smooth-pea starch components. *Carb. Res.*, **126**, 233-247.
- Coran A.Y., Patel R. (1976). Predicting elastic moduli of heterogeneous polymer compositions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20(11)**, 3005-3016.
- Couchman P.R., Karasz F.E. (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromol.*, **11**, 117-119.
- Cowen W.F., Gastinger A.M., Spanier C.E., Buckel J.R., Bailey R.E. (1998). Sorption and microbial degradation of toluenediamines and methylenedianiline in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **32(5)**, 598-603.
- Davies W.E.A. (1971). The elastic constants of a two-phase composite material. *J. Phys. D.*, **4**, 1176-1181.
- Decriaud-Calmont A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. (1998). Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. *Adv. Polym. Sci.*, **135**, 207-226.
- Della Valle G. (1988). Mesures en ligne. Séminaire sur la cuisson-extrusion, CPGA, INRA Nantes (France).
- Dubois P., Krishnan M., Narayan R. (1999). Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization. *Polymer*, **40**, 3091-3100.
- Dubois P., Narayan R. (2003). Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. *Macromol. Symp.*, **198**, 233-243.
- Duquesne E., Rutot D., Degée P., Dubois P. (2001). Synthesis and characterization of compatibilized poly( $\epsilon$ -caprolactone)/granular starch composites. *Macromol. Symp.*, **175**, 33-43.
- Elemans P.H.M., Janssen J.M.H., Meijer H.E.H. (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems : the breaking thread method. *J. Rheol.*, **34(8)**, 1311-1325.
- Everaert V., Aerts L., Groeninckx G. (1999). Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition. *Polymer*, **40**, 6627-6644.
- Favis B.D., Chalifoux J.P. (1988). Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. *Polymer*, **29(10)**, 1761-1767.
- Flory P.J. (1942). Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, **10**, 51-56.
- Flory P.J. (1945a). Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, **9**, 660-663.
- Flory P.J. (1945b). Thermodynamics of dilute solution of high polymers. *J. Chem. Phys.*, **13**, 453-465.

- Freeman J.E., Kramer N.W., Watson S.A (1968). Gelatinization of starches from corn (*Zea mays* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). Effects of genetic and environmental factors. *Crop. Sci.*, **8**, 409-413.
- Fringant C., Desbrières J., Rinaudo M.(1996). Physical properties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristics. *Polymer*, **37(13)**, 2663-2673.
- Fritz J. (1999). Ecotoxicity of biogenic materials during and after their biodegradation. PhD thesis, University of Agriculture, Vienna (Austria).
- Fujimaki T. (1998). Processability and properties of aliphatic polyesters, "BIONOLLE", synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Deg. Stab.*, **59**, 209-214.
- Gallant D.J., Bouchet B., Baldwin P.M. (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carb. Polym.*, **32**, 177-191.
- Gandini A. (2000). Les lignines et leurs utilisation dans les matériaux macromoléculaires, dans " Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires - Les polymères naturels : structure, modifications, applications". Eds GFP, Strasbourg (France).
- Gontard N., Guilbert S., Cuq J.L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J. Food Sci.*, **58**, 206-211.
- Gordon J.M., Taylor J.S. (1952). Ideal copolymers and second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *J. Chem. Phys.*, **2**, 493-500.
- Gordon J.M., Rouse G.B., Gibbs J.H., Risen W.M. (1977). The composition dependence of glass transition properties. *J. Chem. Phys.*, **66**, 4971-4976.
- Greco R., Malinconico M., Martuscelli E., Ragosta G., Scarinzi G. (1987). Role of degree of grafting of functionalized ethylene-propylene rubber on the properties of rubber-modified polyamide-6. *Polymer*, **28(7)**, 1185-1189.
- Grigat E., Koch R., Timmermann R. (1998). BAK 1095 and BAK 2195 : completely biodegradable synthetic thermoplastics. *Polym. Deg. Stab.*, **59**, 223-226.
- Guilbot A., Mercier C. (1985). Starch, dans "The polysaccharides vol 3". Eds G.O. Aspinall, New-York (USA).
- Hallary J.L., Monnerie L. (1986). Techniques physico-chimiques d'étude des mélanges de polymères, dans " Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires – Mélanges de polymères". Eds GFP, Strasbourg (France).
- Halpin J.C., Kardos J.L. (1976). The Halpin-Tsai equations: a review. *Polym. Eng. Sci.*, **16(5)**, 344-352.
- Hiltunen K., Seppälä J.V., Härkönen M. (1997). Lactic acid based poly(ester-urethanes): use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1091-1100.

- Hizukuri S., Takeda Y., Yasuda M. (1981). Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carb. Res.*, **94**, 205-213.
- Hizukuri S. (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carb. Res.*, **147**, 342-347.
- Hsieh T.T., Tiu C., Simon G.P. (2001). Melt rheology of aliphatic hyperbranched polyesters with various molecular weights. *Polymer*, **42**, 1931-1939.
- Hu G.H. (1998). Réactivité interfaciale et morphologie de mélanges réactifs. *Lettre des Sciences Chimiques*, **66**.
- Hulleman S.H.D., Janssen F.H.P., Feil H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, **39(10)**, 2043-2048.
- Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buléon A., Tran V. (1988). The double helical nature of the crystalline part of A starch. *J. Molec. Biol.*, **201**, 365-378.
- Jacobsen S., Fritz H.G. (1996). Filling of poly(lactic acid) with native starch. *Polym. Eng. Sci.*, **36(22)**, 2799-2804.
- Jenkins P.J., Donald A.M. (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *Macromol.*, **17(6)**, 315-321.
- Jordhamo G.M., Manson J.A., Sperling L.H. (1986). Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polym. Eng. Sci.*, **26(8)**, 517-524.
- Joseph S., Thomas S. (2002). Modeling of tensile moduli in polystyrene/polybutadiene blends. *J. Polym. Sci. Part B*, **40**, 755-764.
- Jun C.L. (2000). Reactive blending of biodegradable polymers : PLA and starch. *J. Polym. Env.*, **8(1)**, 33-37.
- Ke T., Sun X. (2001). Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers. *Trans. ASAE*, **44(4)**, 945-953.
- Kerner E.H. (1956). Elastic and thermoelastic properties of composite media.. *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 808-813.
- Kim C.H., Choi E.J., Park J.K. (2000). Effect of PEG molecular weight on the tensile toughness of starch/PCL/PEG blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2049-2056.
- Koenig M.F., Huang S.J. (1995). Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer*, **36(9)**, 1877-1882.
- Kolarik J. (1997). Three-dimensional models for predicting the modulus and yield strength of polymer blends, foams, and particulate composites. *Polym. Comp.*, **18(4)**, 433-441.

- Kotnis M.A., O'Brien G.S., Willett J.L. (1995). Processing and mechanical properties of biodegradable poly(hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions. *J. Env. Polym. Deg.*, **3/2**, 97-105.
- Krupp L.R., Jewell W.J. (1992). Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environ. Sci. Technol.*, **26(1)**, 193-198.
- Kunori T., Geil P.H. (1980). Morphology-property relationships in polycarbonate-based blends. II. Tensile and impact strength. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B18(1)**, 135-75.
- Labrecque L.V., Kumar R.A., Davé V., Gross R.A., Mc Carthy S.P. (1997). Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1507-1513.
- Laurens C., Ober R., Creton C., Leger L. (2003). Interfaces entre polymeres semi-cristallins renforcees par des copolymeres diblocs. *Annales de Chimie*, **28(3)**, 29-42.
- Le Digabel F., Boquillon N., Dole P., Monties B., Avérous L. (2004). Properties of thermoplastic composites based on wheat straw lignocellulosic fillers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 428-436.
- Lees J.K. (1968). The tensile modulus of short-fiber-reinforced plastics. *Polym. Eng. Sci.*, **8(3)**, 186-194.
- Li J., Favis B.D. (2001). Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends. *Polymer*, **42**, 5047-5053.
- Li J., Ma P.L., Favis B.D. (2002). The role of the blend interface type on morphology in cocontinuous polymer blends. *Macromol.*, **35**, 2005-2016.
- Lindsey C.R., Paul D.R., Barlow J.W. (1981). Mechanical properties of HDPE-PS-SEBS blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26(1)**, 1-8.
- Ljungberg N., Wesslén B. (2002). The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1227-1234.
- Lourdin D., Della Valle G., Colonna P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carb. Polym.*, **27**, 261-270.
- Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, **38(21)**, 5401-5406.
- Lourdin D., Della Valle G., Colonna P., Poussin D. (1999). Mise en œuvre et propriétés de l'amidon. *Caout. Plast.*, **780**, 39-42.
- Luciani A., Champagne M.F., Utracki L.A. (1997). Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops. *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 1393-1403.
- Lunt J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym. Deg. Stab.*, **59**, 145-152.

- Lyngaae-Joergensen J., Kuta A., Soendergaard K., Poulsen K. Veno (1993). Structure and properties of polymer blends with dual phase continuity. *Polym. Networks Blends*, **3(1)**, 1-13.
- Lyo W.S., Choi Y.G., Choi J.H., Ha W.S., Kim B.C. (2000). Rheological and morphological properties of immiscible blends and microfiber preparation from the blends. *Int. Polym. Process.*, **15(4)**, 369-379.
- Mac Carthy-Bathes L. (1993). Biodegradable blossom into field of dreams for packagers. *Plast. World*, **51(3)**, 22-25.
- Mac Master T.J., Senouci A., Smith A.C. (1987). Measurement of rheological and ultrasonic properties of food and synthetic polymer melts. *Rheol. Acta*, **26**, 308-315.
- Macaubas P.H.P., Demarquette N.R. (2001). Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. *Polymer*, **42**, 2543-2554.
- Marin N., Favis B.D. (2002). Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends. *Polymer*, **43**, 4723-4731.
- Martin O. (2001). Etude de la coextrusion de systèmes biodégradables à base d'amidon de blé plastifié. PhD thesis, Université de Reims-Champagne Ardenne, Reims (France).
- Martin O., Avérous L. (2001). Poly(lactic acid) : plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, **42**, 6209-6219.
- Martin O., Schwach E., Avérous L., Couturier Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch/Stärke*, **53**, 372-380.
- Martin O., Avérous L., Della Valle G. (2003). In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing. *Carb. Polym.*, **53(2)**, 169-182.
- Mathew A.P., Dufresne A. (2002). Plasticised waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromol.*, **3(5)**, 1101-1108.
- Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C. (2002). Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polym. Deg. Stab.*, **77**, 17-24.
- Mercier C. (1994). Comment aborder la cuisson-extrusion ?, dans "La cuisson-extrusion". Eds Lavoisier, Paris (France).
- Mo H., Zhou C., Yu W. (2000). A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal drops. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **91**, 221-232.
- Myllymäki O., Myllärinen P., Forsell P., Suortti T., Lähteenkorva K., Ahvenainen R., Poutanen K. (1998). Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films. *Packag. Technol. Sc.*, **11**, 265-274.
- Nair S.V., Oommen Z., Thomas S. (2002). Melt elasticity and flow activation energy of nylon 6/polystyrene blends. *Mater. Letters*, **57**, 475-480.

- Nicolais L., Narkis M. (1971). Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. *Polym. Eng. Sci.*, **11(3)**, 194-199.
- Nielsen L.E. (1966). Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10(1)**, 97-103.
- Nielsen L.E. (1974). Mechanical properties of polymers and composites II. Eds Marcel Dekker, New-York (USA).
- Nonato R.V., Mantelatto P.E., Rossell C.E.V. (2001). Integrated production of biodegradable plastic, ugar and ethanol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 1-5.
- Nouvel C., Ydens I., Degée P., Dubois P., Dellacherie E., Six J.L. (2002). Partial or total silylation of dextran with hexamethyldisilazanane. *Polymer*, **43**, 1735-1743.
- Okada M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 87-133.
- Oostergetel G.T., Van Bruggen E.F.J. (1989). On the origin of a low angle spacing in starch. *Starch/Stärke*, **41**, 331-335.
- Ostwald W. (1925). The velocity function of viscosity of disperse systems. *Kolloid-Z.*, **36**, 99-117.
- Ouali N. (1992). Etude de la déformation non élastique (faible et forte contrainte) de polymères amorphes monophasés et polyphasés base PMMA. PhD thesis, INSA de Lyon (France).
- Owen S., Masaoka M., Kawamura R., Sakota N. (1995). Biodegradation of poly-D,L-lactic acid polyurethanes. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A32(4)**, 843-850.
- Owens D.K., Wendt R.C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1741-1747.
- Padmanabhan M., Bhattacharya M. (1991). Flow behavior and exit pressure of corn meal under high-shear-temperature extrusion conditions using a slit die. *J. Rheol.*, **35**, 315-343.
- Park H.M., Lee S.R., Chowdhury S.R., Kang T.K., Kim H.K., Park S.H., Ha C.S. (2002). Tensile properties, morphology and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics. *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2907-2915.
- Park J.W., Lee D.J., Yoo E.S., Im S.S. (1999). Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and starch. *Korea Polym. J.*, **7(2)**, 93-101.
- Parker R., Ollett A.L., Smith A.C. (1990a). Starch melt rheology: measurements, modelling and application to extrusion processing, dans "Processing and quality of foods". Eds Elsevier, London (UK).



- Parker R., Ollett A.L., Lai-Fook R.A., Smith A.C. (1990b). The rheology of food melts and its application to extrusion processing, dans "Rheology of food pharmaceutical and biological materials". Eds Elsevier, London (UK).
- Paul D.R., Newman S. (1978). Fracture phenomena in polymer blends, dans "Polymer blends". Eds Academic Press, New-York (USA).
- Pealy J.E., Wissburn K.F. (1990). Melt rheology and its role in plastic processing. Eds Van Nostrand Reinhold, New-York (USA).
- Perego G., Cella G.D., Bastioli C. (1996). Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 37-43.
- Poutanen K., Forssell P. (1996). Modification of starch properties with plasticizers. *TRIP*, **4**, 128-132.
- Psomiadou E., Arvanitoyannis I., Biliaderis C.G., Ogawa H., Kawasaki N. (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carb. Polym.*, **33**, 227-242.
- Ramsay B.A., Langlade V., Carreau P.J., Ramsay J.A. (1993). Biodegradability and mechanical properties of poly-(b-hydroxybutyrate-Co-b-hydroxyvalerate)-starch blends.. *Appl. Env. Microbiol.*, **59(4)**, 1242-1246.
- Ratto J.A., Stenhouse P.J., Auerbach M., Mitchell J., Farrell R. (1999). Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer*, **40**, 6777-6788.
- Rinaudo M., Reguant J. (2000). Cellulose, dans "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires - Les polymères naturels : structure, modifications, applications". Eds GFP, Strasbourg (France).
- Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay B.A., Favis B.D. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, **44(5)**, 1517-1526.
- Rutot D., Degée P., Narayan R., Dubois P. (2000). Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization. *Comp. Interf.*, **7(3)**, 215-225.
- Rutot D., Duquesne E., Ydens I., Degée P., Dubois P. (2001). Aliphatic polyester-based biodegradable materials : new amphiphilic graft copolymers. *Polym. Deg. Stab.*, **73**, 561-566.
- Schlatter G., Serra C., Bouquey M., Muller R., Terrisse J. (2002). Online light scattering measurements: a method to assess morphology development of polymer blends in a twin-screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, **42(10)**, 1965-1975.
- Shogren R.L. (1992). Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of corn starch. *Carb. Polym.*, **19**, 83-90.

- Shogren R.L. (1995). Poly(ethylene oxide)-coated granular starch-poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite materials. *J. Env. Polym. Deg.*, **3(2)**, 75-80.
- Shogren R.L. (1997). Water vapor permeability of biodegradable polymers. *J. Env. Polym. Deg.*, **5(2)**, 91-95.
- Son Y. (2001). Measurement of interfacial tension between polyamide-6 and poly(styrene-co-acrylonitrile) by breaking thread method. *Polymer*, **42**, 1287-1291.
- Son Y., Yoon J.T. (2001). Measurement of interfacial tension by a deformed drop retraction method. *Polymer*, **42**, 7209-7213.
- Stridsberg K.M. (2000). Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture. PhD thesis, Stockholm (Sweden).
- Sturm R.N. (1973). Biodegradability of nonionic surfactants: screening test for predicting rate and ultimate biodegradation. *J. Oil Chem. Sci.*, **50**, 159-167.
- Swanson C.L., Fanta G.F., Salch J.H. (1993). Skin and layer formation in films prepared from carbohydrates, poly(ethylene-co-acrylic acid) and polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1683-1693.
- Swift G. (1992). Biodegradability of polymers in the environment: complexities and significance of definitions and measurements. *FEMS Microbiol. Rev.*, **103**, 339-346.
- Takayanagi M., Imida K., Kajiyama T. (1966). Mechanical properties and fine structure of drawn polymer. *J. Polym. Sci. Part C*, **15**, 263-281.
- Takayanagi M., Uemura S., Minamio S. (1964). Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *J. Polym. Sci. Part C*, **5**, 113-122.
- Tomka I. (1991). Thermoplastic starch. *Adv. Exp. Med. Biol.*, **302**, 627-637.
- Utracki L.A. (1983). Melt flow of polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 602-609.
- Utracki L.A. (1989). Polymer blends and alloys. Eds Hanser, Munich (Germany).
- Van der Zee M., Stoutjesdijk J.H., Feil H., Feijen J. (1998). Relevance of aquatic tests for predicting degradation of polymeric materials during biological solid waste treatment. *Chemosphere*, **36(3)**, 461-473.
- Van Oss C.J., Good R.J. (1996). Hydrogen bonding, interfacial tension and the aqueous solubility of organic compounds. *J. Disp. Sci. Technol.*, **17(4)**, 433-449.
- Van Soest J.J.G., De Wit D., Tournois H., Vliegthart J.F.G. (1994). The influence of glycerol on structural changes in waxy maize starch as studied by FTIR spectroscopy. *Polymer*, **35(22)**, 4722-4727.
- Van Soest J.J.G. (1996). Starch plastics: structure-property relationships. PhD thesis, University of Utrecht (Netherlands).

- Van Tuil R., Fowler P., Lawther M., Weber C.J. (2000). Properties of biobased packaging materials, dans "Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives". Eds C.J. Weber, Frederiksberg (Denmark).
- Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A., Gruber P.R. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polym. Deg. Stab.*, **80**, 403-419.
- Wakker A., Van Dijk M. A. (1992). Predicting polymer blend miscibility: dispersive versus specific interactions. *Polym. Networks Blends*, **2(3)**, 123-133.
- Walia P.S., Lawton J.W., Shogren R.L., Felker F.C. (2000). Effect of moisture level on the morphology and melt flow behavior of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends. *Polymer*, **41**, 8083-8093.
- Wang H., Sun X., Seib P. (2001). Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1761-1767.
- Wang H., Sun X., Seib P. (2002a). Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1257-1262.
- Wang H., Sun X., Seib P. (2002b). Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *J. Polym. Env.*, **10(4)**, 133-138.
- Willemse R.C., Posthuma de Boer A., Van Dam J., Gotsis A.D. (1998). Co-continuous morphologies in polymer blends : a new model. *Polymer*, **39(24)**, 5879-5887.
- Willemse R.C., Posthuma de Boer A., Van Dam J., Gotsis A.D. (1999a). Co-continuous morphologies in polymer blends : the influence of the interfacial tension. *Polymer*, **40**, 827-834.
- Willemse R.C., Speijer A., Langeraar A.E., Posthuma de Boer A. (1999b). Tensile moduli of co-continuous polymer blends. *Polymer*, **40**, 6645-6650.
- Witt U., Yamamoto M., Seeliger U., Müller R.J., Warzehlan V. (1999). Biodegradable polymeric materials - not the origin but the chemical structure determines biodegradability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38(10)**, 1438-1442.
- Wu S. (1982). Polymer interface and adhesion. Eds Marcel Dekker, New-York (USA).
- Ydens I., Rutot D., Degée P., Six J.L., Dellacherie E., Dubois P. (2000). Controlled synthesis of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted dextran copolymers as potential environmentally friendly surfactants. *Macromol.*, **33**, 6713-6721.
- Yokota Y., Marechal H. (1999). Processability of biodegradable poly(butylene) succinate and its derivatives. A case study, dans "Biopolymer conference", Wurzburg (Germany).
- Young T. (1805). Miscellaneous works. Eds G. Peacock and J. Murray, London (UK).

Zhao R., Macosko C.W. (2002). Slip at polymer-polymer interfaces: rheological measurements on coextruded multilayers. *J. Rheol.*, **46(1)**, 145-167.

Zobel H.F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, **40**, 44-50.

*Liste des tableaux  
et figures*



## LISTE DES TABLEAUX

### Synthèse bibliographique générale

**Tableau A-1** : Production annuelle et prix des principaux polyesters biodégradables

**Tableau A-2** : Propriétés mécaniques disponibles pour les dérivés de cellulose (D'après Rinaudo et Réguant, 2000)

**Tableau A-3** : Principales propriétés des polymères biodégradables commerciaux (D'après Martin, 2001)

**Tableau A-4** : Production d'amidon ventilée par matière première, 2000 (millions de tonnes)

**Tableau A-5** : Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon (D'après Guilbot et Mercier, 1985)

**Tableau A-6** : Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique (D'après Guilbot et Mercier, 1985)

**Tableau A-7** : Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol (D'après Avérous et al., 2000a)

**Tableau A-8** : Propriétés thermiques (AED) et thermo-mécaniques (DMTA) de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol (D'après Avérous et al., 2000a)

**Tableau A-9** : Energie interfaciale et travail d'adhésion calculés pour des systèmes amidon natif/polymère à  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  (D'après Biresaw et Carriere, 2001).

**Tableau A-10** : Propriétés mécaniques de mélanges à base d'amidon déstructuré et de PCL. Comparaison avec PHBV et polymères traditionnels. HA-CS pour high-amylose corn starch, WCS pour waxy corn starch (D'après Koenig et Huang, 1995).

**Tableau A-11** : Evolution des propriétés mécaniques et de la perméabilité à l'eau et à l'oxygène pour des mélanges PCL/amidon/glycérol à différentes vitesses d'orientation (D'après Myllymäki et al., 1998).

### Evaluation de la compatibilité dans des systèmes amidon plastifié / polyesters biodégradables

**Tableau B-1** : Résumé des différentes méthodes expérimentales de calcul de la tension interfaciale à l'état fondu

**Tableau B-2** : Quelques caractéristiques des polyesters biodégradables

**Tableau B-3** : Densité des mélanges amidon plastifié A65G35/polyester biodégradable

**Tableau B-4** : Valeurs des composantes polaires et dispersives des différents liquides-tests utilisés (fournies par Krüss)

**Tableau B-5** : Angles de contact moyens (les écarts-types sont donnés entre parenthèses)

**Tableau B-6** : Tensions de surface des matériaux purs (écarts-types entre parenthèses)

**Tableau B-7** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PLA. Ecarts-types entre parenthèses.

**Tableau B-8** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PCL. Ecarts-types entre parenthèses.

**Tableau B-9** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PBAT. Ecarts-types entre parenthèses.

**Tableau B-10** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PBSA. Ecarts-types entre parenthèses.

**Tableau B-11** : Propriétés mécaniques des mélanges A65G35/PEA. Ecarts-types entre parenthèses.

**Tableau B-12** : Valeurs ajustées du paramètre  $\lambda$  pour les mélanges A65G35/polyester

**Tableau B-13** : Valeurs ajustées du paramètre  $\nu_1$  pour les mélanges A65G35/polyester

**Tableau B-14** : Valeurs des paramètres ajustables  $S'$ ,  $K_b$  et  $a$  des modèles de Nielsen, Nicolais et Narkis et de porosité, respectivement.

**Tableau B-15** : Evolution des paramètres de la loi-puissance pour les polyesters biodégradables à 130°C et 150°C

**Tableau B-16** : Détermination de l'énergie d'activation des polyesters biodégradables

**Tableau B-17** : Valeurs des paramètres ajustables  $\lambda'$  et  $K'$  de l'équation de Lin et du modèle BPU respectivement

**Tableau B-18** : Seuils de percolation et régions de continuité complète des polyesters biodégradables

**Tableau B-19** : Récapitulatif des différentes structures observées dans les mélanges A65G35/polyester

### **Compatibilisation des systèmes amidon plastifié / PLA**

**Tableau C-1** : Influence du catalyseur sur la conversion de  $\epsilon$ -caprolactone par ROP et sur le greffage polyester/amidon (D'après Dubois et al., 1999)

**Tableau C-2** : Différentes caractéristiques de la formulation d'amidon plastifié A70G18E12



**Tableau C-3** : Densité des mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA

**Tableau C-4** : Propriétés thermiques de l'amidon plastifié de formulation A70G18E12 et du PLA

**Tableau C-5** : Valeurs de  $T_g$ ,  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  et  $X_{PLA}$  des différents mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA en fonction de la fraction massique de PLA

**Tableau C-6** : Evolution des propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de POB. Les différences significatives sont en gras.

**Tableau C-7** : Comparaison des températures et enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PLA rapportés à la quantité de PLA dans le cas de mélanges compatibilisés par addition de POB

**Tableau C-8** : Evolution des propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de MDI. Les différences significatives sont en gras.

**Tableau C-9** : Comparaison des températures et enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PLA rapportés à la quantité de PLA dans le cas de mélanges compatibilisés par addition de MDI

**Tableau C-10** : Evolution des propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de A-g-PLA. Les différences significatives sont en gras.

**Tableau C-11** : Comparaison des températures et enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PLA rapportés à la quantité de PLA dans le cas de mélanges compatibilisés par addition de A-g-PLA

## LISTE DES FIGURES

### Synthèse bibliographique générale

**Figure A-1** : Les différentes familles de polymères biodégradables

**Figure A-2** : Le cycle du carbone des agro-matériaux

**Figure A-3** : Représentation schématique d'une chaîne de cellulose

**Figure A-4** : Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)

**Figure A-5** : Poly(acide lactique) (PLA)

**Figure A-6** : Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon (D'après Vink et al., 2003)

**Figure A-7** : Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)

**Figure A-8** : Poly(butylène succinate adipate) (PBSA)

**Figure A-9** : Poly(ester amide) (PEA)

**Figure A-10** : Poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT)

**Figure A-11** : Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'Union Européenne selon le type d'industrie

**Figure A-12** : Structure de l'amylose

**Figure A-13** : Hélice gauche à 6 unités

**Figure A-14** : Structure de l'amylopectine

**Figure A-15** : Représentation schématique dans un plan de l'amylopectine

**Figure A-16** : Structure du granule d'amidon (D'après Jenkins et Donald, 1995)

**Figure A-17** : Représentation du modèle "micelle frangée"

**Figure A-18** : Transformation par extrusion d'amidon natif en amidon plastifié (D'après Poutanen et Forssell, 1996)

**Figure A-19** : Observation en microscopie électronique à balayage d'un amidon de blé à l'état natif (à gauche) et d'un amidon plastifié avec du glycérol par extrusion (à droite)

**Figure A-20** : Evolution de la contrainte maximale (○) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C (D'après Lourdin et al., 1997)

**Figure A-21** : Variation de l'enthalpie libre des systèmes binaires en fonction de  $\phi_j$ , Système homogène pour toute composition

**Figure A-22** : Variation de l'enthalpie libre des systèmes binaires en fonction de  $\phi_j$ , Système homogène à la limite de la démixtion

**Figure A-23** : Variation de l'enthalpie libre des systèmes binaires en fonction de  $\phi_j$ , Système hétérogène pour certaines compositions intermédiaires comprises entre  $\phi_{j\text{sp}}'$  et  $\phi_{j\text{sp}}''$

**Figure A-24** : Courbes binodale et spinodale d'un système à température critique supérieure de séparation des phases

**Figure A-25** : Différents types possibles de courbes binodales

**Figure A-26**: Dépendance viscosité – composition pour les mélanges de polymères

1. Loi d'additivité en log. – 2. écoulement émulsion suspension. – 3. écoulement de strates avec glissement inter-couches. – 4. morphologie co-continue à  $\phi=0,5$  et morphologie dispersée à d'autres valeurs. – 5. miscibilité limitée à de faibles concentrations, discontinue proche de  $\phi=0,5$ .

**Figure A-27** : Evolution des propriétés mécaniques dans le cas de mélanges PBSA/amidon natif en fonction du taux d'amidon : a) module d'Young, b) résistance à la traction, c) allongement à la rupture (■ valeurs expérimentales, ▲ valeurs prévues dans le cas d'une adhésion parfaite, Δ valeurs prévues dans le cas d'une adhésion nulle) (D'après Ratto et al., 1999).

**Figure A-28** : Courbes de  $\tan\delta$  (DMTA) des mélanges amidon plastifié/PEA avec 0, 10, 25, 40 et 100% de PEA (D'après Avérous et al., 2000b).

**Figure A-29** : Allongement à la rupture pour des mélanges à base d'amidon plastifié (35% glycérol) (D'après Avérous et Fringant, 2001).

### Evaluation de la compatibilité dans des systèmes amidon plastifié / polyesters biodégradables

**Figure B-1** : Angle de contact sur une surface solide

**Figure B-2** : Distorsions sinusoïdales d'un fil de PA-6 enrobé dans une matrice de PS  $T=230^\circ\text{C}$  ;  $t=0, 183, 300, 340, 396, 494$  et  $\infty$  s (D'après Son, 2001)

**Figure B-3** : Rétraction d'un fil de PMMA enrobé dans une matrice PS en 11760 s (D'après, Cohen et Carriere, 1989)

**Figure B-4** : Rétraction d'une goutte de PS dans une matrice PDMS (D'après Luciani et al., 1997)

**Figure B-5** : Représentation schématique de l'évolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas d'un mélange non miscible de polymères

**Figure B-6** : Extrudeuse monovis à ogive de cisaillement

**Figure B-7** : Schéma de principe de la filière instrumentée SDV

**Figure B-8** : Schéma d'un montage d'extraction Soxhlet

**Figure B-9** : Courbes typiques d'évolution de l'angle de contact entre une goutte de diiodométhane (■) et une goutte d'eau distillée (●) et la surface d'un échantillon d'amidon plastifié de formulation A65G35

**Figure B-10** : Travaux théoriques d'adhésion entre les polyesters biodégradables et l'amidon plastifié

**Figure B-11** : Corrélation force d'adhésion/travail théorique d'adhésion. ( - - - - ajustement linéaire pour les films obtenus par compression à chaud, - · - - ajustement linéaire pour les films coextrudés)

**Figure B-12** : Rétraction d'un fil de PS dans une matrice PEbd à 200°C

**Figure B-13** : Goutte d'amidon plastifié de formulation A65G35 enrobée dans une matrice PCL à 130°C

**Figure B-14** : Comportement rhéologique du PEbd et du A65G35

**Figure B-15** : Valeurs expérimentales de module d'Young pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Reuss (trait plein), de Voigt (ligne discontinue) et de Davies (pointillés)

**Figure B-16** : Valeurs expérimentales de module d'Young pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Reuss (trait plein), de Voigt (ligne discontinue) et de Takayanagi (pointillés)

**Figure B-17** : Valeurs expérimentales de module d'Young pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Reuss (trait plein), de Voigt (ligne discontinue) et de Kerner simplifié (pointillés)

**Figure B-18** : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Nielsen

**Figure B-19** : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de Nicolais-Narkis

**Figure B-20** : Valeurs expérimentales de contrainte maximale pour des mélanges A65G35/polyester comparées au modèle de porosité

**Figure B-21** : Superposition des courbes d'écoulement obtenues avec la filière instrumentée et le rhéomètre capillaire à 130°C pour les différents polyesters biodégradables (a : PLA ; b : PCL ; c : PBAT ; d : PBSA ; e : PEA)

**Figure B-22** : Mise en évidence du caractère rhéofluidifiant de l'amidon plastifié et des polyesters biodégradables (T=130°C)

**Figure B-23** : Comparaison des valeurs expérimentales de viscosité à 50s<sup>-1</sup> des mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable (○) par rapport à la loi d'additivité logarithmique (trait plein)

**Figure B-24** : Détermination de la déviation de la viscosité mesurée des mélanges par rapport à la loi d'additivité logarithmique

**Figure B-25** : Modélisation de la viscosité des mélanges. Comparaison entre la loi de Bingham (trait plein) et l'équation de Lin (traits discontinus)

**Figure B-26** : Modélisation de la viscosité des mélanges. Comparaison entre la loi de Bingham (trait plein) et le modèle de Bousmina-Palierne-Utracki (traits discontinus)

**Figure B-27** : Courbes de développement de la co-continuité pour les mélanges A65G35/polyester biodégradable

**Figure B-28** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PLA. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique. La barre d'échelle représente 20µm.

**Figure B-29** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PCL. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique. La barre d'échelle représente 20µm.

**Figure B-30** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PBSA. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique. La barre d'échelle représente 20µm.

**Figure B-31** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PBAT. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique. La barre d'échelle représente 20µm.

**Figure B-32** : Observation au microscope électronique à balayage des mélanges A65G35/PEA. Faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique. La barre d'échelle représente 20µm.

**Figure B-33** : Comparaison de la viscosité de l'amidon plastifié avec les polyesters biodégradables sur la gamme de cisaillement de mise en œuvre.

**Figure B-34** : Influence du rapport des viscosités à l'état fondu sur la localisation de la région d'inversion de phase. Mélanges où le polyester est une phase dispersée (■), avec une morphologie co-continue (▲), et où le polyester est la matrice continue (●). La région d'inversion de phase est ajustée à l'aide du modèle de Jordhamo (trait plein) et du modèle de Chen et Su (pointillés).

**Figure B-35** : Représentation schématique des relations structure-propriétés dans le cas de mélanges amidon plastifié/polyester biodégradable. Relations étudiées (flèches pleines), Relations à mettre en évidence (flèches en pointillés).

### **Compatibilisation des systèmes amidon plastifié / PLA**

**Figure C-1** : Exemple de schéma réactionnel : addition de 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI) sur des mélanges PLA/amidon (D'après Wang et al., 2002b)

**Figure C-2** : Réaction parasite de la compatibilisation des systèmes PLA/amidon entre le MDI et l'eau contenue dans l'amidon (D'après Wang et al., 2002b)

**Figure C-3** : Représentation schématique d'un copolymère amidon-g-PCL (D'après Choi et al., 1999a)

**Figure C-4** : Différentes stratégies de synthèse d'un copolymère amphiphile PCL-g-amidon (D'après Dubois et al., 1999)

**Figure C-5** : Schéma de synthèse d'un compatibilisant : le PCL-co-anhydride pyroméllitique (D'après Avella et al., 2000)

**Figure C-6** : Synthèse d'un PLA-g-anhydride maléique par extrusion réactive en présence de 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane (D'après Dubois et Narayan, 2003)

**Figure C-7** : Structure du peroxyde de benzoyle

**Figure C-8** : Structure du 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate)

**Figure C-9** : Structure du lactide

**Figure C-10** : Représentation schématique du bis (2-éthylhexanoate) d'étain

**Figure C-11** : Eprouvette de traction de type haltère H3, A : 17mm ; B : 4mm ; C : 8,5mm ; E : 0,1mm ; F : 50mm ; G : 8,5mm ; L : 10mm ; R : 7,5mm ; R' : 10mm.

**Figure C-12** : Chromatogrammes du PLA avant (▲) et après (●) extrusion obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

**Figure C-13** : Evolution du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) dans le cas de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés

**Figure C-14** : Thermogramme de l'amidon plastifié de formulation A70G18E12

**Figure C-15** : Thermogramme du PLA

**Figure C-16** : Evolution de la température de transition vitreuse des différents mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-17** : Chromatogrammes du PLA extrudé et du PLA extrait des mélanges amidon plastifié/PLA obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

**Figure C-18** : Evolution de la température de fusion des différents mélanges amidon plastifié A70G18E12/PLA en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-19** : Comparaison du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (□) et compatibilisés par addition de POB (■)

**Figure C-20** : Thermogrammes des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de POB en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-21** : Comparaison des pics de fusion des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (—) et compatibilisés par addition de POB (—) en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-22** : Comparaison du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (□) et compatibilisés par addition de MDI (■)

**Figure C-23** : Thermogrammes des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de MDI en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-24** : Chromatogrammes du PLA seul et dans les mélanges obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

**Figure C-25** : Comparaison des pics de fusion des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (—) et compatibilisés par addition de MDI (—) en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-26** : Chromatogrammes du PLA dans les mélanges non compatibilisés (▲) et compatibilisés (●) obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

**Figure C-27** : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'amylose-g-PLA par polymérisation par ouverture de cycles

**Figure C-28** : Distillation azéotropique de l'amylose par le toluène sous vide statique

**Figure C-29** : Exemple de mécanisme réactionnel du polystyril lithium sur le butanol

**Figure C-30** : Schéma des différentes étapes du mode opératoire

**Figure C-31** : Spectre RMN de l'amylose-g-PLA obtenue par ROP du lactide sur l'amylose catalysée par  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (solvant = DMSO)

**Figure C-32** : Structure probable de l'amylose-g-PLA

**Figure C-33** : Spectre RMN de l'acétate de butyle (solvant =  $\text{CDCl}_3$ )

**Figure C-34** : Spectre RMN du filtrat recueilli après précipitation dans le diéthyl éther de l'amylose-g-PLA obtenue par ROP du lactide sur l'amylose catalysée par  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (solvant =  $\text{CDCl}_3$ )

**Figure C-35** : Comparaison des thermogrammes de l'amylose, du PLA et de l'amylose-g-PLA

**Figure C-36** : Comparaison du module d'Young (a), de la contrainte maximale (b) et de l'allongement à la rupture (c) de mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (□) et compatibilisés par addition de A-g-PLA (■)

**Figure C-37** : Thermogrammes des mélanges amidon plastifié/PLA compatibilisés par addition de A-g-PLA en fonction de la fraction massique de PLA

**Figure C-38** : Comparaison des pics de fusion des mélanges amidon plastifié/PLA non compatibilisés (—) et compatibilisés par addition de A-g-PLA (—) en fonction de la fraction massique de PLA





---

## RESUME

Des approches antérieures avaient montré que pour des mélanges amidon plastifié / polyester biodégradable, on obtenait des niveaux différents de compatibilité entre phases. Cette étude qui poursuit ces travaux antérieurs a pour objet de comprendre et prévoir les phénomènes mis en jeu puis apporter des solutions.

Ce travail de thèse consiste dans un premier temps à étudier la compatibilité interfaciale de ces systèmes par l'intermédiaire de leurs propriétés interfaciales, mécaniques, rhéologiques et structurales, ainsi que d'établir différentes relations structure-propriétés. Les limites des associations amidon plastifié / polyester biodégradable sans agent de compatibilisation étant connues, la deuxième partie du travail est orientée vers l'incorporation de compatibilisants par deux approches différentes : compatibilisation in-situ et compatibilisation par addition d'un copolymère greffé amphiphile : l'amylose-g-PLA.

---

## TITLE

Study of multiphase biodegradable systems based on plasticized wheat starch. Structure - properties relationships. Compatibilisation approach.

## SUMMARY

Previous approaches had shown different levels of compatibility between phases for plasticized wheat starch / biodegradable polyester blends. The aim of the present study, which carries on these former works, is to understand and to forecast the existing phenomena, and then to bring solutions.

In the first part, this thesis consists of studying the interfacial compatibility of these systems through their interfacial, mechanical, rheological and structural properties, as well as establishing different structure-properties relationships. The limits of the associations of plasticized starch with biodegradable polyester without compatibilisation agent being known, the second part of this work is then turned towards the incorporation of compatibilising agents thanks to two different approaches : in-situ compatibilisation and compatibilisation by addition of an amphiphilic grafted copolymer : amylose-g-PLA.

---

## DISCIPLINE

Chimie des matériaux

---

## MOTS-CLES

Amidon de blé plastifié – Polyesters biodégradables – Mélanges de polymères – Compatibilité interfaciale – Propriétés mécaniques – Rhéologie – Morphologie – Relations structure/propriétés – Compatibilisation – Copolymère greffé amphiphile

---

## INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

UMR INRA/URCA FARE, ESIEC, Esplanade Roland Garros, Pôle Technologique Henri Farman, BP 1029, 51686 Reims Cedex 2