UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES TECHNOLOGIE SANTE

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Emmanuel LANDREAU

Matériaux issus de ressources renouvelables Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilisés

Soutenue le 2 juillet 2008 devant le jury composé de :

Eric Devaux	Professeur, Ensait Roubaix	Président
Yves Grohens	Professeur, Université de Bretagne Sud	Rapporteur externe
Anne Bergeret	Professeur, Ecoles des Mines d'Alès	Rapporteur externe
Guillaume Lê	Docteur, Arkema	Examinateur
Lan Tighzert	Professeur, Université de Reims	Directrice de thèse
Christophe Bliard	Chargé de recherches, CNRS	Directeur de thèse

Je remercie Lan Tighzert de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie également Christophe Bliard, encyclopédie vivante de l'amidon, pour son encadrement, mais également pour ses nombreux conseils qui se sont révélés indispensables à ce travail.

Je tiens à remercier les professeurs Yves Grohens et Anne Bergeret d'avoir accepter d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie aussi le professeur Eric Devaux d'avoir bien voulu présider le jury.

Je remercie également Catherine Lacoste et Françoise Berzin pour leur aide concernant les parties procédés et analyses de ce travail. Leurs expériences m'ont été d'un grand secours dans la préparation des manipulations, ce qui m'a permis d'éviter de nombreuses impasses. Je les remercie également de m'avoir secondé dans l'utilisation de l'extrudeuse, et notamment pour les fastidieuses séances de nettoyage presque aussi longues que les manipulations ellesmêmes.

J'exprime mes sincères remerciements aux personnes de l'INRA: Patrice Dole, Catherine Jolly, et Paulo, pour leurs conseils avisés concernant l'exploitation de mes résultats. Un grand merci également pour m'avoir permis d'utiliser leur matériel, ce qui a grandement facilité mon travail.

Ce travail n'aura pas pu se faire sans l'aide de toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour analyser mes échantillons. Je remercie donc Bernadette Richalot (analyses élémentaires) et Jacques Douglade (diffraction X). Je remercie également Guillaume Lê et Perrine Babin, d'Arkema pour leurs magnifiques images MEB, mais également pour leurs nombreux renseignements concernant les propriétés du PA 11.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans l'aide des stagiaires, Rajaa, Rémy. Antoine et Sébastien, qui ont grandement participé à la réalisation des nombreux mélanges de cette étude.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont permis de traverser cette longue période dans la joie et la bonne humeur. Je pense particulièrement au personnel de l'ESIEC: Florence, Nathalie, Olivier, Stéphanie, Serge, Damien, Catherine (encore une fois), Alain, Jean Ba, Philou, Philippe (Legrand) et Philippe (du Lempe), Pascal Vasseur et les filles de l'administration indispensables au fonctionnement de l'Ecole. Je remercie également les thésards du Labo: Antoine, Laurent, Edhi et Ahmed, ainsi que les p'tits gars de Metropack: Jérome et Nicolas Tous ce petit monde a vraiment réussi à créer une ambiance extraordinaire, décontractée (mais studieuse), pleine de fous rires mémorables, qui va beaucoup me manquer. Je remercie également les étudiants de l'ESIEC que j'ai pu connaitre, ils m'ont permis, sans doute pour la dernière fois, de profiter des joies de la vie étudiante. Un grand merci à Amélie et Angèle, qui toutes les deux, à leur manière, ont beaucoup participé à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie enfin ma famille, d'avoir cru en moi-même dans les moments difficiles.

AB	ABREVIATIONS		
INT	rodu	JCTION	. 11
I	ETUI	DE BIBLIOGRAPHIOUE	. 15
т 1	CENI		16
1.1	GENI	LKALIIES SUK LES MELANGES	. 10
I.	1.1 N	IORPHOLOGIE	. 16
	I.1.1.1	Différents types	. 16
	<i>I.1.1.2</i>	Formation	. 17
	I.1.1.3	Inversion de phase	. 19
I.	1.2 F	ROPRIETES DES MELANGES	. 21
	I.1.2.1	Viscosité	. 21
	<i>I.1.2.2</i>	Transition de phase	. 22
	I.1.2.3	Propriétés mécaniques	. 22
	I.1.	2.3.1 Module d'Young	. 22
	I.1.	2.3.2 Contrainte maximale	. 24
I.	1.3 C	CONCLUSION	. 25
I.2	L'AM	IDON	. 25
I.	2.1 L	A STRUCTURE DE L'AMIDON NATIF	. 26
	I.2.1.1	L'amylose	. 27
	<i>I.2.1.2</i>	L'amylopectine	. 27
	I.2.1.3	Structure des granules d'amidon	. 28
I.	2.2 Т	RANSFORMATIONS DE L'AMIDON	. 30
	I.2.2.1	La sorption	. 30
	<i>I.2.2.2</i>	La gélatinisation	. 31
	I.2.2.3	La rétrogradation	. 31
	I.2.2.4	La cuisson-extrusion	. 32
I.	2.3 P	LASTIFICATION DE L'AMIDON	. 33
	I.2.3.1	Les plastifiants	. 33
	<i>I.2.3.</i> 2	Propriétés mécaniques	. 34
	I.2.3.3	Stabilité temporelle	. 36
I.	2.4 0	CONCLUSION	. 37
		EDIALLY A DASE D'AMIDON	20

I.3.1 Po	LYMERES D'ORIGINE NATURELLE	
<i>I.3.1.1</i>	PLA et PHBV	
I.3.1.	1.1 Poly (acide lactique)	
I.3.1.	1.2 PolyHydroxyAlcanoates	
I.3.1.	1.3 Mélanges amidon/PLA et Mélanges amidon/PHBV	
<i>I.3.1.2</i>	Polymères à base d'huiles végétales	
I.3.1.	2.1 Polyuréthanes	
I.3.1.	2.2 Polyesters	
I.3.1.	2.3 Polyamide	
I.3.1.	2.4 Mélanges amidon/polyuréthane	
I.3.2 Po	LYMERES SYNTHETIQUES	
<i>I.3.2.1</i>	Amidon/PE	
<i>I.3.2.2</i>	Amidon/polyester: PCL, PBSA, PBAT	
I.3.2.	2.1 PCL	
I.3.2.	2.2 Poly(butylene succinate adipate)(PBSA)	
I.3.2.	2.3 Poly(butylene adipate-co-téréphtalate)(PBAT)	
I.3.2.	2.4 Mélanges Amidon/PCL	
<i>I.3.2.3</i>	Amidon/Polyesteramide (PEA)	
I.3.2.	3.1 PEA	
I.3.2.	3.2 Mélange Amidon/PEA	
I.3.3 Pr	DDUIT COMMERCIAUX	
<i>I.3.3.1</i>	Amidon/dérivé de cellulose	
<i>I.3.3.2</i>	Amidon/poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH)	
<i>I.3.3.3</i>	Amidon/PCL (Matter-bi)	
I.3.4 ST	RATEGIE DE COMPATIBILISATION	
<i>I.3.4.1</i>	Modification du polymère hydrophobe	50
<i>I.3.4.2</i>	Modification de l'amidon	51
<i>I.3.4.3</i>	Copolymères	
I.3.5 Co	NCLUSION	
I.4 POLYN	IERES POLAIRES	
I.4.1 PC	LYAMIDE 11	55
I.4.1.1	Cristallinité	55
I.4.1.2	Transitions thermiques	57

	I.4.1.3	Rési	stance chimique	
	I.4.1.4	Biod	légradation	
	I.4.1.5	Méle	anges	
	I.4.1.6	Con	clusion	61
I.4	4.2 C.	ARBOXY	YMETHYLCELLULOSE DE SODIUM	61
	I.4.2.1	Stru	cture	
	I.4.2.2	Prop	priétés	
	I.4.2	.2.1	Solubilité	
	I.4.2	.2.2	Morphologie en solution	
	I.4.2	.2.3	Interactions CMC avec d'autres polymères	
	I.4.2.3	Con	clusion	
I.5	CONC	CLUSIC	DN	
п	МАТБ	RIELS	S ET METHODES	
11.1	MATI	ERES	PREMIERES	72
II.2	MELA	NGEU	JR	
Π	.2.1	REALIS	SATION DES MELANGES	74
II	.2.2	MISE E	EN FORME A LA PRESSE	74
II.3	EXTR	USION	۱	75
II	.3.1	PREPA	RATION DES PRODUITS	
II	.3.2	Profil	DE VIS ET CONDITIONS D'EXTRUSION	
II.4 TRACTION				
II.5	II.5 ABSORPTION D'EAU			
II.6 MESURES AU RHEOMETRE				
II.7 DSC				
II.8 EXTRACTION				
II.9 CONDUCTIVITE ELECTRIQUE				
II.10 TENSION INTERFACIALE 80				
II.1 1	II.11 DIFFRACTION X			
II.12	II.12 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE			

III	OPTI	IMISATION DE LA FORMULATION	83
III. 1	IMISE	E AU POINT DE LA FORMULATION	84
II	I.1.1	Courbes modeles	84
	III.1.1	1.1 Couple	84
	III.1.1	1.2 Traction	91
II	I.1.2	VALIDATION DE LA STRATEGIE DE COMPATIBILISATION	94
	III.1.2	2.1 Préambule sur le chitosane	94
	III.1.2	2.2 Composition des échantillons	97
	III.1.2	2.3 Test des différents polysaccharides anioniques	97
	III.1	1.2.3.1 Evaluation du pouvoir compatibilisant des polysaccharides anioniques	. 98
	<i>III.1.2</i>	2.4 Influence de la quantité de CMC	103
	III.1.2	2.5 Variation de la quantité d'amidon	106
	III.1	1.2.5.1 Formulation	106
	III.1	1.2.5.2 Traction	107
	III.1.2	2.6 Conclusion sur le choix du compatibilisant	108
II	I.1.3	INFLUENCE DE LA QUANTITE DE PLASTIFIANT	109
	III.1.3	3.1 Glycérol	109
	III.1	1.3.1.1 Couple	109
	III.1	1.3.1.2 Traction	111
	III.1.3	3.2 Ratio sorbitol/glycérol	112
	III.1	1.3.2.1 Couple	113
	III.1	1.3.2.2 Traction	115
	III.1.3	3.3 Conclusion	117
III.2	2ETUD	DE DU PROCEDE DE MELANGE	118
II	I.2.1	Ordre d'introduction des constituants	118
II	I.2.2	QUANTITE D'EAU	122
III.3	BETUD	DE DU MELANGE PA/GLYCEROL	125
II	I.3.1	ETUDE DES TRANSITIONS THERMIQUES	125
II	I.3.2	Rheologie	127
II	I.3.3	ABSORPTION DU GLYCEROL	129
II	I.3.4	CONCLUSION.	130
III.4	4CON(CLUSION	131

IV	ELAI	BORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX EXTRUDES . 1	133
IV.	1 FOR	MULATION ET PRESENTATION DES MATERIAUX EXTRUDES 1	134
Ι	V.1.1	FORMULATION1	134
Ι	V.1.2	PROPRIETES GENERALES DES MELANGES 1	136
	IV.1.2	2.1 Reprise en eau	137
	IV.1.2	2.2 Propriétés mécaniques et thermiques	140
IV.	2 MOR	PHOLOGIE 1	142
I	V.2.1	PREVISION RHEOLOGIQUE 1	142
Ι	V.2.2	EXTRACTION 1	148
Ι	V.2.3	RESISTANCE ELECTRIQUE	150
Ι	V.2.4	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	152
	IV.2.4	1.1 Influence de la quantité d'amidon plastifié	152
	IV.2.4	2.2 Influence du procédé	157
	IV.2.4	2.3 Effet du compatibilisant	164
Ι	V.2.5	Modelisation du module d'Young1	167
	IV.2.5	5.1 Modèles généraux	167
	IV.2.5	5.2 Modèle de Coran et Patel	169
	IV.2.5	5.3 Modèle de Lyngaae-Jorgensen	170
	IV.2.5	5.4 Conclusion	171
IV.	3 ADH	ESION1	172
Ι	V.3.1	ENERGIE INTERFACIALE 1	172
Ι	V.3.2	INFLUENCE DE L'ADHESION SUR LA CONTRAINTE MAXIMALE 1	174
Ι	V.3.3	CONCLUSION 1	175
IV.	4 VIEI	LLISSEMENT 1	175
Ι	V.4.1	EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES	176
Ι	V.4.2	INFLUENCE DE L'EXTRUSION	179
Ι	V.4.3	BIODEGRADATION 1	183
Ι	V.4.4	CONCLUSION 1	184
V	CON	CLUSION GENERALE 1	186

ABREVIATIONS

Ac_2O	Anhydride acétique
CMC	Carboxymethylcellusose (sel de sodium)
CMS	Carboxymethylamidon
DMF	Diméthylformamide
DS	Degré de substitution
EVOH	Poly(éthylene-co alcool vinylique)
HEC	Hydroxyéthylcellulose
NCA	N-carboxyanhydride
PA11	Polyamide 11
PBSA	Poly(butylene succinate adipate)
PBAT	Poly(butylene adipate-co-téréphtalate)
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PEA	Polyesteramide
PEBD	Polyéthylène basse densité
PLA	Poly(acide lactique)
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PHA	Polyhydroxyalcanoate
PHB	Polyhydroxybutyrate
PHBV	Poly (hydroxy butyrate-co-hydroxy valerate)
PHV	Polyhydroxyvalérate
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
φ	fraction volumique
η	viscosité
σ_{max}	contrainte maximale
τ	contrainte de cisaillement
γ_{12}	tension interfaciale
δ	angle de perte
E	module d'Young

М	masse molaire
HR	humidité relative
W	fraction massique

INTRODUCTION

Pour le grand public, le bio est aujourd'hui la solution aux problèmes environnementaux modernes : agriculture biologique pour limiter l'impact des pesticides et des engrais, biotechnologie pour remplacer les processus industriels polluants et surtout biodégradation pour remédier définitivement au problème du traitement des déchets.

La biodégradation est étudiée depuis de nombreuses années pour la valorisation des matériaux en fin de vie. Elle permet enrichir un compost utilisable ensuite par l'agriculture. Cependant, la biodégradabilité n'assure pas automatiquement de solutions économiquement intéressantes sous prétexte du respect de l'environnement. D'autant plus que suivant l'origine des matériaux, l'impact sur le cycle du carbone n'est pas le même.

En effet, le bilan écologique dépend avant tout des ressources utilisées. En effet, l'accumulation dans l'atmosphère de gaz à effet de serre, responsable du réchauffement climatique actuel, provient de notre utilisation intensive des ressources fossiles. La dégradation d'un sac plastique d'origine pétrolière provoque la même hausse de CO_2 quelle que soit la méthode utilisée pour son élimination, qu'il soit composté ou incinéré. La seule solution à long terme est le recours aux matériaux issus d'agro-ressources.

Dans cette optique, le monde agricole, à la recherche d'une valorisation non alimentaire de sa production, s'est intéressé au remplacement des matériaux traditionnels par des produits issus d'agro-ressources, notamment par le développement de l'amidon. L'amidon est en effet un matériau peu coûteux, totalement renouvelable et en plus, rapidement biodégradable. Son utilisation dans les matériaux plastiques traditionnels permet, outre de diminuer le prix du produit fini, de diminuer les excédents de production agricole tout en réduisant les nuisances environnementales.

La chambre régionale d'agriculture de la région Champagne-Ardenne a donc initié, en 1994, un programme intitulé "Nouveaux matériaux d'emballages respectueux de l'environnement issus de matières premières végétales régionales". Ce programme, coordonné par Europol'agro, rebaptisé AMIVAL en 2000 pour "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", a pour ambition d'utiliser l'amidon de blé, grande ressource régionale, entre autre dans différents secteurs industriels, et notamment la plasturgie, sous forme plastifiée. Malgré son fort potentiel économique et environnemental, l'amidon ne trouve que peu d'applications, limité par sa forte sensibilité à l'eau et ses faibles propriétés mécaniques. Afin de diminuer ces défauts, la stratégie la plus développée consiste à le mélanger à un autre polymère hydrophobe, principalement des polyesters biodégradables tels que le PLA, les PHA et le PCL. Cette stratégie présente également l'avantage de permettre de valoriser les polyesters biodégradables dont le prix de revient est trop important pour être utilisés seuls en remplacement des polyoléfines usuelles.

Cependant, le manque de compatibilité entre l'amidon hydrophile et le polymère hydrophobe n'autorise pas l'obtention aisée des propriétés désirées. Les matériaux ainsi issus de mélanges entre l'amidon et les polymères hydrophobes présentent des propriétés mécaniques inférieures à celles des produits purs par manque d'adhésion interfaciale. De plus, quand l'amidon est majoritaire, il constitue la matrice du mélange qui reste donc, entre autres, sensible à l'humidité.

Il est donc indispensable de compatibiliser l'amidon avec le polymère hydrophobe pour pourvoir faire profiter au mélange des qualités respectives de ces constituants. La compatibilisation est une méthode couramment utilisée dans les mélanges de polymères. Elle consiste à améliorer l'adhésion entre les différentes phases par utilisation d'une molécule amphiphile miscible avec chacun des polymères, rajouté au mélange ou crée in-situ.

Si la compatibilisation est relativement bien maîtrisée pour les mélanges de polymères classiques issus du pétrole, elle est particulièrement délicate à réaliser dans le cas des mélanges à base d'amidon plastifié. Les nombreux mélanges à base d'amidon se sont heurtés à la très grande différence de polarité entre le polysaccharide et le polymère hydrophobe, le plus souvent un polyester. La compatibilisation est également rendue difficile par la réactivité chimique de l'amidon qui ne permet la synthèse de composés amphiphiles que par de multiples réactions de chimie organique qui ne sont pas faciles de transposer au milieu fondu.

Or, la diminution du coût des mélanges à base d'amidon passe par la réduction du nombre d'étapes de transformation. L'extrusion est une méthode de choix pour l'élaboration de mélanges à base d'amidon. La versatilité de cette technologie lui permet de réaliser plusieurs transformations physico-chimiques telles que la plastification de l'amidon, des réactions chimiques ou encore de réaliser des mélanges de polymères. C'est une technique qui peut permettre de réaliser la compatibilisation et le mélange en une seule étape d'extrusion.

L'amélioration des qualités du mélange demande également d'utiliser un couple polymère hydrophobe/compatibilisant original. Les polyesters ayant montré leurs limites, la réalisation de mélange à base d'amidon plastifié passe donc par l'utilisation d'un polymère hydrophobe plus polaire, tel que le PA11, issu de l'huile de ricin respecte la thématique "agro-ressource". Le compatibilisant, généralement à base d'amidon, est remplacé par un polysaccharide amphiphile porteur de fonctions chimiques spécifiques lui permettant d'interagir avec le PA.

L'étude bibliographique développe, dans un premier temps, les propriétés spécifiques des mélanges de polymères. En fonction de la composition et des caractéristiques des constituants du mélange, différentes morphologies s'établissent. La morphologie influence très fortement les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques du mélange.

Le procédé d'obtention du mélange et ses propriétés finales dépendent en grande partie des caractéristiques propres de l'amidon. De par sa composition et sa structure, il possède des propriétés médiocres qui rendent indispensable la réalisation de mélanges. L'étude approfondie des différents polymères utilisés et des mélanges obtenus montrent la difficulté d'obtenir un matériau intéressant, malgré la grande diversité des stratégies de compatibilisation qui ont été testées.

Les polymères polaires, tels que le PA 11 comme partenaire de mélange de l'amidon plastifié et la carboxyméthylcellulose comme compatibilisant semblent donc plus adaptés à la réalisation de mélanges compatibilisés.

La première partie expérimentale concerne la mise au point de la formulation et du procédé de mélange. L'étude est réalisée en mélangeur par analyse de l'évolution du couple de mélange et des propriétés mécaniques en traction. Ils sont influencés par le type de compatibilisant et de plastifiant, ainsi que par les quantités utilisées. La meilleure formulation voit également sa qualité varier en fonction de l'ordre d'introduction des constituants.

La compréhension des mécanismes de mélange permet de mettre au point un profil de vis pour réaliser la destructuration de l'amidon et le mélange amidon plastifié/PA en une seule extrusion. Les matériaux obtenus présentent une morphologie particulière, ainsi qu'une bonne adhésion interfaciale. La présence de PA modifie enfin le vieillissement des mélanges.

I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur les mélanges

La règle presque générale concernant les macromolécules de nature chimique différente est la non-miscibilité. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque des séparations de phases qui sont la principale cause des propriétés médiocres des mélanges de polymères. Les mélanges incompatibles ont, au mieux, des propriétés intermédiaires à celles de leurs constituants, mais elles peuvent également être très différentes.

Pour étudier la miscibilité de différents polymères, les auteurs se réfèrent à certaines propriétés caractéristiques de la compatibilité des constituants et de la qualité du mélange.

I.1.1 Morphologie

I.1.1.1 Différents types

Les mélanges de polymères miscibles ne forment qu'une seule phase et se comportent comme un matériau monocomposant. Les mélanges de polymères non-miscibles, en revanche, forment un système multiphasé dont les propriétés physiques sont dépendantes de la répartition des phases. Il est communément admis deux types de morphologie en fonction des quantités de chacun des composants. Quand un des polymères est fortement majoritaire, il forme une phase continue dans laquelle la phase minoritaire est dispersée. A mesure que la quantité de celle-ci augmente, son volume s'accroît jusqu'à ce qu'il y ait percolation : les phases dispersées se rejoignent en une seule phase unique et continue. On parle alors de morphologie co-continue. Chaque polymère se trouve chacun dans une phase continue. A ce stade, il peut subsister encore quelques nodules indépendants toujours dispersés. La cocontinuité est alors partielle. La co-continuité devient totale lorsque tous les nodules ont fusionné avec la phase continue.

La Figure 1 illustre les trois morphologies que l'on peut trouver dans le cas du mélange d'un polymère A avec un polymère B :

-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.



Quantité relative de polymère B dans le mélange non miscible

🗆 polymère A 🔳 polymère B

Figure 1 Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de polymères non-miscible

I.1.1.2 Formation

La compréhension du développement de la morphologie est une étape importante dans la compréhension des mélanges de polymères. En dehors de la zone de co-continuité, la forme de la phase dispersée résulte d'un équilibre complexe entre la viscosité des phases, la composition du mélange, la tension interfaciale et les conditions de mélange.

La forme de la phase dispersée est principalement gouvernée par le nombre capillaire Ca (adimensionnel)

Avec R rayon de la phase dispersée

 τ contrainte de cisaillement

 σ tension interfaciale

Ce nombre permet de décrire l'équilibre entre les contraintes d'écoulement qui tendent à déformer les gouttes de la phase dispersée et la tension interfaciale qui tend à réduire la surface de contact et maintenir une forme sphérique. Pour les nombres capillaires petits, la tension interfaciale l'emporte sur les contraintes d'écoulement et la phase dispersée reste sphérique ou elliptique. Au delà d'une valeur critique, les gouttes s'étirent pour former des fils longs et fins. La tension interfaciale provoque alors des distorsions, connues sous le nom d'instabilités de Rayleigh, qui aboutissent à la rupture du fil en gouttelettes plus fines. Ce processus recommence jusqu'à ce que le rayon des gouttelettes soit suffisamment petit pour

s'opposer aux contraintes d'écoulement. La réduction de la taille des nodules de la phase dispersée est en équilibre avec un mécanisme de croissance. Les processus de croissance et décroissance sont résumés dans la **Figure 2**



Figure 2 Mécanisme de formation de la phase dispersée

Wu et al. ^[1]ont proposé une relation empirique pour déterminer la taille des gouttelettes

Équation 2
$$\eta_c \dot{\gamma} \cdot \frac{\mathbf{R}}{\sigma} = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{\kappa}$$

Avec η_c : viscosité de la phase continue

 η_d : viscosité de la phase dispersée

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

Et K= 0,85 si
$$\frac{\eta_d}{\eta_c} \ge 1$$
 et K= -0,85 si $\frac{\eta_d}{\eta_c} \le 1$

Le modèle prédit entre autre, qu'une morphologie plus fine sera atteinte avec des viscosités similaires.

Serpe *et al.* ^[2] ont modifié cette équation pour tenir compte des fractions volumiques de chaque constituant et de la coalescence des gouttelettes.

Équation 3
$$\eta_{\rm m} \dot{\gamma} \cdot \frac{R}{\sigma} (1 - (4.\phi_d \phi_c)^{0.8}) = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^K$$

Avec η_m viscosité du mélange

 ϕ_d fraction volumique de la phase dispersée

 φ_c fraction volumique de la phase continue

L'ajout d'un facteur dépendant de la composition du mélange permet de tenir compte de l'augmentation de la probabilité des collisions avec l'augmentation du volume de la phase dispersée. Ainsi, à concentration importante de la phase minoritaire, la taille des particules dépend d'un équilibre entre coalescence et rupture. En concentration diluée, l'Équation 3 rejoint celle de Wu et prédit que la rupture est le phénomène dominant.

Les phénomènes de surface sont d'une grande importance pour contrôler la morphologie de la phase dispersée. La diminution de l'énergie interfaciale, par la présence d'un compatibilisant ou non, minimise l'instabilité de Rayleigh et permet aux fibrilles de s'amincir plus avant de se casser en gouttes. De même, une énergie interfaciale basse préviendra la coalescence des particules et aboutira donc à des gouttelettes plus petites.

Dans certains mélanges de polymères, la phase dispersée subsiste sous forme de fibrille. La stabilité de cette morphologie particulière dépend principalement de l'apparition des instabilités de Rayleigh. Les viscosités élevées et les écoulements élongationnels réduisent les distorsions et permettent d'éviter l'apparition des gouttelettes. En revanche, les cisaillements importants cassent les fibrilles et favorisent la formation de particules sphériques. Le passage des mélanges dans un capillaire court favorise donc l'apparition de fibrilles, alors qu'une filière longue est propice aux nodules sphériques^[3].

I.1.1.3 Inversion de phase

Dans le cas d'une morphologie type nodules dispersés dans une matrice, les propriétés du mélange dépendent surtout de la phase continue. Il est donc important de pouvoir prévoir, en fonction des conditions, quel polymère formera la matrice.

La loi la plus simple définit le rapport des fractions volumiques à l'inversion de phase en fonction de la viscosité de chaque constituant^[3]:

Équation 4
$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

Cette formule a été adaptée par plusieurs auteurs pour mieux correspondre à la réalité expérimentale en fonctions des systèmes étudiés.

Équation 5
$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = A \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^B$$

Avec A=1,22 B=0,29 (PP/SBR et PS/EPDM) ^[4]

A=0,87B=0,29 (nylon 6/ SAN)
$$^{[5]}$$
A=1B=0,3 (PP/(PS/PPE)) $^{[6]}$

L'Équation 5 est donc un modèle fiable, si l'on considère les coefficients A et B comme étant des paramètres à ajuster en fonction du système.

Enfin, Bourri *et al.* ^[7] ont proposé un modèle similaire à l' Équation 4 en utilisant les grandeurs dynamique G' et δ .

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{G_1}{G_2}$$
Équation 6
$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\delta_1}{\delta_2}$$

Ces modèles permettent de déterminer avec plus ou moins de précision la composition du mélange à laquelle se produit l'inversion de phase. Ils prédisent tous que le polymère le plus fluide tend à former une phase continue. Aucun d'eux ne considère réellement l'existence d'une morphologie co-continue autour de la zone de transition. Elle apparaît pourtant souvent bien avant l'inversion de phase proposé par les modèles^[8]. Willemse *et al.*^[9] ont donc créé un modèle, basé sur le nombre capillaire, qui permet de déterminer une fraction volumique critique au-delà de laquelle la phase dispersée devient co-continue.

Équation 7
$$\frac{1}{\phi_d} = 1,38 + 0,0213 \left(\frac{\eta_c \dot{\gamma}R}{\sigma}\right)^{4,2}$$

Ce modèle permet donc de calculer les deux bornes d'apparition de la co-continuité en permutant le rôle des constituants du mélange. Il prédit donc non seulement une zone d'inversion de phase, mais également la largeur de la zone de co-continuité, considérée comme étant la zone de transition durant laquelle la phase dispersée devient la phase continue. L'apparition de la co-continuité dépend principalement de la stabilité des fibrilles formées par l'écoulement lors du mélange. Ainsi, comme évoqué plus haut, les facteurs qui stabilisent la morphologie fibrillaire tels qu'une viscosité élevée de la matrice ou une tension interfaciale faible, baissent l'apparition de la co-continuité. Par conséquent, un mélange de polymères compatibles aura une large plage de co-continuité, comme confirmé par E. Schwach^[10].

I.1.2 Propriétés des mélanges

I.1.2.1 Viscosité

Une des caractéristiques des mélanges de polymères est sa viscosité. Dans le cas d'un mélange parfaitement miscible, la viscosité suit une loi logarithmique.

Équation 8 $\log \eta = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2$

Avec ϕ_i fraction volumique du polymère i η_i viscosité du polymère i

Dans le cas d'une miscibilité imparfaite, la viscosité du mélange s'écarte de la valeur prédite par l'équation selon trois cas :

- Déviation positive : la viscosité du mélange est supérieure à celle décrite par la loi précédente. C'est le cas des macromolécules qui ne subissent pas d'interactions répulsives et de celles qui sont capables d'établir des interactions attractives, type liaisons hydrogène ou interactions électrostatiques. C'est le cas des mélanges compatibilisés.
- Déviation négative : la viscosité du mélange est inférieure à celle prévue par la loi logarithmique. Elle traduit un manque d'interaction entre les phases et la présence de glissement entre les domaines. Elle caractérise les mélanges particulièrement incompatibles.
- Déviation positive et négative : les deux phénomènes sont présents en fonction de la composition. Le passage d'un cas à l'autre correspond à une inversion de phase.

I.1.2.2 Transition de phase

Les transitions de phase telles que la fusion ou la transition vitreuse sont également des critères de compatibilité.

Dans le cas de polymères partiellement cristallins, l'abaissement du point de fusion est caractéristique d'une compatibilité partielle. La phase amorphe agit alors comme un plastifiant et facilite la fusion des zones cristallines. Cependant, la cristallisation peut également être influencée par des modifications morphologiques. Ce critère n'est donc pas suffisant pour caractériser la compatibilité.

Les transitions vitreuses sont également caractéristiques des interactions qui peuvent exister entre les différentes macromolécules. Les mélanges complètement incompatibles possèdent deux transitions bien distinctes, très proches de celles des polymères purs. A l'inverse, les systèmes parfaitement homogènes présentent une unique transition à une température bien différente de celles des constituants qui la composent. Entre ces deux extrêmes, une transition large, située entre celles des constituants du mélange est caractéristique d'une miscibilité partielle.

La transition vitreuse d'un mélange miscible de polymère peut être déterminée par une loi de mélange simple:

Équation 9
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

I.1.2.3 Propriétés mécaniques.

Les modules d'Young (E) et la contrainte maximale sont fortement dépendants de la morphologie et de l'affinité mutuelle des constituants du mélange. Plusieurs modèles basés sur des considérations mécaniques "simples" tentent d'expliquer les observations expérimentales.

I.1.2.3.1 Module d'Young

Le module d'Young d'un mélange de polymères est généralement encadré par une limite supérieure E_{Voigt} ^[11] une limite inférieure E_{Reuss} ^[11].

Ces deux modèles simples correspondent à deux structures limites dans lesquelles les constituants sont mis en parallèle (E_{Voigt}) ou en série (E_{Reuss})

Équation 10
$$\frac{1}{E_{\text{Re}\,uss}} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2}$$

Équation 11 $E_{Voigt} = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2$

 ϕ_i fraction volumique du polymère i et E_i module du polymère i

Ces modèles représentant des cas extrêmes, ils ne sont quasiment jamais validés par l'expérience.

Le modèle de Davies ^[12] correspond mieux aux mélanges co-continus.

Équation 12
$$E^{\frac{1}{5}} = E_1^{\frac{1}{5}} \phi_1 + E_2^{\frac{1}{5}} \phi_2$$

Ces modèles très empiriques ne tiennent pas compte des paramètres propres aux mélanges et considèrent que tous les couples de polymères ont le même comportement. Il existe donc des modèles qui possèdent un ou des facteurs d'ajustement permettant de tenir compte des spécificités de chaque mélange.

Le modèle de Coran et Patel ^[13] introduit le concept d'inversion de phase. C'est un mélange des deux bornes de Reuss et Voigt paramétré par un facteur, dépendant des interactions entre les polymères et qui fixe l'inversion de phase à ϕ_{inv} .

Équation 13
$$E = \phi''(n\phi + 1)(E_{Voiet} - E_{Reuss}) + E_{Reuss}$$

$$\operatorname{Et} \phi = \frac{n-1}{n}$$

Lyngaae-Jorgensen *et al.* ^[14] considèrent l'évolution du module d'Young au delà de la percolation de la phase minoritaire (ici, la phase 1), avec le passage progressif d'une phase intégralement dispersée à une co-continuité complète. Il comporte un paramètre d'ajustement T.

Équation 14
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \left(\frac{\boldsymbol{\varphi}_2 - \boldsymbol{\varphi}_1}{1 - \boldsymbol{\varphi}_1}\right)^{\mathsf{T}}$$

I.1.2.3.2 Contrainte maximale

Lors de la traction d'un mélange de polymères, la rupture du matériau est attribuée à la défaillance d'adhésion entre la matrice et la phase dispersée. L'adhésion interfaciale est d'autant plus importante que la présence d'hétérogénéités dans la structure du matériau conduit à une concentration des contraintes autour des défauts, c'est-à-dire justement à l'interface de la matrice et de la phase dispersée. La contrainte maximale est donc très fortement dépendante de l'adhésion et de la compatibilité des polymères en mélanges.

Le modèle de Nielsen ^[15] tient compte de la concentration de contrainte provoquée par l'hétérogéneité du mélange

Équation 15
$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = (1 - \phi_1)S$$

Avec σ : contrainte maximale du mélange σ_2 :contrainte de la phase continue ϕ_1 :fraction volumique de la phase dispersée S: paramètre d'ajustement

De même que le modèle de porosité ^[16]

Équation 16
$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = \exp(-a\phi_1)$$

Le modèle de Nicolais-Narkis ^[17] tient compte de l'adhésion entre la matrice et la phase dispersée (paramètre K_b):

Équation 17
$$\frac{\sigma}{\sigma_2} = 1 - K_b \phi_1^{\frac{2}{3}}$$

L'utilisation de ces modèles permet de caractériser les propriétés microscopiques des mélanges et notamment l'adhésion interfaciale. Ils permettent de comprendre le comportement intime des polymères en mélange.

I.1.3 Conclusion

Bien que les mélanges de polymères ne soient pas miscibles, de nombreuses études permettent de prédire avec plus ou moins de justesse leur comportement, tant au niveau de la morphologie, que de l'adhésion entre les phases. Ainsi, en jouant sur les caractéristiques des polymères et les conditions de mise en œuvre, il est possible d'obtenir différents matériaux faciles à caractériser par des mesures simples de propriétés mécaniques ou thermiques.

Cependant, les propriétés finales dépendent majoritairement des propriétés des constituants de base des mélanges.

I.2 L'amidon

L'amidon est la principale matière de réserve énergétique synthétisée par les végétaux et stockée majoritairement dans les tubercules et les graines, c'est le constituant principal des différentes farines et fécules. Principal composant de nombreux aliments, 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. Des amidons peuvent également être extraits industriellement des pois, des lentilles, de l'orge, etc.

	Maïs	Pomme de	Blé	Autre	Total
		terre			
Union	3.0	1.8	2.8	0	8.4
Européenne	5,7	1,0	2,0	0,	0,7
Etats unis	24,6	0,0	0,3	0	24,9
autres	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., 2000 (en millions de tonnes)

L'amidon est contenu dans les cellules des plantes sous forme de granules structurées.

Suivant l'origine botanique son extraction est plus ou moins simple. Dans la pomme de terre les granules sont libres, leur isolation est relativement simple : la plante est broyée provoquant la rupture des cellules, les granules libérées sont lavées à l'eau et laissées sédimenter à partir du "lait d'amidon" obtenu puis séchées. Dans le cas des céréales et plus particulièrement du blé, les granules sont incluses dans une matrice protéinique (gluten, zéine...) 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) afin d'éliminer les protéines de la farine. Pour le blé, le gluten est éliminé par malaxage de la farine dans un courant d'eau, la protéine forme alors une pâte insoluble, tandis que les granules d'amidon sont entraînées par le flux d'eau. Le "lait" est ensuite sédimenté et séché.

I.2.1 LA STRUCTURE DE L'AMIDON NATIF

Bien que très hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères insolubles dans l'eau froide. Il est principalement composé de 2 molécules :

• 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 et le cultivar. Il existe ainsi des variétés de maïs sélectionnées qui contiennent presque exclusivement que de l'amylose (amylomaïs) et de l'amylopectine (maïs cireux). L'amidon contient également d'autres composés non

polysaccharidiques, dans des proportions très faibles, tels que des lipides, des protéines et des matières minérales.

I.2.1.1 L'amylose

L'amylose est un polysaccharide à chaîne linéaire formée d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glycosidiques (**Figure 3**). Les chaînes peuvent cependant être faiblement ramifiées par quelques liaisons α -1,6.



Figure 3 Structure de l'amylose

Sa masse molaire varie de 10⁵ à 10⁶ g/mol selon l'origine botanique

origine	פט	
botanique	DF	
riz	1100	
maïs	990	
pomme de	4920	
terre		
blé	1180	

Tableau 1 Degré de polymérisation moyen de l'amylose en fonction de son origine botanique d'après^[18]

L'analyse aux rayons X révèle une structure en hélice constituée de 6 glucoses par tour, par rotation autour de la liaison 1,4 et maintenue par une liaison hydrogène entre les hydroxyles en C2 du premier cycle et C3 du deuxième cycle. Il résulte de cette conformation la formation d'une cavité interne hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5Å permettant ainsi à l'amylose de complexer des molécules apolaires telles que les lipides ou l'iode.

I.2.1.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polysaccharide dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs millions de g/mol. Contrairement à l'amylose, l'amylopectine est ramifiée. La molécule est formée de chaînes principales identiques à celles de l'amylose (liaisons α -1,4) desquelles

partent, par des liaisons α -1,6, des chaînes latérales similaires aux chaînes principales porteuses de liaisons 1-4, et dont la longueur varie de 20 à 30 unités de glucose



Figure 4 Structure de l'amylopectine

Les ramifications α -1,6 conduisent à l'édification d'une structure moléculaire complexe dans lesquelles on peut distinguer plusieurs chaînes de différentes tailles. Les plus courtes (DP 15) s'enroulent les unes autour des autres en doubles hélices regroupées en amas reliés entre eux par les chaînes plus longues. L'amylopectine participe donc beaucoup à la structure cristalline du granule d'amidon. Les points de ramification sont distribués de façon assez régulière donnant une structure en grappes. Les grappes adjacentes forment de fines couches ou lamelles de 5 nm d'épaisseur en moyenne.



Figure 5 Structure en grappe de l'amylopectine

I.2.1.3 Structure des granules d'amidon

L'amidon est stocké sous forme de granules semi-cristallins. Ils présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de l'origine botanique et de la teneur

en amylose. 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.



(a) principales matières premières de l'industrie amidonnière (MEB grossissement × 280)

Figure 6 Granules d'amidon d'après Technique de l'ingénieur [18]

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.



Figure 7 Structure du granule d'amidon d'après Technique de l'ingénieur^[18]

Les lamelles semi-cristallines sont constituées d'une alternance de lamelles cristallines, composées principalement des chaînes courtes de DP environ 15 de l'amylopectine, et de

lamelles amorphes, composées en majorité des points de jonction des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose.

De nombreuses interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène permettent de stabiliser l'ensemble de la structure. 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.

Quelle que soit l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie de 20 à 45%. Il existe principalement deux formes cristallines, A et B, constituées de doubles hélices gauche à 6 unités glucose par tour. Ces hélices sont indifféremment constituées d'amylose et d'amylopectine. Les différentes formes cristallines diffèrent par le nombre de molécules d'eau participant à la maille cristalline.

I.2.2 TRANSFORMATIONS DE L'AMIDON

L'amidon natif ne trouve que peu d'utilisations dans l'industrie sans l'utilisation de traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. A température ambiante, l'amidon est complètement insoluble dans l'eau. En présence d'un excès d'eau, avec un chauffage optimal, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines), et se solubilise, on parle alors de gélatinisation en raison de la grande viscosité de la solution. 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.

I.2.2.1 La sorption

Avec l'augmentation de la température, la création d'interactions amidon-eau devient thermodynamiquement favorable. Il y a donc fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'absorption,

l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit un pontage par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire.

I.2.2.2 La gélatinisation

L'absorption d'eau croît avec la température et au-delà d'un point critique, la structure des 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 cristalline disparaît, les doubles hélices se dissocient et s'associent à des molécules d'eau et la viscosité de la suspension augmente considérablement. La température de gélatinisation du grain d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux et est assimilable à une fusion. Elle dépend donc de l'origine botanique de l'amidon, de la quantité d'eau, ainsi que des éventuels solutés présents dans l'eau.

I.2.2.3 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 ^[19]. La rétrogradation est la recristallisation de l'amidon hydraté. Les chaînes reforment des hélices similaires à celles présentes dans le granule. Ces hélices s'associent pour former un milieu hétérogène contenant des zones riches en amidon qui jouent le rôle de nœud de réticulation. Lorsque la concentration en amidon est suffisante, il se forme un gel physique qui s'accompagne de changements de viscosité et d'une augmentation de l'opacité. La rétrogradation 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. L'amylopectine, en raison de sa taille plus importante et des nombreuses ramifications, est plus longue à rétrograder.



(a) formation des doubles hélices d'amylose



(b) association des doubles hélices

Figure 8 Rétrogradation de l'amylose

I.2.2.4 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) dans un système d'extrusion.

Le mélange est transporté et soumis à des forces de cisaillement, par l'intermédiaire d'une extrudeuse mono ou bivis tournant rapidement, et de compression, obtenues par compactation 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, comme dans toute extrusion, est assuré par le chauffage du fourreau mais aussi par la friction provoquée par le cisaillement.

Les variables du procédé de cuisson-extrusion, telles que le profil de vis, la forme et les dimensions de la filière, la vitesse de rotation des vis, le débit d'alimentation et la température du fourreau permettent de définir le profil de température, la pression dans l'extrudeuse et le temps de séjour de la matière alimentaire dans le fourreau. Elles permettent de préciser le traitement subi par les constituants alimentaires ^[20].

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.

I.2.3 PLASTIFICATION DE L'AMIDON

L'amidon, dans son état granulaire, ne présente pas de comportement thermoplastique intrinsèque. A l'instar des polymères semi-cristallins conventionnels dont la phase cristalline peut être fondue par simple chauffage, la fusion de l'amidon sec n'est pas possible à cause des fortes liaisons hydrogène interchaînes qui subsistent jusqu'à la dégradation du polymère à 250°C. La destruction de la cristallinité nécessite donc la présence de molécules polaires capables de former des liaisons hydrogènes avec l'amidon pour affaiblir les interactions intermoléculaires. C'est rôle du plastifiant. Il s'agit généralement d'un solvant lourd du polymère qui permet la fusion de la partie cristalline (destruction de la structure granulaire) et augmente la mobilité des chaînes (diminution de la température de transition vitreuse). La plastification de l'amidon requiert des conditions de températures et de cisaillement généralement obtenues lors d'une extrusion grâce aux effets thermo-mécaniques d'une ou plusieurs vis.

La fusion de la partie cristalline et la rétrogradation de l'amidon correspondant aux deux sens de transitions thermodynamiques similaires, l'amidon plastifié reste sensible à la rétrogradation en dessous de la température de fusion des granules. Comme pour les solutions, l'amidon montre une augmentation de la cristallinité et une modification des propriétés mécaniques. Les bons plastifiants sont donc ceux qui développent des interactions suffisamment fortes avec l'amidon pour déstructurer les granules et empêcher au maximum leur recristallisation.

I.2.3.1 Les plastifiants

L'efficacité d'un agent plastifiant est testée sur sa capacité à détruire les sphérolites présentes dans les granules d'amidon natif. Le test le plus simple consiste à observer la disparition de la biréfringence (croix de Malte) en lumière polarisée. L'eau est le plastifiant le plus simple de l'amidon étant donné son caractère très polaire ^[20-22]. 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 procédé mise en forme (régulé en température), le système amidon-eau conduit à une masse homogène dans laquelle l'amidon est complètement déstructuré. Mais l'eau s'évapore lors de la mise en œuvre et lors du stockage, ce qui modifie les propriétés du matériau mais également favorise à nouveau les interactions entre macromolécules, d'autant plus que l'amidon reste insoluble dans l'eau froide. Il est donc particulièrement sensible à la rétrogradation.

Lors de l'extrusion, les amidons sont généralement faiblement hydratés. En diminuant la teneur en eau (< 20%), la température de fusion de l'amidon natif devient supérieure à sa température de dégradation.

Pour résoudre ce problème, la solution consiste à additionner des plastifiants non volatils. Le plus utilisé lors de la transformation de l'amidon est le glycérol ^[22-24]. Sa structure lui confère une bonne affinité avec l'amidon.

Il est souvent associé avec de l'eau lors de la mise en œuvre afin d'ajuster la température de gélatinisation et la viscosité de l'amidon plastifié. Le système amidon-glycérol reste sensible à la rétrogradation. Pour diminuer cet effet, d'autres plastifiants ont été utilisés tels que le sorbitol ou le poly(éthylène glycol). Krogars *et al* ^[25] ont montré que le sorbitol seul ne permet pas de plastifier l'amidon parce qu'il cristallise en surface. En revanche l'étude de la cristallinité mesurée par diffraction de rayons X montre qu'un mélange glycérol/sorbitol 1/1 apporte une grande stabilité dans le temps à l'amidon plastifié.

Les molécules possédant des fonctions amides permettent également de plastifier l'amidon. Yu et al ^[26] ont montré que le formamide et le mélange urée/ formamide empêche la recristallisation des chaînes et diminue la reprise d'eau. Ces résultats sont attribués à la plus grande force des liaisons hydrogène développées par les fonctions amides que celles développées par les hydroxyles des polyols et de l'eau. Les interactions amidon-amide deviennent alors plus favorables que les interactions interchaînes.

I.2.3.2 Propriétés mécaniques

Le système glycérol-amidon reste le plus étudié. A l'instar des polymères traditionnels, l'effet des plastifiants sur les propriétés mécaniques de l'amidon se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, et par une augmentation de la déformation. L'amidon a cependant, dans certaines conditions de plastification, un comportement plus spécifique: Pour des quantités inférieures à 12%, le glycérol a un effet anti-plastifiant avec une diminution de l'allongement à la rupture, dont l'origine n'est pas encore parfaitement connue. Pour des quantités plus importantes, le glycérol a un effet de plastification classique avec une augmentation de l'allongement à la rupture et une diminution de la contrainte maximale.



Figure 9 : 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^[23])

Pour des quantités de glycérol supérieures à 20%, les études thermiques montrent deux transitions vitreuses, une vers -50° C et une autre vers 40° C qui traduisent l'existence d'une séparation de phase ^[23]. Elles sont attribuées respectivement à une phase riche en glycérol et à une autre phase riche en amidon. Rodrigez-Gonzalez *et al* ^[27] ont mesuré une chute importante des modules G' et G'' de l'amidon plastifié au delà de 30% de glycérol. Ceci peut laisser penser à un changement de morphologie et à l'apparition d'une phase souple riche en glycérol.

A température ambiante, les auteurs observent donc deux types de comportement mécanique pour l'amidon plastifié. Pour une faible teneur en plastifiant (ratio <20%), le matériau est rigide et cassant. Pour des ratios supérieurs, 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. L'amidon plastifié a cependant dans tous les cas des propriétés mécaniques très éloignées de celles des plastiques conventionnels, tels que le LDPE (σ_{max} :8-10 MPa, ϵ :150-600%) ou le PS (σ_{max} :35-60 MPa , ϵ : 1-2 %). ^[28]

I.2.3.3 Stabilité temporelle

L'amidon, indépendamment des variations que peut provoquer l'absorption ou la désorption d'eau en fonction de l'humidité atmosphérique, est également sensible au vieillissement, principalement à cause des réorganisations moléculaires (rétrogradation) que subit le matériau. Cela donne lieu à une évolution de la cristallinité du matériau. Ce vieillissement se traduit alors par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité. Selon Van Soest ^[19] *et al.*, les variations des propriétés mécaniques sont dues à la formation, au cours du stockage, de structures cristallines de type B (§ I.2.1.3). Ce phénomène se poursuit de nombreuses semaines après la mise en œuvre.



Figure 10 Influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié. Les pourcentages correspondent à la quantité de glycérol d'après^[29, 30]
La **Figure 10** présente les propriétés mécaniques d'amidons de blé plastifiés par du glycérol avec un rapport glycérol/amidon variant de 0,135 à 0,538. 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.* ^[31]

Lourdin *et al.* ^[31] 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

I.2.4 CONCLUSION

De par son abondance, sa facilité d'extraction et son origine végétale, l'amidon est un matériau bon marché, mais inutilisable à l'état natif. Sa transformation en amidon plastifié est possible par extrusion en utilisant des plastifiants polaires, notamment le glycérol. 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 nature et de la teneur en plastifiants, il est possible d'obtenir toute une gamme de propriétés mécaniques, depuis un matériau rigide et fragile à une matière souple et déformable. L'amidon plastifié reste cependant sensible aux conditions atmosphériques, principalement à l'eau, ainsi qu'au vieillissement. Dans tous les cas, ces propriétés mécaniques ne lui permettent pas de trouver une application industrielle sans le mélanger à d'autres polymères.

I.3 Matériaux à base d'amidon

Il existe une très grande variété de biopolymères biodégradables ou non, naturels ou artificiels. Tous ont au moins un lien avec l'environnement. Ceux qui ne sont pas biodégradables sont issus de ressources naturelles et ceux qui sont d'origine fossile sont au moins biodégradables. Enfin, un petit nombre est tiré d'agro-ressources et biodégradables. Ils sont principalement destinés à remplacer les plastiques traditionnels (PE, PP, PS etc.) tout en diminuant leur impact sur l'environnement.

I.3.1 Polymères d'origine naturelle

Tous les matériaux issus d'agroressources, quelle que soit leur dégradabilité, ont l'avantage de n'avoir pratiquement aucun impact sur le carbone atmosphérique. En effet, tout le carbone dégagé lors de leur incinération ou de leur biodégradation a été absorbé par les végétaux à l'origine des matières premières lors de leur croissance. Ils sont obtenus soit par extraction directe, soit par transformation chimique de constituants d'origine biologique.

I.3.1.1 PLA et PHBV

I.3.1.1.1 Poly (acide lactique)

L'un des polymères les plus étudiés est le poly(acide lactique) (PLA). Il est obtenu par polymérisation de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation du glucose. Sa structure est décrite **Figure 11**



Figure 11 structure du PLA

Le PLA est assez rigide et possède des propriétés mécaniques comparables à celles du polystyrène. Il peut être facilement mis en forme, mais l'utilisation d'un plastifiant est nécessaire pour lui donner un allongement à la rupture plus important. Les principaux plastifiants sont la triacétine, le POE et les esters de citrate. L'introduction de 20% de plastifiant permet d'augmenter l'allongement à la rupture de 10% pour le PLA pur à 200% pour le PLA plastifié^[32].

Le PLA n'est pas biodégradé enzymatiquement, mais l'hydrolyse rapide du groupement ester permet une dégradation et une assimilation efficace. Le principal avantage du PLA est son faible prix (2-3€/kg).

I.3.1.1.2 PolyHydroxyAlcanoates

Les autres polymères issus de ressources renouvelables sont les PolyHydroxyAlcanoates (PHA) tels que les polyhydroxybutyrates (PHB) et les polyhydroxyvalérates (PHV). Ce sont des molécules synthétisées par certains microorganismes comme réserve de carbone. La composition dépend de l'alimentation des microorganismes. Leur structure générale est présentée **Figure 12**, où R est une chaîne aliphatique;



Figure 12 structure des PHA

Les PHA ont d'abord été commercialisés par la société Zeneca qui a développé une gamme de PHBV (R=CH₃ et CH₂CH₃). Cette production a ensuite été abandonnée et reprise par Monsanto.

Procter&Gamble a également commercialisé toute une famille de PHA sous le nom de NODAX. Il s'agit de copolymères à base de polyhydroxybutyrate et d'un second hydroxyacide ayant une longue chaîne aliphatique ($R=(CH_2)_2CH_3$, $(CH_2)_4CH_3$, jusqu'à (CH_2)₁₄CH₃). L'allongement de la chaîne aliphatique permet de diminuer la température des transitions vitreuses et le taux de cristallinité. En fonction de la composition, le matériau passe

d'un polymère cassant et dur à une gomme souple et élastique. Cette production est également abandonnée.

I.3.1.1.3 Mélanges amidon/PLA et Mélanges amidon/PHBV

Les mélanges entre amidon et PLA ont été assez peu étudiés, malgré l'intérêt économique apporté par le "faible" prix du PLA et le fait qu'il soit issu de ressources renouvelables. Parmi les quelques auteurs à s'être intéressés au sujet, Martin *et al.* ^[33] ont montré que l'ajout d'une très faible quantité d'amidon dans une matrice de PLA faisait énormément chuter les propriétés mécaniques. La résistance à l'impact, de 12 kJ/m² pour le PLA pur, chute à 2 kJ/m² avec seulement 25% d'amidon. L'élongation à la rupture et la limite d'élasticité subissent la même diminution. Si la diminution du seuil d'élasticité est expliquée par une loi type loi de mélange, comme pour la viscosité, l'élongation à la rupture et la résistance à l'impact de certaines compositions sont inférieures à celles des polymères de départ. Cette diminution importante est justifiée par le manque de compatibilité entre les deux polymères.

Koenig *et al.* ^[34] ont montré des résultats similaires avec le PHBV. Pour les même raisons, l'introduction de 25% d'amidon dans une matrice de PHBV fait chuter les grandeurs à 20% de leur valeur initiale.

Si les études montrent que le PLA ne donne pas de bons matériaux une fois mélangé à l'amidon, son faible prix lui laisse un grand potentiel par l'utilisation de compatibilisants.

I.3.1.2 Polymères à base d'huiles végétales

I.3.1.2.1 Polyuréthanes

Il existe enfin de nombreux polymères à base d'huiles végétales, principalement l'huile de ricin et l'huile de colza. L'huile de ricin possède naturellement des fonctions hydroxyles qui peuvent réagir sur les diisocyanates pour former un réseau de polyuréthane. ^[35]

Les polymères à base d'huile de colza ou de lin utilisent la présence d'insaturations : Les doubles liaisons C=C sont transformées en époxydes par réaction avec un peracide, puis en polyol par ouverture par ouverture de l'oxyrane ^[36].

I.3.1.2.2 Polyesters

Les polyesters sont formés par réaction des huiles époxydés sur un anhydride cyclique pour former des nœuds de réticulation. Il s'agit d'une polymérisation en chaîne avec un amorçage et une propagation^[35]. ^[37] Il est également possible de faire réagir les époxydes sur l'acide acrylique ou l'anhydride maléique et de procéder ensuite à une polymérisation radicalaire de la double liaison ^[36]. L'acrylate d'huile de colza époxydée est même disponible commercialement. De nombreux brevets et de nombreuses publications existent à ce sujet. Comme la fonctionnalité des monomères est supérieure à 2, les polymères sont réticulés et donc ne sont pas thermoplastiques ^[38].

I.3.1.2.3 Polyamide

Arkema commercialise une série de polyamides (PA) issus d'huile de ricin sous le nom de Rilsan B. Par craquage, et amination, l'huile est convertie en acide ω-aminé possédant 11 carbones (**Figure 13**)



Figure 13 monomère du Rilsan

Ce monomère est ensuite polycondensé pour former le PA 11. Ces propriétés sont développées dans le chapitre I.4

I.3.1.2.4 Mélanges amidon/polyuréthane

Parmi les polymères présentés dans ce chapitre, seuls les polyuréthanes ont été mélangés avec l'amidon plastifié. Lu *et al.* ^[35, 36] ont constaté que les polyuréthanes synthétisés forment des mélanges monophasiques avec l'amidon plastifié jusqu'à 30% de PU, permettant une amélioration des propriétés mécaniques et une diminution de la sensibilité à l'eau en accord avec les lois de mélanges. La présence de la polarité induite par les fonctions uréthanes permet donc une nette amélioration de l'adhésion interfaciale.

I.3.2 Polymères synthétiques

De nombreux polymères synthétiques sont également biodégradables. Ils utilisent des monomères issus de ressources fossiles, mais capables d'être assimilés par les

microorganismes. Leur principale qualité est d'être facilement éliminable par compostage. Cependant, ils ont le même impact environnemental que les plastiques traditionnels incinérés.

I.3.2.1 Amidon/PE

Bien que le PE ne soit pas biodégradable, il a été utilisé dans les premiers mélanges à base d'amidon. Le but était de permettre la fragmentation du plastique et donc une meilleure dispersion dans la nature et un enfouissement rapide. Dans ce cas, seul l'amidon se dégrade et la phase de PE reste intacte. L'ajout d'amidon permet cependant de réduire la quantité de PE de façon significative, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Rodrigez-Gonzales *et al.* ^[39] ont montré qu'un mélange contenant 55% de PE et 45% d'amidon plastifié avec 30% de glycérol conserve 94% de l'allongement à la rupture du PE pur et 74% de son module, et avec un rapport PE/Amidon de 71/29, le mélange conserve alors 100% de l'allongement à la rupture et 96% du module.

Les composites obtenus présentent deux phases co-continues et une excellente résistance à l'humidité, malgré les grandes quantités de glycérol comme plastifiant de l'amidon. Ces mélanges n'étant pas complètement biodégradables, leur intérêt est limité. Ils permettent seulement de réduire l'apport de matières fossiles dans la fabrication des matières plastiques et de diminuer les coûts.

I.3.2.2 Amidon/polyester: PCL, PBSA, PBAT

I.3.2.2.1 PCL

C'est un polyester aliphatique biodégradable synthétisé par polymérisation par ouverture du cycle de l' ε -caprolactone. C'est un matériau hydrophobe et semi-cristallin, caoutchoutique à température ambiante (Tg= -60°C). Il a le point de fusion le plus faible des différents polyesters biodégradables (60-80°C) et est donc facile à mettre en œuvre. Il est non-toxique et facilement hydrolysable dans l'environnement. Mais le PCL reste un matériau cher comparé au PLA (5€/kg).



Figure 14 : E-caprolactone et polycaprolactone

I.3.2.2.2 Poly(butylene succinate adipate)(PBSA)

C'est aussi un polyester aliphatique, issu de la polycondensation de glycols (éthylène glycol, butanediol-1,4) avec des acides dicarboxyliques aliphatiques (acide adipique, acide succinique). Ce polymère commercialisé sous le nom de Bionolle par Showa (Japon) est disponible depuis 1991. Il est aussi produit par IreChem (Corée) sous le nom Enpol. Le PBSA possède des propriétés semblables à celles du polyéthylène.



Figure 15 : Structure du PBSA

I.3.2.2.3 Poly(butylene adipate-co-téréphtalate)(PBAT)

Le Poly(butylene adipate-co-téréphtalate) (PBAT) est un polymère possédant des unités téréphtalate présentes dans le PET. Il est commercialisé par Eastman Chemical (Eastar Bio) et BASF (Ecoflex). Avec une Tg de -38°C, il est caoutchoutique à température ambiante et d'après le fournisseur, se dégrade en 90 jours.



Figure 16 : structure du PBAT

I.3.2.2.4 Mélanges Amidon/PCL

Le mélange de l'amidon avec le polycaprolactone est plus étudié que celui de l'amidon avec le PLA. C'est le seul mélange qui soit disponible commercialement, vendu par Novamont sous le nom de Mater-Bi (cf. paragraphe I.3.3.3). Les différentes études, Avérous *et al.* ^[30], Rosa *et al.* ^[40]et Koenig *et al.* ^[34] ont montré par microscopie et analyses thermiques que les deux polymères ne sont pas compatibles. Les transitions vitreuses et les températures de fusion des polymères restent inchangées lors du mélange. De plus, les observations microscopiques montrent clairement des séparations de phases et des décollements entre les différentes phases. Cependant, les propriétés mécaniques mesurées par Matzinos *et al.* ^[41] sur des composites contenant principalement du PCL restent sensiblement constantes avec l'augmentation de la quantité d'amidon comme le montre le tableau suivant :

Amidon%	Contrainte	Alongement à	Contraite	Allongement	Module
	maximum(Mpa)	la rupture(%)	seuil (MPa)	au seuil (%)	d'Young(MPa)
0	25,1	>450	15,2	16,4	254
10	23,8	>450	14,2	16,2	259
20	21,5	>450	12,3	15,8	261
30	18,9	>450	11,8	15,5	266
40	17,1	>450	11,3	14,8	302
50	10,3	6,3	10,3	6,3	351

Tableau 2 : propriétés mécaniques des mélanges amidon/PCL

Les valeurs mesurées sont semblables à celles du PEBD. Dans ces mélanges, la phase principale est constituée de PCL, l'amidon étant sous forme dispersée. La chute radicale des propriétés au delà de 50% s'explique par la coalescence des particules d'amidon et l'apparition de phases co-continues.

Les mélanges contenant majoritairement de l'amidon n'ont que de très faibles propriétés mécaniques car en dessous de 40% de PCL, la phase amylacée devient majoritaire.

La stabilité des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la quantité d'amidon explique l'intérêt commercial des mélanges amidon/PCL.

I.3.2.3 Amidon/Polyesteramide (PEA)

I.3.2.3.1 PEA

C'est un copolymère du polyamide (Nylon 6 et Nylon 6,6) et d'ester aliphatique développé par Bayer sous l'impulsion du gouvernement allemand. Deux grades (BAK 1095 pour film et BAK 2195 pour l'injection) ont été commercialisés en 1996 par Bayer, mais sa production est désormais arrêtée C'est un polymère semi-rigide, caoutchoutique à température ambiante (Tg= -30°C).





Figure 17 : structures du BAK 45

I.3.2.3.2 Mélange Amidon/PEA

Le PEA possède des fonctions amides capables d'établir des liaisons hydrogène et présente donc un intérêt particulier pour les mélanges avec l'amidon. Martin *et al.* ^[32] ont comparé l'adhésion de différents polymères biodégradables sur l'amidon, comme le montre la **Figure 18**.



Figure 18 Adhérence de polymères biodégradables sur l'amidon(d'après Martin et al. [32])

Le PEA apparaît comme le polymère biodégradable ayant la meilleure adhésion sur l'amidon. E. Schwach ^[10] a également étudié les mélanges amidon/PEA. Les résultats des tests mécaniques sont présentés dans le tableau suivant

% PEA	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
0	11	1,8	113,0
10	17	1,8	42,5
25	27	2,1	27,0
40	40	3,2	22,3
75	117	7,3	272,4
100	180	17,2	410

Tableau 3 propriétés mécaniques des composites amidon PEA (d'après E. Schwach^[10])

Contrairement aux polymères précédents, il y a peu de chute des propriétés mécaniques lors du mélange et une transition continue, ce qui souligne une meilleure compatibilité avec l'amidon que le PLA.

E. Schwach a également étudié la morphologie des mélanges de polyester biodégradable et d'amidon, et a mis en évidence que les composites amidon/PEA présentent une très large plage de co-continuité. La percolation de la phase hydrophobe apparaît dès 10% et l'amidon ne devient sous forme dispersée que pour une proportion de 80% de PEA. Cette large plage de co-continuité caractérise une compatibilité relativement bonne.

I.3.3 Produit commerciaux

Bien que l'amidon soit pressenti comme le polymère de base des matériaux biodégradables grâce à son faible prix, sa disponibilité et sa dégradabilité, la commercialisation de plastiques à base d'amidon est encore très réduite. Novamont ^[28]en Italie est le principal fabriquant de ce type de matériaux, et la plupart des produits disponibles sous différentes marques ayant pour base les mélanges de Novamont. L'amidon y est mélangé à des dérivés cellulosiques, à du polycaprolactone ou poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH). Ces trois compositions ont des propriétés différentes.

I.3.3.1 Amidon/dérivé de cellulose

Ces matériaux sont issus de ressources renouvelables, facilement biodégradables et compostables. La phase continue est constituée de dérivés de cellulose tels que les esters ou des éthers de cellulose. L'amidon plastifié est sous forme dispersée et n'est donc pas le composant principal.

De tels composites ont des propriétés mécaniques similaires à celles du polystyrène. Ce sont donc des matériaux rigides destinés à l'injection moulage.

I.3.3.2 Amidon/poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH)

Les copolymères à base d'alcool vinylique possèdent des groupements hydroxyle capables d'interagir avec l'amidon par des liaisons hydrogène. Les chaînes d'amylose, d'amylopectine et d'EVOH sont alors connectées les unes aux autres en de nombreux points. Dans la littérature, cette structure est qualifiée d'interpénétrée, et rend le mélange amidon/EVOH complètement insoluble dans l'eau. Sur ce principe, Novamont commercialise des composites contenant environ 50% d'amidon.

Ils ont des propriétés mécaniques similaires à celles des plastiques traditionnels tels que le PS, l'ABS et le PEBD. Les composites peuvent donc être mis en forme par des techniques telles que l'injection moulage, le thermoformage ou le soufflage. Les propriétés mécaniques de tels matériaux dépendent beaucoup du taux d'humidité et ils deviennent cassants en cas de faible humidité relative. De plus, ils ne sont pas compostables. La biodégradation ne se produit qu'en immersion dans l'eau.

I.3.3.3 Amidon/PCL (Matter-bi)

Commercialement, le seul polyester biodégradable qui soit mélangé à l'amidon est le polycaprolactone.

La structure de ces matériaux varie suivant la composition. L'amidon plastifié peut être dispersé dans une phase de polyester ou former une phase co-continue avec le PCL. Dans tous

les cas, l'amidon est minoritaire et ne dépasse pas 40% de la masse totale. Il sert principalement de charge pour diminuer le coût du produit fini.

Les propriétés mécaniques sont comparables à celles du PE basse densité, comme le montre le tableau suivant^[28].

Caractáristiques mácaniques	Amidon	Amidon/PCL co-	
Caracteristiques inceaniques	dispersé/PCL	continu	
Contrainte à la rupture (MPa)	28	31	8-10
Elongation à la rupture (%)	780	886	150-600
Module d'Young (MPa)	180	185	100-200

Tableau 4 : propriétés de composites commerciaux (Mater-bi) à base d'amidon

Ces matériaux sont biodégradables et compostables en 45 jours.

I.3.4 Stratégie de compatibilisation

La plupart des mélanges amidons/polymères hydrophobes permettent de pallier les défauts de l'amidon plastifié en améliorant ses propriétés mécaniques. Des études ont montré que les propriétés de ces mélanges dépendent beaucoup de l'adhésion entre la phase hydrophobe et l'amidon.

Le PLA et le PHBV donnent les plus mauvais mélanges en termes de propriétés mécaniques. Elles chutent énormément dès que l'on rajoute plus de 25% d'amidon au polyester. Le PCL et le PE, en revanche, conservent leurs propriétés jusqu'à environ 40% d'amidon. Cette particularité permet de faire des matériaux issus en partie de ressources renouvelables. Les mélanges PE/amidon souffrent cependant d'une biodégradabilité incomplète, le PE restant intact.

Parmi tous les polymères biodégradables étudiés, le PEA possède les meilleures qualités d'adhésion et de compatibilité. Les mélanges ont une morphologie co-continue sur une large plage de composition, ce qui permet de répartir les contraintes sur les deux phases et d'obtenir des propriétés optimales, même avec un fort taux d'amidon. Le PEA n'est cependant plus commercialisé.

Les matériaux comportant une proportion d'amidon majoritaire ont cependant des propriétés mécaniques trop médiocres pour être utilisés de façon commerciale. La mise au point de compatibilisant est donc une étape cruciale pour le développement de matériaux à base d'amidon. Les différentes études concernant les compatibilisants se sont principalement portées sur la modification de polymères hydrophobes ou celle de l'amidon.

I.3.4.1 Modification du polymère hydrophobe

Des composites amidon/polycaprolactone (PCL) ont été réalisés en utilisant un PCL modifié par l'anhydride pyromellitique selon le schéma suivant ^[42].



Figure 19 Modification du PCL 50

Les fonctions acide carboxylique ainsi formées sont alors susceptibles d'interagir avec les OH de l'amidon.

Les tests mécaniques montrent que cette stratégie modifie nettement les propriétés mécaniques : le module et la contrainte seuil sont doublés.

Zhang *et al.*^[43] et Wu *et al.*^[44] ont pu également modifier le poly(acide lactique) (PLA) et le polycaprolactone (PCL) avec de l'anhydride maléique par greffage radicalaire. Comme précédemment, la meilleure adhésion interfaciale entre l'amidon et le polymère hydrophobe permet d'améliorer l'élongation et la contrainte à la rupture des mélanges compatibilisés par rapport à celles des mélanges sans compatibilisant.

I.3.4.2 Modification de l'amidon

Plusieurs dérivés commerciaux existent pour améliorer les propriétés chimiques de l'amidon comme le montre le **Tableau 5**^[45] :

Groupe de substitution	Structure	Application	
2-Hydroxyethyl	-CH ₂ CH ₂ OH	Industrie du papier, textiles, films	
2-Hydroxypropyl	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	Alimentaires, films	
Cationique	$-CH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_3$	Industrie du Papier, textiles	
Succinate	$-CO(CH_2)_2COO-Na^+$	Films, émulsions	
Acétyl	-C(O)CH ₃	Alimentaires, textiles, Industrie du papier	
Réticulé	$-PO(O^{-}Na^{+})-$	Alimentaires, émulsions	
Anionique	$-PO(O^{-}Na^{+})_{2}$	Papier, adhésifs	

Tableau 5 Dérivés de l'amidon

La réaction la plus utilisée pour former ces dérivés est une substitution nucléophile.



Figure 20 Modification de l'amidon par substitution nucléophile

Il est aussi possible d'utiliser un chlorure d'acide ou un anhydride tel que les anhydrides acétique, propionique, heptanoïque ou palmitique sur les fonctions alcool ^[46]. Cette réaction est généralement conduite en solution aqueuse en réacteur, ou par extrusion.

Les dérivés anioniques sont obtenus principalement par réaction avec des phosphates ou des anhydrides cycliques (anhydride succinique). Il existe aussi un dérivé appelé carboxyméthyl amidon (CMS) où les hydroxyles sont remplacés par le groupement $O-CH_2COO^-$ par réaction sur l'acide chloroacétique.

Les dérivés cationiques s'obtiennent par réaction des hydroxyles de l'amidon sur un ammonium quaternaire portant une fonction époxyde.

Dans tous ces dérivés, le degré de substitution (DS) de l'amidon n'est jamais très élevé et dépasse rarement 0,1. Ce DS est suffisant pour permettre une meilleur solubilité de l'amidon dans l'eau, nécessaire à la plupart de ces applications comme la papeterie, mais reste trop faible pour obtenir un compatibilisant.

Pour obtenir un compatibilisant pour matériaux plastiques, Santayanon *et al.* ^[47] ont pu augmenter le taux de greffage jusqu'à 40% par réaction avec l'anhydride propionique ((CH₃CH₂CO)₂O) pendant 22 heures dans la pyridine. Cet amidon modifié permet de réaliser des composites à base de polyuréthane. L'amidon reste minoritaire mais la présence de compatibilisant permet d'améliorer la contrainte à la rupture et l'élongation de 10%. Ceci montre le manque de réactivité de l'amidon, mais prouve l'effet compatibilisant d'un amidon rendu hydrophobe.

I.3.4.3 Copolymères

Un copolymère amidon-polycaprolactone a pu être obtenu par polymérisation par ouverture de cycles de l' ε -caprolactone par les mécanismes suivants^[48]:

Amorçage



Figure 21 Polymérisation par ouverture de cycle de l'e-caprolactone

D'autres catalyseurs ont le même mécanisme : l'octanoate d'étain et l'isopropoxyde d'aluminium.

Ces réactions sont réalisées sur l'amidon sous forme granulaire ou plastifiée. Le taux de conversion du monomère dépasse les 90%, mais une proportion non négligeable d'amidon n'est pas modifiée. De plus, les centres actifs s'hydrolysent très rapidement et la moindre trace d'humidité fait chuter le rendement.

Des réactions radicalaires permettent de polymériser des dérivés vinyliques à partir de l'amidon.

La réaction peut être amorcée par le nitrate d'ammonium cérique, par le persulfate de potassium ou par irradiation. Les réactions radicalaires sont compatibles avec le milieu aqueux et donc parfaitement adaptées à l'amidon. Elles sont cependant sensibles à l'oxygène et requièrent donc un inertage à l'azote. Par ces procédés, de nombreux monomères ont été étudiés, notamment les acrylates d'alkyle, les méthacrylates d'alkyle, l'acide acrylique, l'acrylamide, et l'acrylonitrile^[49].

La synthèse de copolymère amidon-polystyrène peut également être réalisée en émulsion à 70°C avec le persulfate de potassium comme amorceur^[50].

Pour ces derniers systèmes, seule la structure de ces copolymères a, pour l'instant, été étudiée. Leur comportement mécanique reste donc inconnu.

I.3.5 Conclusion

Plusieurs études ont déjà été menées sur la mise au point de compatibilisants amidonpolymères hydrophobes. Les principales modifications se sont portées sur le greffage de groupements polaires sur les chaînes hydrophobes, le greffage de groupements hydrophobes sur la chaîne d'amidon et la synthèse de copolymères, biodégradables ou non. Le taux de greffage des groupements hydrophobes sur l'amidon reste faible car les hydroxyles ont une réactivité trop faible pour être modifiés dans des conditions douces, compatibles avec la mise en œuvre de matériaux plus écologiques par extrusion.

Ces modifications permettent de réaliser des matériaux constitués d'un polymère hydrophobe et d'amidon. En améliorant la compatibilité entre les polymères utilisés, elles ont un effet positif sur la résistance des matériaux testés, car elles permettent d'augmenter la contrainte maximale et l'allongement à la rupture. Cependant, dans ces matériaux, l'amidon ne constitue qu'une charge, et est donc minoritaire. Les propriétés mécaniques étudiées sont donc très proches de celles du polymère hydrophobe utilisé dans le mélange. Dans les cas où l'amidon est majoritaire, l'utilisation de compatibilisant ne permet pas d'obtenir des propriétés satisfaisantes principalement à cause de la trop grande différence de polarité qui existe entre les deux polymères.

Les polyamides, en revanche, sont particulièrement polaires. De plus, différents travaux de Y. Lu et E. Schwach sur les polyuréthanes et les polyesteramides ^[10, 36] montrent que la présence des groupements NHCO, capables de former des liaisons hydrogènes, font des polyamides des polymères plus faciles à compatibiliser avec l'amidon que les polyesters.

De tous les polyamides fabriqués dans le monde, il en est un qui se démarque des autres, c'est le Rilsan B fabriqué par Arkema. C'est un PA11 synthétisé à partir d'huile de ricin, et donc issu de ressources renouvelables. De plus, la grande longueur de la chaîne aliphatique qui constitue le motif de répétition du polymère lui confère une température de fusion relativement basse. C'est donc un polymère de choix pour améliorer les propriétés mécaniques de l'amidon.

I.4 Polymères polaires

I.4.1 POLYAMIDE 11

Le polyamide 11, est produit à l'échelle industrielle en France depuis 1955 et est souvent rencontré sous le nom commercial de Rilsan B ou Nylon 11

Le monomère est préparé par Arkema à partir de ressources renouvelables : l'acide ricinoléique, extrait de l'huile de ricin, est traité par du méthanol et est transformé en acide undécylénique. Il est transformé par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH₃ en acide ω -amino undécanoïque. Le polyamide 11 est ensuite préparé par polycondensation, sous azote, à une température de 250°C environ.



Figure 22 synthèse de l'acide *w*-amino undécanoique d'après^[51]

$$n HOOC - (CH_2)_{10} - NH_2 \xrightarrow{250-280^{\circ}C}_{H_2O} HO \begin{bmatrix} C - (CH_2)_{10} - N \\ 0 \\ H \end{bmatrix}_{n}^{H + (n-1)} H_2O$$

Figure 23 Réaction de polycondensation du PA11

I.4.1.1 Cristallinité

Comme de nombreux polyamides, le polyamide 11 est semi-cristallin. Plusieurs phases cristallines coexistent suivant les conditions de refroidissement, nommées α et γ . La phase α correspond à une structure cristallographique triclinique dans laquelle les liaisons hydrogène sont disposées en zigzag planaire dans des feuilles parallèles. La structure γ possède une maille pseudo hexagonale. Les liaisons hydrogène sont disposées de manière très compacte, empêchant une extension complète des chaînes

Ces chaînes s'alignent les unes par rapport aux autres de manière parallèle ou antiparallèle, les analyses actuelles ne permettant pas de trancher. Il est très probable que l'alignement antiparallèle prédomine car il nécessite un plus faible réarrangement moléculaire et est inévitable en cas de repliement.



Figure 24 : arrangement parallèle (à gauche) et anti parallèle (à droite) de chaînes de PA11

En général, la cristallinité totale est d'environ 20%, ce qui crée une température de fusion de 190°C.

Les phases amorphes et cristallines s'organisent en lamelles. La phase amorphe contient des chaînes plus ou moins libres reliant les lamelles cristallines. L'ensemble des lamelles forment des sphérolites biréfringents qui, comme pour l'amidon, laissent apparaître des croix de malte sous lumière polarisée. En plus de cette phase amorphe interlamellaire, il existe une phase amorphe intersphérulitique.



Image 1 sphérolites de PA

Il est possible de contrôler la cristallisation du polymère en insérant de courtes chaînes latérales. L'utilisation de quelques pourcent d'acide 11-heptylaminoundecanoique lors de la polymérisation permet de créer de courtes ramifications de 7 carbones qui ralentissent fortement le taux de cristallinité et la vitesse de croissance des cristallites ^[52].

I.4.1.2 Transitions thermiques

La température de transition vitreuse est déterminée par la phase amorphe. Elle dépend de la raideur des chaînes et de la densité des liaisons hydrogène. Elle est estimée entre 30 et 40°C suivant les sources. Les relaxations viscoélastiques, plus faciles à mesurer par le pendule de torsion ou par DMTA que la Tg, sont plus étudiées. Trois relaxations sont visibles.

La relaxation α met en jeu des segments de chaîne assez longs Elle est généralement associée à la température de transition vitreuse du matériau et se situe vers 45°C.

La seconde transition, appelée β , vers -60°C, n'a pas d'origine clairement établie ^[53] et n'apparait pas chez tous les PA. Elle semble liée à la présence de fonctions amide relativement libres.

La relaxation γ apparaît à des températures plus basses, autour de -133°C. Elle est généralement associée aux mouvements de relaxation des portions méthylène présentes entre les groupements amide.

Les transitions α et β sont sensibles à la présence d'eau et de plastifiant : Poulard ^[54] a mesuré une chute de la relaxation α de 45°C à 25°C quand le PA 11 contient 1% d'eau, tandis que dans les mêmes conditions, la transition β passe de -67°C à -71°C.

De même, le plastifiant classique du PA 11, le N-butyl benzène sullfonamide (BBSA) abaisse la T α jusqu'à -5 °C avec 23% de plastifiant. En revanche, le BBSA n'affecte pas la température de T β mais provoque la disparition progressive du pic qui lui est associé.

Enfin, le BBSA n'affecte quasiment pas la température de fusion du PA, ce qui prouve qu'il ne pénètre pas dans la phase cristalline. Les grades commerciaux plastifiés de Rilsan ont donc ainsi une très large gamme d'utilisation des températures les plus basses (-40°C) jusqu'à plus de 100 °C.

I.4.1.3 Résistance chimique

La principale qualité du PA 11 est sa résistance aux agents chimiques. Il est insoluble dans la plupart des solvants usuels tels que l'eau, les cétones, les alcools, les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane...) ainsi que dans les hydrocarbures. Il est également particulièrement résistant aux bases et aux acides dilués. Les principaux solvants sont les phénols, les acides concentrés et certaines molécules fluorées.

Contrairement aux autres polyamides, il est insoluble dans les solutions alcooliques de chlorure de calcium.

Sa faible absorption d'eau (3% à la saturation) rend ses propriétés physiques moins dépendantes de l'humidité que les autres PA (absorption d'eau de 10 % à la saturation pour le PA 6). En revanche, comme beaucoup de PA, il est sensible à la lumière solaire et aux oxydants (halogènes, péroxyde d'hydrogène, nitrates, oxygène à chaud...). Ces facteurs provoquent la formation de radicaux qui réduisent la longueur des chaînes ou provoquent des réticulations. Ces réactions de dégradation sont également responsables d'un jaunissement préjudiciable aux qualités esthétiques. Afin de pallier ces défauts, il existe un certain nombre de stabilisants commerciaux, qui en captant les radicaux libres étendent la plage d'utilisation du Rilsan.

En plus de ses propriétés mécaniques, le PA 11 est particulièrement résistant à l'hydrolyse. L'étude de la cinétique d'hydrolyse du PA 11 dans l'eau^[55] a montré que la masse molaire du polymère se stabilise à une valeur plateau. Ceci traduit la présence d'un équilibre dans l'hydrolyse des fonctions amide qui conduit à une condensation dans le cas des faibles masses molaires. Pour la même raison, la masse molaire du polymère en fusion augmente fréquemment quand le taux d'humidité est faible, ce qui provoque une augmentation de la viscosité et des modules complexes du polymère lors de la mise en œuvre du polymère.^[56] La longueur de la chaîne aliphatique qui compose le monomère du PA 11 diminue fortement l'hydrophilie du polymère provoquée par les fonctions amides et limite l'absorption d'eau à 3% en masse ^[57], ce qui confère une très grande résistance à la dégradation et au vieillissement. De plus, les oligomères et monomères créés modifient très peu les propriétés thermiques et mécaniques du PA11^[58]: l'hydrolyse a principalement lieu dans les zones amorphes et contrairement à ce qui ce passe dans les polyesters, les oligomères restent fortement compatibles avec le polymère. Les fonctions amide détruites lors de l'hydrolyse sont remplacées par une paire d'ions amine-acide très proches de l'amide du point de vue de l'énergie de liaison et de l'affinité chimique.

I.4.1.4 Biodégradation

Les polyamides ne sont généralement pas considérés comme biodégradables par leurs fabricants, car malgré la similitude chimique entre les liaisons amide des polyamides et les liaisons peptidiques des protéines, l'importante cristallinité des polyamides industriels les rend difficilement accessibles par les enzymes capables d'hydrolyser le polymère. Cependant, différents auteurs ont constaté la biodégradation de certains de ces polymères. Klun *et al.* ^[59] ont constaté que certains champignons lignolitiques sont capables de se nourrir de PA 6, tandis que Tomita *et al.* ^[60] ont isolé une souche bactérienne issue du sol capable de dégrader les Nylons 12 et 6 à 60°C, ce qui correspond aux conditions d'un compost. En revanche cette bactérie s'est trouvée incapable de dégrader le nylon 6.6. Il semblerait donc qu'elle reconnaisse spécifiquement les ω -amino acides. Il semblerait que la dégradation du polymère et les coupures de chaînes soient le résultat d'une activité oxydante, plutôt qu'hydrolytique ^[61]. Ces résultats s'accordent avec la résistance à l'hydrolyse et la sensibilité à l'oxydation constatées en conditions abiotiques.

Cependant, une étude concernant le PA 4, Kawasaki ^[62] a montré qu'il était complètement métabolisable en CO_2 et en nitrate dans le sol. Le comportement particulier de ce PA est sans doute lié à la densité de fonctions amide, responsables d'une absorption d'eau élevée ainsi qu'à la grande stabilité thermodynamique du monomère sous forme cyclique.

I.4.1.5 Mélanges

Les polyamides ont malgré tout une trop forte perméabilité à l'eau et souvent un prix élevé pour être utilisés seuls. Ils sont donc souvent mélangés à d'autres polymères. La plupart du temps, les deux macromolécules ne sont pas compatibles. Dans le cas de mélanges entre un PA amorphe et un poly(ether-imide), Ramiro *et al.* ^[63] ont constaté un léger déplacement des températures de transition vitreuse mesurées par DSC et des transitions mécaniques associées (DMA). Ceci signifie que certaines interactions existent entre les deux polymères, bien que les images MEB montrent une morphologie biphasique synonyme d'une incompatibilité partielle.

De la même manière, il est possible de réaliser des mélanges PA 11/ PVDF(poly fluorure de vinylidène). Ces deux polymères sont normalement incompatibles mais en utilisant un cisaillement très important (environ 2000 s⁻¹) un mélange stable est obtenu. L'étude de la morphologie du mélange montre des nodules de PA 11 d'une taille inférieure à 100nm dispersés dans une phase continue de PVDF. Le cisaillement important permet de déplacer la Tg du PA vers celle du PVDF.

Cependant, dans la plupart des cas, les mélanges PA/polyoléfines ont besoin d'un compatibilisant et les auteurs ont recours à l'extrusion réactive. La compatibilisation avec le PP par un PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA) a été beaucoup étudiée. Les groupements anhydride réagissent sur les amines terminales et les amides du polyamide et permettent de synthétiser *in-situ* un copolymère qui améliore l'interphase PA/PP. Cette méthode réduit de

façon très significative la taille des nodules de la phase dispersée et améliore les propriétés mécaniques de façon notable ^[64, 65].

Une étude similaire existe également pour les mélanges PA/ EPDM en utilisant un EPDM modifié par l'anhydride maléique. Ces mélanges PA/ polyoléfine permettent d'améliorer la résistance au choc des matériaux et de diminuer la sensibilité à l'eau^[66].

La seconde voie de compatibilisation utilise des intermédiaires réactifs pour coupler les deux polymères entre eux. Cette méthode est surtout appliquée aux mélanges de polyamide avec des polyesters ou des polycarbonates.

Tjong *et al.* ^[67] ont étudié la compatibilisation du PA 6 avec un polycarbonate grâce à un diépoxyde en extrudeuse bivis et en mélangeur interne. Ils ont montré que 1% de compatibilisant suffit à améliorer l'allongement à la rupture et à faire disparaître l'interface PC/PA des images MEB. La compatibilisation est encore meilleure quand le diépoxyde est mélangé d'abord au PC, pour compenser la faible réactivité des alcools terminaux du PC par rapport aux amines du PA. Sur le même principe, Jeziorska a compatibilisé un mélange PA 6.6 / PBT avec une bis-oxazoline ^[68] et a obtenu des résultats similaires.

On peut enfin noter que plusieurs études portent sur les interactions spécifiques que les liaisons amides peuvent développer avec les groupements chargés tels que les carboxylates ou les sulfonates.

Lahor et al. ^[69] ont inclus un copolymère d'éthylène et de méthacrylate de sodium dans un mélange de PE et de PA 6. Ils ont constaté que de très faibles quantités de compatibilisant (0,5%) suffisent à réduire la taille de la phase dispersée et à abaisser la température de fusion du PA, ce qui traduit l'existence d'interactions entre les méthacrylates de sodium et le PA. Les auteurs émettent l'hypothèse de l'existence d'un greffage covalent entre le compatibilisant et le PA. Suivant la même stratégie, le PS peut être compatibilisé avec le PA 6 en utilisant un copolymère de styrène et d'acrylate de sodium.

Les auteurs constatent une amélioration du module d'Young et de l'allongement à la rupture, ainsi qu'une morphologie plus fine ^[70]. Des interactions similaires semblent exister avec les sulfonates de sodium.

Gemeinhardt *et al.* ^[71] ont étudié l'effet d'un PET sulfonaté amorphe sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques du mélange PA/PET.

L'augmentation de la quantité d'ions dans le mélange permet de diminuer la taille de la phase dispersée et même d'obtenir une morphologie co-continue. Des études IR et Raman

montrent des interactions entre les fonctions amide et sulfonate de sodium. Ces interactions sont également responsables d'une certaine miscibilité entre le PA 11 et le polysulfone sulfonaté ^[72].

I.4.1.6 Conclusion

Le PA 11 semble être un polymère de choix pour la réalisation de mélanges à base d'amidon. La polarité des fonctions amide facilite l'adhésion interfaciale, tandis que son faible point de fusion lui permet d'être travaillé dans une gamme de température compatible avec l'amidon. De nombreuses publications se sont déjà intéressées à sa compatibilisation avec d'autres polymères et montrent les nombreuses voies disponibles.

La plus facile à mettre en œuvre est la compatibilisation par ionomère. Il existe en effet une grande variété de polysaccharides anioniques susceptibles de développer à la fois des interactions avec l'amidon par la formation de liaisons hydrogène, tout en maintenant une affinité avec le PA 11 par complexation des fonctions amides par des carboxylates de sodium. La carboxyméthylcellulose est donc intéressante.

I.4.2 Carboxyméthylcellulose de sodium

La carboxyméthylcellulose (CMC) est un dérivé de la cellulose. La cellulose est un polymère de glucose, comme l'amidon, principalement synthétisé par les végétaux comme élément structural de leur paroi cellulaire. Contrairement à l'amidon, la cellulose est une chaîne sans ramification dans laquelle les unités glucose sont reliées entre elles par des liaisons β 1-4. Cette stéréochimie permet l'établissement de liaisons hydrogène intra-chaînes très fortes et confère à la chaîne de cellulose une structure linéaire très rigide, compacte et fortement cristalline. La cellulose est donc complètement insoluble dans les solvants usuels.



Figure 25 Structure de la cellulose

Afin de la solubiliser, la cellulose doit être fonctionnalisée pour diminuer la densité des liaisons hydrogène et induire des répulsions entre les chaînes. Comme pour l'amidon, de nombreux dérivés existent qui trouvent de nombreuses applications.



La CMC est un dérivé particulièrement utilisé dans des domaines très variés

Figure 26 : utilisation de la CMC d'après^[73]

I.4.2.1 Structure

La CMC est obtenue par réaction de la cellulose sur l'acide monochloroacétique. Un modèle de structure est représenté par la Figure 27



Figure 27 Modèle de structure de la CMC

La répulsion électrostatique due à la présence des charges négatives rend la CMC soluble dans l'eau dans une large gamme de températures (eau froide et chaude) et de pH (>3).

Tous les atomes d'oxygène n'ont pas la même réactivité vis-à-vis de la substitution. Dans les conditions classiques de fonctionnalisation, la réactivité des atomes d'oxygène est la suivante : O2> O6>>O3^[74]. La représentation classique ci-dessus n'est donc pas parfaitement exacte. La répartition des substituants le long de la chaîne n'est pas non plus statistique, mais répond à un processus coopératif: les chaînes ou portions de chaînes déjà substituées, fortement gonflées par la répulsion électrostatique due aux charges greffées, sont plus accessibles que les portions non substituées et ont tendance à être plus réactives. Il résulte de ce phénomène une hétérogénéité dans la répartition des charges le long de la chaîne de cellulose, responsable d'une structure en bloc, contenant des portions de chaînes fortement substituées alternant avec des segments moins substitués ^[74, 75]. L'uniformité de la substitution dépend principalement des conditions réactives et du DS, l'homogénéité augmentant avec la solubilité de la cellulose initiale dans le milieu réactionnel et le DS.

I.4.2.2 Propriétés

I.4.2.2.1 Solubilité

La CMC est principalement soluble dans l'eau. Elle est également soluble dans les mélanges eau/ solvant polaire (éthanol, acétone...) tant que la proportion d'eau est suffisamment importante. Les chaînes courtes et plus substituées de façon homogène sont moins sensibles à la présence de solvants polaires, l'agrégation des chaînes se faisant préférentiellement par les parties faiblement substituées ^[73, 74]. Enfin, la CMC est également sensible à la présence de cations en solution. Les cations monovalents (sodium, potassium etc) forment des sels solubles avec la carboxyméthylcellulose, alors que les cations trivalents forment des sels

insolubles en créant des nœuds de réticulation ionique. Cette propriété est mise à profit pour former des gels par l'ajout d'acétate d'aluminium à une solution de CMC.

I.4.2.2.2 Morphologie en solution

La CMC possède deux propriétés particulières qui influencent la morphologie des chaînes en solution. En premier lieu, comme tous polyélectrolytes, la CMC est sensible à la force ionique de la solution. En second lieu, la structure en bloc de la chaîne provoque des disparités d'affinité avec l'eau.

L'influence de la force ionique sur les solutions de CMC se traduit par un changement de comportement en fonction de la concentration totale en ions, c'est-à-dire ceux présents dans le solvant plus ceux apportés par la CMC elle même. Kästner *et al.* ^[76] ont étudié de façon très détaillée l'influence de cette force ionique sur l'état de la CMC.

Le pouvoir de solvatation de la CMC provient, dans l'eau, de la répulsion électrostatique provoquée par les anions greffés. La répulsion est d'autant plus importante que le contre-ion, positif, est séparé du carboxylate négatif. C'est ce qui justifie l'insolubilité de la CMC dans les solvants organiques et en solution aqueuse acide. Le greffon anionique et son contre-ion (métal ou proton) forment une paire d'ions qui neutralise les charges de la CMC.

En solution aqueuse, les répulsions électrostatiques créées par les ions en solution, qu'ils proviennent de la CMC ou non, tendent à rapprocher la chaîne de ces contre-ions et à diminuer son pouvoir de solvatation. Par augmentation de sa concentration ou par la présence d'ions, la CMC se comporte donc de plus en plus comme un polymère neutre avec un rayon de giration plus faible et une solubilité moindre.

On peut donc distinguer trois configurations en fonction de la séparation CMC contre-ion, qui donnent lieu à des comportements rhéologiques différents.



chaines étendues



chaines compactes



CMC insoluble



En solution diluée la séparation ion/ contre-ions est totale. Les répulsions électrostatiques intra-chaînes donnent à la CMC une configuration très étendue et rigide. Quand la distance entre les chaînes devient équivalente au rayon de giration, la viscosité augmente proportionnellement avec la concentration et suit une loi typique des polyélectrolytes en solution ^[77]. En augmentant la concentration, la force ionique provoque la "neutralisation" partielle du polymère. Les chaînes deviennent alors compactes et souples. Quand la concentration permet de nouveau aux chaînes de s'enchevêtrer, la viscosité dépend alors de la concentration suivant une loi qui s'applique au polymère neutre. ^[76] Enfin, pour les solutions très concentrées, la neutralisation est totale et la CMC devient insoluble. Les chaînes courtes forment des précipités, tandis que les chaînes plus longues donnent des gels physiques ^[76]. La présence d'ions dans la solution provoque une diminution de la viscosité, par diminution du rayon de giration.

Outre l'influence sur la solubilité évoquée plus haut, la structure en bloc de la CMC lui confère un comportement thixotropique en solution. Sa viscosité dépend donc non seulement des conditions (cisaillement, température etc.), mais également de l'histoire de l'échantillon. Dans des conditions instantanées similaires, deux échantillons ayant subi des traitements différents auront donc un comportement différent.

D'une manière générale, la CMC existe sous trois états principaux : sec, gonflé et dispersé. L'état d'équilibre correspond le plus souvent à l'état gonflé, dans lequel les portions peu substituées des chaînes sont regroupées en amas. Cet état présente une viscosité élevée et peut donner lieu à un gel. Sous l'effet d'un cisaillement, les chaînes se dispersent. La viscosité et l'élasticité de la solution diminuent. Quand le cisaillement cesse, les chaînes retrouvent lentement leur état d'équilibre.

De même, une force ionique élevée ainsi que la présence d'un solvant organique diminuent la capacité des parties faiblement substituées à se disperser ainsi que la solvatation des parties fortement substituées. La présence de sel ou de solvant au moment de la mise en solution de la CMC va donc empêcher le gonflement et la dispersion des chaînes et donne des solutions de viscosité faible. En revanche, l'ajout d'un élément non solvant (sel ou solvant organique) à une solution dans laquelle les chaînes sont déjà complètement dispersées n'a que peu d'effet.

La viscosité finale de la CMC en solution dépend donc fortement de l'énergie mécanique apportée lors de la dissolution des chaînes ainsi que de l'ordre d'introduction des constituants.







CMC état 2a: dispersion partielle

CMC état 3: dispersion totale

Figure 30 : Etats de désagrégation de la CMC

I.4.2.2.3 Interactions CMC avec d'autres polymères

Outre son pouvoir viscosifiant, la CMC développe de nombreuses interactions avec les polymères hydrosolubles.

Zhang *et al.* ont étudié les interactions CMC/ Hydroxyéthylcellulose (HEC) en solution^[78]. Ils ont notamment constatés une importante déviation positive de la viscosité, synonyme d'une forte compatibilité entre les polymères. La CMC développe également des interactions avec le glucomannane, un polysaccharide hydrosoluble de structure similaire à celle de la cellulose, qui permet au mélange d'avoir des propriétés mécaniques supérieures à celles des constituants purs^[79]. Dans ces deux études, ce sont des liaisons hydrogène qui sont responsables des interactions CMC/polymère. Ces liaisons sont d'autant plus favorables que CMC, HEC et glucomannane ont tous une structure similaire, proche de celle de la cellulose. Cependant, Rashidova *et al.*^[80] ont montré que la CMC est également compatible avec l'EVOH dans une large gamme de concentrations.

La CMC développe également des interactions fortes avec les protéines du fait de sa nature anionique. Elle est utilisée industriellement pour extraire la caséine du lait et empêcher sa coagulation dans les boissons laitières contenant des jus de fruits acides. A pH inférieur à 6, la CMC forme un complexe stable par interactions ioniques avec les amines de la protéine. Cette complexation empêche la coagulation de la caséine dans une gamme de pH où elle est normalement insoluble. Ces interactions sont confirmées par une importante déviation positive de la viscosité, traduisant une forte compatibilité des deux polymères. Les interactions créées sont suffisamment fortes pour empêcher la dénaturation des protéines à haute température par réduction des interactions protéine/protéine au profit des interactions protéine/CMC. A pH supérieur à 6, elles aboutissent à la formation d'un complexe insoluble. [^{81, 82]}. La CMC améliore également le pouvoir stabilisant de protéines tensio-actives extraites du soja et du petit lait [^{83, 84]}vis-à-vis de phases grasses. Les auteurs supposent que la CMC permette l'établissement d'un réseau physique entre les gouttelettes qui empêche leur coalescence.

I.4.2.3 Conclusion

La CMC semble être le compatibilisant de choix pour les mélanges amidon plastifié/polyamide. Comme les matériaux développés précédemment, elle est issue de

ressources renouvelables. Elle possède une structure polysaccharidique qui la rend compatible avec l'amidon. Enfin, elle est capable de développer des interactions avec les protéines, ce qui laisse présager d'une possible affinité pour les PA synthétiques.

Elle a cependant rarement été étudiée en mélange avec des polymères fondus, ce qui fait de son utilisation comme compatibilisant de mélange une stratégie tout à fait originale.

I.5 Conclusion

De nombreuses pistes ont été explorées pour trouver des remplaçants aux traditionnels plastiques d'origine pétrochimique. L'amidon, abondant, peu cher et biodégradable n'a ni les propriétés mécaniques nécessaires, ni la tenue à l'eau, ni la stabilité temporelle requises pour pouvoir être utilisé seul, même plastifié. Il existe des polyesters biodégradables hydrophobes, d'origine renouvelable ou non, qui eux ont des propriétés tout à fait satisfaisantes, mais dont le prix, très élevé, les exclut du marché. La solution mise en avant consiste donc à mélanger l'amidon, peu cher mais ayant de mauvaises propriétés mécaniques, avec les polymères hydrophobes afin d'obtenir un matériau résistant et bon marché à la fois. Malheureusement, la trop grande différence de polarité entre l'amidon et les polyesters crée un manque d'adhésion entre les phases, responsable de mauvaises propriétés mécaniques. De nombreuses recherches se sont donc portées sur la mise au point de compatibilisants pour améliorer l'interface amidon/polyester et par conséquence les propriétés mécaniques du mélange. Aucune méthode n'a réellement permis d'atteindre des propriétés similaires à celles des polymères traditionnels, la différence de polarité entre amidon et polyester restant trop importante.

En revanche, la présence de fonctions polaires telles que les uréthanes ou les amides améliore nettement la qualité du mélange, même sans comptabilisant. L'utilisation de polyamide en mélange avec l'amidon plastifié semble donc plus judicieuse que celle de polyesters.

La présence sur le marché d'un polyamide d'origine renouvelable, le Rilsan B d'Arkema, ou PA11, permet l'élaboration de mélanges à base d'amidon plastifié issus totalement d'agroressources. Les stratégies de compatibilisation par modification chimique des constituants ne donnant que très peu de résultats réellement positifs, la stratégie envisagée est l'utilisation d'un troisième polymère capable d'interagir simultanément avec l'amidon et le polyamide.

Les polysaccharides anioniques semblent être les compatibilisant idéaux de par les interactions qu'ils sont capables de développer avec les protéines et les polymères hydrophiles neutres.

Le développement de mélange amidon plastifié/ PA11 compatibilisé nécessite tout d'abord la mise au point de la formulation optimale. Il s'agit principalement d'optimiser le type et la quantité de plastifiant puis de valider la compatibilisation par les polysaccharides anioniques en déterminant la quantité idéale de compatibilisant nécessaire à l'amélioration des propriétés mécaniques du mélange. Enfin il faut déterminer le procédé idéal de mélange.

La formulation optimale sera ensuite extrudée et le matériau obtenu sera étudié plus en détail, notamment au niveau de la morphologie, de l'adhésion entre les phases et du vieillissement du mélange. Matériels et méthodes

II MATERIELS ET METHODES

II.1 Matières premières

L'amidon de blé est fourni par Chamtor (France). Il contient 74% d'amylopectine et 26% d'amylose. Sauf indication contraire, il est utilisé sans séchage préalable et contient donc environ 13% d'eau.

Le glycérol et le sorbitol ont été gracieusement fournis par ARD (France).

Le PA 11 est du Rilsan B, grade BMNO, gracieusement fourni par Arkema.

La CMC utilisée est la Blanose 7 M, gracieusement fournie par Hercules. Son degré de substitution est de 0,7 et le degré de polymérisation est d'environ 1000 (200 000 g/mol).

L'alginate de sodium et le carraghénane (type I) proviennent de Sigma Aldrich. (Réf. C1013-100G et P9135-100G). Leur structure respective est représentée par les **Figure 31** et **Figure 32**.



Figure 31: Structure de l'alginate de sodium

L'alginate de sodium est extrait de certaines algues. C'est un polysaccharide constitué d'acide L-guluronique (G) et d'acide D-mannuronique (M). La composition et la répartition des deux monomères varient suivant l'origine botanique, mais il s'agit toujours d'une alternance de blocs GGGGG, MMMMM et GMGMGM. Sous forme acide dans la nature, il est neutralisé par le sodium dans sa forme commerciale afin de le rendre soluble dans l'eau. Il est principalement utilisé pour sa capacité à former des gels physiques en présence de calcium.
Matériels et méthodes



Figure 32: Structure du carraghénane

Les carraghénanes sont également extraits d'algues. La composition exacte varie en fonction de l'origine et des conditions d'extractions. Ils sont principalement utilisés comme viscosifiants et gélifiants. Ils sont également utilisés comme stabilisants de la caséine dans les boissons lactées au jus de fruits (ex.: Danao).

Le chitosane est fournie par France chitine.



Figure 33: Structure du chitosane

Il est obtenu par déacétylation de la chitine, qui est le principal constituant des exosquelettes des arthropodes ^[85-89]. De plus, il est présent dans la paroi cellulaire de certains champignons. C'est donc un polymère naturel qui provient actuellement majoritairement des déchets de l'industrie alimentaire, principalement des carapaces de crevettes ^[86]. En milieu acide, les fonctions amines sont protonées et porteuses d'une charge électrique positive qui permet la solubilisation du chitosane par répulsion électrostatique des chaînes.

Le chlorure d'oléoyle provient de sigma aldrich, grade technique.

II.2 Mélangeur

II.2.1 Réalisation des mélanges

Le mélangeur est un Brabender mixer W 50 avec chauffage à huile silicone. La température de l'huile est réglée à 195 °C, ce qui permet d'avoir une température à l'équilibre dans le mélangeur d'environ 180 °C. La température réelle de la matière n'est pas constante, elle dépend également des conditions de mélange. La vitesse est fixée à 50 tours /min. Le volume de 50 cm³ permet de travailler sur 60 g de mélange.

Les constituants sont pesés, mélangés grossièrement à la spatule et introduits simultanément dans la chambre du mélangeur. La pression dans la chambre est maintenue constante par la présence d'un poids de 5 kg sur le piston. La durée totale du mélange est de 12 min. Le piston est retiré pendant les 4 dernières minutes afin de permettre l'évaporation de l'eau contenue dans l'amidon. Le couple nécessaire à la rotation des pales ainsi que la température du mélange sont enregistrés. A cause des irrégularités à l'intérieur de la chambre du mélangeur, le couple subit des variations périodiques, associées au bruit de la mesure. Ce bruit ne dépasse pas 0,5 Nm.

Au bout des 12 min de mélange, le mélangeur est ouvert et le matériau est rapidement retiré à la spatule.

II.2.2 Mise en forme à la presse

Afin de pouvoir réaliser les tests de traction, une partie de la matière est prélevée (environ 6 g) puis transformée en film grâce à une presse à plateau de type Carver 3891 avec un plateau de 28 cm. La matière juste sortie du mélangeur est placée entre deux feuilles de téflon, puis placée entre les plateaux de la presse, réglée à 190°C. Le mélange est réchauffé pendant 1 min sans pression, puis pressé à 500 kg pendant 2 min. Une fois sorti de la presse, l'ensemble téflon et mélange est refroidi entre deux plaques métalliques à température ambiante afin d'éviter que le film pressé ne se gondole.

Il est ensuite conservé avec le reste de la matière en chambre climatisée à humidité et température constantes : 23°C, 50% d'humidité relative.

L'étude de l'ordre d'introduction des constituants (§ III.1.4) est réalisée à volume constant : le constituant n° 1 est introduit de façon à remplir le mélangeur (60g), puis est fondu dans les

conditions décrites ci-dessus jusqu'à stabilisation du couple. Ensuite, une masse équivalente au constituant 2 du mélange est retirée de la chambre du mélangeur, puis le constituant 2 est introduit dans la chambre et mélangé au premier jusqu'à stabilisation du couple. L'opération est répétée jusqu'à ce que tous les constituants aient été introduits.

Le calcul de l'EMS utilise la formule suivante

$$EMS(Jg^{-1}) = \frac{couple(N.m).tempsde mélange(min).vitessede rotation(t/min)2m}{massede l'échantillon(g)}$$

Le produit couple × temps de mélange est calculé en intégrant la courbe du couple en fonction du temps par la méthode des trapèzes.

II.3 Extrusion

II.3.1 Préparation des produits

L'amidon est séché 45min à 170°C avant utilisation afin de contrôler précisément la quantité d'eau introduite dans l'extrudeuse.

La CMC est mélangée à la main à l'amidon sec dans les proportions qui permettent d'obtenir un taux massique de 1% après mélange avec le PA dans l'extrudeuse.

Le plastifiant utilisé est un mélange glycérol/eau contenant 70% de glycérol et 30% d'eau en masse.

II.3.2 Profil de vis et conditions d'extrusion

Les mélanges sont réalisés dans une extrudeuse bi-vis Clextral BC 21 équipée de deux doseurs d'alimentation utilisés pour contrôler les débits de PA et d'amidon, ainsi que d'une pompe à liquide permettant d'injecter le plastifiant directement dans le fourreau. Le profil utilisé est le suivant



Figure 34: Profil de vis pour l'extrusion des mélanges amidon plastifié/PA

Le premier bloc de malaxeur permet de déstructurer et de plastifier l'amidon, ainsi que de disperser la CMC. Le débit de plastifiant est réglé pour obtenir un rapport amidon sec/glycérol de 65/35 en masse. Le mélange glycérol/eau utilisé comme plastifiant permet d'introduire 15 % d'eau mélange amidon/glycérol sec, ce qui permet de dissoudre efficacement la CMC.

Le PA est fondu et mélangé à l'amidon plastifié dans la seconde partie de la vis. Compte tenu de la température de ces zones, la majeure partie l'eau introduite initialement est retirée du mélange par l'évent de dégazage (vérifié par mesure de débit massique en sortie d'extrudeuse par rapport aux débits entrants).

Le rapport entre l'amidon plastifié et le PA est réglé par la modification du débit de PA. La vitesse de rotation de la vis est adaptée à chaque composition afin de permettre la fusion complète des composants et un mélange efficace malgré les différences de débit.

L'EMS transmise à la matière est calculée avec la formule suivante :

 $EMS(kWht^{1}) = \frac{vitessede rotation(t/min).puissance nominale(W).couple(\%).rendement moteur}{vitessede rotationmaximale(t/min).débit(t/h)}$

Équation 18

- Avec vitesse de rotation maximale = 620 tr/min Puissance nominale = 9,2 kW
 - Rendement moteur = 0,92

Les joncs sont ensuite broyés puis ré-extrudés sur une mono-vis Scamex de 220 mm de long (L/D= 11), équipée d'une filière plate et d'une calandreuse (Scamex Cal 3.80) afin d'obtenir des rubans.

Les conditions de cette seconde extrusion sont identiques pour tous les échantillons et reportées dans le Tableau 6.

Zone 1	Zone 2	Zone 3	filières	Vitesse de rotation	Vitesse de calandrage (unité machine)
170 °C	175 °C	180 °C	175 °C	50 tr/min	960

Tableau 6 : Conditions d'extrusion et de calandrage des mélanges amidon plastifié /PA11

Les rubans sont ensuite stockés en chambre climatisée à humidité et température constantes : 23°C, 50% d'humidité relative.

II.4 Traction

Les éprouvettes de traction sont découpées avec un emporte-pièce dans le sens longitudinal des rubans obtenus par calandrage ou dans les films obtenus avec la presse. Les éprouvettes sont de type H3 avec une géométrie utile de 17×4 mm (longueur \times largeur). L'épaisseur varie légèrement en fonction de la formulation et du procédé (extrusion ou presse). Elle est systématiquement mesurée avec un pied à coulisse.

Les éprouvettes sont étirées à 10 mm/min sur une machine de traction MTS DY35YL avec une cellule 20kN.

Pour les mélanges issus de l'extrusion et du calandrage, dix éprouvettes sont testées pour chaque lot. En ce qui concerne les mélanges issus du mélangeur et de la presse à plateau, l'hétérogénéité des films conjuguée à la faible quantité de matière ne permet pas toujours d'avoir dix éprouvettes similaires. Dans ce cas, un maximum d'éprouvettes est découpé. Par défaut, les tests de traction sont effectués après 4 jours de stockage en chambre climatisée (23°C, 50% HR) afin de permettre aux mélanges de s'équilibrer en eau.

D'après les mesures décrites en annexe, l'amidon plastifié contient 10% d'eau quelle que soit la quantité de PA.

Matériels et méthodes

II.5 Absorption d'eau

La reprise en eau des mélanges amidon plastifié/ PA est faite par pesée. Les échantillons sont séchés sur P₂O₅ puis placés à 50% HR dans une pièce climatisée à 23°C. Ils sont ensuite pesés régulièrement jusqu'à stabilisation de la masse.

II.6 Mesures au rhéomètre

Le comportement rhéologique des mélanges est étudié avec un AR 2000 ex (TA Instrument). Une pastille de 26 mm de diamètre est découpée dans les bandes extrudées avec un emportepièce. La pastille est séchée 3 jours à 60°C afin d'empêcher que la présence de bulles de vapeur d'eau ne perturbe les mesures.

Les mesures sont effectuées à 200 °C. Afin de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire, pour chaque échantillon, un balayage en déformation est effectué. Est ensuite réalisé un balayage en fréquence de 100 à 0,5 rad/s. La stabilité thermique est vérifiée par un second balayage en déformation similaire au premier effectué.

Les propriétés thermomécaniques sont étudiées par torsion sur des barreaux découpés directement dans les rubans. Ils sont séchés à 60°C pendant 3 jours afin d'éliminer l'eau, responsable d'une plastification incontrôlée et de la création de bulles lors de la montée en température. Les torsions sont réalisées à la fréquence de 1Hz, avec une vitesse de chauffe de 2°C/min.

II.7 DSC

Les propriétés thermiques sont étudiées sur une DSC TA Instrument MDSC 2920.

Avec une balance de précision, une quantité d'environ 10mg est pesée, puis placée dans une capsule standard (non étanche).

Le balayage en température est effectué entre -50 °C et 200 °C à 10 °C/min. Le cycle complet comporte une première montée (de -50 °C à 200 °C), suivie d'une descente (de 200 °C à -50 °C), puis de nouveau une montée jusqu'à 200 °C.

II.8 Extraction

L'évaluation de la morphologie est en partie faite par la détermination de la quantité de PA et d'amidon extractible pour chaque mélange. En effet, dans le cas d'un mélange de polymères incompatibles, les chaînes présentes dans les phases dispersées sont emprisonnées dans le mélange par la présence de la phase continue dans laquelle elles ne sont pas solubles. Dans le cas d'une extraction liquide-solide, seule la ou les phases continues sont donc en mesure de se dissoudre dans un solvant. Ce principe permet de déterminer si le mélange présente une phase complètement dispersée ou si, au contraire, il y a co-continuité.

Le solvant utilisé pour l'extraction de l'amidon est l'eau chaude. Le polyamide est en revanche extrait avec du méta-crésol. Les températures d'ébullition des deux solvants n'étant pas comparables (ébullition du méta-crésol à 200 °C), deux méthodes différentes sont utilisées.

Pour extraire l'amidon, l'échantillon est séché 3 jours à 60°C, puis extrait à l'eau dans un extracteur de type Soxhlet pendant 4 jours. Le solide restant dans la cartouche est ensuite séché pendant 3 jours à 60°C, puis pesé.

L'extraction du polyamide se fait par immersion des échantillons secs dans le méta-crésol à température ambiante pendant une semaine. Comme pour l'amidon, le solide restant est rincé à l'acétone, séché, puis pesé.

Le pourcentage de matière extractible est ensuite calculé par la formule suivante.

Équation 19 % *extractibl*
$$e = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

Avec m_i :masse initiale

m_f: masse après extraction

La valeur obtenue est ensuite comparée aux quantités des constituants des mélanges, amidon, PA et plastifiant.

Quand la structure du mélange s'effondre complètement sous l'action du solvant et qu'aucun solide n'est récupérable, la phase extraite est considérée comme formant une phase continue, les autres constituants formant une phase dispersée.

II.9 Conductivité électrique

La conductivité électrique est mesurée sur les pastilles de 26 mm destinées au rhéomètre. La pastille est placée entre deux plaques métalliques et la résistance (R) de l'ensemble est mesurée avec un multimètre. La conductivité est obtenue par la formule de l'Équation 20

$$C = \frac{e}{S.R}$$

Avec e: épaisseur de l'échantillon

- S: Surface de l'échantillon
- R: résistance de l'échantillon

II.10 Tension interfaciale

La tension interfaciale des mélanges amidon plastifié/ PA est mesurée par la méthode de la goutte posée. L'appareil utilisé est un goniomètre Dataphysics OCA 15. Il s'agit principalement d'un système de distribution de liquide couplé à une caméra vidéo et à un logiciel d'analyse d'image qui permet de calculer l'angle que forme une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide. La mesure des angles de contact que forment un liquide polaire et un liquide dispersif (apolaire) permet de remonter à l'énergie de surface de chacun des solides du mélange et de calculer l'énergie interfaciale.

En effet, l'angle que forme un liquide à la surface d'un solide est le résultat de l'équilibre entre l'énergie de surface du solide, la tension superficielle du liquide, et l'énergie interfaciale solide-liquide.

La tension de surface d'un solide ou d'un liquide est constituée d'une composante polaire (γ^p) et d'une composante dispersive (apolaire) (γ^d).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

En connaissant l'angle de goutte et les composantes polaire et dispersive de deux liquides tests, il est possible, en utilisant les équations d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, et de Young de calculer les composantes polaire et dispersive du solide.

Avec les composantes polaires et dispersives de chaque constituant du mélange (ici 1 et 2), il est possible de calculer la tension interfaciale (γ_{12}) en utilisant la moyenne harmonique.

Matériels et méthodes

Équation 21
$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}$$

Le travail d'adhésion est ensuite calculé avec la formule suivante. Il correspond à l'énergie nécessaire pour décoller le matériau 1 du matériau 2.

Équation 22 $W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$

Les deux liquides tests sont l'eau et le diiodométhane. Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau suivant

	γ^{p} mJ.m ⁻²	γ^{d} mJ.m ⁻²	γ mJ.m ⁻²
diiodomethane	2,6	47,7	50
eau	52,2	19,9	72,1

Tableau 7 : Propriétés de surface des liquides tests

Une goutte de volume fixe est déposée sur l'échantillon, puis l'angle est mesuré après un temps de stabilisation d'environ 10 secondes. Ce temps permet aux gouttes d'eau et de Diiodométhane d'atteindre leur forme d'équilibre avant d'être absorbée par l'échantillon. Pour chaque liquide, une dizaine de mesures est effectuée.

Les échantillons d'amidon plastifié avec CMC sont constitués de sections de joncs découpés au cutter ; la rugosité des joncs ne permettant pas de mesures fiables. Les échantillons d'amidon plastifié sans CMC sont constitués de sections d'éprouvettes réalisées par injection par E. Schwach au cours de sa thèse.

Afin d'éviter de contaminer les surfaces créées lors de la découpe, la lame du cutter est préalablement nettoyée à l'acétone et séchée.

Les composantes polaire et dispersive du polyamide sont tirées de la littérature ^[54]

II.11 Diffraction X

Les diffractogrammes sont obtenu sur un Brucker D8 Advance d'une puissance de 40kV, sous 40mA, en configuration Bragg Brentano équipé d'un mirroir Göbel. Le rayon incident utilise la raie K α du cuivre de longueur d'onde 1,54 Å. Le pas est de 0,06 ° avec un temps d'acquisition de 18 secondes par point.

Matériels et méthodes

II.12 Microscopie électronique à balayage

Les images sont réalisées par Arkema sans métallisation préalable des échantillons.

Optimisation de la formulation

III OPTIMISATION DE LA FORMULATION

III.1 Mise au point de la formulation

Avant l'étude approfondie des mélanges amidon plastifié/ PA compatibilisés, il convient d'abord d'optimiser la formulation en terme de quantité et de type de plastifiant, de compatibilisant ainsi que de quantité de PA 11. L'objectif de cette étude est d'obtenir un matériau ayant des propriétés mécaniques supérieures à celles de l'amidon, tout en minimisant la quantité de PA. Pour cela le paramètre optimisé est la composition de l'amidon plastifié : type et taux de plastifiant et de compatibilisant. Or, l'étude de l'influence de la composition de l'amidon plastifié sur l'efficacité de la compatibilisation et les propriétés du mélange dépend de plusieurs expériences liées les unes aux autres. En effet, il n'est pas possible de tester les différents compatibilisants sans avoir une idée du plastifiant à utiliser et vice versa. Les paragraphes suivants présentent donc en premier lieu une étude et une optimisation du type de compatibilisant sur la base d'une formulation de plastifiant développée dans la partie suivante.

III.1.1 Courbes modèles

III.1.1.1 Couple

Le mélangeur interne, outre le fait de permettre le mélange de polymères en milieu fondu, est également un outil de mesure qui permet de suivre l'évolution du matériau soumis à un cisaillement et une température. Les deux paramètres mesurés sont la température du mélange et le couple moteur. La température du mélange est principalement dépendante de la température de la chambre du mélangeur. Cependant, des écarts entre la température mesurée et la température de consigne sont souvent observés. Ils sont dus à des phénomènes thermomécaniques qui se produisent dans la chambre. Il s'agit principalement de l'autoéchauffement provoqué par la rotation des pales et la viscosité du mélange, ainsi qu'un échange thermique avec l'environnement dû à d'éventuelles transformations chimiques exothermiques (réticulation, oxydation) ou endothermiques (évaporation de composés volatils). Le couple est directement lié à la géométrie de la cuve et des pales du mélangeur, à la vitesse de rotation et à la viscosité du mélange. Il est donc indirectement dépendant de la température de la matière. Dans des conditions données de température et à vitesse de rotation constante, le couple est directement proportionnel à la viscosité. On peut donc y appliquer les raisonnements faits d'habitude avec la viscosité, notamment en ce qui concerne l'état de déstructuration de l'amidon et les lois de mélange.

Ainsi, le couple d'un polymère introduit dans la chambre du mélangeur adopte le profil suivant :



temps

Figure 35 : Evolution du couple et de la température dans un mélangeur interne lors de la fusion d'un polymère

Optimisation de la formulation

On y distingue quatre zones :

- La zone 1 correspond au stade où la matière, introduite à température ambiante dans la chambre du mélangeur, est en dessous de sa température de fusion. Le polymère est encore sous forme de poudre ou de granulés et n'oppose que peu de résistance à la rotation des pales, d'autant plus que les plastifiants éventuels lubrifient les parois et les pales du mélangeur. Le couple reste donc bas. Parallèlement, la température mesurée, initialement à la température de consigne, chute rapidement au contact de la matière froide, puis remonte au fur et à mesure qu'elle se réchauffe au contact des parois chaudes du mélangeur.
- Dans la zone 2, avec l'augmentation de la température, les grains initialement indépendants se collent, ce qui crée une augmentation du couple. Dans le cas de l'amidon, ce stade correspond au début du gonflement et de la déstructuration des granules par le glycérol.
- La zone 3 correspond au maximum de couple. La température mesurée est proche de la température de fusion du polymère. L'adhésion entre grains est maximale. La viscosité est alors à son maximum.
- Dans la zone 4, le couple redescend puis se stabilise pendant que la température continue de s'élever jusqu'à sa valeur d'équilibre souvent supérieure à la consigne à cause de l'autoéchauffement. La matière finit par être complètement fondue. La disparition des charges solides et l'échauffement de la matière provoquent une diminution de la viscosité qui finit par se stabiliser.

Dans le cas d'un mélange de polymères, chacune des matières contribue à l'évolution de la viscosité et du couple mesuré. Dans le cas des mélanges amidon plastifié/PA, on observe deux type de profils, en fonction de la présence ou non de compatibilisant.

Dans le cas d'un mélange compatibilisé, l'évolution du couple suit la courbe de la Figure 36



Figure 36 : Evolution du couple et de la température dans le cas d'un mélange amidon plastifié/PA 11 compatibilisé

- La zone 1 correspond au début de la fusion du polymère ayant la température de fusion la plus basse. Il s'agit ici de l'amidon plastifié. La matière à ce stade est donc constituée d'amidon plastifié contenant une forte proportion de granules d'amidon rigides, juste gonflés et des granulés de PA encore solides. La viscosité augmente donc progressivement jusqu'à un maximum, compromis entre plastification progressive qui tend à diminuer la viscosité et présence de charge qui l'augmente.
- Dans la zone 2, l'amidon est sur le point d'être complètement déstructuré, ce qui provoque une baisse de la viscosité. A ce stade, la température de fusion du PA n'est pas encore atteinte, et la surface des granulés commence tout juste à se ramollir. La matière dans le mélangeur est donc composée d'amidon plastifié contenant des granulés de PA. On a donc un minimum local de viscosité.
- La zone 3 correspond à la fusion du PA. Le compatibilisant favorisant l'adhésion de l'amidon plastifié sur le PA fondu, on retrouve une morphologie type polymère chargé avec une phase continue d'amidon plastifié, de PA fondu et des charges constituées de granulés de PA solides et éventuellement de granules d'amidon. La viscosité passe donc de nouveau par un maximum. La température mesurée à ce maximum correspond au pic de fusion du mélange PA/glycérol observé en DSC (Cf. § III.3).

- La zone 4 correspond à la fusion progressive de tous les résidus solides, responsable d'une baisse puis d'une stabilisation de la viscosité. Le couple est alors dépendant de la viscosité des produits purs, ainsi que des interactions amidon plastifié/PA.
- La zone 5 est la zone de dégazage du mélange. L'évaporation de l'eau initialement contenue dans l'amidon ainsi que l'établissement d'interactions de plus en plus fortes entre le compatibilisant et les polymères sont responsables d'une augmentation progressive de la viscosité. Il est délicat de voir nettement l'ouverture du mélangeur sur l'évolution du couple car, à la température du mélange (environ 190°C), l'évaporation de l'eau à lieu même quand le mélangeur n'est pas ouvert.

Les images suivantes montrent l'état des mélanges amidon plastifié/PA au cours des différentes étapes. La dégradation de l'amidon est visible dès la zone 3 par la coloration nette de l'amidon. Cette dégradation thermique affaiblie sans aucun doute les propriétés finales des mélanges. Cependant, lors de la phase d'extrusion, le temps de séjour plus court diminue considérablement l'avancée de cette dégradation. Elle ne sera donc pas étudiée dans ce manuscrit.



Image 2 Mélange amidon plastifié/PA zone 1



Image 3 : Mélange amidon plastifié/PA zone 2

Optimisation de la formulation





Image 4 Mélange amidon plastifié/PA zone 3

Image 5 Mélange amidon plastifié/PA zone 4



Image 6 : Mélange amidon plastifié/PA zone 5

Dans le cas d'un mélange amidon plastifié/PA non compatibilisé, l'allure de la courbe est différente, comme le montre la **Figure 37**.

Les zones 1 et 2 restent similaires à celles des mélanges compatibilisés, avec la fusion progressive de l'amidon autour des granulés de PA solides. En revanche, en l'absence d'interactions entre amidon plastifié et polyamide, la fusion du PA provoque une augmentation de la viscosité nettement moins marquée. Dans le cas de mélanges très incompatibles, il arrive même au pic de complètement disparaître, tellement le glissement interfacial est important : l'amidon plastifié joue alors le rôle de lubrifiant. Ce manque d'interactions se poursuit dans la zone 5 où le couple décroît beaucoup plus que pour un mélange compatibilisé. Sur les 12 min de mélange, il arrive souvent qu'aucune stabilisation ne soit observée. La zone 5 est inexistante, l'évaporation de l'eau ne compensant pas la

diminution de la viscosité. On se trouve alors dans le cas typique de mélanges de polymères incompatibles où les glissements interfaciaux provoquent une déviation négative de la viscosité par rapport à la loi de mélange logarithmique. La lente stabilisation du couple est due à l'évolution de la morphologie, différente suivant qu'il y a ou non compatibilisation. En effet, lors du mélange de deux polymères, le passage d'un macro-mélange de granulés fondus à un mélange microscopique stable requiert une quantité d'énergie déterminée, pour déformer la matière et créer une surface de contact interfaciale.

En l'absence d'interaction entre l'amidon et le PA, la diminution de la viscosité diminue fortement la puissance mécanique transmise au mélange, et rallonge donc d'autant le temps nécessaire à l'obtention de l'énergie mécanique nécessaire à l'établissement de la morphologie d'équilibre (énergie= puissance \times temps). Dans le cas d'une compatibilisation, la viscosité élevée permet de transmettre rapidement l'énergie mécanique au mélange et la morphologie se stabilise dans un temps plus court.



Figure 37 : Evolution du couple et de la température dans le cas d'un mélange amidon plastifié/PA 11 non compatibilisé

La mesure du couple et de son évolution est un outil simple et puissant pour avoir une première idée de l'efficacité d'un compatibilisant. Trois paramètres permettent d'évaluer les interactions existantes au sein du mélange:

- La hauteur du pic de fusion de l'amidon. Elle est caractéristique des interactions amidon-plastifiant, amidon-compatibilisant et compatibilisant-plastifiant. A une composition en plastifiant et en amidon donnée, la hauteur du pic caractérise principalement les interactions du compatibilisant avec l'amidon plastifié. Plus elles sont importantes, plus le couple est élevé. Dans cette zone, le PA encore solide n'a presque aucune influence.
- 2. La hauteur du pic de fusion du PA. Il dépend principalement des interactions entre l'amidon plastifié, le compatibilisant et le PA. Ce dernier étant en cours de fusion, l'augmentation du couple est directement liée aux interactions naissantes entre PA et compatibilisant qui peuvent se produire au sein de la phase PA fondu, ou à l'interface PA/amidon. Le pouvoir compatibilisant commence à avoir un effet, en participant à l'augmentation du couple par diminution des glissements interfaciaux
- 3. Le couple final traduit directement les interactions entre les constituants à l'équilibre. Il diffère du couple mesuré lors de la fusion du PA par les différences morphologiques et la température. Lors de la fusion du PA, le mélange présente une morphologie de transition dans laquelle l'existence de granulés de PA lui impose d'être en phase dispersée, alors qu'à l'équilibre, la morphologie est imposée par les constituants et les conditions. Le couple mesuré à ce moment est donc représentatif de la viscosité de chaque phase, mais également de l'adhésion interfaciale qui dépend de l'efficacité du compatibilisant.

III.1.1.2 Traction

Quelles que soient la composition des mélanges et la qualité de la compatibilisation, l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement est similaire.



Figure 38 Evolution de la contrainte en fonction de l'allongement lors d'un test de traction.

On retrouve sur cette courbe les deux zones classiques d'une courbe de traction: la zone de déformation réversible, qui permet le calcul du module d'Young, et la zone de déformation plastique irréversible.

Dans le cas des mélanges amidon plastifié/PA, il n'y a pratiquement jamais de seuil d'écoulement observable. Ainsi, la contrainte augmente de façon monotone jusqu'à la rupture. Il y a donc équivalence entre la contrainte maximale et la contrainte à la rupture. Les différences entre ces deux valeurs correspondent aux algorithmes de détection de la rupture de la machine de traction.

Les propriétés mécaniques à la rupture sont exploitées en traçant l'évolution de la contrainte maximale en fonction de l'allongement à la rupture. Ce type de graphique permet de mettre facilement en évidence l'évolution des propriétés mécaniques et les raisons de ces évolutions. Cet outil graphique à été notamment utilisé par N. Follain ^[90, 91]

Les différents phénomènes sont résumés dans la Figure 39



allongement

Figure 39 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction des phénomènes physico-chimiques des mélanges.

On retrouve trois phénomènes principaux ayant chacun deux sens d'évolution.

- La plastification, en augmentant la mobilité macromoléculaire et en diminuant les interactions interchaînes, provoque une diminution de la contrainte maximale mais une augmentation de l'allongement à la rupture. L'anti-plastification et les phénomènes similaires (comme la rétrogradation de l'amidon) provoquent une évolution contraire. Ces évolutions concernent principalement les polymères purs ou les mélanges compatibles. Dès qu'une interface est présente, les phénomènes d'adhésion interfaciale viennent perturber cette évolution.
- Le ramollissement et le durcissement amènent des changements d'allongement à la rupture sans modification de contrainte. Dans le cas d'un mélange de polymères, la contrainte maximale est principalement dépendante de l'adhésion interfaciale. Une diminution du module de traction (et donc de la mobilité macromoléculaire) sans modification de l'adhésion interfaciale permet au matériau de s'allonger d'avantage avant que l'interface ne se décolle et donc que la contrainte maximale ne soit atteinte.

• La compatibilisation provoque une augmentation simultanée de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture. Cette variation a pour origine l'augmentation de l'adhésion interfaciale qui permet au matériau de supporter une contrainte plus importante. Si les phases constitutives du mélange ne sont pas modifiées par ailleurs, leurs modules restent constants et l'augmentation de la l'adhésion interfaciale permet de supporter des contraintes plus importantes et donc un allongement également plus important.

III.1.2 Validation de la stratégie de compatibilisation

III.1.2.1 Préambule sur le chitosane

Après l'étude bibliographique des différentes méthodes de compatibilisation amidons plastifiés/polymères qui a mis en évidence la difficulté d'obtenir un compatibilisant par modification de l'amidon, il est envisagé de travailler sur le chitosane. En effet, le chitosane (**Figure 40**) est un polysaccharide proche de la cellulose qui possède des fonctions amines plus réactives que les hydroxyles de l'amidon. La stratégie consiste à greffer sur ces fonctions amines un chlorure d'acide gras afin d'obtenir un polymère possédant des groupements hydrophobes susceptibles d'interagir avec le PA. Cette idée initiale a par la suite été abandonnée, mais est à l'origine du choix des compatibilisants qui ont donné des résultats. Les quelques lignes suivantes résument les résultats obtenus sur le chitosane.



Figure 40: Structure du chitosane

La modification du chitosane par le chlorure d'oléoyle a d'abord été étudiée en solution aqueuse diluée, acidifiée par l'acide acétique, dans les conditions de la littérature, c'est à dire à température ambiante pendant 8 heures.^[92]

La réaction est décrite sur la figure suivante :



Figure 41 Acylation du chitosane par le chlorure d'oléoyle

Les analyses en spectroscopie infrarouge ont montré qu'il y a un greffage effectif des chaînes d'acide gras sur les amines du chitosane. Les Figure 42 et Figure 43 montrent les spectres du chitosane avant et après greffage. Sur la Figure 43, le pic à 1711 cm⁻¹ (C=O) et l'importance des bandes C-H vers 2900 cm⁻¹ indiquent qu'il subsiste des chaînes greffées sur le chitosane.



Figure 42 : Spectre IR du chitosane pur



Figure 43 : Spectre IR du chitosane après acylation par le chlorure d'oléoyle

L'analyse élémentaire donne pour ce matériau la composition suivante :

Carbone :	55,20%
Hydrogène	7,51%
Azote	4,99%

En utilisant la formule suivante,

Équation 23
$$DS = \frac{M_{azote} \times 100}{\%_{azote} \times M_{greffon}} - \frac{M_{chitosane}}{M_{greffon}}$$

Le DS calculé est de 0,4

Le matériau obtenu est complètement insoluble et n'est pas utilisable en mélange.

Pour accélérer les réactions, l'étude de la modification du chitosane s'est poursuivie en milieu fondu, en mélangeur. Ce travail n'avait au préalable fait l'objet d'aucune étude précise dans la littérature. Cette étude amène de nombreux résultats intéressants.

Tout d'abord, il est possible de plastifier le chitosane déacétylé à 98% par l'acide lactique pur, et l'acide formique pur à 90°C avec un rapport plastifiant/ polymère minimum de 60/40. En revanche, l'ajout de glycérol, à cette concentration, provoque la formation d'un gel physique.

Par contre, le chitosane déacétylé à 90%, dans les mêmes conditions, forme un gel physique, à cause des interactions hydrophobes qui existent entre les résidus acétylés.

Le chitosane, bien qu'étant en apparence très facile à modifier du fait de la grande réactivité des amines, s'avère être un mauvais candidat pour la synthèse de compatibilisant. Sa plastification ne se fait qu'en milieu acide concentré où le doublet non liant de l'azote est protoné, ce qui limite fortement les possibilités de greffage et son intérêt en mélange avec l'amidon. Il est donc nécessaire d'utiliser un autre polysaccharide, également porteur de fonctions chimiques particulières, facile à plastifier dans des conditions où les fonctions chimiques gardent leur intérêt.

III.1.2.2 Composition des échantillons

La formulation test qui permet d'évaluer le pouvoir compatibilisant des polysaccharides anioniques est la suivante (% en masse):

Amidon natif 35%, Glycérol 14%, Sorbitol 21%, PA 30%,

La grande quantité de plastifiant sera justifiée au paragraphe sur la plastification. Pour résumer, le travail sur le chitosane a montré que la fusion correcte des polyélectrolytes dans les milieux non aqueux nécessite au moins 50% de plastifiant par rapport à l'amidon. Etant connu que l'amidon a une saturation vis-à-vis du glycérol aux alentour de 17%, la formulation choisie comporte un amidon plastifié contenant 20% de glycérol et 30% de sorbitol, ce qui, par rapport au total (amidon plastifié + PA), donne la composition ci-dessus.

A cette composition sont ajoutés entre 1 et 5% de polysaccharide anionique (par rapport au total), en conservant une masse totale de mélange d'environ 60 g.

III.1.2.3 Test des différents polysaccharides anioniques

La stratégie adoptée pour compatibiliser les mélanges amidon plastifié/PA consiste à utiliser un polymère amphiphile ayant simultanément la capacité de développer des interactions avec le PA et l'amidon. Au regard des polymères ayant déjà servi à compatibiliser les mélanges à bases de PA, les polysaccharides anioniques sont susceptibles de permettre la compatibilisation des mélanges amidon plastifiés/PA 11. En effet, il est avéré que les carboxylates et les sulfonates de sodium sont capables d'interagir avec les fonctions amides des polyamides ^[69, 71]. De plus, contrairement au chitosane, ces fonctions restent chargées négativement sur une large gamme de pH, ce qui rend les polysaccharides solubles dans les milieux neutres.

Il existe principalement trois polysaccharides anioniques : la carboxyméthylcellulose (CMC), l'alginate de sodium et les carraghénanes.

III.1.2.3.1 Evaluation du pouvoir compatibilisant des polysaccharides anioniques

Les tableaux suivants recensent les valeurs de couple des trois points caractéristiques pour chacun des polysaccharides testés. Le **Tableau 8** permet d'avoir une première idée du pouvoir compatibilisant avec 1% de polysaccharide anionique.

Le pic de fusion de l'amidon est similaire pour les trois polysaccharides testés. Il est identique à celui observé sans compatibilisant. En revanche, le pic de fusion du PA diffère d'un polysaccharide à l'autre. Pour la CMC, le couple mesuré est bien supérieur à celui observé dans les autres mélanges. Il est deux fois plus important que les pics observés avec le carraghénane et l'alginate de sodium. Le couple final suit la même tendance. Avec le carraghénane et l'alginate de sodium, le couple est bas et similaire à celui observé sans compatibilisant. En revanche, la présence de CMC permet une stabilisation à 12 Nm, soit environ quatre fois plus que le couple observé pour les autres compositions.



Figure 44 : Couples (N.m) des mélanges Amidon plastifié/PA avec 1% de compatibilisant réalisés au Brabender W 50, 50 tr/min, 180°C. Les différentes positions des pics de couple sont dues à des variations de la puissance de chauffe d'un échantillon à l'autre.

Compatibilisant 1%	Couple Pic amidon	Couple Pic PA	Couple final	Aspect du mélange
СМС	15	18	12	Homogène rigide
Alginate	14	9	4	fibreux
Carraghénane	14	9	1	Homogène, mou et collant
Contrôle sans compatibilisant	14	13	3	Homogène, mou et collant

Tableau 8: Couples (N.m) des points caractéristiques pour les mélanges amidon plastifié/PA avec 1% de compatibilisant réalisés au Brabender W 50, 50 tr/min, 180°C

L'aspect visuel final est également très variable. Le mélange amidon plastifié/PA sans compatibilisant est homogène mais très mou, ainsi que le mélange avec le carraghénane. Le mélange avec l'alginate est visuellement constitué de deux phases : une phase visiblement homogène, semblable au mélange sans compatibilisant, ainsi qu'une phase fibreuse constituée d'alginate.

Le mélange contenant de la CMC est homogène et rigide.

Ce premier test indique un comportement particulier de la CMC. Elle provoque une forte augmentation du couple dès que le PA est fondu. Le produit final est homogène et rigide. La CMC a, sans aucun doute, un pouvoir compatibilisant important dès 1%.

Les autres polysaccharides sont en revanche inefficaces. L'alginate n'est pas suffisamment soluble dans le mélange et apparaît sous forme fibreuse. Le carraghénane, en revanche, semble complètement fondu, mais n'apporte aucune modification comportementale par rapport aux mélanges sans compatibilisant.

Les compatibilisants ayant un seuil d'efficacité, les mêmes mélanges sont répétés en augmentant la quantité de polysaccharides ioniques à 5%. Les couples caractéristiques sont représentés sur le **Tableau 9**



Figure 45 : Couples (N.m) des mélanges Amidon plastifié/PA avec 5% de compatibilisant réalisés au BrabenderW 50, 50 tr/min, 180°C. Les différentes positions des pics de couple sont dues à des variations de la puissance de chauffe d'un échantillon à l'autre

Compatibilisant 5%	Couple Pic amidon	Couple Pic PA	Couple final	Aspect du mélange
СМС	22	25	21 (en augmentation)	Rigide mais trace de CMC non fondue
Alginate	14	9	7	fibreux
Carraghénane	18	11,5	1	Homogène mou et collant
Contrôle sans compatibilisant	14	13	3	Homogène mou et collant

Tableau 9 : Couples (N.m) des points caractéristiques pour les mélanges amidon plastifié/PA avec 5% de compatibilisant réalisés au BrabenderW 50, 50 tr/min, 180°C

A ces quantités de compatibilisant, des différences commencent à apparaître sur le pic de fusion de l'amidon. Carraghénane et CMC provoquent une augmentation de couple comparée au mélange sans compatibilisant. L'alginate, en revanche, n'a à ce stade aucun effet et le couple reste similaire à la valeur obtenue avec seulement 1%.

Le pic de fusion du PA est également modifié. La CMC provoque encore une augmentation importante. Le couple obtenu avec le carraghénane est également légèrement supérieur à celui observé avec 1 %. Le mélange contenant l'alginate, comme pour le pic de l'amidon, a une valeur similaire à celle obtenue avec seulement 1%.

Le couple à l'équilibre reste représentatif des phénomènes observés avec moins de compatibilisant. Dans l'ordre décroissant, on retrouve CMC > alginate>carraghénane. Le couple observé avec la CMC est plus de deux fois plus important que le couple observé avec les autres polysaccharides. Le couple du mélange contenant l'alginate double en passant de 1 à 5%, alors que celui observé avec le carraghénane reste identique à 1 ou 5%.

L'aspect final reste à peu près similaire, si ce n'est qu'à 5 % de CMC, il subsiste des grains de CMC encore visibles non mélangés à l'amidon

Les effets de charges potentiels étant similaires d'un polysaccharide à l'autre car mis en même quantité, l'importance du pic de fusion de l'amidon avec le carraghénane montre que celui-ci est bien fondu lors du mélange et est capable de développer des interactions avec l'amidon. Enfin, le faible couple observé dès que le PA est fondu montre qu'il ne développe aucune interaction avec le polyamide. Il reste au sein de la phase amylacée et ne permet donc aucune compatibisation.

L'alginate de sodium ne modifie que très peu les valeurs des pics de fusion de l'amidon et du PA. Il se retrouve sous forme de fibres en fin de mélange, ce qui participe au renforcement du matériau mais traduit un manque de solubilité à la fois dans l'amidon plastifié et dans le PA. Comme il ne se positionne pas à l'interface amidon plastifié/PA, il n'agit pas non plus comme compatibilisant.

En revanche, la CMC augmente très fortement le couple mesuré dès que le PA est fondu (pic et couple final). Elle participe également à l'augmentation du couple du pic de fusion de l'amidon. La CMC interagit donc simultanément avec l'amidon plastifié et le PA. L'aspect homogène et rigide observé en fin de mélange confirme également son pourvoir compatibilisant dès 1%.

Il est très surprenant de constater que les polysaccharides anioniques portant des fonctions chimiques ayant déjà prouvé leur efficacité dans la compatibilisation ^[69-72] des mélanges à base de PA n'aient pas tous le même effet dans les mélanges amidon/PA.

Même si on tient compte de l'insolubilité de l'alginate de sodium dans le mélange, la différence de comportement n'est sûrement pas due aux groupements ioniques eux mêmes, mais à la structure du polysaccharide.

L'incorporation du carboxylate sur la chaîne de CMC se fait via un réactif à deux carbones. Il est donc accompagné d'un CH₂ supplémentaire qui éloigne la charge de la chaîne principale, lui donne plus de liberté pour interagir avec le PA et diminue la polarité de la chaîne. Au contraire, les carboxylates et les sulfonates des autres polysaccharides sont directement insérés sur les carbones du monomère, ce qui provoque une gêne stérique et une forte polarité de la chaîne de polysaccharide à l'origine de mauvaises interactions avec le PA.

L'association entre la CMC et le PA est schématisée par la Figure 46. Le groupement "carboxymethyle "de sodium interagit non seulement avec le polyamide via une liaison hydrogène et une complexation entre le sodium et l'oxygène du groupement amide, mais également par des interactions hydrophobes entre les CH_2 du carboxyméthyle et ceux du PA. Le caractère hydrophobe de la CMC est mis en évidence par des mesures de tension de surface au chapitre IV.3.1



Figure 46 : Interactions supposées entre CMCet polyamide

La CMC ayant prouvé son efficacité en matière de compatibilisation, il convient maintenant d'étudier plus en détail ses effets sur les mélanges amidon plastifié/PA afin de trouver la quantité optimale de compatibilisant.

III.1.2.4 Influence de la quantité de CMC

La quantité de CMC a été optimisée en mélangeur par étude du couple de mélange et des propriétés mécaniques en traction. La composition des mélanges est la composition classique (c.f.§ III.1.2.2)



Figure 47 : Couples (N.m) des mélanges amidon plastifié/PA/CMC en fonction de la quantité de CMC obtenus au Brabender W 50, 50tr/min 180°C. Les différentes positions des pics de couple sont dues à des variations de la puissance de chauffe d'un échantillon à l'autre

% de CMC	Couple Pic amidon	Couple Pic PA	Couple final
0,5	14	15	5 (en diminution)
1	15	18	12 stable
2	15	19	15 (en augmentation)
3	17	20	16 (en augmentation)
5	22	25	21 (en augmentation)

Tableau 10 : Couples (N.m) des points caractéristiques des mélanges amidon plastifié/PA/CMC obtenus au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C.

Le Tableau 10 met en évidence les variations d'affinité entre CMC, amidon et polyamide.

Pour les trois points caractéristiques, l'augmentation de la quantité de CMC provoque une augmentation de couple. Elle est marquée pour le pic de fusion de l'amidon (de 14 à 22 N.m), mais est très importante pour le couple final (de 5 à 21 N.m). L'augmentation du couple correspondant au pic de l'amidon montre qu'une partie de la CMC est consommée par l'amidon. La variation particulièrement importante du couple final entre 0,5 et 1 % de CMC met en évidence le seuil d'efficacité de la CMC en matière de compatibilisation. Un minimum

de 1% est nécessaire pour avoir une bonne adhésion entre PA et amidon plastifié et constater la déviation positive de la viscosité caractéristique des mélanges compatibilisés.

Pour les mélanges suivants (de 2 à 5% de CMC), l'augmentation du couple est régulière pour les trois points caractéristiques. Il est donc impossible de déterminer si la valeur du couple final est principalement due aux interactions interfaciales croissantes avec la quantité de compatibilisant, ou si elle est due à la viscosité croissante des phases présentes par augmentation de la quantité de CMC. La variation du couple final est surtout importante entre 0,5 et 1% de CMC. Au-delà, les valeurs du couple final sont similaires aux valeurs de couple lors du pic de fusion de l'amidon. Il semble donc naturel de penser qu'aucune interaction supplémentaire ne se crée entre amidon plastifié et PA au delà de 1% de CMC. L'étude des propriétés mécaniques permet de lever cette ambiguïté.



Figure 48 : Propriétés mécaniques à la rupture des mélanges amidon plastifié/ PA en fonction de la quantité de compatibilisant. Température ambiante, 10mm/min

La contrainte à la rupture augmente avec la quantité de CMC jusqu'à atteindre un premier plateau pour 1% et un second pour 3%. En revanche, l'allongement à la rupture passe par un maximum vers 1% puis décroît régulièrement par la suite. On perd donc de l'allongement sans gagner en contrainte.

Par contre, la diminution de l'allongement traduit une augmentation de la rigidité des constituants par rapport à l'adhésion interfaciale. La contrainte maximale est atteinte pour une déformation plus faible. Ceci est dû à un phénomène d'anti-plastification de l'amidon. Au-delà d'une valeur seuil, les molécules de CMC ne se placent pas toutes à l'interface amidon plastifié/PA mais se mélangent à la phase amylacée. En se substituant aux interactions amidon/plastifiant et plastifiant/plastifiant, et modifient les propriétés mécaniques en rendant l'amidon plastifié plus rigide. Cette augmentation de rigidité est en corrélation avec l'augmentation du couple observé lors du pic de fusion de l'amidon (**Tableau 10**), ce qui montre également un phénomène type anti-plastification. La confirmation de cette hypothèse nécessiterait une étude détaillée des interactions amidon/CMC.

Il y a cependant un maximum de propriétés mécaniques observées pour 1% de CMC qui est un compromis entre adhésion interfaciale et anti-plastification.

Maintenant que la CMC a montré ses qualités de compatibilisant des mélanges amidon plastifié/PA, et que la formulation a été optimisée du point de vue du compatibilisant, il est important d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la quantité de PA afin de voir si la compatibilisation du mélange permet de conserver les propriétés du PA, malgré un taux d'amidon plastifié majoritaire.

III.1.2.5 Variation de la quantité d'amidon

L'influence de la quantité de PA a été étudiée du point de vue des propriétés mécaniques. Le but est de déterminer si la présence de compatibilisant permet d'augmenter la quantité d'amidon dans le mélange, sans faire chuter les propriétés de résistance à la traction. Les raisons des phénomènes observés seront étudiées sur les formulations complètement optimisées et extrudées.

III.1.2.5.1 Formulation

Dans les résultats suivants, seule la quantité de PA a été modifiée. La quantité de plastifiant est fixe par rapport à l'amidon. L'amidon plastifié est donc constitué de:

50% en masse d'amidon natif

20% en masse de glycérol

30% en masse de sorbitol.

A cette formulation est ajoutée une quantité variable de PA afin d'obtenir une proportion d'amidon plastifié déterminée. Les mélanges sont réalisés en mélangeur et la masse totale de produit est de 60 g.

La quantité de CMC est fixée à 1% en masse du total.

III.1.2.5.2 Traction

La Figure 49 représente l'évolution des propriétés mécaniques du mélange amidon plastifié/PA compatibilisé, en fonction de la quantité d'amidon plastifié. Les mélanges sans compatibilisant sont trop mous pour être testés en traction.



Figure 49 : Propriétés mécaniques à la rupture des mélanges amidon plastifié/ PA en fonction de la quantité d'amidon plastifié. Température ambiante, 10 mm/min

On constate deux choses importantes. La contrainte maximale décroît régulièrement avec l'augmentation de la quantité d'amidon plastifié, ce qui correspond à un phénomène classique dans le cadre de mélanges de polymères. En revanche, l'allongement à la rupture est irrégulier. Au lieu d'évoluer de façon continue entre les valeurs des produits purs, il marque une augmentation entre 50 et 65% d'amidon plastifié. Ce comportement correspond à une amélioration des propriétés mécaniques typiques ^[10, 35, 36] d'une compatibilisation par amélioration de l'adhésion interfaciale ou modification de la morphologie. Il y a visiblement

deux modes d'évolution des propriétés mécaniques différents suivant la proportion d'amidon plastifié de part et d'autre de la composition critique de 60%. Ces deux modes sont probablement dus à un changement de morphologie entre 50 et 60% d'amidon plastifié. Les détails des variations des propriétés mécaniques sont étudiés pour les mélanges extrudés dans le chapitre suivant.

Ces tests de traction permettent de mettre en évidence l'intérêt de la CMC dans la compatibilisation des mélanges amidon plastifié/PA et l'obtention de propriétés mécaniques intéressantes, même quand l'amidon plastifié est majoritaire.

III.1.2.6 Conclusion sur le choix du compatibilisant.

Différents polysaccharides fonctionnels ont été testés dans le but de permettre la compatibilisation de l'amidon plastifié avec le PA11.

Tout d'abord, l'utilisation du chitosane pour former un polymère amphotère par greffage de groupements hydrophobes sur les amines s'est révélée délicate à cause de la plastification difficile du chitosane.

L'utilisation de polysaccharides anioniques a en revanche permis d'obtenir une compatibilisation efficace. Trois polysaccharides anioniques ont été testés : l'alginate de sodium, le carraghénane et la carboxyméthylcellulose. Les trois molécules ont une structure similaire, mais seule la CMC montre un pouvoir compatibilisant. Sa présence dans les mélanges amidon plastifié/PA provoque une augmentation de la viscosité en milieu fondu et une amélioration des propriétés mécaniques. Son maximum d'efficacité se situe à seulement 1%. Elle permet, à cette concentration, de conserver de bonnes propriétés mécaniques, même quand l'amidon est majoritaire.

La suite de l'étude va donc utiliser la carboxyméthylcellulose pour compatibiliser l'amidon plastifié avec le PA11.

Maintenant que le choix du compatibilisant est fait, il est nécessaire de travailler sur le plastifiant de l'amidon et le procédé de mélange, afin d'obtenir une formulation qui pourra être extrudée par la suite.
III.1.3 Influence de la quantité de plastifiant

III.1.3.1 Glycérol

Le glycérol est le plastifiant de choix de l'amidon, dans la plupart des travaux traitant du sujet ^[23, 29, 31, 91, 93], il représente le plus souvent entre 15 et 35% en masse de l'amidon plastifié. A 15%, le matériau est rigide et peu déformable. A 35%, l'amidon plastifié est souple et déformable, mais les contraintes maximales sont faibles à cause de l'importance de la plastification. Dans le cas d'un mélange amidon/PA, les phénomènes sont encore plus complexes puisque l'effet du glycérol n'est pas identique sur le PA et sur l'amidon, d'autant plus que les effets du glycérol sur la CMC ne sont pas connus. A température ambiante, il ne permet pas de dissoudre la CMC, mais l'absence de grains résiduels dans les mélanges et l'effet observé sur la compatibilisation laisse supposer que la température et le cisaillement suffisent à disperser la CMC. A cause de la présence initiale d'un non-solvant, elle ne se trouve pas forcément dans un état de désagrégation totale (cf. étude bibliographique) suffisant pour maximiser les interactions avec le PA. Il est donc indispensable d'étudier l'influence de la quantité de glycérol sur les propriétés des mélanges amidon plastifié/PA.

III.1.3.1.1 Couple

L'influence du glycérol est testée à quantité de PA fixée. La composition choisie contient 70% d'amidon plastifié et 30% de PA, avec 1% de CMC pour avoir les propriétés mécaniques optimales. Les quantités de glycérol dans le **Tableau 11** sont exprimées par rapport à l'amidon.



Figure 50 Couples (N.m) des mélanges amidon plastifié/PA CMC en fonction de la quantité de plastifiant par rapport à l'amidon. Mélange au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C. Les différentes positions des pics de couple sont dues à des variations de la puissance de chauffe d'un échantillon à l'autre

% de glycérol	Couple Pic amidon	Couple Pic PA	Couple final
35	31	19	11 (en augmentation)
40	15	13	9 En augmentation
50	9	8	7 (en augmentation)

Tableau 11 : Couples (N.m) des points caractéristiques des mélanges amidon plastifié/PA/CMC en fonction de la quantité de plastifiant par rapport à l'amidon. Mélange au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C.

Le comportement général semble régulier : plus la quantité de glycérol est importante, plus le couple est bas, que ce soit au niveau du pic de l'amidon, du PA ou du couple final. La variation du couple est plus importante au niveau du pic de l'amidon (de 31 à 9 N.m) qu'au niveau du pic du PA (de 19 à 8 N.m). La variation de couple final est encore plus faible (de 11 à 7 N.m). Le glycérol influence donc principalement l'amidon et très faiblement le PA, ce qui

n'est pas surprenant compte tenu de la structure du plastifiant plus proche chimiquement de l'amidon que du PA. Dès que les polymères sont fondus, la viscosité du mélange dépend de celle de ses constituants, la variation de la viscosité de l'amidon est donc amortie par celle du PA qui reste fixe. Néanmoins, il reste impossible de déterminer l'influence du glycérol sur la compatibilisation, la plastification et la compatibilisation ayant des effets opposés sur le couple.

Pour permettre de déterminer précisément les effets du glycérol sur le mélange, il est nécessaire d'effectuer des tests mécaniques.

III.1.3.1.2 Traction

Les propriétés mécaniques en traction des trois formulations du paragraphe précédent sont représentées sur la Figure 51



Figure 51 : Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction de la quantité de glycérol. Traction à 10mm/min

Contrairement aux mesures de couple, les propriétés mécaniques en traction ne montrent aucun effet de plastification. L'augmentation de la quantité de glycérol provoque une augmentation de l'allongement, mais elle n'est pas accompagnée de la diminution de la contrainte maximale. Au contraire, celle-ci tend à augmenter entre 35 et 40 % de glycérol, ce qui, conjointement avec l'augmentation de l'allongement à la rupture, est caractéristique d'une amélioration globale des propriétés mécaniques.

L'augmentation de l'allongement à la rupture s'accorde avec les mesures de couple qui indiquent une meilleure mobilité des chaînes du mélange. C'est l'effet attendu d'un plastifiant. En revanche, l'augmentation de la contrainte traduit une amélioration de l'adhésion entre les phases d'amidon et de PA. Cette évolution peut être liée à l'état de la CMC qui a visiblement besoin d'une quantité minimum de glycérol assez élevée pour être correctement déstructurée et solubilisée et assurer pleinement sont rôle de compatibilisant. Cette faible solubilité de la CMC dans les mélanges amidon plastifié/PA est confirmée par la présence de points noirs dans le mélange à 35 % de glycérol, ainsi que dans le mélange contenant 5% de CMC (III.1.2.3.1). Ce sont des grains de CMC non déstructurés, dégradés par la température et le cisaillement.

Les mélanges contenant plus de 35% de glycérol présentent une forte exsudation qui traduit l'excès de glycérol. En sachant que l'amidon plastifié présente une saturation en glycérol à 17% ^[94], de telles proportions sont presque aberrantes. Afin de diminuer cette exsudation et améliorer la dispersion de la CMC, il est envisagé d'utiliser un mélange de plastifiants.

III.1.3.2 Ratio sorbitol/glycérol

Le co-plastifiant choisi est le sorbitol, de formule CH₂OH(CHOH) ₄CH₂OH.

C'est une molécule qui a déjà montré son efficacité pour plastifier l'amidon ^[31] et elle est couramment utilisée en mélange avec la CMC dans de nombreuses applications (pâte de dentifrice). Sa température de fusion de 90°C l'oblige à être mélangé au glycérol pour ne pas cristalliser à température ambiante.

La composition des échantillons est la suivante:

Amidon plastifié 70%

PA 30%

L'amidon plastifié est constitué de 50% d'amidon natif et 50% de plastifiant, conformément aux conclusions du paragraphe précédent. Le plastifiant est un mélange glycérol/sorbitol. Comme pour le glycérol, son effet sur les propriétés des mélanges amidon plastifié/PA est étudié grâce aux mesures de couple de mélange et par traction

III.1.3.2.1 Couple

Le Tableau 12 rapporte les valeurs de couple des points caractéristiques en fonction de la quantité de sorbitol.

% de sorbitol	Couple Pic amidon	Couple Pic PA	Couple final
0	9	8	7
5	8	7	6
10	9	8	7
20	10	10	8
30	11	11	8
50	15	15	11
60	15	18	12
70	12	10	8

Tableau 12 : Couples (N.m) des points caractéristiques des mélanges amidon plastifié/PA/CMC en fonction de la quantité de sorbitol dans le plastifiant. Mélange au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C.

L'évolution du couple, d'une concentration en sorbitol à l'autre, est homogène pour les trois points, le pic de fusion de l'amidon, celui du PA et le couple final varient dans des proportions similaires. Toutes les compositions, excepté celles à 50 % et 60% de sorbitol, présentent des valeurs similaires. On note juste une légère diminution du couple pour l'échantillon à 5% de sorbitol.

A la vue de ces résultats, le sorbitol ne semble avoir que très peu d'effet. La légère diminution de couple à 5% laisse apparaître une très faible plastification.

En revanche, le fort couple observé à 50% et 60 % de sorbitol ne se justifie pas. A ces concentrations, il y a à peu près une molécule de sorbitol pour deux de glycérol, ce qui provoque peut être des interactions particulières. Krogars *et al.* ^[25] ont montré qu'un mélange glycérol/sorbitol 50/50 permet d'obtenir un amidon particulièrement stable dans le temps, mais sans détailler les interactions glycérol/sorbitol

Même si les mesures de couple ne semblent pas montrer d'effet particulier, la traction permettra d'affirmer et d'affiner l'influence du sorbitol sur le mélange.



Figure 52 : Couples (N.m) des mélanges amidon plastifié/PA CMC en fonction de la quantité de sorbitol dans le plastifiant. Mélange au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C. Les différentes positions des pics de couple sont dues à des variations de la puissance de chauffe d'un échantillon à l'autre





Figure 53 : Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction de la quantité de sorbitol dans le plastifiant. Traction à 10mm/min

Les propriétés mécaniques varient nettement plus avec la quantité de sorbitol dans le plastifiant que le couple de mélange. On observe une augmentation simultanée de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture jusqu'à 10% de sorbitol. Entre 0 et 5%, c'est surtout l'allongement qui augmente, la contrainte maximale reste constante. Entre 5 et 10%, l'allongement augmente modérément, mais la contrainte maximale augmente beaucoup. Les points suivants montrent de légères variations mais qui restent de l'ordre de grandeur des erreurs.

Le sorbitol a donc un effet réel sur les mélanges amidon plastifié/PA compatibilisés. Il y a deux phénomènes: une plastification qui se traduit par une augmentation de la mobilité macromoléculaire due à la plus grande taille de la molécule de sorbitol, ainsi qu'une augmentation de l'adhésion qui pourrait être attribuée à une meilleure déstructuration de la CMC. Entre 0 et 5%, c'est une augmentation de la mobilité macromoléculaire qui s'observe par une légère diminution du couple mais surtout par une augmentation de l'allongement à la rupture avec conservation de la contrainte maximale. L'amélioration de l'adhésion interfaciale est visible dès 5% de sorbitol avec une augmentation simultanée de la contrainte maximale et

Optimisation de la formulation

de l'allongement à la rupture. Ensuite, tous les points peuvent être considérés comme équivalents. La CMC est à son niveau de déstructuration maximale et un ajout de sorbitol supplémentaire n'améliore pas son état.

Les mélanges comportant 50% et 60% de sorbitol, qui ont un comportement particulier en mélangeur, ne se détachent pas pour autant en traction. On note une légère diminution de l'allongement pour le mélange comportant 50% de sorbitol, qui confirmerait l'augmentation de la rigidité observée en mélangeur, mais vu le domaine d'incertitude de la mesure, ce résultat n'est pas très fiable. En revanche, le mélange contenant 60% de sorbitol présente une forte diminution de l'allongement, couplée à une augmentation de la contrainte maximale. Cette composition favorise donc en plus l'existence de liaisons intermoléculaires fortes.

La meilleure déstructuration de la CMC dans le sorbitol a été confirmée par la mesure de la température de solubilisation de la CMC dans le plastifiant aux proportions de compatibilisant et de plastifiant présentes dans les mélanges (soit 1g de CMC pour 35g de plastifiant). A cette concentration, la CMC ne se dissout complètement dans le glycérol pur qu'à 180°C. En substituant 10% de glycérol par du sorbitol, la température de solubilisation descend à 130°C. Cette température plus faible est le signe d'interactions plus fortes entre CMC et sorbitol qu'entre CMC et glycérol. La présence de sorbitol au sein du plastifiant permet donc bien d'améliorer la dispersion du compatibilisant et d'augmenter l'adhésion interfaciale.

Ces tests permettent de justifier la formulation de plastifiant utilisée pour tester les compatibilisants.

Cependant, l'exsudation n'est pas diminuée. Dès que la quantité de sorbitol est supérieure à celle du glycérol, il y a formation de cristaux de sorbitol en surface. La quantité de plastifiant reste donc trop importante. L'amélioration de la dispersion de la CMC par la présence de sorbitol permet peut être de diminuer la quantité totale de plastifiant sans perdre en compatibilisation.

La Figure 54 représente l'effet de la diminution de la quantité totale de plastifiant pour la formulation contenant 10% de sorbitol. La réduction de la quantité totale de plastifiant provoque simultanément une diminution de l'allongement à la rupture et de la contrainte maximale. Il y a donc une baisse de la compatibilisation, ayant pour origine une moins bonne déstructuration de la CMC.

La présence de sorbitol, si elle permet d'améliorer l'adhésion interfaciale en dispersant les chaînes du compatibilisant, ne permet pas de diminuer la quantité de plastifiant. La solubilité de la CMC reste limitée.



Figure 54 : Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction de la quantité de plastifiant (90% de glycérol, 10% de sorbitol). Traction à 10mm/min

III.1.3.3 Conclusion

La variation de la quantité de plastifiant dans les mélanges amidon plastifié/PA a mis en évidence l'importance de la dispersion et de la déstructuration de la CMC sur les propriétés finales du mélange. En augmentant la quantité de glycérol dans l'amidon plastifié, les propriétés mécaniques s'améliorent, avec une augmentation simultanée de la contrainte maximale et de l'allongement, ce qui est dû à une augmentation de l'adhésion interfaciale. Il est donc impossible, dans ces conditions, de réduire la quantité de glycérol sans nuire à la compatibilité. En substituant une partie du glycérol par le sorbitol, il y a une amélioration globale des propriétés mécaniques, mais il reste toujours impossible de diminuer la quantité totale de plastifiant sans perdre en compatibilisation.

Le point clé est la déstructuration de la CMC. Dans les plastifiants utilisés ici, elle n'est pas soluble à température ambiante. Même dans les conditions de température et de cisaillement propres au mélange, elle ne se déstructure pas complètement. Les chaînes ne sont donc pas complètements disponibles pour interagir avec le PA et augmenter l'adhésion interfaciale. De grandes quantités de plastifiant sont donc nécessaires afin de compenser ce manque de solubilité. Cependant, les grandes quantités de plastifiant provoquent l'exsudation du glycérol et la cristallisation du sorbitol.

Afin de diminuer ces effets indésirables, il est nécessaire de travailler sur le procédé de mélange afin de comprendre comment diminuer la quantité de plastifiant tout en conservant la compatibilité.

III.2Etude du procédé de mélange

III.2.1 Ordre d'introduction des constituants

La composition finale des mélanges correspond à celle du paragraphe III.1.2.5, c'est-à-dire avec un amidon plastifié contenant 50% de plastifiant, constitué de 20% de glycérol et 30% de sorbitol. Le mélange contient 30% de PA et 1% de CMC. Le mélange de chaque constituant se faisant à volume constant dans le mélangeur, les compositions intermédiaires varient d'un essai à l'autre, mais la composition finale reste identique.

On peut donc se baser sur le couple et l'aspect du mélange refroidi pour évaluer la compatibilisation des mélanges. Le Tableau 13 rapporte les valeurs de couples stabilisés obtenues après introduction de chacun des constituants.

L'introduction du PA seul, sans plastifiant, n'est pas possible dans ces conditions, car il nécessite une température plus élevée pour fondre, qui dépasse largement les températures utilisées pour les mélanges.



Figure 55 : Couple (N.m) des mélanges amidon plastifié (70%)/PA (30%) compatibilisés (1%) en fonction de l'ordre d'introduction des constituants. 50tr/min 180°C



Figure 56 : Couple (N.m) des mélanges amidon plastifié (70%)/PA (30%) compatibilisés (1%) en fonction de l'ordre d'introduction des constituants. 50tr/min 180°C



Figure 57 : Couple (N.m) des mélanges amidon plastifié (70%)/PA (30%) compatibilisés (1%) en fonction de l'ordre d'introduction des constituants. 50tr/min 180°C

n°	Constitu	ant 1	Consti	tuant 2	Constituant 3		Aspect final	
	Nature	Couple	nature	couple	nature	couple	Aspect final	
1	amidon	7	CMC	7	PA	4	Mou	
plastifian	plastifiant						Grain de CMC	
	PA						Rigide	
2	Plastifiant	3	amidon	15			Présence de grains	
	CMC						d'amidon	
	Amidon							
3	Plastifiant	11	PA	12			Homogène et rigide	
	CMC							

Tableau 13 : Couple (N.m) des mélanges amidon plastifié (70%)/PA (30%) compatibilisés (1%) en fonction de l'ordre d'introduction des constituants. 50tr/min 180°C.

Dans le mélange n°1, l'amidon est tout d'abord plastifié seul à 180°C. Dans un second temps, la CMC est introduite, puis dans un troisième temps le PA.

Dans le mélange n°2, c'est le PA qui est fondu en premier lieu. Il est fondu en dessous de sa température de fusion habituelle (195°C) par la présence des plastifiants de l'amidon (c.f. § III.3). Dans un second temps, l'amidon natif est introduit.

Le mélange n°3 correspond à ce qui se passe quand tous les constituants sont introduits de façon simultanée comme dans les chapitres précédents. Il y a d'abord la fusion et la plastification de l'amidon et de la CMC, puis dans un second temps celle du PA.

Le mélange n°3 est similaire à ceux obtenus dans les chapitres précédents : homogène et rigide Le couple final est identique aux mélanges du Tableau 8.

Le mélange n°2 est également rigide, mais il subsiste en fin de mélange des amas d'amidon, encore visibles sous forme granulaire. Le mélange n'est ni distributif, ni dispersif : il subsiste des amas d'amidon répartis de façon hétérogène dans le mélange et la déstructuration de l'amidon n'est pas totale.

Quant au mélange n°1, il ressemble aux mélanges non-compatibilisés : il est très mou et comporte encore des grains de CMC visibles.

Le mélange n° 2 met en évidence des interactions entre le PA et les plastifiants de l'amidon. Elles sont développées dans le paragraphe III.3. Ces interactions permettent au PA de se "dissoudre" dans le plastifiant de l'amidon. En revanche, comme le PA n'est pas compatible avec l'amidon, le plastifiant n'est plus disponible pour déstructurer les granules. Il est également possible que la grande fluidité du PA fondu, qui se remarque aux faibles valeurs du couple, ne permet pas une transmission efficace de l'énergie mécanique à l'amidon et diminue le cisaillement reçu par l'amidon.

Entre les mélanges n°1 et 3, la principale différence est l'état de l'amidon au moment de l'introduction de la CMC. Dans le mélange n°1, il est à haute température (180°C) et sec alors qu'il est à température ambiante et humide dans le mélange n°3. L'introduction de la CMC dans les conditions de sécheresse du mélange n°1 ne provoque aucune augmentation de couple et les grains de CMC sont retrouvés intacts en fin de mélange. En revanche, avec l'amidon humide du mélange n°3, la CMC apporte une augmentation de couple (+4 N.m par rapport au mélange n°1) et est complètement déstructurée en fin de mélange. La présence de l'eau initialement contenue dans l'amidon est donc indispensable à la fusion et à la dispersion correcte de la CMC.

III.2.2 Quantité d'eau

La dispersion de la CMC semble fortement influencée par la quantité initiale d'eau. Cette supposition devrait permettre d'obtenir des mélanges parfaitement compatibilisés sans devoir mettre un fort excès de plastifiant. La composition testée contient un amidon plastifié composé de 65% d'amidon sec (afin de connaître précisément la quantité d'eau) et 35% de glycérol. La quantité de PA est conservée à 30% et la CMC à 1% du total. Les constituants sont tous ajoutés simultanément. Le **Tableau 14** reprend les valeurs de couple pour des points caractéristiques des mélanges en fonction de la quantité d'eau.



Figure 58 : Couples (N.m) des mélanges amidon plastifié/PA CMC en fonction de la quantité d'eau dans le mélange. Mélange au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C. Les différentes positions des pics de couple sont dues à des variations de la puissance de chauffe d'un échantillon à l'autre

% d'eau	Couple pic amidon	Couple pic PA	Couple final	aspect
0	31	19	11	Grains de CMC
10	20	26	12	Quelques grains de CMC
15	40	28	14	homogène

Tableau 14 : Couples (N.m) des points caractéristiques des mélanges amidon plastifié/PA/CMC en fonction de la quantité d'eau dans le mélange. Mélange au BrabenderW 50, 50tr/min 180°C.

Les valeurs de couple pour le pic de l'amidon ne sont pas représentatives puisque lors de l'introduction du mélange dans la chambre du mélangeur, la quantité d'eau est variable. On peut cependant considérer que, quand le PA est fondu, la température est suffisante pour que la majeure partie de l'eau introduite se soit évaporée. Les valeurs de couple à partir du pic de fusion du PA sont donc représentatives des interactions existantes au sein du matériau.

Les valeurs de couple pour le pic de fusion du PA vont croissantes avec la quantité d'eau initiale, ainsi que celle du couple final. La présence de l'eau permet également de dissoudre complètement la CMC, ce qui est mis en évidence par la disparition des grains. L'augmentation du couple final est le signe d'une amélioration de l'adhésion interfaciale. Ce tableau montre qu'il est possible d'obtenir une bonne dispersion de la CMC et permet d'observer une déviation positive de la viscosité, signe d'une bonne compatibilisation.

Il est surprenant de constater que la CMC a besoin d'eau pour se déstructurer, mais ne se réagrège pas une fois que la température a séché le mélange. Ceci est dû à l'hystérésis de dissolution, souvent observé avec la CMC. En effet, l'addition d'un non-solvant à une solution de CMC ne provoque que très rarement sa précipitation, alors que son introduction avant la dissolution complète des chaînes empêche la formation d'une solution limpide.

Les tests de traction (Figure 59) permettent de confirmer l'amélioration de la compatibilité avec l'augmentation de la quantité d'eau initiale.



Figure 59: Evolution des propriétés mécaniques en traction des mélanges amidon plastifié (35% de glycérol)/PA11 (30%) en fonction de la quantité d'eau initiale. Traction à 10mm/min

En augmentant la quantité d'eau initiale, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture augmentent de façon simultanée, jusqu'à atteindre des valeurs plus élevées que celles obtenues avec 40 ou 50% de glycérol.

Les mélanges sont homogènes et ne présentent aucune exsudation.

Par rapport aux mélanges contenant du sorbitol, le mélange contenant 15% d'eau présente une contrainte maximale plus élevée mais un allongement plus faible. Il se comporte comme un matériau moins souple, mais présentant une adhésion interfaciale plus importante. L'ajout d'eau initiale améliore plus la dispersion de la CMC que l'ajout de sorbitol. En revanche, l'ajout de sorbitol permet une plus importante mobilité moléculaire et permet d'atteindre des allongements plus importants. Les deux mélanges se situent sur un axe de plastification et se comportent l'un vis-à-vis de l'autre comme s'il s'agissait d'un même produit contenant des quantités de plastifiant différentes. On ne peut donc pas trancher quant à la qualité d'un mélange par rapport à l'autre. On préfèrera cependant utiliser de l'eau plutôt que du sorbitol pour des raisons pratiques et économiques.

III.3Etude du mélange PA/glycérol

Les essais en mélangeur ont permis d'obtenir des mélanges amidon plastifié/PA à des températures inférieures à la température de fusion du PA. Il existe donc des interactions entre le glycérol et le PA qui modifient son comportement. Le but de ce paragraphe est de caractériser le mélange PA/glycérol pour justifier les phénomènes observés.

Le mélange étudié ici respecte les proportions glycérol/PA et glycérol/PA/CMC des mélanges amidon plastifié (par 35% de glycérol)/PA (30%) et 1% de CMC. Sa composition est donc :

 PA11
 55%

 Glycérol
 45%

III.3.1 Etude des transitions thermiques

La Figure 60 met en évidence les transitions thermodynamiques du mélange PA/glycérol et du PA pur.



Figure 60 : DSC du PA pur et du mélange PA/glycérol. 10°C/min

Sur les premiers passages, avec et sans glycérol, on remarque un léger décrochement vers 30°C (avec glycérol) et 50°C (sans), qui pourrait correspondre à une transition vitreuse. Sur le second passage, ces décrochements sont absents. La DSC ne met donc pas bien en valeur les transitions vitreuses. En revanche, les pics de fusion du PA sont très visibles. Pour le PA pur, le maximum se situe à 192°C pour les deux passages, ce qui correspond aux valeurs de la littérature. En revanche, la présence de glycérol abaisse la valeur du pic de presque 20°C, à 172°C. Lors du premier passage, il y a une série de fusions supplémentaires vers 180°C, absentes au second passage. Il s'agit de phases particulières dues à l'histoire de l'échantillon. Les pics de fusion principaux sont similaires, avec et sans glycérol, et présentent une enthalpie de fusion identique relativement à la quantité de PA. La présence de glycérol ne modifie donc pas le taux de cristallinité du PA.





Figure 61 : Propriétés thermiques en torsion, 2°C min, 1Hz.

Le PA pur présente une Tm vers 50°C, ce qui correspond aux données de la littérature. L'ajout de glycérol abaisse la Tm de 10°C. La présence de CMC ne modifie pas cette valeur. Elle est cependant introduite en très faible quantité et il aurait été surprenant de voir un effet avec si peu de produit.

La DSC et le pendule de torsion montrent tous les deux que la présence de glycérol diminue les transitions thermiques du PA. La transition mécanique correspondant à la transition vitreuse est abaissée de 10 °C, tandis que la température de fusion est diminuée de presque 20°C et chute de 192°C à 172°C. Le glycérol agit donc non seulement comme un plastifiant du PA (diminution de Tg), mais également comme un solvant (diminution de la Tf). Il est donc aussi capable d'interagir avec la phase cristalline, principalement à cause de sa polarité et de sa petite taille. Le PA obtenu lors des mélanges amidon plastifié/PA n'est donc pas simplement un polymère fondu, mais un mélange de glycérol et de PA qui a un comportement différent.

III.3.2 Rhéologie

Le comportement en milieu fondu du PA et des mélanges PA/glycérol et PA/glycérol/CMC a été étudié par rhéologie. La **Figure 62** montre l'évolution des modules de cisaillement et de la viscosité dynamique des mélanges PA/glycérol/CMC.

Le PA pur a un comportement classique de polymère fondu : on devine un plateau newtonien aux faibles cisaillements et une diminution progressive de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence. Le module de conservation varie suivant ω^2 , ce qui est le cas des polymères fondus homogènes.

La présence de glycérol modifie radicalement ce comportement :

La viscosité varie très peu avec la fréquence, le polymère fondu se comporte comme un fluide newtonien. En présence de CMC, il y a un grand plateau newtonien et un début de rhéofluidification aux fréquences les plus hautes. On pourrait supposer qu'à fréquence plus élevée, le mélange PA/glycérol fait de même. De même, les modules de conservation sont quasiment parallèles à celui du PA aux hautes fréquences, mais opèrent un changement de pente vers 10 rad/s pour se rapprocher de l'horizontale à faibles fréquences et devenir indépendants de la fréquence.



Figure 62 : Modules de cisaillement et viscosité dynamique des mélanges PA/glycérol /CMC à 200°C.

L'allongement du plateau newtonien caractérise de plus faibles interactions interchaînes et permet d'affirmer que le glycérol s'intercale effectivement entre les chaînes de PA. Par contre, le comportement aux basses fréquences de G' est plus caractéristique de la morphologie et montre l'existence de plusieurs phases ^[95]. Il semble donc exister deux phases, respectivement riche et pauvre en glycérol.

La présence de la CMC provoque systématiquement une augmentation de module et de viscosité, mais il est impossible de dire si elle est due à des interactions entre CMC et PA ou simplement entre CMC et glycérol. Cependant, au regard de l'allure de G', la morphologie est identique, avec ou sans CMC.

III.3.3 Absorption du glycérol

L'absorption du glycérol par le PA a été mesurée.

La Figure 63 montre l'évolution de l'absorption massique du glycérol par le PA à trois températures.



Figure 63 : Absorption du glycérol dans le PA en fonction du temps et de la température.

A 120°C, l'absorption de glycérol est importante, mais l'oxydation du polymère pendant la manipulation modifie son affinité pour le glycérol. L'absorption passe donc par un maximum à 4,5% avant de se stabiliser vers 3,5 %. En dessous de sa Tg, le PA ne semble pas du tout absorber de glycérol et aucune prise de masse n'est mesurée, principalement à cause de la faible mobilité macromoléculaire. Juste au dessus de sa Tg, le PA absorbe également du glycérol, mais en quantité plus limitée. On peut donc noter une dépendance entre la saturation du PA en glycérol et la température.

III.3.4 Conclusion.

Le polyamide est modifié en présence de glycérol. Les températures de fusion et de transition vitreuse sont diminuées, signe d'interactions entre PA et glycérol. Rhéologiquement, le glycérol rallonge fortement le plateau newtonien tout en diminuant la viscosité d'un facteur 10. Il semblerait cependant que le glycérol et le PA forment deux phases, l'une riche en PA, l'autre riche en glycérol, même en milieu fondu, d'une manière similaire à l'amidon ^[27]. Il y a donc une saturation du PA en glycérol qui est dépassée dans nos mélanges.

III.4Conclusion

Les mélanges amidon plastifié/PA 11 ont été étudiés en détail, au niveau des compatibilisants, des proportions de polymères utilisées, de la plastification et du procédé de mélange.

Différents polysaccharides ont été testés en vue de servir de compatibilisant. Le chitosane a fait l'objet de modifications chimiques, mais a été abandonné au regard de sa plastification difficile. Ensuite; par analogie avec les compatibilisants usuellement utilisés avec le PA, différents polysaccharides anioniques ont été testés avec succès. Cependant, la présence de charges n'est pas le seul paramètre, puisque seule la CMC permet d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/PA. Les autres polysaccharides anioniques testés (alginate de sodium et carraghénane) n'ont aucun effet, malgré la très grande similitude chimique qu'ils ont avec la CMC. La structure même de la chaîne, ainsi que la disponibilité du groupement chargé, sont donc également d'une grande importance pour interagir avec le PA.

La CMC permet d'avoir un optimum de propriétés mécaniques autour de 1%. Cette quantité permet d'obtenir un maximum d'allongement et de contrainte vers 70% d'amidon plastifié.

Cependant, l'efficacité de la CMC dépend beaucoup de son état de déstructuration. Ainsi, de grandes quantités de glycérol sont nécessaires afin de permettre cette déstructuration maximale. En remplaçant une partie du glycérol par du sorbitol, il est possible d'améliorer l'adhésion interfaciale du mélange, ainsi que l'allongement à la rupture, mais il reste impossible de diminuer la quantité totale de plastifiant sans nuire aux propriétés mécaniques. Afin de conserver ces propriétés tout en diminuant le taux de plastification, il est nécessaire de rajouter de l'eau dans la formulation. Cette eau permet de déstructurer la CMC dans une plus faible quantité de glycérol et d'obtenir des mélanges parfaitement compatibilisés avec seulement 35% de plastifiant. Dans les proportions amidon/glycérol/PA étudiées, la quantité d'eau minimale est de 15%. Toute tentative de mélange sans eau initiale nuit au développement de la compatibilisation.

Le procédé retenu comporte donc trois étapes :

- Déstructuration et plastification de la CMC et de l'amidon avec 35% de glycérol +15% d'eau. Cette opération peut se faire en dessous de la température de fusion du PA, pour ménager l'amidon.
- 2. Augmentation de la température jusqu'à 180°C pour fondre le PA et réaliser le mélange.
- 3. Dégazage pour retirer l'eau du mélange.

Ceci peut être réalisé de façon reproductible par extrusion.

Elaboration et caractérisation des matériaux extrudés

IV ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX EXTRUDES

Le chapitre précédent a permis de mettre au point une formulation, un procédé de mélange et de compatibilisation du PA 11 avec l'amidon plastifié. Différents polysaccharides anioniques ont été testés, et il s'avère que la CMC permet effectivement d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié/ PA 11. Son efficacité dépend beaucoup des plastifiants utilisés. Le glycérol seul ne s'avère pas très efficace et montre des limitations aux concentrations usuelles. Il est nécessaire de rajouter un co-plastifiant afin de complètement dissoudre la CMC dans les mélanges. L'eau peut jouer ce rôle. En effet, en ajoutant 15% d'eau dans le glycérol, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture sont améliorés. Ceci permet d'envisager la réalisation de mélanges par extrusion.

Ce chapitre s'attache à caractériser les matériaux obtenus, notamment leur morphologie, l'adhésion amidon plastifié/PA et le vieillissement des mélanges.

IV.1 Formulation et présentation des matériaux extrudés

IV.1.1 Formulation

Les formulations étudiées dans ce chapitre ainsi que leurs références sont recensées dans le **Tableau 15**. La CMC représente 1% du débit total et n'est donc pas rajoutée. Ce tableau précise également les conditions expérimentales propres à chaque formulation. Tps70s (sévère) et tps70d (douce) correspondent à la même formulation mais ayant subi un traitement mécanique différent. Ils permettent de tester l'effet des conditions de mélange sur les propriétés. Il y a également une formulation sans CMC, intitulée tps70sc (sans compatibilisant), équivalente à tps70d qui permet d'évaluer l'effet de la CMC sur le mélange.

A ces mélanges est rajoutée une formulation de référence contenant de la CMC mais pas de PA. Elle contient donc autant de glycérol et de CMC que les autres mélanges. Sa référence est: tps100. Dans un premier temps, cette formulation a été extrudée avec le profil de vis utilisé pour les autres mélanges, mais son extrême viscosité a provoqué un blocage des vis au niveau du dernier malaxeur à -45°. Celui-ci a donc été remplacé par un élément moins restrictif décalé à 45° mais dans le sens direct. Tous les autres paramètres, notamment la température, ont été conservés à l'identique.

Il n'a pas été extrudé de PA pur. Sans glycérol, il n'est pas possible de l'extruder dans les conditions des mélanges, la température du fourreau (180°C) étant inférieure à sa température de fusion (195°C). Les différentes mesures réalisées sur le PA ont donc été faites sur des films issus de granulés pressés.

	débit (kg/h)					paramètres d'extrusions			
référence	amidon sec	glycérol	eau	PA	total (kg/h)	Couple (%)	vit. de rotation (tr/min)	N/Q (tr.h/kg.min)	EMS (kWh/t)
tps80	2,8	1,4	0,6	0,8	5,0	39	246	49	265
tps70s	2,8	1,4	0,6	1,8	5,8	50	273	47	325
tps70d	2,8	1,4	0,6	1,8	5,8	55	150	26	196
tps70sc	2,8	1,4	0,6	1,8	5,8	40	167	29	159
tps56	2,8	1,4	0,6	3,3	7,5	57	250	33	262
tps50	2,8	1,4	0,6	4,0	8,4	50	250	30	205
tps40	2,8	1,4	0,6	6,0	10,2	60	275	27	223
tps30	2,8	1,4	0,6	9,0	13,0	65	370	28	255
Tps100	2,8	1,4	0,6	0	4,2	33	300	71	325

Tableau 15 : Caractéristiques et paramètres des formulations extrudées

La vitesse de rotation est adaptée à chaque formulation afin de fondre systématiquement tous les constituants sans excessivement dégrader l'amidon. L'énergie mécanique spécifique n'est donc pas exactement constante d'une formulation à l'autre. A ceci s'ajoutent les caractéristiques rhéologiques propres de certaines formulations, notamment tps100, beaucoup plus visqueux que les autres mélanges en l'absence de PA, et tps70sc, particulièrement fluide en l'absence de CMC, qui ne peuvent être extrudées dans des conditions similaires aux autres échantillons sans modifier notablement l'EMS.

Dans l'extrudeuse, l'amidon plastifié a la formulation suivante en masse :

Amidon58%Glycérol29%

Eau 13%

Elle correspond à une formulation sèche contenant 66% d'amidon et 33% de glycérol à laquelle sont ajoutés 14% d'eau.

La composition exacte de chaque formulation en sortie d'extrudeuse, donc sèche, est indiquée dans le Tableau 16

référence	fraction m	assique	fraction volumique		
	amidon plastifié	dont glycérol	PA	amidon plastifié	РА
tps80	0,84	0,33	0,16	0,80	0,20
tps70s	0,71	0,33	0,29	0,64	0,36
tps70d	0,71	0,33	0,29	0,64	0,36
tps70sc	0,71	0,33	0,29	0,64	0,36
tps56	0,56	0,33	0,44	0,49	0,51
tps50	0,51	0,33	0,49	0,44	0,57
tps40	0,41	0,33	0,59	0,34	0,66
tps30	0,32	0,33	0,68	0,26	0,71

Tableau 16 : Composition réelle des formulations extrudéesdensité de l'amidon plastifié : 1,33densité du PA :1

Sauf indication contraire, l'échantillon représenté sur les graphiques à 70% d'amidon plastifié est tps70s.

IV.1.2 Propriétés générales des mélanges

Les matériaux obtenus sont relativement clairs et homogènes, comparés à ceux obtenus en mélangeur et semblent de bien meilleure qualité. Le faible temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse permet de limiter la dégradation de l'amidon, tandis que le cisaillement important apporte une grande qualité de mélange. L'Image 7 montre l'aspect des mélanges après les deux extrusions. Malgré la température élevée lors de l'extrusion, la couleur des

formulations est comparable à celle d'un amidon de blé extrudé à 130°C, ce qui laisse penser que la dégradation est faible, notamment grâce au temps de séjour réduit.



Image 7 : Aspect des mélanges amidon plastifié/PA11

L'échantillon tps70sc présente des instabilités d'extrusion qui font varier la largeur et l'épaisseur des bandes lors de la seconde extrusion (en filière plate afin d'obtenir des bandes). Ces irrégularités rendent impossible la découpe d'éprouvettes permettant de tester les propriétés mécaniques de la formulation. Les raisons de ces irrégularités ne sont pas étudiées ici.

IV.1.2.1 Reprise en eau

La reprise en eau des matériaux à base d'amidon est en partie à l'origine de l'évolution de ses propriétés mécaniques et thermiques. Afin de pouvoir analyser correctement les tests mécaniques, la quantité d'eau absorbée par les échantillons est reportée sur la Figure 64.



Figure 64 : Cinétique de reprise en eau des mélanges amidon plastifié/PA, 23°C, 50%HR

La cinétique d'absorption d'eau suit une loi standard de type exponentiel pour se stabiliser rapidement à la valeur d'équilibre. Les tests mécaniques réalisés après quatre jours à 50% HR sont donc réalisés sur des échantillons ayant tous atteint l'équilibre. L'échantillon tps70d montre une cinétique d'absorption d'eau légèrement plus rapide que tps70s. Cette différence est due à la morphologie moins dispersée de tps70d qui facilite la diffusion de l'eau dans la phase d'amidon plastifié.

La valeur à l'équilibre est reportée dans la Figure 65



Figure 65 : Teneur en eau des mélanges amidon plastifié/PA 20°C, 50% HR

La quantité d'eau à l'équilibre varie de façon linéaire avec la fraction massique d'amidon plastifié. Tous les échantillons se situent sur une même droite ayant un coefficient directeur d'environ 12, même l'échantillon d'amidon plastifié pur. Le coefficient directeur correspond à la teneur en eau de la phase d'amidon plastifié. Le PA n'a donc aucun effet notable sur la quantité d'eau absorbée, et quelle que soit sa proportion dans les mélanges, l'amidon plastifié absorbe toujours environ 12% d'eau à 50% HR, ce qui montre que les interactions que le polysaccharide développe avec le PA sont relativement limitées. La quantité d'eau absorbée par l'amidon, qui contient ici 1% de CMC, est comparable aux valeurs de la littérature, contrairement à ce qu'a constaté N. Follain ^[91] avec les mélanges amidon plastifié PVA. La CMC ne diminue pas l'eau absorbée par l'amidon. Cette quantité d'eau absorbée reste très importante en regard de l'eau absorbée par le PA pur dans les mêmes conditions (1%).

Elaboration et caractérisation des matériaux extrudés

IV.1.2.2Propriétés mécaniques et thermiques

La résistance à la traction des mélanges est représentée dans la Figure 66. Par soucis de clarté, l'échantillon tps70%d n'est pas représenté.



Figure 66 : Propriétés mécaniques à la rupture des mélanges amidon plastifié/ PA, traction 10mm/min

L'allure générale des courbes est similaire à celle qui a déjà été observée avec les mélanges réalisés en mélangeur. La contrainte maximale augmente régulièrement avec la quantité de PA alors que l'allongement à la rupture passe par un maximum local vers 70% d'amidon. Cette variation positive est le signe d'une compatibilité. Il n'est pas très surprenant de trouver un maximum pour cette concentration, étant donné que la quantité de CMC a été optimisée pour cette formulation précise.

De plus, 70% d'amidon plastifié représente un compromis entre quantité minimale de PA et morphologie optimale. En effet, l'augmentation de la quantité d'amidon plastifié dans le

mélange provoque deux phénomènes qui ont des conséquences opposées : par effet de masse, une détérioration des propriétés mécaniques du mélange, pour s'approcher de celles de l'amidon, et parallèlement, une augmentation de la co-continuité de l'amidon qui, au contraire, par une meilleure répartition des contraintes les améliore ^[10, 96].

L'évolution de la morphologie que semble montrer ces résultats de traction ainsi que le rôle de la CMC dans l'adhésion interfaciale sont développés dans les chapitres suivants.

Pour les points suivants, tps50 et tps40, l'allongement diminue alors que la contrainte augmente. Cette variation est influencée par la quantité relative de la CMC par rapport à l'amidon. En effet, il a déjà été constaté (III.1.2.4) qu'un excès de CMC va à l'encontre de la plastification en diminuant l'allongement à la rupture et en augmentant la contrainte maximale, en raison des interactions amidon/CMC qui se substituent aux interactions amidon/glycérol. L'augmentation de la proportion de PA dans les mélanges provoque intrinsèquement une augmentation du rapport CMC/amidon plastifié qui est responsable de la variation observée.

Les propriétés thermomécaniques des mélanges ont été étudiées au pendule de torsion (Figure 67).



Figure 67 : Propriétés thermiques des mélanges amidon plastifié/PA, 1 Hz, 2°C/min

Les mélanges se comportent tous de façon similaire. Quelle que soit la quantité d'amidon, aucune transition clairement relative à l'amidon plastifié n'est visible. Sauf pour tps40 qui présente deux relaxations, les mélanges ne montrent qu'une seule transition mécanique, proche de celle du PA, mais dont la position varie légèrement suivant le mélange. Sans pouvoir parler de compatibilité, l'amidon influence clairement le comportement du PA, ce qui montre que des interactions entre les polymères existent. La transition supplémentaire présente chez tps40 est sans doute due à un début de recristallisation de l'amidon. Le vieillissement des mélanges est étudié dans la dernière partie de ce chapitre.

IV.2 Morphologie

IV.2.1 Prévision rhéologique

Morphologie et rhéologie sont intimement liées. La morphologie lors du mélange est dépendante de la rhéologie de chaque phase, et, inversement, la rhéologie du mélange est dépendante de la morphologie et des interactions entre les phases.

La connaissance du comportement rhéologique des constituants d'un mélange permet donc de prédire la morphologie attendue et l'étude des mélanges permet de confirmer ou d'infirmer les hypothèses.

La Figure 68 montre l'évolution du module de la viscosité dynamique pour les différentes compositions.



Figure 68 : Module de la viscosité dynamique des mélanges amidon plastifié/PA, 200°C.

Les deux compositions extrêmes ont des allures complètement différentes. Le PA a un comportement quasi-newtonien, avec un plateau très étendu, tandis que TPS100 suit une loi puissance, comme l'amidon plastifié sans CMC. Il n'y a donc pas de plateau newtonien visible.

Les valeurs sont légèrement supérieures à celles mesurées usuellement en écoulement pour l'amidon (3000 Pa.s à 150°C, 10 s^{-1 [29]}). Cependant, Della Valle *et al.* ^[97] ont montré que l'amidon plastifié ne suit pas la loi de Cox-Merz et qu'un facteur constant (environ 2,5) est observé entre la viscosité en écoulement et le module de la viscosité dynamique. Ceci est dû aux nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes qui maintiennent un comportement de gel sans la présence d'une déformation et d'un cisaillement important pour destructuer le matériau. Cependant, même en dynamique, le module de la viscosité reste plus faible d'un facteur 10 que celui mesuré ici. La présence de la CMC participe donc fortement à la viscosité de tps100. Le comportement fortement viscosifiant de la CMC, usuellement observé en solution diluée, est également observé dans l'amidon plastifié ^[73, 78, 80].

Les échantillons tps70d et tps70s ont des valeurs très similaires car les différences de morphologie consécutives au traitement mécanique différent lors de l'extrusion sont gommées

par le recuit lors du chauffage des échantillons dans le rhéomètre. Les résultats sont donc essentiellement caractéristiques de la composition.

La viscosité gouverne l'inversion de phase. A chaque couple de polymère correspond une loi qui permet de déterminer la composition d'inversion de phase. La loi la plus simple utilise le rapport des viscosités (Equation 5).

Dans notre cas, à 100rad/s

$$|\eta^*_{PA}| = 531$$
 Pa.s et $|\eta^*_{tps100}| = 1091$

A l'inversion, la composition est donc :

$$\frac{\phi_{PA}}{\phi_{amidon}}$$
=0,48

ce qui fixe l'inversion à 66% d'amidon plastifié (en volume).

La validité de cette valeur reste très discutable, vu que l'amidon ne suit pas la loi de Cox-Merz. Elle ne tient pas compte non plus de la viscosité réelle du PA lors du mélange. Il a en effet été montré que le PA fondu absorbait une quantité non négligeable de glycérol, capable de diminuer sa viscosité de une à deux décades suivant la quantité de CMC associée. Or, avec une viscosité du PA aux alentours de 100 Pa.s, l'inversion de phase est déplacée à 90% d'amidon.

L'étude de la morphologie des mélanges peut être complétée par l'observation du module dynamique et de l'angle de perte.

Les Figure 69, Figure 70 et Figure 71 montrent l'évolution des modules et de $tan(\delta)$ pour les mélanges étudiés. Tps80 n'est pas représenté. Comme le confirment les résultats suivants, il se situe proche de l'inversion de phase amidon plastifié/PA et les mesures rhéologiques sont très bruitées, surtout aux basses fréquences.


Figure 69 : Module de conservation des mélanges amidon plastifié/PA, 200°C



Figure 70 : Module de perte des mélanges amidon plastifié/PA, 200°C



Figure 71 : Tan(δ) des mélanges amidon plastifié/PA, 200°C

Au fur et à mesure que la fréquence diminue, G' et G" dépendent de domaines de plus en plus grands. Si les hautes fréquences caractérisent les portions de chaînes, les basses fréquences (0,1-0,01 rad/s) caractérisent la morphologie. Celle-ci est particulièrement influente sur G' et tan(δ). En effet, aux basses fréquences, l'élasticité de l'interface participe au module mesuré.

G' présente donc des valeurs maximales pour les compositions présentant une plus grande surface interfaciale, c'est-à-dire juste avant la percolation ^[8]. L'évolution de G' en fonction de la composition permet donc de déterminer les bornes du domaine de co-continuité. Cette méthode s'est révélée efficace pour les mélanges PS-POE ^[8] et POE-PVDF ^[95].

La percolation peut être également vue comme le point de gel des micro-domaines. Au fur et à mesure que le volume de la phase dispersée augmente, les nodules coalescent jusqu'à occuper l'intégralité du mélange et former un réseau physique microstructural. Au point de gel, G' dépend de ω^1 , tout comme G", et donc tan(δ) devient indépendante de la fréquence.

La Figure 72 montre l'évolution de G' et $tan(\delta)$ avec la composition pour chaque fréquence entre 1 et 0,1 rad/s. La valeur de 0,1 rad/s est un peu élevée pour permettre une visualisation précise des phénomènes de percolation mais, pour les mélanges amidon plastifié/PA, les mesures aux basses fréquences sont trop imprécises pour être exploitées.



Figure 72 : G' et tan(δ) en fonction de la composition pour ω variant de 1à 0,1 rad/s

Les deux seuils de percolations, à 30 et 88% d'amidon, sont clairement visibles sur le faisceau de tan(δ). Un épaulement est également visible vers 30% d'amidon sur G'. Il correspond à un début de pic masqué par l'importante augmentation du module avec l'augmentation de la quantité d'amidon plastifié. En revanche, le second maximum n'est pas visible.

Les mesures rhéologiques permettent de détecter la percolation de l'amidon à 30% d'amidon plastifié et celle du PA vers 90% d'amidon plastifié.

En dessous de 30% d'amidon plastifié, le PA forme une matrice continue et l'amidon est sous forme de nodules dispersés. Au delà de 90% d'amidon plastifié, c'est le PA qui est sous forme de nodules dispersés dans une matrice d'amidon plastifié.

En revanche, la morphologie exacte des compositions intermédiaires n'est pas identifiable par la rhéologie, qui ne détecte que les compositions où ont lieu les percolations. Entre ces deux points, il existe donc deux phases continues, mais rien n'exclut la présence de nodules isolés n'ayant pas encore percolé.

La compréhension de la morphologie entre les deux compositions de percolation nécessite d'autres études.

Elaboration et caractérisation des matériaux extrudés

IV.2.2 Extraction

L'extraction sélective des constituants des mélanges permet également de caractériser la continuité des phases.



Figure 73 : Pourcentage de matière extraite en fonction du solvant et de la fraction massique d'amidon plastifié.

Les deux courbes d'extraction n'ont pas la même allure. L'extraction au m-crésol montre un matériau qui perd sa structure, même à 80% d'amidon. Seul l'amidon pur ne se déstructure pas dans le m-crésol. En revanche, avec l'eau, qui extrait l'amidon et le glycérol, l'intégrité est conservée pour tous les matériaux contenant du PA, mais la quantité de matière extraite est en croissance progressive avec la quantité d'amidon plastifié. Aucun plateau n'est observé, ni dans les faibles, ni dans les fortes proportions d'amidon.

Le PA forme donc une phase continue au moins jusqu'à 80% d'amidon plastifié. En revanche, l'amidon adopte une morphologie de transition entre la dispersion et la co-continuité complète dans toute la gamme de concentrations testée. Le seuil de percolation de l'amidon plastifié apparaît en dessous de 30%. La co-continuité complète, caractérisée par une tenue du matériau à la fois à l'eau et au m-crésol, avec extraction complète de chaque phase, se situe

entre 80 et 100% d'amidon plastifié, dans une gamme où aucun échantillon n'a été testé. Ces mesures sont en relativement bon accord avec les seuils de percolation détectés en rhéologie. En comparaison, pour les mélanges amidon plastifié/polyester réalisés par E. Schwach ^[10] avec le même amidon plastifié, le seuil de percolation de l'amidon est entre 10 et 40% pour les mélanges avec le PLA et le PCL, et inférieur à 10% pour les mélanges avec le PEA (BAK). Cependant, elle observe une co-continuité complète entre 40 et 80% d'amidon plastifié pour tous les polyesters testés. Le seuil de percolation observé dans les mélanges amidon plastifié/PA est donc comparable à ceux observés dans les mélanges amidon plastifié/polyester. En revanche, l'apparition de la co-continuité se situe à un seuil beaucoup plus élevé dans le cas du PA que dans celui des polyesters biodégradables.

La zone transitoire entre le seuil de percolation où les nodules commencent à fusionner entre eux et l'établissement de la co-continuité complète sans aucun nodule isolé n'est pas parfaitement décrite. Cependant, un seuil de percolation bas est souvent le signe d'une tension interfaciale faible et donc d'une meilleure compatibilisation. Quant aux bornes de la co-continuité totale, elles se situent de part et d'autre de l'inversion de phase, qui dépend entre autre du rapport des viscosités des constituants. L'écart important de viscosité entre amidon plastifié et PA lors de la réalisation des mélanges justifie donc l'apparition tardive de la co-continuité complète.

Les résultats peuvent être influencés par la présence de glycérol. En effet, c'est une petite molécule partiellement miscible avec le PA. De plus, à la température d'extraction de 100°C, la transition vitreuse du PA est largement dépassée. On peut donc supposer que le glycérol est complètement extrait par l'eau et que la matière extraite aux faibles proportions d'amidon plastifié est surtout constituée de glycérol. Or, même pour l'échantillon tps30, la quantité de glycérol totale présente dans l'échantillon (10%) est inférieure à la quantité de matière extraite (20%). On a donc bien une morphologie partiellement co-continue, même aux faibles quantités d'amidon plastifié.

L'écroulement des mélanges dans le m-crésol prouve donc bien que le PA forme une phase continue, la partie de l'amidon sous forme co-continue, particulièrement fragile, étant déstructurée physiquement par l'agitation comme déjà été constaté par Galloway et Macosko ^[98].

L'énergie mécanique du mélange a peu d'influence sur la quantité de matière extraite : 42% pour tps70d contre 40% dans les conditions d'extrusion sévères. En revanche, la présence de

compatibilisant a un effet plus marqué : 48% de perte de masse pour le tps70sc. L'absence de compatibilisant favorise la morphologie co-continue, par une coalescence de l'amidon plastifié plus importante.

IV.2.3 Résistance électrique

Quand la différence de conductivité électrique entre les constituants d'un mélange est suffisamment importante, il est possible de visualiser l'évolution de la morphologie par mesure de la conductivité électrique.

Dans le cas des mélanges amidon plastifié/PA, l'amidon plus riche en eau, en sels minéraux et en impuretés chargées diverses (protéines, ...), est bien plus conducteur que le PA. La CMC présente dans les mélanges compatibilisés est également porteuse de charges susceptibles de permettre la conduction du courant électrique.

La courbe de la **Figure 74** représente l'évolution de la conductivité des mélanges amidon plastifié/PA en fonction de la composition. En dessous de 40% d'amidon, la conductivité est trop faible pour être mesurée, et les points indiqués correspondent à la limite de l'appareil de mesure.



Figure 74 : Evolution de la conductivité électrique des mélanges amidon plastifié/PA en fonction de la composition

La conductivité d'un mélange de polymères non miscibles est principalement dépendante de la morphologie de la phase la plus conductrice ^[98], ici l'amidon plastifié. Son évolution est divisée en trois zones. Quand la phase conductrice est dispersée, la conductivité du mélange est faible et proche de la conductivité de la phase isolante. Quand la phase conductrice passe d'une morphologie dispersée à une morphologie continue, la conductivité augmente rapidement. Cette augmentation brutale est due à deux facteurs : tout d'abord, à cause du volume de plus en plus important de la phase conductrice, ensuite, à cause de l'importance croissante de la phase co-continue au fur et à mesure que les domaines dispersés se connectent les uns aux autres. Une fois la co-continuité complète atteinte, l'augmentation de la quantité d'amidon plastifié n'a qu'un effet de masse, l'augmentation de la conductivité est donc beaucoup moins importante. Comme le passage de la phase isolante, le PA, d'une morphologie continue à une morphologie dispersée ne modifie pas la conductivité de l'amidon, cette seconde transition n'est pas détectable avec ce type de mesure.

Dans notre cas, la conductivité est en progression constante et rapide. Les matériaux étudiés se situent donc au delà de la percolation de l'amidon plastifié, mais comme il n'est pas facile

de voir le plateau final, ni le plateau initial, il n'est pas possible de détecter correctement le seuil de percolation et l'apparition de la co-continuité complète.

Il existe plusieurs modèles permettant de calculer la conductivité électrique d'un mélange de polymères, mais ils ne s'avèrent pas très justes. Il existe également un modèle basé sur la percolation qui permet de mesurer clairement le seuil de percolation, mais le manque d'échantillon ne permet pas d'ajustement suffisamment précis. Il est juste possible d'évaluer visuellement le seuil de percolation de l'amidon plastifié vers 0,3.

Pour les échantillons contenant 70% d'amidon plastifié, la variation de conductivité est similaire aux variations observées en extraction. On retrouve dans l'ordre tps70s<tps70d<tps70sc. La variation de la conductivité dépendant, pour cette composition, uniquement de la morphologie, la fraction d'amidon co-continue varie donc de la même manière. La CMC montre ici aussi son pouvoir de compatibilisant en prévenant la percolation de tous les nodules d'amidon plastifiés. Ainsi, la plus grande continuité électrique du mélange sans compatibilisant montre une phase d'amidon plastifié plus proche de la continuité complète que pour les mélanges compatibilisés.

Ces mesures de conductivité mettent également en valeur une différence de pourcentage de continuité entre tps70s et tps70d, montrant clairement l'influence du procédé de mélange sur la morphologie. Les mesures montrent qu'il subsiste plus de nodules indépendants dans tps70s que dans tps70d. La formation de ces nodules indépendants nécessite une énergie plus importante lors du mélange afin de créer une surface interfaciale plus importante.

IV.2.4 Microscopie électronique

IV.2.4.1 Influence de la quantité d'amidon plastifié

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser précisément le faciès de rupture des échantillons et ainsi montrer une tranche d'échantillon. Les Image 8, Image 9, et Image 10 montrent les faciès de rupture cryogénique des joncs en sortie d'extrudeuse pour trois formulations.



Image 8 : Faciès de rupture cryogénique tps70d grossissement X5000



Image 9 : Faciès de rupture cryogénique 50% d'amidon plastifié X5000



Image 10 : Faciès de rupture cryogénique 40% d'amidon plastifié X5000

Bien qu'il soit difficile d'interpréter une morphologie en volume sur une seule tranche de matière, sur les trois images, des nodules d'amidon plastifié dans une phase continue de PA sont clairement visibles. Pour les trois compositions, ils ont tous une taille d'environ $4\mu m$. Même pour l'échantillon tps70d, les nodules sont très proches de la percolation, mais l'amidon reste dispersé et le PA en phase continue. Leur taille est identique à celle des autres compositions, seul leur nombre est plus important.

Il est cependant difficile d'évaluer la morphologie sur une coupe, d'autant plus que la séparation entre amidon plastifié et PA n'est que faiblement visible.

Afin d'améliorer le contraste, les faciès de fracture cryogénique ont été marqués par trempage dans une solution aqueuse à 2% d'un mélange acide phosphotungstique / alcool benzylique 2%. Le marquage à l'acide phosphotungstique est une méthode efficace de visualisation du PA dans un mélange. L'acide pénètre dans le PA grâce à l'alcool benzylique et permet, par la présence du métal, d'améliorer le contraste entre le PA et les autres phases.

Dans le cas des mélanges amidon plastifié/PA, le trempage provoque une extraction tout au moins partielle de la phase amylacée (et du glycérol) et permet de visualiser les vides laissés par celle-ci. Il est donc plus approprié de parler d'extraction plutôt que de marquage. Les images obtenues (Image 11, Image 12, Image 13 et Image 14) mettent mieux en évidence la morphologie des mélanges pour toutes les compositions.



Image 11 : Faciès de rupture cryogénique de tps80 après extraction X 2000



Image 12 : Faciès de rupture cryogénique de tps70d après extraction X 2000



Image 13 : Faciès de rupture cryogénique 50% d'amidon plastifié après extraction X 2000



Image 14 : Faciès de rupture cryogénique 40% d'amidon plastifié après extraction X 2000

Ces résultats confirment ceux obtenus en extraction : le PA reste bien en phase continue sur toute la composition. Tps80 montre de grandes lacunes tortueuses et il est difficile de distinguer nettement la surface de la coupe. Ceci traduit une très importante co-continuité. Aucun nodule isolé d'amidon plastifié n'est visible, ce qui montre, que la formulation est très proche de la co-continuité complète. L'échantillon tps70d montre en revanche, une morphologie partiellement co-continue, d'autres trous sont visibles en arrière plan mais ne semblent pas tous connectés entre eux. Sur les échantillons plus riches en PA, ces trous sont beaucoup plus rares et plus nettement isolés les uns des autres, ce qui confirme la plus importante proportion de phase dispersée. Il n'est cependant pas facile de juger de l'état de la morphologie dans un volume par une observation de surface peuvent être dispersés dans le volume. Au contraire, des domaines dispersés a priori isolés en surface peuvent être connectés plus en profondeur et appartenir en réalité à une phase continue. Sans les observations réalisées par les autres techniques : extraction, mesure de conductivité et études des propriétés mécaniques, ces images ne seraient pas suffisantes pour déterminer la morphologie.

IV.2.4.2Influence du procédé

Avant d'être testés, les joncs ont étés réextrudés au travers d'une filière plate et légèrement calandrés afin d'obtenir des bandes. La morphologie des bandes peut différer de celle des joncs à cause des déformations imposées par la filière et le calandrage. Il est donc indispensable de comparer les matériaux avant et après la seconde extrusion pour déterminer l'influence de la mise en forme sur les propriétés des mélanges. Les images suivantes (**Image 15 Image 16 Image 17**) permettent de comparer la morphologie dans chacun des cas. Les faciès observés sur ces images se situent dans un plan perpendiculaire au sens d'extrusion.



Image 15: Morphologie comparée jonc et bande de tps70d X1000 la barre d'échelle représente 20µm

Les images montrent que la seconde extrusion et le calandrage ne modifient que légèrement la morphologie. Pour l'échantillon tps70d, les nodules restent de tailles similaires, mais sont juste plus réguliers après la seconde extrusion. Leur forme est plus sphérique et leur taille plus homogène. Les nodules représentent nettement la majorité du volume, mais se trouvent tous entourés de PA. En revanche, pour les autres formulations, la différence est moins sensible.





Avec 50% d'amidon plastifié, la phase amylacée est identique avant et après la seconde extrusion. Les mêmes observations sont faites pour tps40.



Image 17 : Morphologie comparée jonc et bande de tps50 X1000 la barre d'échelle représente 20µm

Les images montrent qu'à la suite de la seconde extrusion, la morphologie peut légèrement évoluer mais reste, pour toutes les compositions, très comparable. En effet, lors de la première extrusion en bi-vis l'amidon est dans un premier temps plastifié seul par l'action de la température et de l'énergie mécanique des vis. Il est donc fondu au moment du mélange avec le PA. Lors de la seconde extrusion, c'est l'ensemble du mélange qui est chauffé et cisaillé. Les nodules d'amidon subissent donc non pas directement le cisaillement de la vis, mais par l'intermédiaire de la phase de PA. Or, le comportement de l'amidon est fortement dépendant du cisaillement et, sans traitement mécanique, il se comporte presque comme un solide ^[97]. Compte tenu de la faible viscosité du PA par rapport à celle de l'amidon plastifié, il est possible que les nodules d'amidon plastifié ne soient pas suffisamment cisaillés pour pouvoir fondre mais conservent un comportement de solide élastique. Seul le PA est alors réellement fondu. Il joue alors le rôle de lubrifiant, accentuant encore plus le phénomène. La morphologie initiale obtenue après la première extrusion n'est alors pas modifié lors de la seconde extrusion.

Les conditions du mélange ont également une influence sur la morphologie.



Image 18 Morphologie comparée condition douce et sévère de tps 70% X1000 la barre d'échelle représente 20µm

L'**Image 18** montre le faciès de fracture cryogénique dans le sens transversale de la formulation contenant 70% d'amidon plastifié extrudée en conditions douce et sévère, après la seconde extrusion. Les deux images montrent une morphologie identique. Les nodules sont de tailles similaires et dispersés de façon identique.

En revanche, dans le sens longitudinal des bandes, il y a une différence visible.



Image 19 : Morphologie comparée condition douce et sévère de tps 70% dans le sens d'extrusion X1000 la barre d'échelle représente 20µm

Tps70d montre des nodules allongés dans le sens de l'extrusion et du calandrage, alors que tps70s montre des nodules presque sphériques. Tps70d est donc plutôt constitué d'une morphologie fibrillaire, alors que tps70s présente des nodules sphériques dispersés dans une matrice de PA (sans qu'il soit possible de dire si les nodules et les fibrilles sont en parties connectés pour former une phase partiellement continue). Dans les modèles standards

d'établissement de la morphologie, les nodules sphériques apparaissent suite à la fragmentation de fibrilles afin de diminuer l'énergie interfaciale. Les fibrilles sont donc en général une morphologie de transition qui indique ici que tps70d n'a pas atteint la morphologie du tps70s : les conditions d'extrusion, plus douces, n'ont pas été suffisantes pour aller jusqu'à la rupture des fibrilles. A la fin de la seconde extrusion, elles subsistent donc et sont étirées par le calandrage. Comme décrit dans le paragraphe précédent, la différence de morphologie après la seconde extrusion peut également directement découler de celle obtenue en sortie de bi-vis et n'être que peu influencée par la seconde extrusion, par manque de cisaillement de l'amidon plastifié. Ainsi, la plus grande EMS transmise à l'échantillon tps70s permet d'obtenir des nodules plus sphériques alors que tps70d conserve des nodules allongés en fibrilles. Lors de la seconde extrusion qui est réalisée dans les mêmes conditions pour les deux échantillons, cette morphologie est conservée.

Il n'est pas exclu non plus que les conditions plus sévères de tps70s provoquent une dégradation partielle des polymères et un changement du rapport de viscosité. Cependant, sans mesure précise de la viscosité de l'amidon plastifié et du PA après mélange, il n'est pas possible de prévoir l'évolution du rapport de viscosité, la dégradation conduisant systématiquement à une diminution de la viscosité pour les deux polymères ^[27, 55].

Dans tps70s, les nodules sont de taille inférieure aux fibrilles de tps70d et leur forme est principalement gouvernée par la tension interfaciale qui les maintient sphériques. La percolation de fibres longues et fines intervenant à une plus faible concentration que celle de nodules sphériques^[1], la structure de la phase d'amidon plastifié de tps70d peut expliquer la plus grande co-continuité observée par extraction.

IV.2.4.3Effet du compatibilisant

L'effet de la CMC est également visible sur les images de microscopie électronique. L'Image 20 montre la morphologie de tps70sc.



Image 20 : Faciès de rupture cryogénique 70% d'amidon plastifié sans compatibilisant X5000



Image 21 : Faciès de rupture cryogénique 70% d'amidon plastifié sans compatibilisant après extraction X 2000

Les domaines d'amidon plastifié sont plus gros et moins dispersés dans la matrice de PA. Si le PA semble toujours former une phase continue, l'amidon plastifié semble plus proche de la co-continuité complète. L'interface est également beaucoup plus franche que pour les mélanges compatibilisés. Bien que l'étude des phénomènes d'adhésion par imagerie MEB demande beaucoup d'interprétation, il semblerait même qu'à certains endroits des décollements interfaciaux soient visibles, alors qu'aucun n'est visible pour les compositions contenant le compatibilisant. De même, après extraction de la phase hydrophile (Image 21), l'amidon forme une phase quasiment continue. La CMC montre donc un effet stabilisant de l'interface amidon plastifié/PA. En diminuant la tension interfaciale et en favorisant l'adhésion de l'amidon plastifié sur le PA, elle prévient la coalescence des nodules et maintient une proportion de phase dispersée plus importante. L'observation dans le sens longitudinal (Image 22) montre des nodules d'amidon très allongés, comme pour TPS70d. En dehors de l'influence du compatibilisant, l'allongement des nodules semble être corrélé à l'EMS reçue par le matériau lors du mélange en extrusion bivis, TPS70d et TPS70sc étant les deux formulations ayant reçue la plus faible EMS.



Image 22 : Morphologie de tps70sc dans le sens d'extrusion X1000 la barre d'échelle représente 20µm

Au vu des images de microscopie, la CMC influence la morphologie. En son absence, les nodules d'amidon plastifié sont moins dispersés que dans les mélanges compatibilisés, mais leur forme reste finalement très dépendante de l'EMS reçue pendant l'extrusion. Avec une énergie mécanique faible, les nodules conservent une forme allongée, avec ou sans compatibilisant. Les images montrent que la CMC semble retarder l'apparition de la co-continuité complète et permet d'avoir un plus grand nombre de nodules dispersés mais sans confirmation par les mesures de conductivité électrique et les essais d'extraction, l'interprétation des images de microscopie n'est pas suffisante.

IV.2.5 Modélisation du module d'Young

Le module d'Young d'un mélange de polymères est entre autre dépendant de la morphologie. Comme l'étude bibliographique l'a montré, il existe plusieurs modèles pour représenter la variation du module d'Young en fonction des proportions de chacun des constituants. Les modèles les plus simples sont une simple loi de mélange : Reuss, Voigt et Davies. D'autres modèles tiennent compte de la spécificité de chaque couple de polymère et possèdent

un paramètre ajustable, dépendant de l'inversion de phase ou du seuil de percolation. Ces modèles complexes permettent donc d'étudier plus spécifiquement l'évolution morphologique des mélanges amidon plastifié/PA

IV.2.5.1 Modèles généraux

Les lois les plus simples de modélisation du module d'Young sont les modèles de Reuss et de Voigt. Le modèle de Reuss considère que les phases sont associées en série alors que, dans le modèle de Voigt, elles sont mises en parallèle. Très peu de mélanges réels suivent rigoureusement ces modèles. Ils représentent deux comportements extrêmes. Le modèle de Davies est similaire par sa structure aux modèles de Voigt et Reuss, mais pondéré par une puissance 1/5 lui permettant d'être plus adapté aux morphologies co-continues. La Figure 75 montre l'évolution des modules d'Young expérimentaux comparés aux valeurs données par les modèles.



Figure 75: Evolution du module d'Young des mélanges amidon plastifié/PA, traction 10mm/min.

Comme prévu, les points expérimentaux se situent entre le modèle de Voigt et celui de Reuss, mais à part tps80, ils en sont tous relativement éloignés.

L'influence des conditions d'extrusion est clairement visible. Tps70d montre un module plus élevé que tps70s. Ceci s'accorde avec les images MEB qui montrent des nodules allongés dans le sens de la traction chez tps70d.

En revanche, le modèle de Davies est particulièrement en accord avec les points expérimentaux, ce qui a priori confirme la morphologie co-continue observée dans les chapitres précédents.

Cependant, ce modèle n'est pas très fiable en tant qu'outil d'analyse morphologique, puisqu'il est également valide pour les mélanges amidon plastifié/PLA et amidon plastifié/PEA^[10] qui ont chacun des seuils de percolation différents. Les mélanges amidon plastifié/PLA présentent, pour les compositions extrêmes, une morphologie dispersée, mais les points restent en accord avec le modèle.

Le modèle de Davies est donc un modèle trop général pour permettre une analyse poussée de la morphologie d'un mélange. Une analyse analogue pourrait être faite sur les mesures rhéologiques, avec les mêmes critiques potentielles. D'autres modèles sont en revanche plus spécifiques de la morphologie

IV.2.5.2Modèle de Coran et Patel

Le modèle de Coran et Patel fait intervenir la notion d'inversion de phase. Il permet donc, contrairement aux modèles de Reuss, Voigt et Davies, de tenir compte de changements de morphologie.



Figure 76 : Evolution du module d'Young des mélanges amidon plastifié/PA, et comparaison avec le modèle de Coran et Patel. Traction 10mm/min

Le modèle de Coran et Patel est pondéré par un terme qui dépend de la composition du mélange à l'inversion de phase et qui permet de générer un changement d'évolution au point d'inversion.

Il est relativement bien en accord avec les points de compositions extrêmes, respectivement pauvre et riche en amidon plastifié. En revanche, aux compositions intermédiaires, l'écart entre modèle et mesure est plus important. Ceci vient du fait que le modèle ne tient pas compte de la percolation de la phase dispersée, et de la présence d'une morphologie partiellement co-continue loin du point d'inversion. Il est donc particulièrement juste autour du point d'inversion de phase et des compositions extrêmes, où la morphologie est généralement dispersée.

La courbe de la **Figure 76** permet d'évaluer une inversion de phase vers 80% d'amidon plastifié, ce qui n'est pas très éloigné de ce que l'extraction (§IV.2.2) laisse penser.

IV.2.5.3 Modèle de Lyngaae-Jorgensen

Le modèle de Lyngaae-Jorgensen n'est pas basé sur l'inversion de phase mais sur la percolation. Il considère l'évolution du module d'Young au delà de la percolation de la phase minoritaire, avec le passage progressif d'une phase intégralement dispersée à une cocontinuité complète. De par la structure de la formule, il ne permet pas de prédire les deux limites de percolation mais uniquement celle de la phase ayant le module le plus élevé. La **Figure 77** montre la corrélation entre ce modèle et les points expérimentaux.



Figure 77 : Evolution du module d'Young des mélanges amidon plastifié/PA, et comparaison avec le modèle de Lyngaae-Jorgensen. Traction 10mm/min

Encore une fois, le modèle est en bon accord avec les points expérimentaux. Le coefficient de corrélation est bon, (R²= 0,98) et comparable à celui du modèle de Coran et Patel. Il établit la percolation du PA vers 81% d'amidon plastifié, soit juste après l'échantillon tps80. La variation du paramètre d'ajustement T ne change pas ce seuil de percolation.

IV.2.5.4Conclusion

La rhéologie, l'extraction sélective des phases du mélange, les mesures de conductivité électrique, les images de microscopie électronique ainsi que l'étude du module d'Young permettent de détailler la morphologie des mélanges amidon plastifié/PA.

Tous les résultats sont en accord les uns avec les autres et se complètent. Seule, la rhéologie permet de définir une composition d'inversion de phase évaluée à 66% d'amidon plastifié. Il est plus judicieux de parler d'évaluation car, en dehors des limitations imposées par les mesures et la mauvaise validité des modèles rhéologiques d'inversion de phase, cette composition n'a pas de sens réel. En effet, l'inversion de phase n'est pas un phénomène ponctuel mais une évolution complexe de la morphologie qui s'étend sur une large composition. Cette transition est caractérisée par les seuils de percolation des polymères qui déterminent l'apparition de la continuité de chaque phase et le taux de continuité de chaque phase qui, pour chaque matière, caractérise l'importance de la phase continue par rapport à celle des nodules isolés résiduels. Les différentes mesures caractérisent bien ces deux points.

Ils permettent d'établir le seuil de percolation de l'amidon aux alentours de 30% d'amidon plastifié. A partir de cette concentration, la proportion d'amidon formant une phase continue croit jusqu'à 80%, point où se situe la zone de co-continuité complète. La déconnexion du PA se situe juste au-delà. Les images de microscopie électronique confirment cette évolution, et montre particulièrement l'existence de nodules d'amidon plastifié dans toutes les compositions jusqu'à 70% d'amidon plastifié.

L'énergie mécanique reçue par les mélanges lors de la première extrusion influence également nettement la morphologie. Quand elle est faible, les nodules d'amidon plastifié sont étirés dans le sens de l'extrusion et le pourcentage de co-continuité est plus important.

La présence de la CMC prévient la coalescence des nodules d'amidon et permet de conserver une plus grande proportion d'amidon dispersé. La continuité de la phase PA est donc maintenue jusqu'à 80% d'amidon plastifié.

Cependant, les propriétés des mélanges de polymères dépendent également de l'adhésion interfaciale.

IV.3 Adhésion

IV.3.1 Energie interfaciale

Un moyen simple de mesurer l'énergie interfaciale et le travail d'adhésion de deux polymères est la mesure de l'énergie de surface des constituants purs. Une méthode simple et efficace pour accéder à cette grandeur est de mesurer l'angle de contact d'un liquide avec la surface du solide.

Avec un liquide test, on peut accéder au caractère plus ou moins hydrophobe du matériau. Avec deux liquides tests, il est possible de déterminer les composantes polaires et dispersives et de calculer l'énergie interfaciale et le travail d'adhésion.

Les caractéristiques des liquides tests sont rappelées dans le chapitre Matériels et Méthodes.

	Amidon plastifié	Amidon plastifié
	sans CMC	avec CMC
eau	14	15
diiodométhane	75	39

 Tableau 17: Angle de contact (°) de l'eau et du diiodométhane sur l'amidon plastifié avec et sans CMC.

Les angles de contact entre l'amidon plastifié avec et sans CMC et les deux liquides tests sont reportés dans le **Tableau 17**. L'eau est le liquide polaire, tandis que le diiodométhane est purement dispersif. L'angle de contact avec l'eau est délicat à mesurer, car le liquide est rapidement absorbé par l'amidon plastifié. D'autre part, il est indispensable de laisser la goutte se stabiliser pour mesurer réellement l'angle à l'équilibre et non pas une valeur de transition. Cependant, les calculs ultérieurs faisant appel au cosinus des angles, les erreurs de mesures sur les faibles angles n'ont pas beaucoup d'influence sur les énergies de surfaces calculées, vu que pour α proche de 0, $\cos(\alpha) \approx 1$.

L'angle de contact avec l'eau est similaire, que la CMC soit présente ou pas. En revanche, le diiodométhane est beaucoup plus étalé sur l'amidon contenant la CMC que sur l'amidon plastifié pur. La CMC a donc également un effet sur les interactions dispersives de l'amidon. Les énergies de surfaces calculées sont reportées dans le **Tableau 18**.

Elaboration et caractérisation des matériaux extrudés

	Amidon plastifié avec CMC	Amidon plastifié sans CMC	РА
γ^{d} (mJ/m ²)	23	7	35
$\gamma^p (mJ/m^2)$	46	66	3
$\gamma (mJ/m^2)$	70	73	38

 Tableau 18 : Energie de surface de l'amidon plastifié avec et sans CMC. Les valeurs du PA proviennent de la thèse de Poulard ^[54].

Les observations faites sur l'étalement des gouttes de diiodométhane trouvent leurs explications dans les énergies de surface. Avec ou sans CMC, l'énergie de surface totale de l'amidon est à peu près constante. Cependant, les composantes polaires et dispersives sont différentes.

De façon surprenante, la CMC, pourtant porteuse de charges ioniques, donc très polaires, augmente la composante dispersive et diminue la composante polaire. La substitution des OH de la cellulose par le groupement carboxyméthyle supprime un site donneur de liaison hydrogène pour le remplacer par une liaison éther (COC) peu polaire et apporte un CH_2 complètement apolaire. Le groupement permet donc de diminuer la polarité de la chaîne de cellulose, tout en permettant sa solubilisation dans les solvants polaires. Les CH_2 du substituant participent donc vraisemblablement aux interactions entre CMC et PA.

Le PA 11 est relativement peu polaire. En comparaison, la composante polaire des polyesters biodégradables testés par Schwach ^[10] est plus élevée (PLA: 11 mJ/m², PEA, 22mJ/m²) à cause du grand nombre de fonctions ester présentes. Au contraire, la longue succession de groupements méthyle présents dans le monomère du PA11 et la faible quantité de fonctions amide qui en résulte sont responsables d'un comportement plutôt hydrophobe, malgré la forte polarité des fonctions amide.

Les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface permettent de calculer l'énergie interfaciale (γ_{12}) et le travail d'adhésion (W_{12}) (**Tableau 19**).

	Amidon plastifié/PA	Amidon plastifié/PA
	sans CMC	avec CMC
$\gamma_{12} (mJ/m^2)$	75	39
$W_{12} (mJ/m^2)$	37	69

 Tableau 19 : Energie interfaciale et travail d'adhésion des mélanges amidon plastifié /PA avec et sans

 CMC

Sans CMC, l'énergie interfaciale entre l'amidon plastifié et le PA est plus élevée et le travail plus faible. La CMC permet donc d'améliorer l'adhésion entre PA et amidon plastifié.

IV.3.2 Influence de l'adhésion sur la contrainte maximale

L'adhésion interfaciale influence directement la contrainte maximale. En effet, dans le cas d'un mélange de polymères non miscibles, la rupture du matériau se fait principalement par décollement de l'interface. De nombreux modèles permettent donc d'analyser l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la composition. Les trois modèles utilisés ici comportent chacun un paramètre ajustable, qui traduit l'adhésion interfaciale dans le cas du modèle de Nicolais-Narkis, et qui tient compte en plus de la concentration de contraintes générée par la discontinuité structurelle des mélanges pour le modèle de porosité ^[16]et celui de Nielsen ^[15]. La **Figure 78** représente l'évolution de la contrainte maximale des mélanges ainsi que les modèles.



Figure 78: Evolution de la contrainte maximale des mélanges amidon plastifié/PA, point expérimentaux et courbes modèles.

Elaboration et caractérisation des matériaux extrudés

Porosité : a	Nielsen : S'	Nicolais-Narkis : K _b
2,01	0,92	0,90
(R ² =0,90)	(R ² =0,91)	(R ² =0,91)

Tableau 20 : Paramètres des modèles de porosité, de Nielsen et de Nicolais-Narkis.

Les paramètres des modèles utilisés montrent en général une meilleure adhésion interfaciale et une relativement faible concentration de contrainte. S' est inférieur aux valeurs calculées par Schwach ^[10] pour les mélanges amidon plastifié/polyester (\approx 1,03). La même remarque peut être faite pour les autres paramètres qui sont systématiquement inférieurs à ceux calculés pour les mélanges amidon plastifié/PEA (S' = 1,005; K_b = 0,93 et a = 2,12). L'adhésion amidon plastifié/PA est donc meilleure que l'adhésion amidon plastifié/polyester. Elle reste cependant inférieure à celle de certains couples de polymères compatibilisés. Bhattaacharyya *et al.* ^[14] ont mesuré un paramètre K_b de l'ordre de 0,45 pour le couple PA6/EVA ^[99].

IV.3.3 Conclusion

Les mesures de l'angle de contact et l'étude de la contrainte maximale ont montré que la présence de la CMC améliore l'adhésion entre l'amidon plastifié et le PA. Malgré sa grande solubilité dans l'eau, la CMC apporte un comportement plus hydrophobe à l'amidon plastifié. Couplé à la présence de carboxylate de sodium qui interagit avec les fonctions amide du polyamide, la CMC permet de diminuer la tension interfaciale et d'augmenter le travail d'adhésion entre l'amidon plastifié et le PA. Cette adhésion plus importante se ressent sur la contrainte maximale des mélanges. Il y a également confirmation des décollements observés en MEB pour les mélanges sans CMC.

IV.4 Vieillissement

L'un des principaux défauts de l'amidon est l'évolution de ses propriétés dans le temps. Même dans des conditions fixées de température et d'humidité, la rétrogradation des chaînes d'amylose et d'amylopectine, ainsi que le vieillissement physique de l'amidon, provoquent une évolution des propriétés mécaniques du matériau^[29, 30].

L'amidon est également sensible à la biodégradation, ce qui lui donne un intérêt pour le traitement des matériaux en fin de vie. Bien que le PA 11 ne soit pas biodégradable, plusieurs

auteurs ^[59-62] ont pu mesurer une activité hydrolytique de certaines souches de bactéries et de champignons sur des chaînes de PA. Cette biodégradation pourrait également avoir lieu sur les mélanges amidon plastifié/PA.

Ce paragraphe a pour but de caractériser l'évolution physico-chimique et biologique des mélanges amidon plastifié/PA.

IV.4.1 Evolution des propriétés mécaniques et thermiques

La Figure 79 montre l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges amidons plastifié/PA après vieillissement.



Figure 79 : Résistance à la traction des mélanges amidon plastifié/PA en fonction de la quantité massique d'amidon plastifié à 10mm/min, après 1 semaine (non vieilli) et 5 mois (vieilli) à 50% HR et 23°C.

Le vieillissement provoque, chez l'amidon, l'apparition d'une certaine cristallinité qui augmente la contrainte maximale et diminue l'allongement à la rupture. Cette variation est observée sur les échantillons TPS70s et TPS50. L'échantillon TPS40 présente, en revanche, une forte augmentation simultanée de la contrainte maximale et de l'allongement qui reste

difficilement explicable. On aurait pu s'attendre à ce que la morphologie de cet échantillon diffère de TPS50, mais les observations MEB montrent le contraire.

Ce vieillissement qui influence la résistance à la traction doit également donner lieu à des transitions mécaniques nouvelles. Les mêmes échantillons ont donc été testés après 4 mois à 23°C 50% HR. Les résultats sont présentés dans la Figure 80.

Le vieillissement provoque, comme attendu, l'apparition d'une relaxation supplémentaire qui est absente pour le PA. Il s'agit donc de la cristallisation partielle des chaînes d'amidon à l'origine du changement de propriétés mécaniques. La transition mécanique associée à la Tg du PA est également modifiée. Pour tous les échantillons, elle se situe à 42°C et est bien plus proche de celle du PA11 pur (48°C) que dans le cas des matériaux non vieillis. Elle laisse supposer que la transition observée pour les matériaux non vieillis résulte de la superposition de la transition de l'amidon plastifié et de celle du PA11. La recristallisation de l'amidon avec le vieillissement déplace la transition mécanique qui lui est associée vers les hautes températures et laisse donc une transition mécanique associée à la Tg du PA11 beaucoup plus nette. Il est important de remarquer que la relaxation vers 75°C visible avec le tps40 non vieilli est invisible ici. Il s'agit donc très probablement d'un début de recristallisation de l'amidon.



Figure 80 : Propriétés thermiques des mélanges amidon plastifié/PA11 après vieillissement étudiées au pendule de torsion 1Hz, 2°C/min

L'existence d'une phase cristalline au sein de l'amidon est mise en évidence par diffraction des rayons X. La Figure 81 montre les diffractogrammes des mélanges amidon plastifié/PA après vieillissement. Les pics caractéristiques des phases cristallines de l'amidon et du PA sont clairement visibles. Les pics à 13 et 21° sont dus à la cristallinité V de l'amidon plastifié, alors que les pics à 7, 20 et 24° sont représentatifs de la phase cristalline α du PA. La différence entre la figure de diffraction du PA pur et de celui en mélange résulte de la différence de traitement mécanique et thermique ^[54, 100-102]. La plus grande mobilité des chaines de polyamide dans les mélanges permet notamment une plus grande recristallisation.

La cristallinité V de l'amidon correspond à l'enroulement en simple hélice des molécules d'amylose formant un complexe d'inclusion avec une molécule linéaire ou le plastifiant. Ce type de cristallisation a déjà été observé pour l'amidon de blé plastifié avec du glycérol ^[93, 97]. Il est différent de la cristallisation principale de la rétrogradation qui est constituée de doubles hélices qui se forment principalement quand l'eau est utilisée comme plastifiant ^[19, 93, 103]

Elaboration et caractérisation des matériaux extrudés



Figure 81 : Diffractogrammes des mélanges amidon plastifié/PA

IV.4.2 Influence de l'extrusion

L'EMS a une grande influence sur les propriétés mécaniques à la rupture et leur évolution, comme le montre la Figure 82.



Figure 82 : Résistance à la traction des échantillons TPS70s et TPS70d à 10mm/min, après 1 semaine et 5 mois à 50% HR et 23°C. Le sens de la flèche montre l'évolution des propriétés avec le vieillissement.

L'échantillon TPS70s semble plus plastifié avec un fort allongement à la rupture et une faible contrainte. L'Image 19 montre clairement une orientation morphologique de tps70d. Cette orientation justifie les différences de propriétés mécaniques observées.

En se relaxant dans le temps, les chaînes des polymères des deux échantillons semblent tendre vers la même position d'équilibre et les mêmes propriétés mécaniques. Cette évolution, additionnée de la rétrogradation, justifie les changements observés.




Figure 83 : Propriétés thermiques des mélanges amidon plastifié/PA11 étudiées au pendule de torsion 1Hz, 2°C/min

La différence d'orientation provoque des changements de mobilité moléculaire responsables du déplacement de la transition mécanique visible sur la Figure 83. Les chaînes orientées étant moins mobiles, leur transition mécanique est déplacée vers les hautes températures.

La relaxation des chaînes de l'échantillon TPS70d lors du vieillissement justifie également la différence d'évolution des propriétés mécaniques des deux échantillons. Comme pour les autres formulations, le vieillissement provoque aussi la séparation de la transition mécanique unique en deux transitions distinctes. La disparition de l'orientation moléculaire de TPS70d est confirmée par la disparition du déplacement vers les hautes températures de ses transitions mécaniques, comme le montre la **Figure 84**



Figure 84 : Propriétés thermiques des mélanges amidon plastifié/PA11 après vieillissement étudiées au pendule de torsion 1Hz, 2°C/min

Les différences de cristallinité dues au procédé sont également visibles en diffraction de rayon X (Figure 85). Les deux formulations présentent les mêmes pics, représentant les mêmes formes cristallines. Le PA est dans les deux cas dans sa forme α . Quant à l'amidon plastifié, la cristallinité est surtout visible sur tps70s, l'échantillon ayant été extrudé en condition douce ne montrant qu'un léger épaulement représentatif de la phase cristalline V. Dans aucun des échantillons, l'enroulement en double hélice des chaînes d'amylose caractéristique de la rétrogradation en milieu aqueux n'est visible. La différence de cristallinité de l'amylose en fonction des conditions d'extrusion, a déjà été étudiée. Van Soest *et al.* ^[93] ont montré que l'augmentation de la température du cisaillement lors de l'extrusion favorise ensuite l'enroulement en simple hélice de l'amylose et augmente la proportion de phase V dans l'amidon plastifié, lors du vieillissement, probablement par une meilleure déstructuration de l'amidon aboutissant à une plus grande mobilité des chaines. Ces observations sont en accord avec celles faites ici. La plus grande cristallinité obtenue après extrusion en conditions sévères justifie l'évolution des propriétés mécaniques observées pour tps70s. Le PA, en revanche est très stable dans ces conditions ^[52, 54-56, 58]. Il ne peut donc pas être responsable de l'évolution

des propriétés avec le vieillissement. Quel que soit son état en sortie d'extrudeuse il n'évolue pas dans les conditions de vieillissement.



Figure 85 : Diffractogrammes des mélanges tps70s et tps70d : effet des conditions d'extrusion

IV.4.3 Biodégradation

La biodégradabilité des mélanges a été testée en tout début d'étude sur deux formulations selon la norme CEN 14855. Les matériaux ont été réalisés en mélangeur et contiennent 70 et 30 % d'amidon plastifié par 50% de glycérol. Chacune des formulations contient 1% de CMC La **Figure 86** montre l'évolution du pourcentage de minéralisation du carbone en fonction du temps pour chacune des compositions, ainsi que pour le PA pur. Il va croissant avec la quantité d'amidon plastifié. Le PA pur n'est pas du tout minéralisé tandis que l'échantillon contenant 70% d'amidon est minéralisé à 40% au bout de 40 jours. Seul l'amidon est donc minéralisé.

Pour qu'un matériau composé d'un mélange de constituant puisse être considéré comme biodégradable, il faut que 90% du carbone soit minéralisé au bout de 45 jours. Aucun des mélanges n'est donc biodégradable. Cependant, le test permet de voir que l'amidon, même

après mélange avec le PA, reste accessible aux enzymes. Ceci s'accorde avec les résultats d'extraction qui montrent que la phase d'amidon est en partie continue, même en faible proportion.



Figure 86: pourcentage de minéralisation des mélanges amidon plastifié/PA, norme CEN 14855, 58°C

Vu le temps très long du test, et la température, il n'est pas impossible non plus que le mélange change de morphologie. Malheureusement, il n'est pas possible de récupérer la matière pour étudier le mécanisme de dégradation en détail.

IV.4.4 Conclusion

Comme la plupart des matériaux à base d'amidon, les propriétés évoluent avec le temps à cause de la rétrogradation de l'amidon. Ni la présence du PA, ni celle de la CMC ne permettent de stabiliser l'amidon. Ainsi, les propriétés mécaniques subissent les effets de la rétrogradation avec une augmentation de la contrainte maximale et une diminution de

l'allongement à la rupture, comme cela a déjà été constaté dans les mélanges amidon/PCL et amidon PEA.^[29, 30]

Même en mélange avec le PA, l'amidon conserve sa biodégradabilité. La co-continuité observée dans le chapitre IV.2 le rend accessible aux micro-organismes et aux réactions biologiques et permet sa minéralisation. En revanche, le PA conserve son inertie biochimique.

Conclusion Générale

V CONCLUSION GENERALE

La réalisation de mélanges à base d'amidon plastifié et de PA 11 en une seule opération d'extrusion s'est avérée possible en utilisant un compatibilisant polysaccharidique. La modification chimique du chitosane, s'est avérée très difficile à réaliser en milieu fondu, à cause de la faible réactivité des fonctions amine en milieu acide, et très difficile à mélanger à l'amidon à cause du manque de solubilité du chitosane dans le glycérol à pH neutre.

En revanche, les polysaccharides anioniques: CMC, carraghénane et alginate de sodium, peuvent être mélangés avec l'amidon plastifié.

Malgré leur grande similitude chimique, seul le dérivé de cellulose permet une amélioration réelle des propriétés mécaniques du mélange avec une augmentation simultanée de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec seulement 1% de CMC, formulation qui représente un optimum entre compatibilisation et adhésion interfaciale d'une part et consommation du glycérol par la CMC pour sa plastification d'autre part. Les travaux menés sur les différents plastifiants ont permis de mettre au point une formulation et un procédé de mélange qui nécessitent peu de plastifiant, tout en déstructurant correctement la CMC. En effet, bien que très semblable à l'amidon, la CMC reste très peu soluble dans le glycérol, et la présence de sorbitol ou d'eau permet de faciliter sa déstructuration et sa solubilisation dans l'amidon plastifié.

Les études en mélangeur ont permis de mettre au point un procédé optimal de mélange en deux étapes, avec une première étape de plastification de l'amidon et de déstructuration de la CMC en présence d'eau et de glycérol, puis dans une deuxième étape, le mélange de l'amidon plastifié avec le PA.

Ce procédé a pu être transposé en extrusion afin d'obtenir, en un seul passage, un mélange très faiblement dégradé.

La morphologie des mélanges a été étudiée par différentes techniques : rhéologie, extraction sélective, conductivité électrique, modélisation du module d'Young et microscopie électronique à balayage.

Les techniques permettent de définir les bornes de l'inversion de phase et comment elle s'effectue. La percolation de l'amidon a lieu dès 30% d'amidon plastifié. Dès lors, il forme une phase continue avec le PA, mais il subsiste des nodules d'amidon plastifié isolés jusqu'à 80%. A cette composition, la co-continuité est complète. La déconnexion du PA en nodules a lieu ensuite vers 90% d'amidon plastifié. Sur une très large gamme de composition, l'amidon est en partie dispersé et le PA en phase continue. En l'absence de compatibilisant, les nodules d'amidon sont moins dispersés et la continuité est plus importante. La présence de CMC

permet de prévenir la coalescence des nodules et de stabiliser l'interface amidon/ PA. Le rôle de la CMC dans l'adhésion interfaciale a par ailleurs été mis en évidence par des mesures de tension interfaciale et de contrainte maximale. La CMC, bien que porteuse de fonctions polaires, permet d'augmenter la composante dispersive de la tension de surface de l'amidon plastifié et ainsi augmenter le travail d'adhésion entre l'amidon plastifié et le PA.

Enfin, le vieillissement des mélanges a également été étudié. Ni la présence de CMC, ni celle du PA n'empêchent la recristallisation de l'amidon, à l'origine de modification des propriétés mécaniques. Le vieillissement provoque simultanément une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation de la contrainte maximale. Parallèlement, une transition mécanique supplémentaire apparaît qui indique une réorganisation de l'amidon. Des analyses de diffractions X ont mis en évidence une cristallisation type V couramment observée en présence de glycérol. Cependant, la présence du PA n'empêche pas la biodégradation de l'amidon.

La CMC permet donc d'obtenir un mélange à base d'amidon compatibilisé. L'utilisation de PA11 en fait un matériau totalement issu d'agro-ressource mais son prix élevé limite pour le moment les applications industrielles possibles. En effet, si la CMC permet de compatibiliser les polymères et d'améliorer, grâce au PA, les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié, celles-ci restent inférieures à celles des polyoléfines tel que le PE et le PP. Les différentes qualités du PA11 (résistance mécanique et chimique) qui ont fait son succès commercial sont grandement atténuées par l'amidon, et le prix du mélange reste trop élevé même quand l'amidon est majoritaire.

Plus qu'un nouveau mélange, c'est une méthode de compatibilisation qui fait ici ses preuves. L'utilisation d'un polysaccharide comme compatibilisant des mélanges à base d'amidon plastifié est une voie qui semble plus efficace que la modification chimique de l'amidon. La grande diversité des polymères hydrophobes polaires actuels et à venir laisse un certain avenir à cette méthode. Si le PA11 est actuellement l'un des rares polymères d'origine végétale réellement commercialisé, d'intenses recherches sont en cours pour lui faire concurrence dans le domaine des agro-ressources, et une grande partie de ces recherches concernent justement les polyamides et polyesteramides. Il n'est donc pas exclu que, dans un avenir proche, cette technique ait besoin d'être étendue à d'autres mélanges.

Conclusion Générale

Les suites à donner à ce travail s'articulent autour de deux points:

- L'étude des procédés de mises en forme, afin de complémenter les propriétés des mélanges
- La compréhension des interactions CMC/ polyamide pour étendre le potentiel de compatibilisation à d'autres couples de polymères

Bibliographie

- 1. S. Wu. "Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects". Polymer Engineering and Science 27(5), pp. 335-343. 1987.
- G. Serpe, J. Jarrin & F. Dawans. "Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends". Polymer Engineering and Science 30(9), pp. 553-565. 1990.
- 3. D.R. Paul & J.W. Barlow. "Polymer blends (or alloys)". Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry C18(1), pp. 109-168. 1980.
- 4. R.M. Ho, C.H. Wu & A.C. Su. "Morphology of plastic/rubber blends". Polymer Engineering and Science 30(9), pp. 511-518. 1990.
- N. Kitayama, H. Keskkula & D.R. Paul. "Reactive compatibilization of nylon 6/styrene-acrylonitrile copolymer blends. Part 1. Phase inversion behavior". Polymer 41(22), pp. 8041-8052. 2000.
- 6. V. Everaert, L. Aerts & G. Groeninckx. "Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition". Polymer 40(24), pp. 6627-6644. 1999.
- D. Bourry & B.D. Favis. "Co-continuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity". Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 36(11), pp. 1889-1899. 1998.
- 8. T.S. Omonov, C. Harrats, P. Moldenaers & G. Groeninckx. "Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios". *Polymer* **48**(20), pp. 5917-5927 (2007).
- R.C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam & A.D. Gotsis. "Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension". *Polymer* 40(4), pp. 827-834 (1999).
- 10. E. Schwach. "Etudes de systemes multiphases biodegradables à base d'amidonde blé plastifié Relation structure propriétés Approche de la compatibilisation". thèse de l'université de Reims-Champagne Ardenne ed. 2004, 222 p.
- L.E. Nielsen. "Mechanical Properties of Polymers and Composites, Pt. 2". 1974, 320 p.
- 12. W.E.A. Davies. "The elastic constants of a two-phase composite material". *Journal of Physics D: Applied Physics* **4**(8), pp. 1176-1181 (1971).
- 13. A.Y. Coran & R. Patel. "Predicting elastic moduli of heterogeneous polymer compositions". Journal of Applied Polymer Science 20(11), pp. 3005-3016. 1976.
- J. Lyngaae-Jorgensen, A. Kuta, K. Sondergaard & K.V. Poulsen. "Structure and properties of polymer blends with dual phase continuity". *Polym Networks Blends* 3(1), pp. 1-13 (1993).

- 15. L.E. Nielsen. "Simple theory of stress-strain properties of filled polymers". Journal of Applied Polymer Science 10(1), pp. 97-103. 1966.
- 16. E.D. Bliznakov, C.C. White & M.T. Shaw. "Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin". Journal of Applied Polymer Science 77(14), pp. 3220-3227. 2000.
- 17. L. Nicolais & M. Narkis. "Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region". Polymer Engineering and Science 11(3), pp. 194-199. 1971.
- 18. B. BOURSIER. "Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires". <u>In</u> : "Technique de l'ingenieur". 2005,
- 19. J.J.G. van Soest, D. de Wit, H. Tournois & J.F.G. Vliegenthart. "Retrogradaton of potato starch as studied by Fourier transform infrared spectroscopy". Starch/Staerke 46(12), pp. 453-457. 1994.
- 20. R.C.R. Souza & C.T. Andrade. "Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch". Advances in Polymer Technology 21(1), pp. 17-24. 2002.
- 21. I. Tomka. "Thermoplastic starch". Advances in Experimental Medicine and Biology 302(Water Relat. Foods), pp. 627-637. 1991.
- 22. S.H.D. Hulleman, F.H.P. Janssen & H. Feil. "The role of water during plasticization of native starches". Polymer 39(10), pp. 2043-2048. 1998.
- 23. D. Lourdin, H. Bizot & P. Colonna. ""Antiplasticization" in starch-glycerol films?". Journal of Applied Polymer Science 63(8), pp. 1047-1053. 1997.
- 24. X. You, L. Li, J. Gao, J. Yu & Z. Zhao. "Biodegradable extruded starch blends". Journal of Applied Polymer Science 88(3), pp. 627-635. 2003.
- K. Krogars, J. Heinamaki, M. Karjalainen, A. Niskanen, M. Leskela & J. Yliruusi. "Enhanced stability of rubbery amylose-rich maize starch films plasticized with a combination of sorbitol and glycerol". International Journal of Pharmaceutics 251(1-2), pp. 205-208. 2003.
- 26. X.-F. Ma & J.-G. Yu. "The plastcizers containing amid groups for thermoplastic starch". *Carbohydrate Polymers* **57**, pp. 197-203 (2004).
- 27. F.J. Rodrigez-Gonzalez, B.A. Ramsay & B.D. Favis. "Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with hight glycerol content". *Carbohydrate Polymers* **58**, pp. 139-147 (2004).
- 28. C. Bastioli. "Properties and application of Mater-Bi starch based materials". *Polymer Degradation and Stability* **59**, pp. 263-272 (1998).
- 29. L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro & C. Fringant. "Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties". Journal of Applied Polymer Science 76(7), pp. 1117-1128. 2000.

- 30. L. Averous, L. Moro, P. Dole & C. Fringant. "Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone". *Polymer* **41**, pp. 4157-4167 (2000).
- D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot & P. Colonna. "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials". Polymer 38(21), pp. 5401-5406. 1997.
- 32. O. Martin, E. Schwach, L. Averous & Y. Couturier. "Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch". *Starch/Stärke* **53**(8), pp. 372-380 (2001).
- 33. O. Martin & L. Averous. "Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systeme". *Polymer* **42**, pp. 6209-6219 (2001).
- 34. M.F. Koenig & S.J. Huang. "Biodegradable blends and composites of poly caprolactone and starch derivatives". *Polymer* **36**, pp. 1877-1882 (1995).
- 35. Y. Lu, L. Tighzert, P. Dole & D. Erre. "Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources". Polymer 46(23), pp. 9863-9870. 2005.
- 36. Y. Lu, L. Tighzert, F. Berzin & S. Rondot. "Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources". Carbohydrate Polymers 61(2), pp. 174-182. 2005.
- 37. N. Boquillon & C. Fringant. "Polymer networks derived fromcuring of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners". *Polymer* **41**, pp. 8603-8613 (2000).
- 38. J. Lu, S. Khot & R.P. Wool. "New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization". *Polymer* **46**, pp. 71-80 (2005).
- 39. F.J. Rodrigez-Gonzalez, B.A. Ramsay & B.D. Favis. "High perfomance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene". *Polymer* 44, pp. 1517-1526 (2003).
- 40. D.S. Rosa, C.G.F. Guedes, A.G. Pedroso & M.R. Calil. "The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly(ε-caprolactone) with corn starch blends". *Materials Science and Engineering C* 24, pp. 663-670 (2004).
- 41. P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis & C. Panayiotou. "Processing and characterisation of starch/polycaprolactone products". *Polymer Degradation and Stability* **77**, pp. 17-24 (2002).
- 42. M. Avella, M.E. Errico, P. Laurienzo, E. Martuscelli, M. Raimo & R. Rimedio. "Preparation and caracterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites". *Polymer* **41**, pp. 3875-3881 (2000).
- 43. J.-F. Zhang & X. Sun. "Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride". *Biomacromolecules* (2004).

- 44. C.-S. Wu. "Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composites". *Polymer Degradation and Stability* **80**, pp. 127-134 (2003).
- 45. S. Richardson & L. Gordon. "Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives". *Analytica Chemica Acta* **497**, pp. 27-65 (2003).
- 46. V.D. Miladinov & M.A. Hanna. "starch esterification by reactive extrusion". *Industrial Crops and Products* **11**, pp. 51-57 (2000).
- 47. R. Santayamon & J. Wootthikanokkhan. "Modification of cassava starch by using proprionic anhydride and properties of the starch-blended polyerster polyurethane". *Carbohydrate Polymers* **51**, pp. 17-24 (2003).
- 48. P. Dubois, M. Krishnan & R. Narayan. "Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharide by ring-opening polymerization". *Polymer*, pp. 3991-3100 (1999).
- 49. A. Olivier. "Modification de l'amidon par greffage de l'allylurée sous faisceau d'électrons". thèse de l'Université des Sciences et Technologie de Lille ed. 2000, 255 p.
- 50. C.G. Cho & K. Lee. "Preparation of starch-g-polystyrene copolymer by emulsion polymerisation". *Carbohydrate Polymers* **48**, pp. 125-130 (2002).
- 51. M.I. Kohan. "Nylons". 1973, -683 p.
- 52. S. Acierno & P. Van Puyvelde. "Effect of short chain branching upon the crystallization of model polyamides-11". Polymer 46(23), pp. 10331-10338. 2005.
- 53. G. Serpe & N. Chaupart. "Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11". Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 34(14), pp. 2351-2365. 1996.
- 54. F. Poulard. "Adhesion du polyamide 11 : mécanismes et vieillisement hygrothermal". thèse de l'école des mines de Paris ed. 1998, 205 p.
- 55. B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominette & J. Verdu. "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water". *Polymer* **43**, pp. 6439-6447 (2002).
- 56. S. Acierno & P. Van Puyvelde. "Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content". Journal of Applied Polymer Science 97(2), pp. 666-670. 2005.
- 57. Arkema. "document technique Rilsan B". 2006.
- 58. G. Serpe, N. Chaupart & J. Verdu. "Ageing of Polyamide 11 in acid solutiop". *Polymer* **38**(8), pp. 1911-1917 (1997).
- 59. U. Klun, J. Friedrich & A. Krazan. "Polyamide-6 degradation by a lignolytic fungus". *Polymer Degradation and Stability* **79**, pp. 99-104 (2003).

- 60. K. Tomita, N. Hayashi, N. Ikeda & Y. Kikuchi. "Isolation of a thermophilic bacterium degrading some nylons". *Polymer Degradation and Stability* **81**, pp. 511-514 (2003).
- 61. T. Deguchi, M. Kakezawa & T. Nishida. "Nylon biodegradation by lignin-degrading fungi". Appl Environ Microbiol 63(1), pp. 329-331. 1997.
- 62. N. Kawasaki, A. Nakayama, N. Yamano, S. Takeda, Y. Kawata, N. Yamamoto & S.i. Aiba. "Synthesis, thermal and mechanical properties and biodegradation of branched polyamide 4". Polymer 46(23), pp. 9987-9993. 2005.
- 63. J. Ramiro, J.I. Eguiazabal & J. Nazabal. "Structure and mechanical properties of blends of poly(ether imide) and an amorphous polyamide". European Polymer Journal 42(2), pp. 458-467. 2006.
- 64. S. Jose, B. Francis, S. Thomas & J. Karger-Kocsis. "Morphology and mechanical properties of polyamide 12/polypropylene blends in presence and absence of reactive compatibiliser". Polymer 47(11), pp. 3874-3888. 2006.
- 65. S. Jose, S.V. Nair, S. Thomas & J. Karger-Kocsis. "Effect of reactive compatibilization on the phase morphology and tensile properties of PA 12/PP blends". Journal of Applied Polymer Science 99(5), pp. 2640-2660. 2006.
- G. Hu, B. Wang & X. Zhou. "Effect of EPDM-MAH compatibilizer on the mechanical properties and morphology of nylon 11/PE blends". Materials Letters 58(27-28), pp. 3457-3460. 2004.
- 67. S.C. Tjong & Y.Z. Meng. "Structural-mechanical relationship of epoxy compatibilized polyamide 6/polycarbonate blends". Materials Research Bulletin 39(11), pp. 1791-1801. 2004.
- 68. R. Jeziorska. "Studies on reactive compatibilisation of polyamide 6/poly(butylene terephthalate) blends by low molecular weight bis-oxazoline". Polymer Degradation and Stability 90(2), pp. 224-233. 2005.
- 69. A. Lahor, M. Nithitanakul & B.P. Grady. "Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with a sodium-neutralized carboxylate ionomer". European Polymer Journal 40(11), pp. 2409-2420. 2004.
- M.E. Villarreal, M. Tapia, S.M. Nuno-Donlucas, J.E. Puig & R. Gonzalez-Nunez. "Mechanical properties of polystyrene/polyamide 6 blends compatibilized with the ionomer poly(styrene-co-sodium acrylate)". Journal of Applied Polymer Science 92(4), pp. 2545-2551. 2004.
- 71. G.C. Gemeinhardt, A.A. Moore & R.B. Moore. "Influence of ionomeric compatibilizers on the morphology and properties of amorphous polyester/polyamide blends". Polymer Engineering and Science 44(9), pp. 1721-1731. 2004.
- 72. V.A. Deimede, K.V. Fragou, E.G. Koulouri, J.K. Kallitsis & G.A. Voyiatzis. "Miscibility behavior of polyamide 11/sulfonated polysulfone blends using thermal and spectroscopic techniques". Polymer 41(26), pp. 9095-9101. 2000.

- 73. Hercules. "Aqualon, Sodium Carboxymethylcellulose, Physical and Chemical Properties". 2006.
- 74. T. Heinze & A. Koschella. "Carboxymethyl ethers of cellulose and starch A review". Macromolecular Symposia 223(Cellulose and Cellulose Derivatives), pp. 13-39. 2005.
- 75. Hercules. "Rheology of Aqualon water-soluble polymers in solution. Document technique aqualon". 2007.
- U. Kaestner, H. Hoffmann, R. Doenges & J. Hilbig. "Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose". Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 123-124, pp. 307-328. 1997.
- 77. R.M. Fuoss. "Polyelectrolytes". Discussions of the Faraday Society No. 11, pp. 125-35, discussion. 1951.
- 78. L.M. Zhang. "Synergistic blends from aqueous solutions of 2 cellulose derivatives". Colloid and Polymer Science 277(9), pp. 886-890. 1999.
- 79. C. Xiao, Y. Lu, H. Liu & L. Zhang. "Preparation and characterization of konjac glucomannan and sodium carboxymethylcellulose blend films". Journal of Applied Polymer Science 80(1), pp. 26-31. 2001.
- S.Sh. Rashidova, N.L. Voropaeva, G.V. Nikonovich, N.D. Burkhanova, S.M. Yugay, H.P. Pulatova, I.S. Ibragimov & I.N. Ruban. "The structures and physicochemical properties of mixtures of water-soluble polymers". Chromatographia 59(7/8), pp. 521-524. 2004.
- 81. Hercules. "Blanose cellulose gum, Behavior in neutral and acidic milk system. document technique aqualon". 2002.
- 82. H. Zaleska, P. Tomasik & C. Lii. "Formation of carboxymethyl cellulose-casein complexes by electrosynthesis". Food Hydrocolloids 16(3), pp. 215-224. 2002.
- K. Damianou & V. Kiosseoglou. "Stability of emulsions containing a whey protein concentrate obtained from milk serum through carboxymethylcellulose complexation". Food Hydrocolloids 20(6), pp. 793-799. 2006.
- 84. N. Diftis & V. Kiosseoglou. "Improvement of emulsifying properties of soybean protein isolate by conjugation with carboxymethyl cellulose". Food Chemistry 81(1), pp. 1-6. 2003.
- 85. K. Ogawa, T. Yui & K. Okuyama. "Three D structures of chitosan". *international Journal of Biological Macromolecules* **34**, pp. 1-8 (2004).
- 86. K. Kurita. "Controlled functionalization of the polysaccharid chitin". *Progress in Polymer Science* **26**, pp. 1921-1971 (2001).
- 87. S. Fujii, H. Kumagai & N. Noda. "Preparation of poly(acyl)chitosan". *Carbohydrate Research* **83**, pp. 389-393 (1980).

- 88. Z. Zong, Y. Kimura, M. Takahashi & H. Yamane. "Characterisation of chemical and solid state structures of acylated chitosans". *Polymer* **41**, pp. 899-906 (2000).
- 89. S. Hirano & T. Moriyasu. "Some novel N-(carboxyacyl)chitosan filaments". *Carbohydrate Polymers* **55**, pp. 245-248 (2004).
- N. Follain, C. Joly, P. Dole, B. Roge & M. Mathlouthi. "Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system". Carbohydrate Polymers 63(3), pp. 400-407. 2006.
- 91. N. Follain. "Mélanges miscibles à base d'amidon relation formulation/propriété". Thèse de l'université de Reims Champagne Ardenne ed. 2003, 324 p.
- 92. C.L. Tien, M. Lacroix, P. Ispas-Szabo & M.-A. Mateescu. "N-acylated chitosan: Hydrophobic matrices for controlled drug release". *Journal of Controlled Release* **93**, pp. 1-13 (2003).
- 93. J.J.G. van Soest & J.F.G. Vliegenthart. "Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties". *Trends in Biotechnology* **15**(6), pp. 208-213 (1997).
- 94. L. Godbillot, P. Dole, C. Joly, B. Roge & M. Mathlouthi. "Analysis of water binding in starch plasticized films". Food Chemistry 96(3), pp. 380-386. 2006.
- M. Castro, F. Prochazka & C. Carrot. "Cocontinuity in immiscible polymer blends: A gel approach". Journal of Rheology (New York, NY, United States) 49(1), pp. 149-160. 2005.
- 96. E. Schwach & L. Averous. "Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties". Polymer International 53(12), pp. 2115-2124. 2004.
- 97. G. Della Valle, A. Buleon, P.J. Carreau, P.A. Lavoie & B. Vergnes. "Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch". Journal of Rheology (New York) 42(3), pp. 507-525. 1998.
- J.A. Galloway & C.W. Macosko. "Comparison of methods for the detection of cocontinuity in poly(ethylene oxide)/polystyrene blends". Polymer Engineering and Science 44(4), pp. 714-727. 2004.
- 99. A.R. Bhattacharyya, A.K. Ghosh & A. Misra. "Ionomer compatibilised PA6/EVA blends: mechanical properties and morphological characterisation". *Polymer* **44**(5), pp. 1725-1732 (2003).
- 100. P.C. Kuo, D. Sahu & H.H. Yu. "Properties and biodegradability of chitosan/nylon 11 blending films". *Polymer Degradation and Stability* **91**(12), pp. 3097-3102 (2006).
- B.A. Newman, T.P. Sham & K.D. Pae. "A high-pressure x-ray study of Nylon 11". Journal of Applied Physics 48(10), pp. 4092-4098. 1977.
- T. Liu, K. Ping Lim, W. Chauhari Tjiu, K.P. Pramoda & Z.K. Chen. "Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites". *Polymer* 44(12), pp. 3529-3535 (2003).

103. M.A. Ottenhof & I.A. Farhat. "The effect of gluten on the retrogradation of wheat starch". Journal of Cereal Science 40(3), pp. 269-274. 2004.