HAL
open science

Films composites amidon de manioc-kaolinite : influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films

Jean Aimé Mbey

To cite this version:

Jean Aimé Mbey. Films composites amidon de manioc-kaolinite : influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0006 . tel-01749332

HAL Id: tel-01749332

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749332

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Centre National de la
Recherche Scientifique

Laboratoire Environnement et Minéralurgie
UMR CNRS 7569

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
UPR CNRS 3349

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement

THESE

présentée à

L'Université de Lorraine

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Géosciences

par

Jean Aimé MBEY

FILMS COMPOSITES AMIDON DE MANIOC-KAOLINITE : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films

Soutenu publiquement le 11 Février 2013 devant la commission d'examen

M. COQUERET Xavier	Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	Rapporteur
M. MARTIN François	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
M. BOLY Vincent	Professeur, Université de Lorraine	Examinateur
M. POLLET Eric	Maître de Conférences, Université de Strasbourg	Examinateur
M. THOMAS Fabien	Directeur de recherche CNRS, LEM-Nancy	Directeur de Thèse
Mme. HOPPE Sandrine	Chargé de recherche CNRS, LRGP-Nancy	Codirectrice de thèse
M. NJOPWOUO Daniel	Professeur, Université de Yaoundé I	Invité

DEDICACE

A ma défunte sœur,

Catherine Félicité MBEY

REMERCIMENTS

A tous les personnels du Laboratoire Environnement et minéralurgie (LEM-Nancy) qui par leur sympathie et leur présence m'ont permis, chaque jour, de ne jamais me sentir seul durant ces trois années passées loin des miens;

à Fabien THOMAS, pour tant de choses que je ne saurais exprimer et pour lesquelles j'aurai voulu trouver plus que « MERCI ». J'espère ne pas t'avoir trop déçu.

à Sandrine HOPPE, merci d'avoir accepté de co-diriger ce travail malgré un agenda fort rempli.

Merci aux membres de ce jury de thèse, qui me font l'honneur d'examiner ce modeste travail.

J'ai une pensée spéciale pour ceux qui m'ont mis le pieds à l'étrier, Dr Liboum et Professeur Daniel Njopwouo. Leur confiance et leur soutien ont rendu possible l'enfantement de cette thèse.

Je voudrais que tous ceux que j'ai bousculé pour diverses raisons trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance et de ma gratitude. Je pense à Odile B. (avant même que j'arrive au LEM), Angélina R. et Frédéric V. (en souvenir de ces réunions autours des kaolinites), Yves W. (dès les premières heures), Céline C., Renaud G., Guirec O., Lise S., Allan B., Jérôme D., El Aïd J., Laurent F. (ENSEM), Nicole M., Mukendi K., Karine D., Manuel P., Delphine M.

Merci à Dombou K. H. épouse Noubissi, O'Ngoti A, Pédier Bopnda V., Essongo Nkoue C., Tchoutcha Pamen M., Kinyok Mc J., Mandeng, Ndono Bidja P., Biya A., Gwem S., Makong Fandji M., Beyinda M., Kwedi R., Ebode Odi J., Tah Fomunoh D., Ambassa Anengue, Douala Feyem R., Siakam Wendji A., Kamgang Youbi G., Tadié T.A., Noukemi A.R., Nzieutzoue C. épouse Ngounou, Taquet N., Avella A.C., Ekono N.G., Kembeu K.A.F., Guiegou B., Tchakouté R., Biloa D.H., Tognia N. L., Matemb Ma Ntep T.J., Seuyeb S. H.L., pour le privilège qu'ils me font de compter parmi leurs proches.

Merci à toux ceux avec qui nous avons fait nos premiers pas mal assurés empreint de rêves, de doutes et de peurs dans une aventure de thèse. En particulier je pense à Ngally Sabouang, Kinyok, Balo Maddi, Mache;

à ma fratrie de France : Ndjee JDD , Fefa G. , Saidou Naina, Ngo Mandeng M.J., Enganalim A.B., Mezing M., Coulibaly S., Nkodo S.L., Mbieleu N., Mbenja E.O., Mallo

K.E.J., Hounkonnou O., Correa E., Cantus M-O., Cantus B., Michel H., Michel F., Kanda J.M., Kamgueu P.O., Fatombi K.J., Coulibaly V. ;

à mes compagnons de soirées UNO, Jungle speed, Tarot, Pick two, Fondue,…;

à tous les sympathiques doctorants que j'ai eu plaisir à côtoyer : Alloul H., Merlin J., Taquet N., Lovy L., Krapf M-E., Paineau E. ; Rivard C., Pasquini L., Piriou P., Zangue H., Martinin A., Grandjean M., Duverger A. ; Kassir M. ; Nafeh Kassir. L. ; Moussa M. ; Arraj T., Coulibaly S. ;

Ma famille, cœur d'édification de mon « moi » : Mbey Jean et Ngo Ngondo Julienne, mes parents; Tiihe Guillaume de Dieu (alias Ndômbôl Mbey), Ngondo Mbey Daniel, Mbey Mbey Yves Didier, Ngo Mbey Julienne Armelle et Ngo Mbey Anne Bertille.

Merci à toutes ces personnes avec qui j'ai échangé un sourire, un fou rire, un regard et plein de petits riens qui m'ont fait apprécier le « *simplement vivre* » en présence et avec l'humain.

Enfin, dernier mais pas le moindre, je voudrais rendre grâce à celui par qui toute chose est possible : HILOLOMBI (DIEU).

DEDICACE **I**

REMERCIMENTS **II**

RESUME **VII**

ABSTRACT **VIII**

INTRODUCTION GENERALE **1**

REFERENCES **7**

CHAPITRE I **10**

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **10**

MINERAUX ARGILEUX, AMIDON ET (NANO)COMPOSITES **10**

INTRODUCTION **10**

I : MINERAUX ARGILEUX **11**

I.1 : Définition 11
I.2: Classes de minéraux argileux 11
I.3 : Argiles kaoliniques : composition et usages 13
I.4 : Argiles et matériaux composites 14

II : L'AMIDON **16**

II.1 : Présentation 16
II.2 : Composition de l'amidon et structure de base 16
II.2.1 : Amylose 17
II.2.2 : Amylopectine 18
II.3 : Morphologie des grains d'amidon 19
II.4 : Structure semi-cristalline des grains d'amidon 20

III : PREPARATION DES FILMS A BASE DE BIOPOLYMERES ET PROPRIETES DES FILMS **24**

III.1 : Obtention d'un état déstructuré 24
III.1 : Mise en forme par voie sèche 24
III.2 : Mise en forme par voie humide 25
III.3: Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon 25
III.3.1 : Température de transition vitreuse (Tg) et teneur en eau 26
III.3.2 : Nature et teneur du plastifiant 28
III.3.3. Cristallinité dans les films 28

IV : LES (NANO)COMPOSITES POLYMERES BIODEGRADABLES-ARGILES **29**

IV.1 : Modes de synthèse des (nano)composites 29
IV.1.1 : Polymérisation In situ 29
IV.1.2 : Dispersion en solution 29

IV.1.3 : Dispersion en milieu fondu 29
IV.2: (Nano)composites de biopolymères 30
IV.2.1 : (Nano)composite d'acétate de cellulose 30
IV.2.2: (Nano)composite du chitosane 31
IV.2.3: (Nano)composites de gluten.....32
IV.2.4: (Nano)composite de gélatine.....32
IV.2.5: (Nano)composite d'amidon.....34

V : TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES (NANO)COMPOSITES 36

VI : USAGES ET DEVELOPPEMENT COMMERCIAL 38

CONCLUSION 41

REFERENCES 43

CHAPITRE II 51

MATERIAUX ET METHODES 51

INTRODUCTION 51

I : PREPARATION DE L'AMIDON DE MANIOC 51

I.1 : Production de l'amidon de manioc.....51
I.2 : Caractérisation.....51
a) Teneur en eau 51
b) pH de l'amidon.....52
c) Teneur en matière minérale.....52
c) Analyse élémentaire.....52
d) Type cristallin.....52

II : CARACTERISATION DE LA KAOLINITE 53

II.1 : Origine et minéralogie.....53
II.2 : Traitement de la kaolinite 53

III : PREPARATION DES FILMS COMPOSITES 54

III-1 : Mise au point.....54
III-2 : Protocole de préparation 55

IV : METHODES D'ANALYSE 56

IV.1 : Diffraction de rayons X (DRX).....56
IV.2 : Spectroscopie Infrarouge (IR).....57
IV.3 : Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) 57
IV.4 : Microscopies 60
IV.5 : Analyses thermiques.....60
IV.5.1 : Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) 60
IV.5.2 : Analyse thermique à vitesse contrôlée (CRTA).....62
IV .6 : Traction 63
IV.7 : Prise d'eau.....65
IV.8 : Transparence 66

RÉFÉRENCES 67

CHAPITRE III **69**

INTERCALATION ET DESINTERCALATION DU DMSO DANS LA KAOLINITE **69**

INTRODUCTION **69**

I-RESUME DE L'ARTICLE **69**

II- INTERCALATION ET DESINTERCALATION DU DMSO **71**

CHAPITRE IV **90**

PROPRIETES DES FILMS COMPOSITES AMIDON DE MANIOC-KAOLINITE **90**

INTRODUCTION **90**

I : RESUME DES ARTICLES **90**

II : INFLUENCE DE LA CHARGE SUR LES PROPRIETES DES FILMS **92**

II-1 : Transition vitreuses, dispersion de la charge, prise d'eau et barrière aux UV-visibles 92

II-2 : Comportement mécanique et analyse thermique.....103

III : ROLE DES INTERACTIONS ARGILE AMIDON DANS LES PROPRIETES DES FILMS **121**

CONCLUSION GENERALE **134**

Résumé

Cette étude porte sur des films composites à base d'amidon de manioc plastifié au glycérol et d'une argile kaolinique, comme charge minérale. L'origine et les mécanismes des interactions argile-amidon et leur rôle sur les propriétés des films ont été examinés.

Pour vaincre le caractère non-expansible de la kaolinite, une analyse du mécanisme de son exfoliation a été effectuée par insertion du diméthylsulfoxyde (DMSO) suivi d'un échange en milieux acétate d'éthyle et acétate d'ammonium. Une forte déstructuration de l'édifice cristallin de la kaolinite suite à l'échange est observée. La réassociation des feuillets après échange est désordonnée et permet d'escompter une meilleure dispersion de l'argile intercalée au sein d'une matrice de polymère. Ceci est confirmée par les analyses comparées de microscopie et de diffraction des rayons X sur des films incorporant diverses doses de la kaolinite brute ou intercalée au DMSO. L'abaissement de la température de transition vitreuse et du module élastique, ainsi qu'une augmentation des effets de barrières à la décomposition thermique, à la diffusion de vapeur d'eau et à la transmission des UV visibles indiquent une dispersion meilleure de la kaolinite préalablement intercalée.

L'orientation des chaînes de macromolécules et la diffusion du plastifiant transporté à l'interface par les particules d'argile sont les deux mécanismes qui justifient l'effet plastifiant apporté par la charge. L'interférence des interactions amidon-argile sur les interactions chaîne-chaîne au sein de l'amidon induit une diminution de la cristallinité de la matrice d'amidon et participe à l'augmentation de la plasticité dans les films. Les interactions amidon-argile se sont avérées faibles du fait des répulsions électrostatiques associées à quelques interactions associatives de type pont hydrogène.

Abstract

In this study, composites films made from glycerol plasticized cassava starch and a kaolinite clay, as mineral filler, were studied. The origins and mechanisms of clay-starch interactions and their role on films properties are examined.

To deal with the unexpandable nature of kaolinite, an analysis of its exfoliation mechanism was done through dimethylsulfoxide (DMSO) intercalation followed by DMSO displacement using ethyl acetate and ammonium acetate. The crystalline structure of kaolinite is deeply disordered upon DMSO displacement because of a random reassociation of the clay layers. A better dispersion of the intercalated kaolinite within a polymer matrix is then expected. This expectation was confirmed by the comparison of microscopes and X-ray diffraction analyses on films charged with various dosages of raw or DMSO intercalated kaolinite. The lowering of the glass transition temperature and the elastic modulus together with the increase of barrier effects to thermal decomposition, water vapour diffusion and visible UV transmission, confirmed that the intercalated kaolinite is better dispersed.

The starch chain orientation coupled to increase starch/glycerol miscibility due to the transportation of glycerol at the interface by clay particles are the two mechanisms that better explained plasticization effect induced by the filler. The interference of starch-kaolinite interactions on starch chain-chain interactions caused a decrease of starch matrix cristallinity that contribute to increase plasticization. The starch-kaolinite interactions are found to be weak due electrostatic repulsion associated to some weak associative forces due to hydrogen bonds.

INTRODUCTION GENERALE

Les plastiques sont des matériaux dont l'intérêt dans divers domaines est indéniable. Un plastique désigne une matière synthétique ou non constituée de polymères, apte à être moulée ou modelée. Sur le plan thermique, il est soit thermoplastique, soit thermodurcissable. Un thermoplastique (polyéthylène, polypropylène, polystyrène ou polychlorure de vinyle) possède la propriété de se ramollir au delà d'une certaine température et de retrouver ses propriétés de départ au refroidissement tandis que le thermodurcissable (résine époxydique et polyuréthane) durcit de façon irréversible sous l'effet de la chaleur.

La consommation mondiale de plastique, d'après Siracusa et al. (2008), était en 2008 de plus de 200 millions de tonnes, avec une croissance annuelle estimée à 5%. Le polyéthylène est la matière première pour plastiques la plus demandée (29 %), suivi du polypropylène (19%) et du polychlorure de vinyle (12 %). Les domaines de consommation les plus importants du marché sont ceux de l'emballage (39 %) et du bâtiment et travaux publics (20 %). Dans les domaines de l'automobile et des équipements électriques et électroniques, les exigences d'usage stimulent les besoins d'innovation technologique qui contribuent à l'accroissement du secteur des plastiques (PlasticsEurope,[1] 2011).

Le développement de la production mondiale des plastiques s'accompagne nécessairement de répercussions environnementales. D'une part, les plastiques sont dans leur grande majorité produits à partir de dérivés pétroliers, une ressource non renouvelable ; d'autre part, les déchets plastiques sont unanimement connus comme source importante de pollution environnementale. Ils sont en effet, difficilement réutilisables et/ou recyclables dans la pratique. Les thermoplastiques sont potentiellement recyclables, contrairement aux thermodurcissables (Panda et al., 2010). La valorisation énergétique des plastiques dans des centrales thermiques et l'éducation au tri sélectif ont permis de diminuer significativement la quantité de déchets plastiques mis en décharge. Dans l'Union Européenne, 42 % des déchets plastiques produits durant l'année 2010 ont été mis en décharge (PlasticsEurope, 2011). Etant donné que la majorité de ces déchets sont non biodégradables, ils peuvent demeurer dans l'environnement pour de très longues périodes. Un fait marquant de ce que la non dégradation des plastiques peut causer est mis en évidence par le phénomène du « *7ème continent* » des

[1] www.plasticseurope.fr (consulté le 11/07/2012)

déchets plastiques qui fait état d'une accumulation de micro particules de déchets plastiques dans les océans pacifique et atlantique nord (Moore, 2003 ; Le Monde[2], 2012). Thompson et al., (2004), montrent que ces micro-débris granulaires ou fibreux dispersés dans les océans s'accumulent dans les zones pélagiques et les habitats sédimentaires, et sont ingérés par des organismes marins. Les conséquences environnementales d'une telle contamination sont encore inconnues.

Depuis une vingtaine d'années l'apparition des concepts tels que le développement durable, l'écologie industrielle ou la chimie verte, font évoluer les pratiques de production et de gestion des ressources. Dans cette optique, le développement durable qui, d'après le rapport Brundtland (1988), est *un mode de développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs*, doit être au cœur des préoccupations. La production des plastiques doit nécessairement intégrer cette préoccupation. Les produits polymères futurs doivent désormais être conçus et élaborés en prenant en compte le cycle de vie de « la conception à la réincarnation ». Il s'agit de prendre en compte l'impact écologique depuis les matières premières utilisées dans la synthèse, jusqu'à la fin de vie des produits lorsqu'ils entrent dans la chaîne des déchets (Narayan, 2006). Une telle approche devrait permettre de préserver les ressources et d'en assurer une utilisation pérenne. L'utilisation d'une biomasse renouvelable à l'échelle de l'année pour la production de nos plastiques serait plus en adéquation avec les idées de développement durable et d'écoresponsabilité. D'après l'European Bioplastic[3], 85 % des produits plastiques actuels peuvent être, d'un point de vue technique, remplacés par des plastiques biosourcés. Les bioplastiques sont définis comme étant des plastiques constitués uniquement ou en partie (en proportion significative) par du carbone non fossile c'est à dire issu de la biomasse nouvelle (contemporaine) et renouvelable (Narayan, 2006). Cette définition soulève la question de la distinction entre carbone nouveau et carbone fossile. Le dosage du rapport $^{14}C/^{12}C$, permet de faire cette distinction et constitue le principe de base de la norme ASTM D6866 qui quantifie le niveau biosourcé d'un matériau.

La production de bioplastiques est un domaine en développement. Cependant, de manière générale, les matériaux biosourcés restent assujettis à divers handicaps tels que la résistance mécanique, la sensibilité à l'eau, la perméabilité aux gaz (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, oxygène, ozone). Comme pour les plastiques issus de l'industrie pétrolière, les

[2] http://www.lemonde.fr/planete/article/2012/05/09/le-7e-continent-de-plastique-ces-tourbillons-de-dechets-dans-les-oceans_1696072_3244.html (consulté le 10/07/2012)
[3] www.european-bioplastics.org (consulté le 10/07/2012)

propriétés d'usage des plastiques biosourcés peuvent être significativement améliorées par formulation de composites. Il s'agit de matériaux formés de plusieurs constituants formant plusieurs phases (non gazeuses) dont l'une est continue (Work et al., 2004). Le développement des (nano)composites au cours des deux dernières décennies vient ouvrir plus de perspectives pour l'amélioration des propriétés des matériaux biosourcés. Le terme nanocomposite désigne un composite dans lequel une des phases au moins possède au moins une dimension de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m) (Work et al., 2004). Dans le développement des (nano)composites, la dispersion de la charge est un point critique pour les propriétés finales du matériau. D'une façon générale, le composite présente souvent une forte amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, et de barrière aux gaz ou à la lumière (Zeng et al., 2005 ; Alexandre et Dubois, 2000). Parmi les (nano)composites, les matériaux polymère-argile suscitent un grand intérêt (Okamoto, 2005 ; Ray et Bousmina, 2005; Avérous et Halley, 2009). Dans ce domaine, l'utilisation des argiles comme nanocharges est justifiée par leur biocompatibilité, leur disponibilité et par la taille nanométrique de leurs plaquettes ainsi que leurs propriétés physico-chimiques telles que leur grande surface spécifique, leur forte anisotropie de forme ou encore leur charge électrique. Les agiles de type 2 :1, telle que la montmorillonite, sont d'usage courant du fait de leur aptitude à s'exfolier aisément. La kaolinite reste très peu utilisée (De Carvalho et al., 2001 ; Wilhelm et al., 2003 ; Chen et Evans, 2005) malgré la grande abondance et la grande pureté des gisements kaoliniques (Murray, 1988). Il est par conséquent logique de postuler que, si les conditions de dispersion adéquates sont atteintes, l'utilisation des kaolinites comme charge dans les composites polymère-argile peut présenter un réel intérêt technique et économique.

La valorisation des ressources locales dans les pays les moins avancés comme le Cameroun, passe par l'identification des pistes d'utilisation des matériaux locaux qui offrent des possibilités de mise en œuvre locales simples et à faible coût. Elle doit tenir compte de la disponibilité des matières premières, de l'impact socio-économique à plus ou moins long terme, et de l'environnement de marché aussi bien local qu'international. Dans la perspective de la fabrication de plastiques bio-sourcés, l'amidon constitue une ressource naturelle versatile, renouvelable et disponible dont la production dans un pays comme le Cameroun peut être augmentée si des pistes d'utilisations pertinentes et maîtrisées sont mises en place. En effet, l'amidon est une ressource peu coûteuse dont la production est relativement simple de mise en œuvre. Lörcks (1997) rapporte que 30 % de la production mondiale d'amidon se fait par simple précipitation à partir d'une solution aqueuse. Le maïs, le blé et la pomme de

terre sont les sources les plus importantes des amidons vendus dans le monde. Le manioc, plante tropicale, contenant en moyenne 25 % en masse d'amidon (sur produits frais), ne figure pas dans les matières premières les plus en vue dans le domaine des amidons. Parmi les grands producteurs, les Etats Unis et l'Union européenne occupent les premières places. La Thaïlande est le premier exportateur mondial d'amidon de manioc (Europeean Commission DG Agriculture)[4]. Les pays subsahariens sont absents de la liste des producteurs d'amidon alors que le potentiel de production est grand. D'après Lörcks (1997), près de 50 % d'amidon produit est utilisé dans le domaine de l'agroalimentaire. S'agissant des domaines non alimentaires, le groupe Autrichien Zuckerforschung Tulln[5], indique que les papiers, les cartons et cartons ondulés viennent en tête de liste des domaines consommateurs d'amidon de l'Union Européenne. Dans le domaine des matières premières pour la production des plastiques biodégradables, emballages et moules, l'amidon apparaît être à moyen et long terme un matériau d'intérêt. Celui-ci est étudié dans divers milieux scientifiques pour la production de films à usage d'emballage (Lörks, 1997 ; Sorrentino et al., 2007 ; Rhim et NG, 2007). L'une des voies d'amélioration des propriétés mécaniques, de diffusion des fluides ou de résistance thermique des films à base d'amidon est l'adjonction de renforts minéraux, et les argiles apparaissent être de bons candidats (De Carvalho et al., 2001 ; Park et al., 2003 ; Chen et Evans, 2005).

Le Cameroun dispose de grands dépôts argileux notamment kaoliniques (Njopwouo, 1984 ; Njoya et al., 2006 ; Balo Madi, 2007 ; Pilaly et al., 2008 ; Ekosse, 2010). La valorisation de ces kaolinites dans le domaine des (nano)composites polymère–argile pourrait ouvrir d'autres voies d'usage de ces ressources. Le choix de l'association kaolinite-amidon de manioc pour entreprendre une quête de valorisation se justifie donc par trois faits majeurs : le potentiel de production du manioc, la grande disponibilité des matériaux kaoliniques au Cameroun et le souci de trouver d'autres pistes de valorisation des kaolinites du Cameroun. En effet, les domaines des produits cuits et des ciments sont actuellement les plus explorés et conduisent à des résultats significatifs (Elimbi et Njopwouo, 2002 ; Elimbi, 2004 ; Kamseu et al., 2007 ; Njoya et al., 2010 ; Tchakoute et al., 2012 ; Tchakouté et al., 2013) et l'activité de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux du Cameroun (MIPROMALO)[6] est un témoignage des résultats obtenus.

---

[4] http://ec.europa.eu/agriculture/eval/reports/starch/chapter2_en.pdf (Consulté le 03/07/2012)
[5] http://www.zuckerforschung.at/inhalt_en.php?titel=STARCH%20TECHNOLOGY&nav=nstaerkeinfo_en&con=cstaerk_en (Consulté le 9/08/2012)
[6] www.mipromalo.cm (Consulté le 31/102012)

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre global de la valorisation des ressources locales du Cameroun. Cette voie de valorisation pourrait en outre contribuer au développement des solutions de lutte contre la pollution associée aux déchets plastiques issus des ressources fossiles.

Sur le plan technologique, nous avons évalué l'effet de la charge minérale sur les propriétés mécanique, thermique et de barrière, des films composites élaborés à partir d'amidon de manioc et de kaolin. Pour optimiser la dispersion de la kaolinite dans la matrice polymérique, nous avons également testé son exfoliation par le diméthylesulfoxyde (DMSO).

L'enjeu scientifique de ce travail réside dans la connaissance des mécanismes moléculaires par lesquels la charge minérale agit sur les propriétés du composite. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux aspects. Nous avons tout d'abord étudié le mécanisme de l'exfoliation de la kaolinite par rupture des liaisons hydrogène interfeuillets, et de sa persistance après échange de l'exfoliant. Ensuite nous avons étudié les interactions entre l'interface de l'argile et les macromolécules de polysaccharides constituant l'amidon, en prenant en compte l'eau et les molécules de plastifiant (glycérol).

La présente thèse se décline en quatre chapitres définis comme suit :

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Ce chapitre porte sur l'état de l'art autour des propriétés des argiles notamment kaoliniques, des amidons et des (nano)composites de polymères biosourcés.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

Ici sont rapportés les différentes caractérisations des matériaux qui seront utilisés et les différentes techniques et /ou protocoles expérimentaux adoptés dans cette étude pour élaborer les films et les caractériser.

Chapitre III : Intercalation et Désintercalation du DMSO dans la kaolinite

Nous rapportons ici tous les résultats du travail amont dont le but était d'évaluer la possibilité d'obtenir une dispersion et une distribution optimale de la kaolinite au sein d'une matrice organique. Ce chapitre est présenté sous forme d'un article soumis dans la revue *Applied Clay Science*. Dans cet article, la diffraction des rayons X , la spectroscopie infra rouge, la microscopie électronique ainsi que les analyses thermiques sont utilisés pour mettre en évidence les incidences induites par l'intercalation et la désintercalation du DMSO sur la structure de la kaolinite.

Chapitre IV : Propriétés des films composite Amidon de Manioc - Kaolinite

Ici sont rapportés les résultats de la caractérisation des films élaborés et les conclusions ou hypothèses établies quant au rôle de l'interface et des interactions amidon-argile. Dans un premier temps nous rapportons les résultats des caractérisations effectuées sur ces films en vue d'apprécier le rôle de la charge minérale et son intérêt. Cette section est présentée sous la forme de deux articles. Le premier, paru dans la revue *Carbohydrate polymers*, analyse la dispersion de la charge minérale par microscopies et par diffraction des rayons X ; les interactions argile-amidon par spectroscopie infra rouge et l'influence de la dispersion et des interactions sur la transition vitreuse, les propriétés thermiques et de barrières (à la vapeur d'eau et aux UV). Le second article, en cours de reviewing dans la même revue, combine des tests mécaniques, l'analyse thermique ainsi qu'une évaluation de l'évolution de la cristallinité de la matrice d'amidon thermoplastique, pour apporter des éléments supplémentaires à la compréhension de l'influence de la charge sur les propriétés des films telle que établit dans le premier article. Puis dans une seconde articulation, nous essayons de trouver la(les) connexion(s) qui peuvent exister entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. Les résultats obtenus sont également présentés sous forme d'un projet d'article à soumettre. Ici, des tests de coagulation-floculation entre l'amidon et la kaolinite sont effectués par mesure de turbidité et la spectroscopie infra rouge est combinée à des analyses de charges de surface pour comprendre l'origine des interactions et établir la relation aux propriétés des films.

Références

Alexandre M. and Dubois P., (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R* , **28**, 1-63.

Avérous L. and Halley, PJ., (2009). Plasticized starch based-biocomposites. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3, 329-343.

Balo Madi A., (2007). Physico-chemical characterisation of some clays from the Mezam division (North-west province, Cameroon) for use in ceramics. Mémoire de DEA , Université de Yaoundé I, 109 p.

Brundtland Gro Harlem, Notre avenir à tous, Rapport de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement, 1988, p.51.

Chen B. and Evans J. R. G. (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers*, **61**, 455– 463.

De Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., and Agnelli, J. A. M. (2001) A first insight on composites of thermoplastic starch and Kaolin, *Carbohydrate Polymers*, **45**, 189-194.

Ekosse G-I. (2010). Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. *Applied Clay Science*, **50**, 212-236.

Elimbi A. (2004). Etude du comportement thermique et des propriétés des produits de cuisson (1000–1450 °C) des argiles kaolinitiques de Bomkoul (Cameroun). Effet de l'incorporation des adjuvants minéraux locaux. Thèse de Doctorat d'Etat, Fac. Sciences, Université de Yaoundé I.

Elimbi A. and Njopwouo (2002). Firing characteristics of ceramics from the Bomkoul kaolinite clay deposit (Cameroon). *Tile and bricks International*, **18** (6), 364-369.

European Commission DG Agriculture (2010). « Evaluation of Common Agricultural Policy Measures applied to the Starch Sector» [en ligne] http://ec.europa.eu/agriculture/eval/reports/starch/chapter2_en.pdf(consulté le 03/07/2012)

European Commission DG environment (2011). « Plastique waste in the environment » [en ligne] http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf(consulté le 11/07/2012)

Kamseu E., Leonelli C., Boccaccini D.N., Veronesi P., Miselli P., Giancarlo Pellacani, Melo U.C. (2007). Characterization of Porcelain Compositions using two china Clays from Cameroon. *Ceramics International*, **33** (5), 851-857.

Le Monde (9 Mai 2012), « Le 7ème continent de plastique : ces tourbillons de déchets dans les océans » [en ligne] http://www.lemonde.fr/planete/article/2012/05/09/le-7e-continent-de-

plastique-ces-tourbillons-de-dechets-dans-les-oceans_1696072_3244.html (consulté le 10 Juillet 2012).

Lörcks J. (1997). Properties and application of compostable starch-based material. *Polymer degardation and stability*, **59**, 245-249.

Moore C. (2003). Trashed: Across the Pacific Ocean, plastics, plastics, everywhere. *Natural History*, **112**(9).

Murray H. H. (1988). Kaolin Minerals: their genesis and occurrences. In *Hydrous Phyllosilicates*, pp 67-89, ed. S.W. Bailey, Mineralogical Society of America.

Narayan R. (2006). Biobased and biodegradable polymer materials : rational, drivers and technology exemplars. Chapter 18, pp 282-306 In *Degradable polymers and Materials*. ACS Symposium Series, Vol 939.

Njopwouo D. Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse de doctorat d'état Université de Yaoundé, 300p, (1984).

Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin-Nomade A., Yvon J., and Martin F. (2006). Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Applied Clay Science*, **32**, 125-140.

Njoya D., Hajjaji M., Baçaoui A. and Njopwouo D. (2010). Microstructural characterization and influence of manufacturing parameters on technological properties of vitreous ceramic materials. Materials characterization, **61**, 289–295.

Okamoto M., (2005). Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review. In Surya Mallapragada and Balaji Narasimhan (Eds), *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, volume 1 (pp 1–45). American Scientific Publishers.

Panda A.K., Singh R.K. and Mishra D.K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-Aworld prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 233-248.

Pialy P., Nkoumbou C., Villiéras F., Razafitianamaharavo A., Barres O., Pelletier M., Ollivier G., Bihannic I., Njopwouo D., Yvon J. and Bonnet J-.P. Characterization for industrial applications of clays from Lembo deposit, Mount Bana (Cameroon), *Clay Minerals*, **43**(3) (2008), 415-435.

PlasticsEurope, EuPC, EuPR, EPRO and Consultic (2011). Plastiques 2011 - Faits et chiffres. Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques en Europe en 2010.[En ligne] www.plasticseurope.fr (consulté le 11/07/2012).

Park, H., Lee, W., Park, C., Cho, W., and Ha, C. (2003). Enviromentally friendly polymer hybrids. part 1 Mechanical, thermal and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Journal of Materials Science*, **38**, 909-915.

Ray S. S. and Bousmina M., (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, **50**, 962–1079.

Rhim J-W and NG P.K.W., (2007). Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. *Critical reviews in food science and nutrition*, **47**, 441-433.

Siracusa V., Rocculi P., Romani S. and Dalla Rosa M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, **19**, 634-643.

Sorrentino A., Gorrasi G. and Vittoria V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science and Technology*, **18**, 84-95.

Tchakoute Kouamo H., Elimbi A., Mbey J. A., Ngally Sabouang C. J. and Njopwouo D., (2012). The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymers products: A comparative study, *Construction and Building Material*, **35**, 960–969.

Tchakoute Kouamo H., Mbey J.A., Elimbi A., Kenne Diffo B.B. and Njopwouo D., (2013). Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. In press, *Ceramics International*, **39**, 1613-1621.

Thompson R. C., Olsen Y., Mitchell R. P., Davis A., Rowland S. J. John A. W. G., McGonigle D. and Russell A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, **304**, 838.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., and Wypych, F., (2003). Starch films reinforced with mineral clay, *Carbohydrate Polymers*, **52**, 101-110.

Work W. J., Horie K., Hess M. and Stepto R. F. T. (2004). Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2004). *Pure and Applied Chemistry*, **76**(11), 1985–2007.

Zeng Q. H. , Yu A. B., (Max) Lu G. Q. and Paul D. R., (2005). Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1574–1592.

Zuckerforschung, « *Starch Technology* » [En ligne] http://www.zuckerforschung.at/inhalt_en.php?titel=STARCH%20TECHNOLOGY&nav=nstaerkeinfo_en&con=cstaerk_en (consulté le 9 Août 2012).

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Minéraux argileux, Amidon et (Nano)composites

Introduction

Les (nano)composites polymère-argile, dans lesquels les silicates en feuillets sont utilisés comme phase de renforcement de la matrice du polymère, sont aujourd'hui une des classes de matériaux hybrides parmi les plus importantes (LeBaron et al., 1999). Depuis les travaux de Usuki et al. (1993), sur la synthèse du composite de nylon-6, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour ces matériaux n'a cessé de croître. Cette attention est liée à l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières, optiques et thermiques des produits nanocomposites en comparaison avec ceux des polymères dont ils dérivent.

L'amidon de manioc est choisi dans cette étude comme matrice polymère, du fait de sa grande disponibilité et de son faible coût. L'amidon est considéré aujourd'hui comme un matériau prometteur dans le domaine de l'élaboration des matériaux bioplastiques (Chung et al., 2010; Avérous et Halley, 2009 ; De Azeredo, 2009 ; Sorrentino et al. 2007 ; De Morais Teixeira, 2005 ; Chen et Evans, 2005). L'amidon thermoplastique est obtenu par adjonction de plastifiants (glycérol, composés poly-hydroxylés, polyéthers, urée et eau) puis application d'un traitement thermique et mécanique. Les films d'amidon thermoplastiques convenablement modifiés pour améliorer les propriétés mécaniques peuvent servir comme emballage pour fruits, légumes, et produits secs. En revanche, les limites associées aux propriétés mécaniques, thermiques ou de barrières à la diffusion des fluides constituent des handicaps à l'expansion de l'utilisation des matériaux à base d'amidon. Ainsi, une amélioration des propriétés est nécessaire. Parmi les matériaux potentiellement utilisables comme renforts minéraux, les argiles, du fait de leur propriétés texturales et de la taille nanométrique de leur feuillet, présentent un certain intérêt (Ray and Bousmina 2005). Les montmorillonites, sont largement utilisées à cet effet (Chen et Evans 2005 ; Perez et al. 2007; McGlashan et Halley 2003; Wilhem et al., 2003a Park et al.,2002). En revanche les kaolinites sont peu utilisées (Kaewtatip and Tanrattanakul, 2012 ; Chen and Evans, 2005; Wilhem et al., 2003b Carvalho et al., 2001) car des liaisons hydrogène interfeuillet et la faible charge

permanente des feuillets leur confèrent un caractère non expansible qui rend leur dispersion difficile. Cependant, l'abondance naturelle des kaolins justifie que l'on s'y intéresse.

Le présent chapitre résume l'état de l'art scientifique et technique dans le domaine des nanocomposites polymère-argile et de leurs composants. Nous abordons plus particulièrement les composites à base de polymères biosourcés en relation avec leur propriétés et avec les insuffisances associées.

I : Minéraux argileux

I.1 : Définition

Les minéraux argileux, sont des silicates en feuillets (ou phyllosilicates) plus ou moins hydraté. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets ou leurs côtés.

I.2: Classes de minéraux argileux

La structure de base des silicates phylliteux est une association de couches formées par une association continue d'unités tétraédriques ou octaédriques. Chaque unité tétraédrique, formée par un cation (typiquement Si^{4+}) entouré de quatre oxygènes, se lie aux tétraèdres adjacents par les trois sommets du triangle basal du tétraèdre, pour former la couche tétraédrique, à symétrie pseudo hexagonale, noté T. Les oxygènes des sommets libres des tétraèdres pointent dans la même direction pour former une partie de la couche octaédrique (noté O) adjacente, dans laquelle les unités octaédriques, au centre desquelles se trouve un cation (Al^{3+} en couche dioctaédrique et Mg^{2+} en couche trioctaédrique) se lient latéralement en partageant des atomes d'oxygène pour former une couche à symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale. Les feuillets des minéraux argileux sont constitués par l'empilement des couches T et O dont les séquences déterminent les grands types minéralogiques. La neutralité électrique de l'édifice est altérée lorsque les cations présents sont substitués par des cations de moindre valence : Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} ; Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} ; Mg^{2+} par Li^{+} ... (Brigatti et al., 2006 ; Bailey, 1988). Ces substitutions sont dites "isomorphiques" puisqu'elles respectent la symétrie tétraédrique ou octaédrique initiale. Elles sont en revanche à l'origine d'une charge électrique négative du feuillet, compensée par interaction électrostatique avec des cations localisés dans l'espace interfoliaire. L'hydratation de ces cations confère aux argiles 2:1, de charge moyenne, des propriétés caractéristiques de gonflement-retrait et d'exfoliation.

Les types de minéraux argileux sont distingués grâce aux critères ci-après:

- le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire ;
- l'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles ;
- la variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans le feuillet, on distingue trois principaux types de minéraux:

- les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite-serpentine (figure I-1). Les minéraux de ce type présentent peu de substitutions isomorphiques et ont par conséquent peu ou pas de cations interfoliaires. Dans ce groupe, l'halloysite est une espèce particulière qui s'apparente à une kaolinite hydratée. Sa morphologie est tubulaire avec un diamètre moyen de 20 nm. Son espace interfoliaire renferme deux couches d'eau et son équidistance à l'état hydraté est de l'ordre de 1 nm (Brigatti et al., 2006 ; Brindley, 1952).

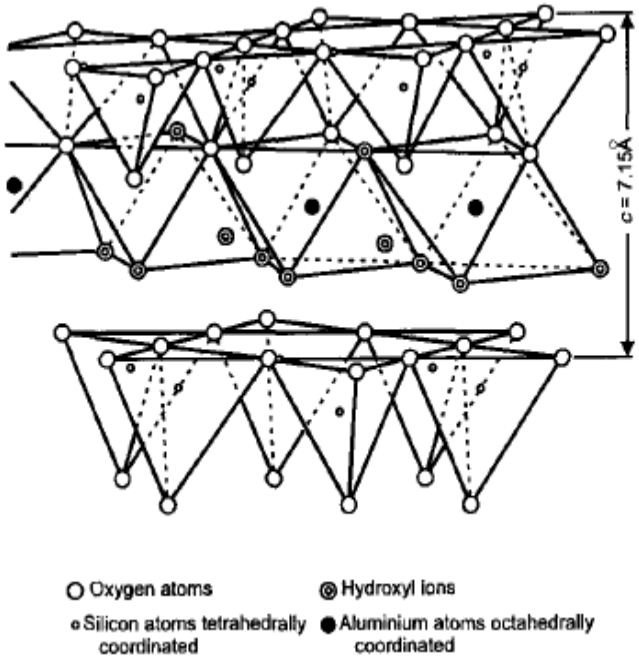


Figure I-1 *: Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite (minéral de type 1:1) (Murray, 1999).*

- les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas. Les substitutions isomorphiques, dont la localisation, l'abondance et la nature des cations compensateurs, déterminent la

classification minéralogique au sein de ce type. Dans le cas du talc, exempt de substitutions, le feuillet est électriquement neutre d'où l'absence de cations interfoliaires qui, couplé a une surface basale neutre de type siloxane, confère au Talc une nature hydrophobe dans les conditions ambiantes (Martin et al., 1999 ; Michot et al., 1994). Dans le cas des smectites et vermiculites, le déficit est généralement compensé par des cations alcalins ou alcalino-terreux hydratés qui leur confèrent des propriétés de gonflement. Dans le cas des micas, le cation compensateur est généralement non hydraté (le cas du potassium) et ceci conduit à des structures compact non expansibles ;

- les minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe de la chlorite.

I.3 : Argiles kaoliniques : composition et usages

Les argiles kaoliniques (ou kaolins) sont constituées pour l'essentiel de kaolinite, souvent associée à d'autres minéraux comme le quartz, l'anatase, les micas, les feldspaths provenant des processus géologiques et géochimiques de formation des argiles. Il s'agit soit de l'altération physique (désagrégation) d'une roche préexistante, soit de l'altération chimique impliquant une transformation d'un minéral ou une précipitation à partir d'une solution.

La composition, exprimée en oxyde, issue de l'analyse chimique élémentaire, d'une kaolinite correspondant à la formule moléculaire théorique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ est la suivante:

SiO_2 : 46,5 %; Al_2O_3 : 39,5 %; H_2O : 14,0 %.

Du fait de sa nature réfractaire (température de fusion à 1800°C environ), la kaolinite est un matériau très utilisé en céramique. Dans ce domaine, la classification pour les divers usages se fait en fonction de la teneur en alumine.

Il est donc utile de compléter l'analyse chimique des matières kaoliniques par une analyse minéralogique. Les principaux minéraux associés à la kaolinite dans les argiles utilisées en technologie céramique sont:

- illites, muscovite;
- smectites, chlorite, inter stratifiés;
- quartz ;
- feldspaths ;
- carbonates d'alcalino-terreux.

Les argiles kaoliniques sont utilisées comme charge renforçante des gommes naturelles. Le pouvoir renforçant se traduit par une augmentation des performances mécaniques des produits chargés et il est d'autant plus grand que les argiles utilisées sont pures et bien cristallisées. La teneur en kaolinite est favorable au semi-renforcement tandis que les teneurs en quartz et en mica lui sont défavorables (Yvon et al., 1982 ; Yvon et al., 1980).

L'industrie papetière a connu depuis une cinquantaine d'années un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins (Murray, 2000; Conceicao et al., 2005). En papeterie, l'utilisation se répartit entre les kaolins de masse, servant à améliorer les propriétés optiques de la trame cellulosique, et les kaolins de couchage qui assurent la qualité et l'aspect esthétique de l'impression. Plus récemment, sont apparus les cartons couchés dans la fabrication d'emballages supports publicitaires.

Les kaolinites calcinées sont des produits d'intérêt dans les domaines du papier et des peintures en remplacement de l'oxyde de titane (TiO_2) plus coûteux. En effet, la kaolinite calcinée à 1050 °C donne une phase spinelle/mullite, dont la brillance (de 92 à 95) et l'opacité permettent de l'utiliser en remplacement du TiO_2 à des teneurs de 50 à 60 %. Cette utilisation se développe en raison de l'accroissement des prix du TiO_2. Les kaolinites calcinées à 650 °C, du fait de leur capacité diélectrique importante et de leur propriété d'isolant thermique, sont également utilisées comme charge dans les plastiques destinés au revêtement des fils conducteurs et dans la formulation des peintures (Murray, 2000).

Le développement des nanocomposites polymère-argile a permis d'ouvrir pour la kaolinite, une nouvelle fenêtre d'usage dont l'exploration reste encore marginale en raison du caractère non expansible de la kaolinite. La maîtrise des mécanismes de liaison interfoliaires constitue donc un enjeu majeur pour vaincre ce handicap.

I.4 : Argiles et matériaux composites

La plupart des matériaux plastiques sont synthétisés en milieu solvant organique et ont donc un caractère hydrophobe. L'incorporation d'une charge minérale, qui est le plus souvent hydrophile, doit donc prendre en compte les interactions à l'interface matrice-minéral. En ce qui concerne les argiles, seul le talc présente des propriétés de surface hydrophobes avantageuses pour des interactions avec des milieux organiques (Bacchin et al., 2006). Les autres argiles nécessitent un traitement de surface pour avoir un caractère organophile. Pour la montmorillonite, on a généralement recours à l'intercalation des molécules organiques ou des

cations organiques comme les ions alkyl ammonium dans l'espace interfoliaire. Aux côtés de ces ions, on rencontre le greffage d'organosilane et l'utilisation des ionomères (Le Pluart, 2002).

Dans le cas des kaolinites, les modifiants sont généralement des molécules polaires. Plusieurs familles ont été utilisées à cet effet :

- Les amines (Itagaki et al., 2001 ; Gardolinski et Legaly, 2005) ;
- Les amides (Churchman et Theng, 1984 ; Frost et al., 1999, 2003) ;
- Les polyols (Itagaki et Kuroda, 2003 ; Brandt et al., 2003) ;
- Les oxydes tel que le dimethylsulfoxyde (DMSO) (Olejnik et al., 1970; Olejnik et al., 1968; Costanzo et Giese, 1986 ; Tunney et Detellier, 1993) ;
- Les organo-ions tel que l'actétate de potassium (Frost et al., 2000) et le chlorure d'éthylpuridinium (Letaief et al., 2006).

Les molécules s'intercalant dans la kaolinite sont divisées en trois groupes (Lagaly et al., 2006; Oleijnik et al., 1970) :

i) Les composés qui forment des liaisons hydrogène. Ceux-ci doivent avoir deux groupements distincts pouvant accepter ou donner des protons pour pouvoir rompre des liaisons hydrogène interfeuillet. C'est le cas de l'urée ou de la formamide ;

ii) Les composés à moment dipolaire élevé tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la pyridine-N-oxyde;

iii) Les sels d'ammonium, de potassium, de rubidium et de césium des acides gras à courte chaîne carbonées (acétate, propionate).

Le déplacement de la molécule intercalée au sein de la kaolinite est souvent utilisé pour procéder à l'intercalation d'autres molécules et permet ainsi d'aboutir à la préparation de nanocomposites. De façon schématique, une première intercalation directe d'une molécule donnée est faite ; puis celle-ci est déplacée au cours d'une intercalation ultérieure. Les nanocomposites obtenus sont ceux pour lesquels des molécules ou macromolécules sont intercalées dans la matrice de kaolinite utilisée comme hôte (Tunney et Detellier, 1996 ; Gardolinski et al. 2000 ; Elbokl et Detellier, 2009) et dans certains cas, une intercalation de monomères suivie d'une polymerisation in situ (Jia et al., 2008).

La dispersion de la kaolinite dans une matrice hôte de polymère fondu conduit en général à des tailles de particules dispersées de quelques centaines de micromètres (Kaewtatip et Tanrattanakul, 2012 ; Chen et Evans, 2005; Wilhem et al., 2003b; Carvalho et al., 2001).

Cabedo et al., (2004), obtiennent des nanocomposites par dispersion d'une kaolinite intercalée au DMSO dans le copolymère fondu d'éthylène-alcool vinylique (EVOH). De ce dernier travail, on peut supposer qu'une dispersion fine d'une kaolinite intercalée peut également être envisagée pour des préparations en solution. Pour ce faire, l'intercalation doit favoriser la dispersion des feuillets de kaolinite suite au déplacement de la molécule intercalée qui entraînerait un désordre défavorable à une réassociation cohésive de l'édifice de kaolinite. C'est cette approche qui a été explorée dans cette thèse.

II : L'amidon

II.1 : Présentation

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière premières agricoles telles que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine (Boursier, 2005).

L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile. Ces dernières années, il apparaît être un matériau d'intérêt dans la production de plastiques renouvelables et biodégradables (Sorrentino et al., 2007 ; Avérous et Halley, 2009) et se pose également comme candidat pour la fabrication des biocarburants (Balat et Balat, 2009).

II.2 : Composition de l'amidon et structure de base

L'amidon est un homopolymère du D-glucose. Il est formé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction (tableau I-I). La teneur en amylose varie avec l'origine botanique de l'amidon entre 13 % et 35 %. Elle atteint des valeurs extrêmes dans des mutants, comme 0 % dans le maïs cireux ou 70-80 % dans le pois ridé ou l'amylomaïs (maïs riche en amylose).

L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100 µm ; ces granules ont une structure semi-cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose (Cf § II-4).

Tableau I-I : *Teneurs en éléments mineurs des amidons (Boursier, 2005).*

Amidon	Lipide en (%)			Protéine (%)	Eléments Minéraux (%)	Phosphore (%)
	totaux	dont acide gras libres	dont lysophospholipides			
Maïs standard	0,61 à 0,65	0,30 à 0,53	0,16 à 0,35	0,35	0,10	0 ,02
Maïs cireux	0,23	0,03 à 0,04	0 ,12 à 0,75	0,25	0,10	0,01
Amylomaïs	1 ,11	0,38 à 0,67	0,26 à 0,61	0,50	0,20	0,03
Blé	1,12	0,03 à 0,05	0,86 à 1,36	0,25	0,30	0 ,06
Riz	1,04	0,22 à 0,50	0,41 à 0,86	0,44	0,30	0,03
Légumineuse						
Pois	0,19	-	-	0,18	0,50	0,04
Tubercules						
Pomme de terre	0,9	-	-	0,25	0,30	Jusqu'à 0,1
Manioc	0,1			0 ,10	0,20	0,01

II.2.1 : Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par les liaisons de type α(1,4) (figure I-2). Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 10^5 à 10^6 g/mol. Les molécules d'amylose peuvent être faiblement ramifiées et ces ramifications sont d'autant plus nombreuses que la masse molaire est grande.

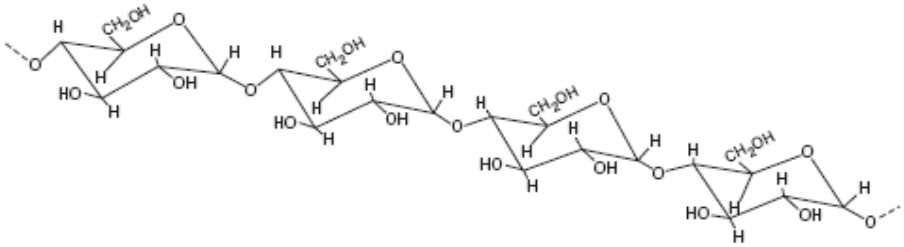


Figure I-2 : *Structure de l'amylose (Boursier, 2005)*

La conformation et le mode de liaison de l'amylose lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou 8 unités glucosyls par tour. Ces hélices forment des cavités hydrophobes qui confèrent à l'amylose sa capacité à complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, des acides gras ou des alcools. Cette capacité est utilisée pour la caractérisation analytique de l'amylose dans l'amidon. En effet, l'amylose a la capacité de lier 20 % de sa masse à l'iode et forme un complexe présentant une coloration bleue qui est caractérisé par une longueur d'onde maximale d'absorption comprise entre 620 et 640 nm. La séparation de l'amylose se fait par fractionnement alcoolique notamment avec le butanol (Schoch, 1945).

II.2.2 : Amylopectine

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons α(1,4) et par 5 à 6 % de liaisons α(1,6), responsables des ramifications (figure I-3a). Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %).

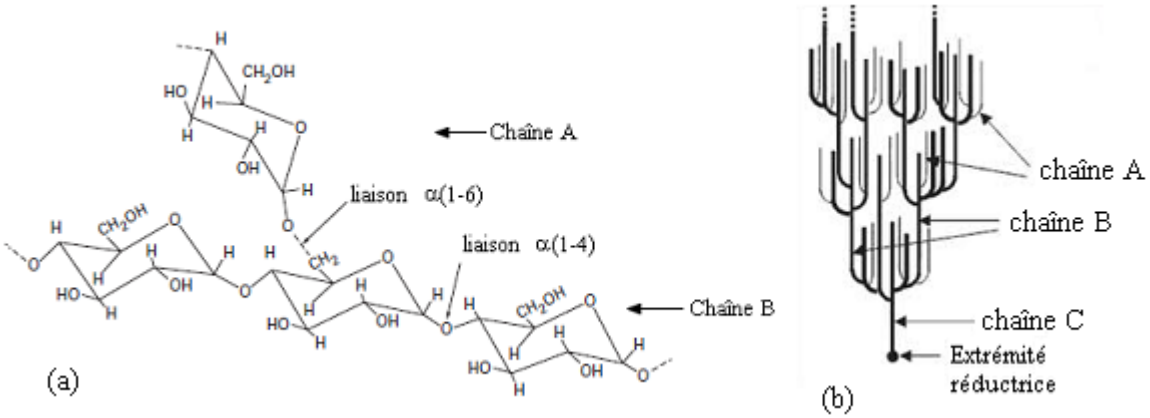


Figure I-3: *(a) Structure de l'amylopectine (b)classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine (Boursier, 2005 ; Pereira et al., 2012)*

L'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes généralement classifiées A, B ou C. Les chaînes A, portées par les chaînes B, sont liées à la structure par des liaisons α(1,6) et sont les plus courtes avec un degré de polymérisation compris entre 12 et 20. Les chaînes B, sont reliées à l'unique chaîne C d'une macromolécule d'amylopectine qui porte l'unique extrémité réductrice, par des liaisons α(1,6). Les chaînes B portent une ou plusieurs chaînes A et/ou B (Figure I-3b). Le degré de polymérisation moyen des chaînes B et C varie de 30 à 45 (Buchard et Thurn, 1985 ; Zobel, 1988b, Gallant et al., 1997 ; Boursier, 2005).

Les différences structurales, liées à l'origine botanique, portent essentiellement sur le rapport chaînes longues/chaînes courtes qui serait de l'ordre de 5 pour les amylopectines de tubercules et de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et légumineuses (Boursier, 2005). L'amylopectine a une masse molaire qui varie de 10^7 à 10^8 g/mol.

L'amylopectine possède une faible capacité à lier l'iode (moins de 1 % en masse) ; le complexe formé de couleur brune est identifié à la longueur d'onde maximale de 540 nm.

II.3 : Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 µm), la morphologie (sphérique, lenticulaire…), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (figure I-4). Les granules d'amidon présentent en lumière polarisée, entre analyseur et polariseur croisé, une extinction en forme de croix de malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (Figure I-5). La croix de malte en lumière polarisée est caractéristique d'une organisation des cristallites de chaînes de polymères sous forme de structure appelée sphérolite (Cf § II.4).

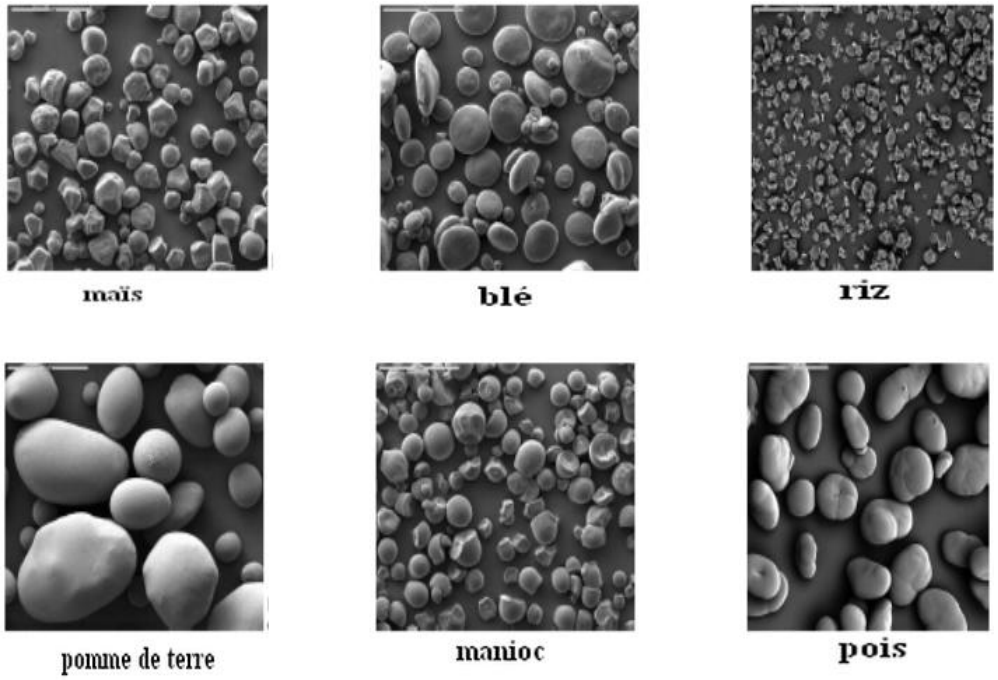


Figure I-4: *Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement×280) (Boursier, 2005).*

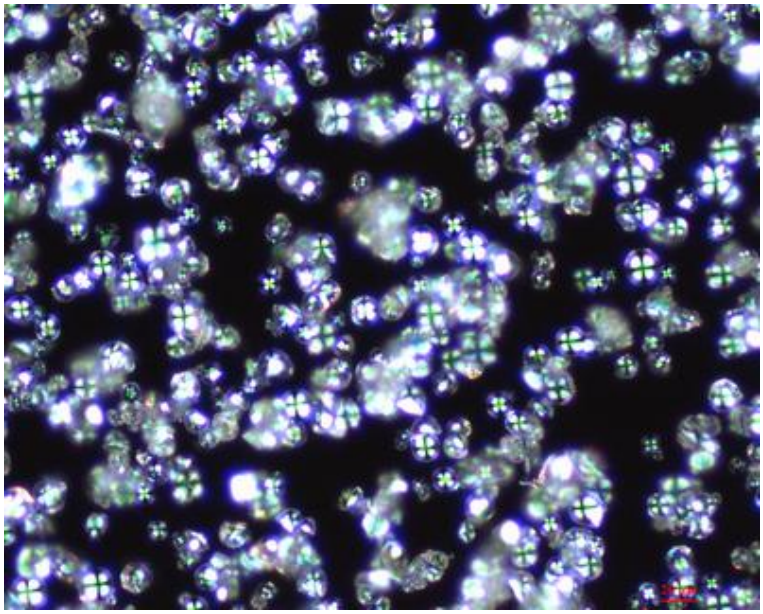


Figure I-5: *Granules d' amidons de manioc observé en lumière polarisée au microscope optique(barre rouge, 20 µm) (photo : Mbey)*

Les granules d'amidon de manioc sont généralement de forme ronde avec une surface aplatie sur un côté comportant un trou conique (figure I-6) et leurs tailles varient entre 3 µm et 43 µm (Moorthy, 2002).

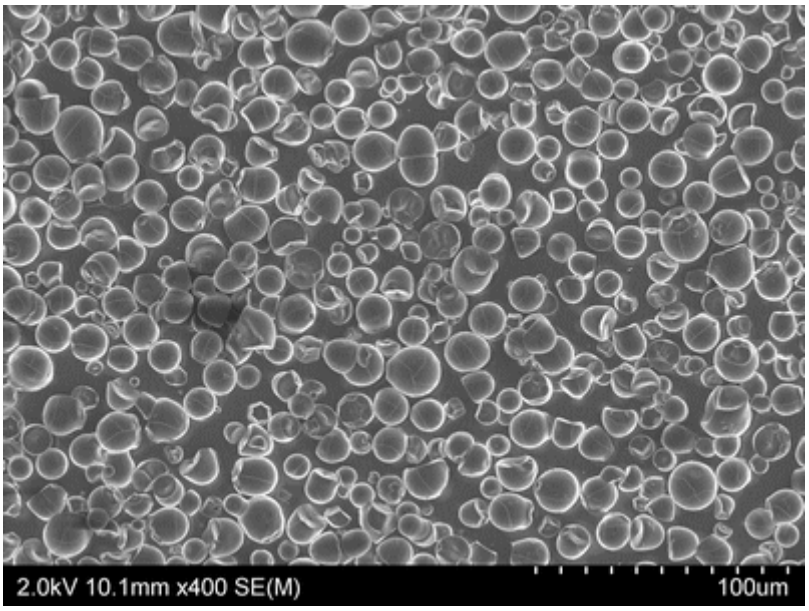


Figure I-6 *: Granules d'amidon de manioc vu au microscope électronique à balayage (photo : Mbey)*

II.4 : Structure semi-cristalline des grains d'amidon

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines, appelées sphérolites. Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes. La croissance d'un sphérolite se fait à partir d'un point de nucléation central et est limitée par la croissance du sphérolite voisin ou par un obstacle tridimensionnel.

La croissance du sphérolite est assurée par les branchements du cristallite central. Dans le cas de l'amidon, l'amylopectine est la structure qui détermine l'organisation cristalline du granule (figure I-7). Les chaînes courtes A, qui forment des doubles hélices gauches, forment les lamelles cristallines et les zones de branchements des chaînes A et B forment, avec les chaînes d'amylose, les domaines amorphes (Imberty et al., 1988 ; Jenkins et Donald, 1995).

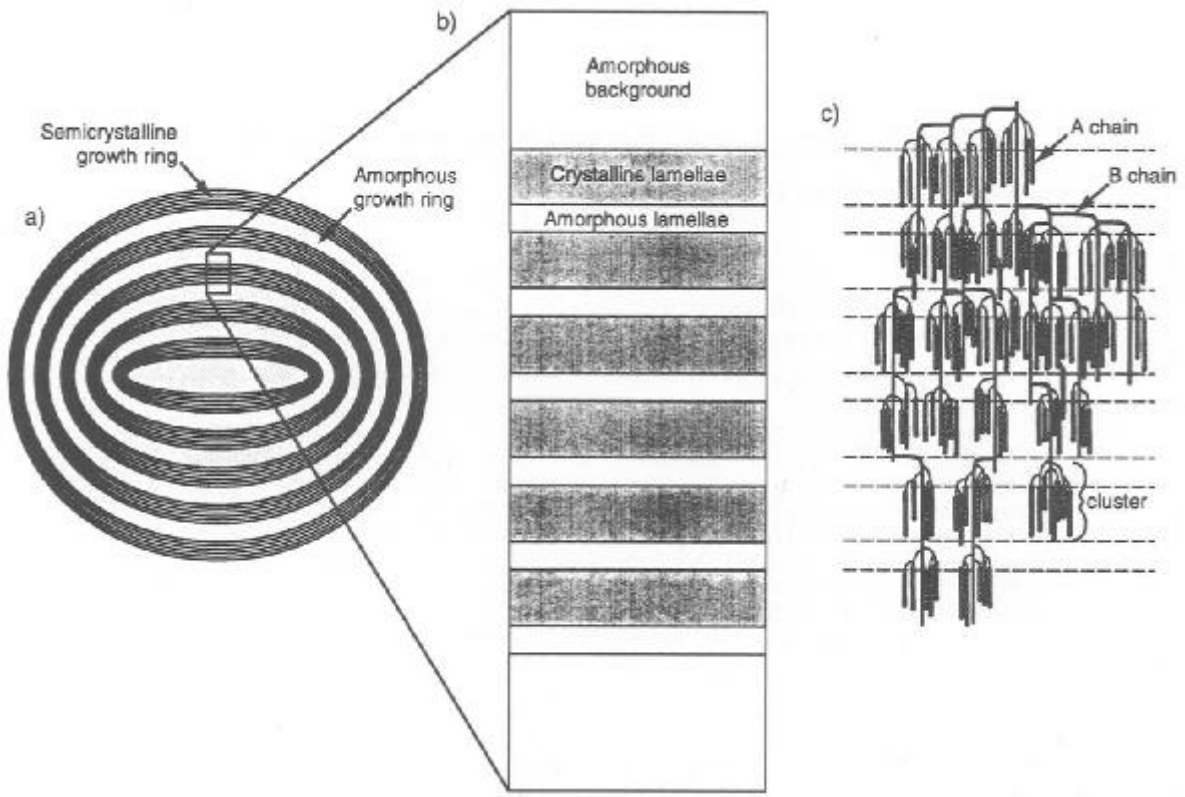


Figure I-7 *: Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi-cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin (Jenkins et Donald, 1995).*

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des grains d'amidon natifs présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Les travaux de J.R. Katz, rapporté par Zobel, (1988a), ont établi la classification courante en type A, B ou C des diagrammes de DRX des amidons (figure I-8). Le type A, caractérisé par trois pics intenses à 5,8 ; 5,5 et 3,8 Å est observé, en général, dans les amidons de céréales (blé et maïs). Le type B, avec un pic entre 15,8 Å et 16 Å ; un pic large à intensité moyenne à 5,9 Å ; un pic intense à 5,2 Å et un doublet d'intensité moyenne à 4 Å et 3,7 Å, est observé pour des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Le type C est caractéristique des amidons de légumineuses et correspond à un mélange des deux types cristallins A et B. Il présente les mêmes pics que le type A avec un pic additionnel à 16 Å. Ce dernier pic dépend de la teneur en eau et peut ne pas apparaître dans les échantillons séchés. Un quatrième type noté V (de

l'allemand *verkleisterung* signifie « gélification ») est observé pour les fractions d'amylose du fait de la formation de complexes avec des alcools (Zobel, 1988a).

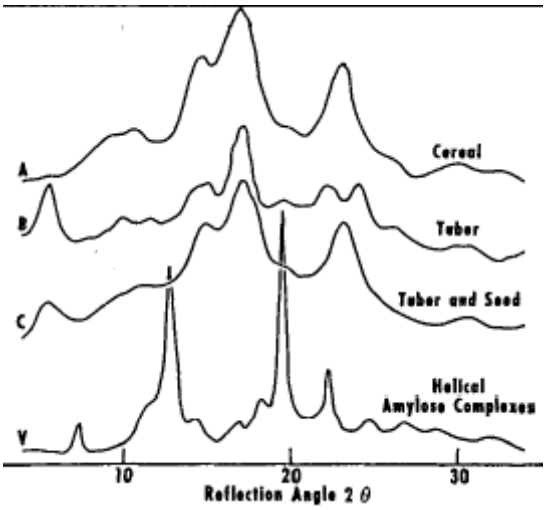


Figure I-8 *: Diffractogrammes des rayons X pour des amidons de cristallinité A, B et C (d'après Zobel, 1988a)*

Le degré de cristallinité, qui mesure la proportion de matière se trouvant à l'état cristallin, varie de 15 à 45 % dans les amidons (Zobel, 1988b). L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline des amidons de type A et B. Une teneur en eau inférieure à 10 % conduit à des diagrammes de DRX mal définis (figure I-9).

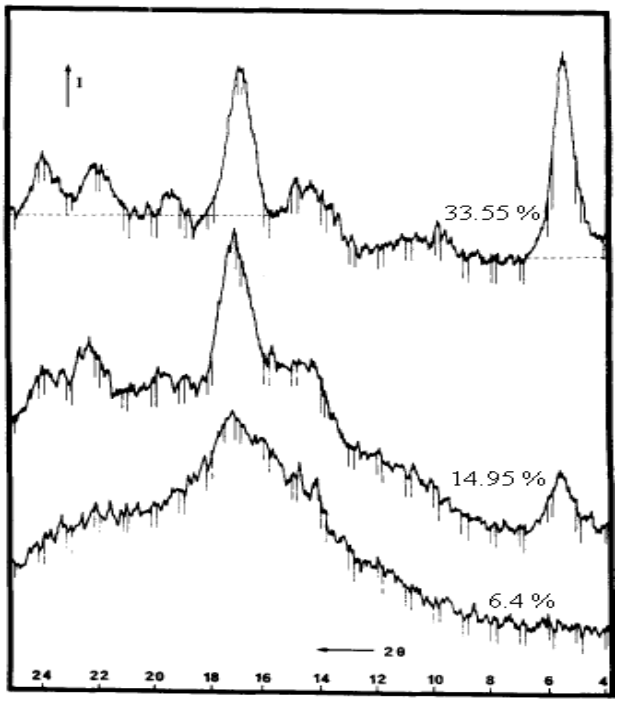


Figure I-9 *: Cristallinité d'un amidon de pomme de terre : influence de la teneur en eau sur la résolution du diagramme de diffraction des rayons X (Buléon et al., 1982)*

L'intensité des pics de diffraction augmente et la résolution des diagrammes de diffraction de type B augmente à partir d'une teneur en eau de 10 %, jusqu'à un maximum de 33 % (Buléon et al., 1982).

Puisque l'amylose et l'amylopectine cristallisent toutes les deux sous forme de polymorphes A, B ou C (Zobel, 1988b), des travaux de raffinement des structures cristallines de type A et B, à partir des extraits purifiés d'amylose ont été proposés (Wu et Sarko, 1978a et 1978b ; Imberty et al., 1988 ; Takahashi et al., 2004 ; Popov et al., 2006). La conformation la plus stable pour l'amylose est une double hélice comportant 2 × 6 unités glucose par tour. Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice. Les interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène permettent de stabiliser cette structure. La différence entre les deux polymorphes A et B de l'amylose réside dans l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline et la quantité d'eau entre les doubles hélices. Dans la structure de type A, possédant une maille monoclinique, la structure est dense car chaque double hélice a six voisines. L'hydratation par maille est alors de 4 molécules d'eau. Dans la maille hexagonale qui caractérise le type B (figure I-10), chaque double hélice a trois voisines et les hélices sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient 36 molécules d'eau par maille (Imberty, 1988 ; Imberty et al., 1988 ; Takahashi et al., 2004 ; Tester et al., 2004 ; Popov et al., 2006).

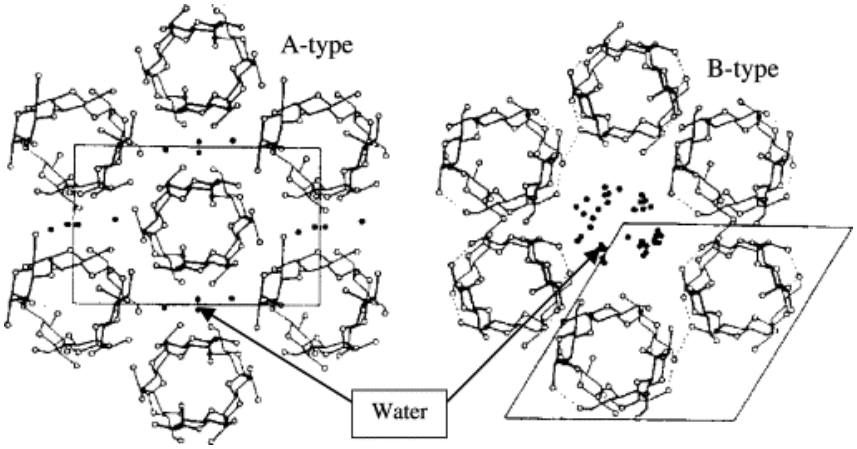


Figure I-10 *: Arrangement cristallin en double hélice d'amylose de type A et B (Tester et al., 2004)*

L'amidon de manioc est en général de type A ou C avec une cristallinité absolue variant de 8 % à 14 % (Moorthy, 2002).

III : Préparation des films à base de biopolymères et propriétés des films

Deux voies de préparation sont couramment utilisées pour les films de biopolymères: une voie sèche et une voie humide. La formation du matériau suit deux étapes, l'obtention d'un état déstructuré et la mise en forme.

III.1 : Obtention d'un état déstructuré

L'état déstructuré est obtenu soit par solubilisation, soit par plastification par ajout d'un plastifiant (voir § III.4.3).

La plastification est utilisée pour la préparation par voie sèche et pour un polymère cristallin ou semi-cristallin. Elle consiste à insérer un plastifiant entre les chaînes d'un polymère pour induire une diminution de la cristallinité et conférer au matériau un comportement thermoplastique.

La solubilisation est utilisée pour une mise en forme par voie humide, lorsque le polymère est soluble dans un solvant pouvant dissoudre et/ou disperser convenablement les adjuvants.

III.1 : Mise en forme par voie sèche

Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques (Chandra et Rustgi, 1998). Parmi ces procédés on trouve :

- L'extrusion : C'est un procédé de transformation en continu. Le matériau granulé est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé , comprimé puis passe à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite.
- L'extrusion-soufflage : Il s'agit d'une extrusion dans laquelle une gaine de polymère formée est dilatée avec de l'air comprimé.
- Le calandrage : C'est une technique de fabrication de films plastiques par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs rouleaux chauffants parallèles.

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et est l'approche utilisée dans les procédés industriels. Il conduit généralement à des films moins solubles car il permet la formation d'un réseau à fort enchevêtrement des chaînes polymériques (Rhim et NG, 2007).

Parmi les polysaccharides, l'amidon est très largement envisagé pour ce type d'utilisation. Les paramètres à prendre en compte sont ceux classiquement considérés dans les

différentes techniques de transformation des matières thermoplastiques : viscosité, température de transition vitreuse, température de fusion, température de dégradation.

III.2 : Mise en forme par voie humide

Les macromolécules et autres constituants sont solubilisés dans un même solvant (eau, éthanol ou autre solvant organique) qui est ensuite évaporé pour obtenir un film solide. La solution filmogène est parfois chauffée et son pH peut être ajusté pour améliorer les propriétés du film (Rhim et NG, 2007). Pour former un réseau filmogène tridimensionnel effectif, les interactions entre chaînes de biopolymères sont critiques. Ces interactions dépendent du polymère utilisé et des composants associés, de la température de séchage et de la vitesse de séchage, de l'humidité, du pH et de la concentration en plastifiant.

Pour former des films minces, le « *casting* » ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à étaler sur un support une solution ou un gel de polymère. L'épaisseur du film est déterminée par la concentration en polymère et par l'épaisseur initiale de la solution ou du gel qui est généralement ajusté par une barre d'étalement. Elle permet de produire de manière simple et peu coûteuse, à l'échelle du laboratoire, des films dont la mise en œuvre et les propriétés sont assimilables à ceux produits par d'autres méthodes de voie humide, telles que le moulage par trempage ou le « spraying ». Dans le spraying, une solution de polymères est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur une surface et permet d'obtenir des films très fins. Dans le moulage par trempage, le moule est trempé dans la solution de la matière gélifiée à mettre en forme et se recouvre d'une couche homogène de gel de polymère. La durée du trempage détermine l'épaisseur du film.

C'est la méthode du casting qui a été retenue dans le présent travail en raison de sa simplicité de mise en oeuvre.

III.3: Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon

En raison de leur coût faible, de leur caractère biodégradable et renouvelable, les amidons sont des matériaux de choix pour la fabrication des films issus des ressources renouvelables ((Rhim and NG, 2007 ; Sorrentino et al., 2007 ; Avérous and Halley, 2009). Plusieurs travaux réalisés à ce jour mettent en évidence les propriétés des films à base d'amidon obtenus par casting (Myllarinen et al., 2002 ; Lourdin et al.,1997a ; Lourdin et al., (1995). Malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptables (30-60 Mpa), comparable au polyéthylène basse densité (30 Mpa), les matériaux à base d'amidon sont fragiles (allongement à la rupture 6 %) (Lourdin et al., 1995). La structure ramifiée de l'amylopectine

qui gêne la formation des enchevêtrements explique les valeurs médiocres de contraintes à la rupture ; l'amylose, de structure linéaire et souple, compense cette rigidité et sa teneur devient un paramètre important (Lourdin et al., 1995). Les propriétés des films ainsi que les conditions de stockage et d'utilisations sont déterminées par la valeur de la température de transition vitreuse (Tg). Celle-ci peut être modifiée par l'adjonction de plastifiants. La teneur en eau qui détermine la structure semi-cristalline dans l'amidon natif (cf § II.4), devient un paramètre d'influence des propriétés dans l'amidon amorphe car dans cet état, l'eau joue un rôle de plastifiant. La cristallinité de la matrice de polymère constitue également un paramètre et sera influencée par la masse molaire et la structure linéaire ou non des chaînes du polymère.

III.3.1 : Température de transition vitreuse (Tg) et teneur en eau

La transition vitreuse est un changement réversible dans un matériau amorphe ou semi-cristallin, durant lequel le matériau passe d'un état vitreux (dur voire cassant) à un état caoutchouteux (viscoélastique). Ce changement s'accompagne d'une variation importante des propriétés physiques, notamment des propriétés mécaniques (par exemple une chute du module d'élasticité) et est caractérisé par la température de transition vitreuse (Tg). Pour des températures inférieures à Tg, le matériau est vitreux et a, par conséquent, un comportement fragile à cause de la réduction de la mobilité des molécules. Pour les températures supérieures à Tg, le matériau est dans un état caoutchouteux du fait de l'accroissement de la mobilité des molécules et a un comportement ductile. Ainsi, le champ d'application du matériau sera influencé par la valeur de Tg car celle-ci influence les propriétés du matériau par rapport à la température d'utilisation.

La teneur en eau influence la température de transition vitreuse et par conséquent les propriétés mécaniques. L'ajout d'eau augmente la distance intermoléculaire ou volume libre des chaînes d'amidon et diminue la viscosité locale provoquant une augmentation de la mobilité moléculaire et ainsi un effet plastifiant (Trommsdorff et Tomka, 1995). La variation de Tg en présence de l'eau peut être calculée à partir des modèles de Gordon et Taylor (équation I-1) et de Couchman et Karaz (équation I-2) (Gordon et al., 1977 ; Couchman et Karasz, 1978).

$T_g = (w_1T_{g1}-kw_2T_{g2})/(w_1+kw_2)$ (équation I-1)

$T_g = (w_1\Delta C_{p1}T_{g1} + w_2\Delta C_{p2}T_{g2})/(w_1\Delta C_{p1} + w_2\Delta C_{p2})$ (équationI-2)

w_1 et w_2 : fractions massiques respective de polymère et d'eau

k: constante empirique relative aux liaisons hydrogène entre le polymère et l'eau

ΔC_p: variation de la capacité calorifique des composés purs au passage à la T_g

La relation de Gordon et Taylor détermine l'effet plastifiant de l'eau sur de nombreux biopolymères pour des teneurs en eau entre 0 et 50%. La relation de Couchman et Karasz s'applique à des systèmes complexes pouvant contenir plusieurs polymères contrairement à la relation de Gordon et Taylor qui est limitée aux systèmes polymère/eau.

La relation entre l'isotherme de sorption de vapeur d'eau et les valeurs de transition vitreuse permet de déterminer l'influence des conditions de stockage sur la Tg de l'amidon par l'intermédiaire du diagramme de phase de la figure I-11. La diminution de Tg avec l'augmentation de l'humidité relative permet de déterminer les conditions critiques pour lesquelles la Tg se trouve au-dessous de la température ambiante. L'humidité relative d'équilibre critique à 25 °C a été estimée à environ 86 % pour l'amidon de maïs amorphe correspondant à une teneur en eau de 24,3g/100 g de solide (Jouppila et Roos, 1997).

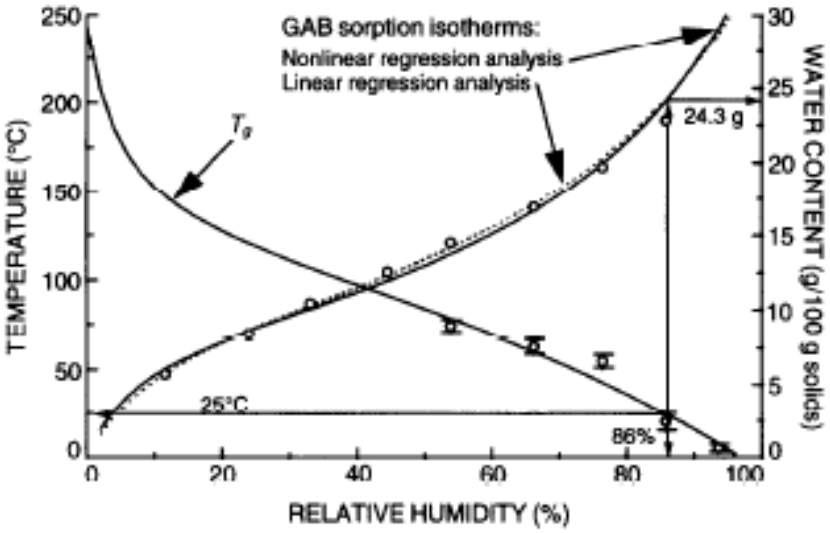


Figure I-11 *: Représentation schématique du diagramme de phase d'un amidon de pomme de terre montrant la diminution de la Tg avec l'augmentation de l'humidité relative (HR). L'isotherme de sorption montre la variation de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau à 25 °C extrapolée à l'aide du modèle de GAB. Les valeurs expérimentales de la Tg extrapolée à l'aide de l'équation de Gordon et Taylor et l'isotherme de sorption du modèle GAB permettent de déterminer les valeurs critiques de teneur en eau et d'humidité relative (Jouppila et Roos, 1997).*

III.3.2 : Nature et teneur du plastifiant

Les plastifiants sont des additifs qui améliorent la plasticité ou la flexibilité des polymères. Leur ajout permet de faciliter la mise en forme et a pour effet de diminuer la Tg. En science des polymères, le mécanisme d'action du plastifiant est expliqué par la théorie du volume libre, initialement développé pour l'écoulement d'un fluide de sphères denses, et défini par le volume non occupé autour d'une sphère (Doolittle, 1951). Chaque molécule est enfermée dans une cage formée par ses voisines et cette cage s'ouvre occasionnellement grâce à la fluctuation de la densité, et libère la molécule. Le volume limite permettant cette libération est noté V* (Thurnbull et Cohen, 1970). Lorsque la probabilité d'atteindre V* est faible, le liquide est figé dans l'état de verre. La Tg a lieu à la température correspondant à un volume libre constant lorsqu'on refroidit le matériau. Le plastifiant permet donc d'augmenter V* en s'introduisant dans la cage formée par les molécules voisines ce qui accroît la probabilité de mouvement de la molécule du fait de la variation de la densité locale.

Des études sur l'effet de divers plastifiants (glycérol, sorbitol, lactate de sodium, diéthylène glycol éthylène glycol, propylène glycol, urée, diacétate de glycérol, Urée, formamide) sur les caractéristiques des films à base d'amidon (Lourdin et al., 1997b ; Mali et al., 2005 ; Tang et al., 2008) ont permis d'identifier les composés les plus efficaces. L'éthylène glycol et le diéthylène glycol sont les deux plastifiants les plus efficaces pour leur effet de diminution de la Tg de l'amidon. L'addition de 16 % (base sèche ; g/g) de plastifiant total (eau + plastifiant) permet d'abaisser la Tg en dessous de la température ambiante. Le glycérol et le sorbitol sont deux plastifiants connus de l'amidon qui sont les plus utilisés en raison de leur efficacité et de leur caractère alimentaire.

III.3.3. Cristallinité dans les films

Les propriétés physiques des films de polymères sont influencées par la cristallinité du polymère. La cristallisation des polymères dépend de la masse molaire, de la température, du solvant utilisé, du degré de branchement du polymère (les polymères linéaires cristallisent plus vite), de l'humidité relative et de la température de séchage (Rindlav et al., 1997). La cristallisation ne se produit presque pas aux températures inférieures à T_g (elle est extrêmement lente) mais se produit au-delà et est cinétiquement contrôlée par la différence T - T_g (T étant la température ambiante) (Roos, 1995 ; Jouppila et al., 1997). La cristallisation dans les films d'amidon est influencée à la fois par la cristallisation de l'amylose (rapide) et la cristallisation de l'amylopectine (lente). Une augmentation de la cristallinité rend les films

rigides en augmentant le module d'élasticité et la contrainte à la rupture mais diminue l'allongement à la rupture. Les cristaux agissent comme des nœuds de réticulation physique qui accroissent les contraintes et fragilisent ainsi le matériau.

IV : Les (nano)composites polymères biodégradables-argiles

Les films à base d'amidons présentent de nombreux inconvénients au nombre desquels la faible résistance à la diffusion des fluides (eau notamment), le vieillissement, les propriétés mécaniques médiocres. Parmi les nombreuses solutions proposées, l'incorporation des (nano)charges minérales présente un intérêt certain. Et compte tenu de la grande disponibilité des argiles et de leur biocompatibilité, leur usage pour l'élaboration de composites polymère-argile est ainsi justifié.

IV.1 : Modes de synthèse des (nano)composites

On dénombre trois modes de synthèse :

IV.1.1 : Polymérisation In situ

Le monomère polymérisable est d'abord intercalé dans le phyllosilicate puis une technique adéquate de polymérisation est utilisée pour induire la polymérisation du monomère (Korman, 1999). Cette méthode est très appropriée avec les polymères thermodurcissables.

IV.1.2 : Dispersion en solution

On utilise ici un solvant dans lequel le polymère et l'argile modifiée ou non sont dispersables. Les solvants couramment utilisés sont l'eau, l'acétone, le chloroforme, ou le toluène. Le polymère est alors adsorbé sur les feuillets délaminés de l'argile. Le solvant est ensuite évaporé pour obtenir le nanocomposite. Cette synthèse a pour étape critique l'évaporation du solvant (Hussain et al., 2006).

IV.1.3 : Dispersion en milieu fondu

L'argile est mélangée au polymère fondu. Le mélange est fait soit par voie mécanique, soit par extrusion ou malaxage. L'ensemble polymère fondu-argile est ensuite refroidi à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour obtenir le nanocomposite (Korman, 1999). Ce type de procédé présente un grand intérêt pour l'industrie car compatible avec les techniques industrielles d'élaboration des plastiques telles que l'extrusion ou le calandrage.

Tous ces modes présentent des avantages et des inconvénients qui sont donnés par le tableau I-II.

Tableau I-II : *Techniques d'élaboration des nanocomposites polymère – argile : avantages et inconvénients (d'après Zeng et al., 2005)*

Procédé	**Avantage**	**Inconvénients**	**Exemples**
Polymérisation in situ	Pratique avec les polymères thermodurcissables ; convenable pour les polymères faiblement ou non solubles.	L'exfoliation de l'argile dépend de l'état de dispersion de l'argile et de la vitesse de diffusion des monomères dans les galléries de l'argile ; formation possible d'oligomères suite à une polymérisation incomplète.	Nylon6 ; époxydes ; polyuréthane ; polystyrène ; polyesters insaturés ; polyéthylène.
Dispersion en solution	Intéressante pour les polymères hydrosolubles	Le solvant compatible au système argile – polymère n'est pas toujours disponible ; utilisation de grandes quantités de solvant ; risque de co-intercalation du solvant et du polymère.	Epoxydes ; polyimide, polyéthylène, polyméthylméthacrylate
Dispersion en milieu fondu	Approche avantageuse sur le plan environnemental ; pas d'utilisation de solvant ; élaboration possible par extrusion plastique ou moulage conventionnelle	Pénétration lente (transport) du polymère dans les galléries.	Nylon6, polystyrène, polyéthylène téréphtalate.

IV.2: (Nano)composites de biopolymères

La section suivante présente les différentes combinaisons de matériaux hybrides composés de biopolymères de différentes origines et d'argiles.

IV.2.1 : (Nano)composite d'acétate de cellulose

La cellulose extraite des arbres offre des possibilités d'élaboration de films biodégradables pouvant être substitués aux plastiques dérivés des pétroles. Des plastiques cellulosiques telle que l'acétate de cellulose, l'acétate de cellulose propionate et l'acétate de cellulose butyrate sont des matériaux thermoplastiques produits par estérification de la cellulose. L'acétate de cellulose présente un intérêt particulier du à sa biodégradabilité, sa clarté optique et une souplesse importante.

Park et al. (2004a) sont les premiers à rapporter la préparation d'un nanocomposite biodégradable et plastique à base de l'acétate de cellulose et d'une montmorillonite organophile vendu sous l'appellation Cloisite 30B. La préparation est faite par plastification de l'acétate de cellulose avec le citrate triéthyle et de l'argile organophile. Les résultats obtenus montrent que pour une teneur en masse de plastifiant de 20%, la meilleure exfoliation est atteinte de même que sont obtenues de bonnes performances physiques et mécaniques

pour le nanocomposite élaboré. La tension de rupture, le module de Young et la température de déflection ont été améliorés et la perméabilité à la vapeur d'eau a été diminuée par un facteur 2. Par la suite, Park et al. (2004b) évalue l'effet de l'acétate de cellulose butyrate greffé avec de l'anhydride maléique sur la structure du nanocomposite biodégradable acétate de cellulose/argile organophile. Ils rapportent qu'à un taux massique de 5%, le nanocomposite présente la meilleure exfoliation de l'argile.

IV.2.2: (Nano)composite du chitosane

Le Chitosane, poly-b(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose (figureI-12), est un polysaccharide extrait du squelette externe des crustacés et insectes ainsi que des cellules de champignons et microorganismes. Il est obtenu par déacétylation de la chitine, poly(N-acetyl-D-glucosamine). Grâce à la présence d'amines primaires et secondaires, le chitosane possède une nature cationique unique par rapport aux autres polysaccharides généralement neutres ou négativement chargés. En outre, c'est un polysaccharide naturel, non toxique et compatible avec les tissus vivants. Ces atouts justifient son usage large dans le domaine du traitement des blessures, production des peaux artificielles, les cosmétiques, la préservation des aliments et le traitement des eaux (Weiss et al. 2006). S'agissant d'élaboration de nanocomposite, très peu de travaux sont publiés sur ce point. Darder et al. (2003) sont les premiers à faire une synthèse de nanocomposites du chitosane. Ils obtiennent, par intercalation de la chitosane entre les feuillets d'une montmorillonite sodique, un produit potentiellement utilisable pour l'élaboration des senseurs robustes et stables utilisables pour la détection anionique en milieu aqueux (Darder et al., 2005).

Des préparations de films sont rapportées par Lin et al., (2005), Wang et al.(2005) et Xu et al., (2006). Toutes les préparations sont effectuées en solution de chitosane en milieu acide acétique et les films sont obtenus par coulage. Lin et al., (2005) sont les premiers à introduire cette méthode de préparation. Ils incorporent une montmorillonite modifiée par intercalation de persulfate de potassium à la matrice du chitosane. Ils montrent que le traitement au persulfate de potassium de la montmorillonite est nécessaire pour permettre la mise en suspension de l'argile dans la solution acide de chitosane. Les analyses de diffraction de rayons X et de microscopie électronique à balayage montrent une exfoliation quasi totale de la montmorillonite. Une augmentation du module d'Young est observée, de même une diminution de la contrainte maximale avant rupture. Wang et al.(2005) préparent également un nanocomposite chitosane/montmorillonite par dispersion en solution et obtiennent une exfoliation de la charge à faible dose de montmorillonite. L'ajout d'argile accroît le module

élastique et la résistance à la décomposition thermique. Dans les travaux de Xu et al (2006), deux types de montmorillonite sont utilisées : une montmorillonite sodique et la cloisite 30B. L'utilisation de la montorillonite-Na conduit à des nanocomposites avec exfoliation de la montmorillonite jusqu'à hauteur de 5 % d'argile alors que la cloisite 30B conduit à des microcomposites. Dans tous les cas, ils notent une augmentation de la contrainte avant rupture.

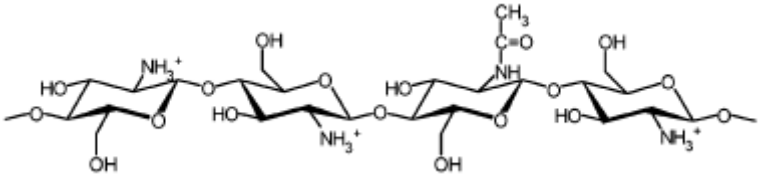


***Figure I-12**: Structure moléculaire du chitosane (Darder et al., 2003)*

IV.2.3: (Nano)composites de gluten

Le gluten est une protéine composite de gliadine et glutéline, qui en mélange avec l'amidon forme l'endosperme de la plupart des céréales (blé, orge). Comparativement à d'autres polymères naturels, le gluten possède un caractère hydrophobe qui lui confère une forte capacité de barrière à la diffusion des vapeurs d'eau. Cette propriété en fait une alternative intéressante pour la synthèse des plastiques pour emballage alimentaire et comme pour les autres biopolymères, l'élaboration de nanocomposites à base de gluten fait l'objet de divers travaux (Olabarrieta et al.,2006 ; Cheng et Zang, 2006 ; Angellier-Coussy et al., 2007 ; Song et al., 2009). Olabarrieta et al. (2006) élaborent des films de gluten de soja incorporant deux types d'argile: Cloisite Na^+(montmorillonite sodique) et Cloisite 10A (montmorillonite modifiée avec un ion ammonium quaternaire). Les films sont obtenus à pH = 4 et pH = 11 en solution éthanol/eau. Les films obtenus via les solutions de pH = 11 contenant de la MMT naturelle montrent, par analyse en microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X, une exfoliation presque complète de la charge argileuse et présentent une faible perméabilité aux vapeurs d'eau et sont résistants. Angellier-Coussy et al.(2007) utilisent du gluten de blé et de la montmorillonite sodique et montrent que à 75 % d'humité relative et pour des concentration en glycérol de 25 à 45 % (en masse) et des doses d'argile de 0 à 5 % (en masse), seule la temperatures de thermoformage (60 °C à 120 °C) influence les propriétés mécaniques des films élaborés.

IV.2.4: (Nano)composite de gélatine

La gélatine est obtenue par traitement thermique du collagène, extrait des peaux et os d'animaux, en présence d'acide dilué. La structure du collagène (figure I-13) montre que

celui-ci est un mélange hétérogène de polypeptides. L'enchaînement typique étant: –Ala–Gly–Pro–Arg–Gly–Glu–4Hyp–Gly–Pro–

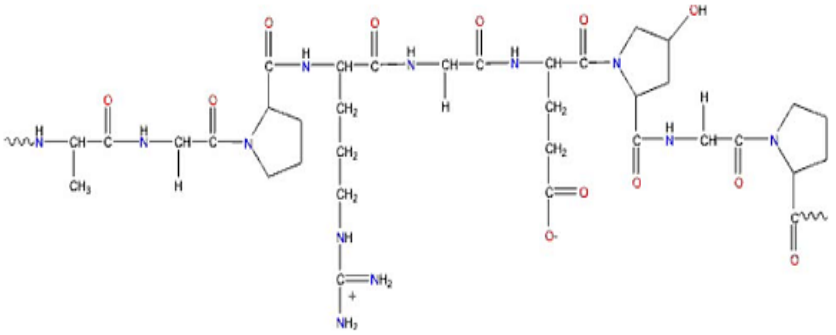


***Figure I-13**: Structure de la gélatine*[7].

La gélatine s'utilise comme agent gélifiant et forme des gels transparents, élastiques et thermoréversibles par refroidissement en dessous de 35°C (Babin et Dickinson, 2001). Lorsqu'on enduit les aliments de collagène, on réduit leur humidité ainsi que la diffusion d'oxygène et des huiles. Dans certain cas, l'enduit de collagène à des effets antioxydant et antimicrobien. Dans les gels de collagène, le développement des structures à triple hélice du à la présence des acides aminés tels que proline ou hydroxyproline est favorable la formation des films (par déshydratation) (Bigi et al., 2004 ; Draye et al., 1998). Cette formation d'hélice peut être favorisée par la formation de liaison inter chaînes (cross-linking). Ainsi par exemple on peut introduire de la transglutamine pour lier la lysine à la glutamine ou encore utiliser la glutaraldéhyde pour lier la lysine à la lysine. Cependant, les films formés restent assez peu intéressants du fait de leurs propriétés mécaniques peu satisfaisantes d'où le challenge du renforcement de ces films. Sur ce plan, Zheng et al., (2002), préparent pour la première fois un nanocomposite de gélatine et montmorillonite. Ils rapportent dans les résultats une amélioration significative du module d'Young qui varie avec la teneur en argile et le pH de la matrice de gélatine. Cependant, aucune information n'est fournie ni sur la structure ni sur la morphologie du nanocomposite obtenu. Bae et al. (2009), utilisent de la gelatine de poisson et une montmorillonite sodique pour préparer par casting des films. L'exfoliation de l'argile est obtenue par application d'ultrasons ; le module d'Young ainsi que les propriétés de barrière à l'eau et à l'oxygène sont améliorés. Rao (2007), utilise une gélatine commerciale (gelatine non déionisée type 4, classe 30) pour préparer des nanocomposites incorporant de la Laponite® RDS et de la Cloisite Na^+. Il montre une augmentation du module d'Young qui s'accompagne d'une diminution de l'élongation à la rupture. L'argile est exfoliée dans le composite pour les doses d'argile inférieure à 10 %.

[7] http://www.lsbu.ac.uk/water/hygel.html (consulté le 05/11/2012)

IV.2.5: (Nano)composite d'amidon

L'amidon présente plusieurs atouts : biodisponibilité, coût faible, biodégradabilité totale. Ces atouts justifient l'attrait que ce biopolymère exerce sur les chercheurs et les industriels. L'amidon natif peut être converti en un matériau pseudo plastique appelé amidon thermoplastique (TPS acronyme anglais de *thermoplastic starch*). Cette conversion se fait en présence de plastifiant (glycérol, ethylène glycol, sorbitol) et à une température de 80 °C à 180 °C et sous l'action d'une force mécanique. L'amidon fond alors et s'écoule comme un polymère thermoplastique conventionnel ce qui rend possible son utilisation dans des procédés incluant l'injection, l'extrusion, le soufflage ou le moulage. Cependant l'amidon thermoplastique reste un matériau de peu d'intérêt du à son caractère hydrophile et à ses propriétés mécaniques médiocres. Cependant des produits commerciaux associant l'amidon à d'autres polymères existent sur le marché. C'est le cas des plastiques Mater-Bi ® de la société Novamont[8] qui associent l'amidon thermoplastique à des produits tels que l'acétate de cellulose, les copolymères d'éthylène-alcool vinylique, les polyesters, le polycaprolactone (PCL) et d'autres polymères thermoplastiques (Bastioli, 1998; Vilpoux and Avérous, 2004). La formulation de nanocomposites à base d'amidon est une voie prometteuse pour l'amélioration des propriétés des produits à base d'amidon sans interférer sur la biodégradabilité du matériau (Huang and Yu , 2006 ; Ray et al., 2003).

Divers renforçants sont utilisés dans l'élaboration des composites à base d'amidon. A titre d'exemples, l'on rencontre les fibres de cotton (Texeira et al., 2011), du nano oxide de zinc (Ma et al., 2009), des fibres cellulosiques (Curvelo et al., 2001 ; Chen et al., 2009 ; Müller et al., 2009). S'agisant des argiles, les smectites (montmorillonites (modifiées ou naturelles) et hectorite) sont largement utilisées (Park et al., 2002 et 2003 ; Mc Glashan et Halley 2003 ; Wilhem et al., 2003 ; Huang et al., 2004 ; Chen et Evans, 2005 ; Avella et al., 2005 ; Dean et al., 2007 ; Kampeerapappun et al., 2007 ; Cyras et al., 2008 ; Chung et al., 2010). Par contre les kaolinites font l'objet de peu d'étude (De Carvalho et al. 2001 ; Wilhem et al., 2003 ; Chen et Evans, 2005; Huang et al., 2006 ; Kaewtatip et Tanrattanakul, 2012)

De Carvalho et al. (2001) sont les premiers à faire une préparation et une caractérisation d'un composite thermoplastique d'amidon et de kaolin via une dispersion en milieu fondu. Ils utilisent l'amidon de maïs à 28 % d'amylose en mélange avec 30 % de glycérol par rapport à la masse d'amidon en présence de diverses doses d'argile (0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 parts de kaolin pour cent parts d'amidon). Par microscopie électronique à

[8] http://www.novamont.com (consulté le 05/11/2012)

balayage, ils montrent que la dispersion du kaolin est appréciable. Ils observent une augmentation du module d'Young et de la tension à la rupture jusqu'à une dose de 50 parts de kaolin. Une diminution monotone de l'élongation à la rupture est enregistrée parallèlement. Une résistance à l'eau est également enregistrée jusqu'à la dose de 20 parts en kaolin. La température de transition vitreuse des composites était légèrement inférieure à celle du film ne contenant pas de kaolin et proportionnelle à la dose de kaolin.

Huang et al. (2006), élaborent, par extrusion, des films d'amylose plastifiée incorporant de la kaolinite. Le module d'Young des films est augmenté tandis que l'allongement à la rupture diminue. La dose de 20 % en kaolinite donne les meilleures performances mécaniques. La présence d'argile diminue la cristallinité dans les films ainsi que la prise d'eau.

Kaewtatip et Tanrattanakul (2012), preparent des amidon/kaolinite par thermopressage de mélange amidon/glycerol/argile. Ils rapportent que la kaolinite induit des effets de barrières à la prise d'eau et à la diffusion de la chaleur ainsi qu'un effet retardateur de la retrogradation. La tension maximale des films obtenus est de 1,19 Mpa à la dose de 10 % en kaolinite. L'allongement à la rupture diminue avec la présence de kaolinite dans les films. De même que dans les travaux de De Carvalho et al. (2001), Wilhelm et al. (2003) et Huang et al. (2006), l'exfoliation de la kaolinite n'est pas obtenu. En effet, le pic d_{001} de la kaolinite reste bien observable sur le diffractogrammes des composites.

Park et al. (2002 et 2003) rapportent un accroissement de l'élongation à la rupture et de la tension de rupture de 20% et 25% respectivement ; et une diminution de la vitesse de diffusion des vapeurs d'eau de 35% pour l'amidon de pomme de terre incorporé avec de la montmorillonite à un taux de 5%. Ils notent également que la stabilité thermique est améliorée (augmentation de la température de décomposition).

Wilhelm et al. (2003) incorporent de l'hectorite à un taux de 50% dans de l'amidon des racines de Cára et enregistrent un accroissement de 70% de la résistance en compression. Cependant, le pourcentage d'élongation a décru de 50%.

En 2005, Avella et al. réalisent des films amidon-montmorillonite avec pour visée d'application l'emballage alimentaire. Les tests mécaniques montrent un accroissement du module de Young et de tension de rupture. Les tests de migration, par contact des films avec des légumes et d'autres stimulants, ont permis de vérifier la conformité du matériau avec la régulation en matière d'emballage alimentaire ayant cours en Europe à ce moment.

Mc Glashan et Halley (2003) utilisent la fusion et l'extrusion pour préparer une composite triple d'amidon /polyester biodégradable/montmorillonite organophile. La diffraction de rayon X (DRX) a permis d'établir que les meilleurs résultats (de module d'Young, de tension maximale et d'allongement) sont obtenus pour une teneur de 30% en masse d'amidon. Une teneur en argile de 5% permet une amélioration de la tension de rupture et du module de Young par rapport à la préparation sans argile.

Dean et al. (2007), étudient l'influence du type d'argile (une cloisite-Na de la *Southern Clay Products* et une fluoromica synthetique (Somasif ME100 fournit par *Uni-Coop Japan*)) de la teneur en plastifiant et de la méthode de mélange sur le type de nanocomposite d'amidon élaboré. Ils établissent l'existence d'un optimum de teneur en plastifiant et en argile favorable à la production de film d'amidon gélifié avec le plus haut niveau d'exfoliation. Ils montrent également que l'usage d'ultrasons n'est avantageux que pour la dispersion de l'argile. En effet, par mélange standard, le nanocomposite obtenu présente des propriétés mécaniques comparables à celles du nanocomposite obtenu avec une dispersion aux ultrasons. Cette étude apporte un éclairage sur l'influence des facteurs tels que la dose et le type d'argile, la dose de plastifiant, la méthode de dispersion et les conditions d'élaboration sur la formation des nanocomposites d'amidon et sur la relation structure-propriété.

Cyras et al. (2008) font une étude des propriétés mécaniques de nanocomposite d'amidon de pomme de terre à différentes teneurs en montmorillonite et montrent que pour une teneur de 5 %, le module de Young est amélioré à 500 %.

Chung et al. (2010), préparent des films d'amidon de maïs incorporant de la montmorillonite modifiée avec du chitosane. Un accroissement du module d'Young est obtenu sans diminution de l'élongation à la rupture. Le module d'Young est maximal pour la dose de 5 % d'argile.

De tous les travaux évoqués, il apparaît que la kaolinite est peu attractive malgré sa disponibilité. Le défi majeur associé à son utilisation réside dans son exfoliation et sa dispersion. L'amidon quant à lui est un produit biosourcé d'intérêt comme l'ont montré les nombreux travaux consacrés à ce sujet.

V : Techniques de caractérisation des (nano)composites

Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites sont résumées dans le tableau I-III extrait de la revue de Zeng et al.(2005).

D'une façon générale, la structure d'un nanocomposite est caractérisée par diffraction des rayons X (XRD) et par microscopie électronique à transmission (TEM) (Ray et Okamoto, 2003). Dans certain cas, il convient d'utiliser simultanément la diffraction aux grands angles et la diffraction aux petits angles des rayons X (SAXRD) notamment lorsque l'espacement des plaquettes est de l'ordre de 6 à 7 nanomètres ou lorsque les plaquettes sont assez en désordre dans le cas des nanocomposites exfoliés. La résonance magnétique nucléaire (NMR) est également un outil qui peut permettre de connaître le niveau d'exfoliation de l'argile. Les spectroscopies infra rouge à transformée de Fourrier (FTIR) et Raman peuvent être utilisées pour comprendre la formation des structures de nanocomposites à travers l'analyse des interactions interfaciales.

Les propriétés des nanocomposites sont caractérisées par diverses techniques. Les analyses thermiques différentielle à balayage (DSC) et gravimétrique (TGA) sont utilisées pour évaluer les températures de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse, de décomposition thermique ou les effets de barrière. Les tests de traction, compression ou rhéologiques permettent d'évaluer les propriétés mécaniques. Dans le cas des nanocomposites de polymères, l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA), est un outil de choix notamment pour l'évaluation de la température de transition vitreuse et permet également d'accéder au module d'Young.

Tableau I-III : *Techniques de caractérisation des nanocomposites polymère-argile(Zeng et al., 2005).*

Techniques	Caractéristiques et propriétés
XRD/WAXRD	Niveau d'expansion et distance basale des argiles; dispersion des feuillets d'argiles ; cinétique d'intercalation ; morphologie (intercalée, exfoliée ou mixte).
SEM	Morphologie de surface et rugosité ; degré de dispersion des particules
TEM/HRTEM	La morphologie et son développement ; microstructure (intercalée ou exfoliée) ; distribution spatiale des feuillets d'argile ; hétérogénéité structurale ; défauts de structure et arrangement atomique.
AFM	Cristallisation du polymère ; rugosité de surface ; taille des particules et distribution ; morphologie et microstructure (intercalée ou exfoliée).
FTIR	Identification des constituants et analyse ; interactions interfaciales ; cristallisation et orientation du polymère
NMR	Dynamique locale des chaînes de polymère ; morphologie et dispersion des particules d'argiles ; chimie de surface
SAXS	Dispersion des feuillets d'argiles ; morphologie (intercalée, exfoliée ou mixte) et son développement ; comportement de phase et évolution de la structure ; texture lamellaire et épaisseur
TGA et Calorimétrie	Stabilité thermique
DSC	Comportement de fusion et cristallisation ; dynamique locale des chaînes de polymères
Cône calorimètre	Retardateur de flamme (débit calorifique ou rendement en monoxyde de carbone)
Tests mécaniques	Module d'Young ; contrainte à la rupture ; élongation à la rupture ; propriétés viscoélastiques ; module élastique

La combinaison des techniques est fondamentale pour caractériser au mieux une formulation donnée. Dans ce travail, nous avons mis en œuvre un certain nombre de ces techniques qui sont présentées au chapitre II.

VI : Usages et développement commercial

Les nanocomposites de polymères représentent une alternative certaine par rapport aux composites conventionnels. La consommation des nanocomposites d'argile connaît une augmentation de 50 % en 2010 et il est attendu que celle-ci augmente à 58 % en 2016 (BCC Research[9], 2012). Un autre indicateur des possibilités du secteur des nanocomposites est l'accroissement du nombre d'entreprises qui s'investissent dans la production d'argiles organophiles et des nanocomposites. Les tableaux I-IV et I-V extraits de la revue par Zeng et al. (2005) donne une liste d'argiles organophiles et de nanocomposites commercialisés.

[9] http://bccresearch.com/report/nanocomposites-global-markets-nan021e.html (consulté le 02/10/2012)

***Tableau I-IV** : Quelques argiles organophiles commerciales*(d'après Zeng et al., 2005)

Produit	**Caractéristiques**	**Applications**	**Producteur**
Cloisite®	A base de montmorillonite et intercalé par des alkylammonium	Additifs pour thermoplastiques améliorant les propriétés mécaniques, de barrière et de retardateur de flamme.	Southern Clay Products
Bentone ® SD-2	Dérivée organique de bentonite.	Modifiant rhéologique pour peinture	Elementis Specialties
Nanofil®	Charge minérale à base de montmorillonite synthétique ou naturel	Additifs pour plastiques avec amélioration des propriétés mécanique, de barrière, de retardateur de flamme	Sud-Chemie
Planomers®	Feuilles nanométriques à base d'argile et à surface modifiée dispersable en milieu polymère	Additifs pour plastiques pour augmenter l'effet retardateur de flamme	TNO
PlanoColors®	Nanopigments à base d'argile	Coloration de décoration ; coloration stable sous UV ; coloration sans métaux lourds	TNO

Elementis Specialities: www.elementis-spec.com; Nanocor: www.nanocor.com; Southern Clay Products: www.nanoclay.com; Sud-Chemie: www.sud-chemie.com; TNO: www.tno.nl; Elementis Specialties http://www.elementis.com

***Tableau I- V** : Quelques nanocomposites polymère – argile commerciaux*(d'après Zeng et al., 2005)

Produit	**Caractéristiques**	**Applications**	**Producteur**
Nanocomposites de nylon 6	Module d'Young élevé ; Température de déflection à la chaleur élevée, propriété de barrière.	Composants automobile ; emballages ; film barrière	Bayer, Honeywell Polymer, RTP Company, Toyota Motors, Ube, Unitika
Nanocomposites de Polyoléfine	Rigidité accrue, dure, moins cassable, brillant ; retardateur de flamme ; facilement recyclé.	Marchepied pour GMC Safari et chevrolet Astro vans ; Protection électrique résistante	Basell, Blackhawk Automotive Plastics, General Motors, Southern Clay Products.
M9™ Nanocmposite du nylon N-MXD6	Propriété de barrière très élevé contre l'oxygène et dioxyde de carbone.	Films multicouches, bouteilles et contenants divers pour les boissons	Mitsubishi Gas Chemical Company
Durethan KU2-2601 Nanocomposite de nylon 6	Propriété de barrière moyenne à l'oxygène ; clarté et rigidité importante	Films barrières, revêtement pour papier,	Bayer
Aegis™ NC Nanocomposite de nylon 6	Clarté importante, Rigidité élevée, propriété de barrière moyenne, Température de déflection à la chaleur élevée	Bouteilles et films à effet barrière moyenne	Honeywell Polymer
Aegis™ OX Nanocomposite de nylon 6	Barrière à l'oxygène très élevée ; clarté importante.	Bouteilles à effet barrière élevé	Honeywell Polymer
Forte™ Nanocomposite de polypropylène	Rigidité et résistance à la chaleur élevées ; Forte ténacité à la rupture	Composants automobile ; fournitures ; appareils électroniques etélectroménagers	Noble Polymer

Basell: www.basell.com; Bayer: www.bayer.com; Blackhawk Automotive Plastics: www.blackhawkplastics.com; *General Motors: www.gm.com; Honeywell Polymer: www.honeywell.com; Mitsubishi Gas Chemical Company: www.mgc.co.jp; Noble Polymer: www.noblepolymers.com; RTP Company: www.rtpcompany.com; Southern Clay Products: www.nanoclay.com; Toyota Motors: www.toyota.com; Ube: www.ube.com; Unitika: www.unitika.co.jp.*

Le premier produit commercial fut le nanocomposite de nylon 6 développé dans les laboratoires de Toyota en 1990. D'autres produits ont été développés par la suite mais les nanocomposites de nylon restent les produits dominants sur le marché.

Les domaines d'utilisation des nanocomposites de polymères sont multiples et l'estimation pour 2009 de la répartition des besoins suivant les domaines d'application est donnée par le tableau I-VI (Patel et al., 2006). Les domaines de l'automobile, des emballages et du bâtiment et travaux public sont les plus importants du marché.

Tableau I-VI : *Répartition des besoins en nanocomposites polymère – argile en 2009 suivant les domaines (extrait de Patel et al., 2006)*

Technologie/application	**Taille estimée du marché*** (en Livre streling)
Nanocomposites polymère/argile	Plus d'un millards
Emballage	367 millions
Automobile	345 millions
Bâtiment et travaux public	151 millions
Revêtements	63 millions
Industriels	48 millions
Autres	67 millions

**Source: Argonne National Laboratory, USA*

Pour l'industrie automobile et aérospatiale, les nanocomposites présentent l'avantage d'offrir de grandes performances avec une faible masse et d'importantes possibilités d'usages. Le nylon 6 des chercheurs de Toyota est largement utilisé à cet effet du fait de la réduction de masse qu'il offre, de sa stabilité thermique et de ses propriétés de barrière. A côté du nylon 6, on trouve les nanocomposites d'oléfines thermoplastiques utilisés par *Général Motors*. L'usage large des nanocomposites dans l'automobile est aussi avantageux pour la protection de l'environnement (Zeng et al., 2005 ; Paul and Robeson, 2008). En effet, la réduction de poids de l'automobile par l'utilisation des nanocomposites aide à la réduction de la consommation en carburant mais aussi réduit la part des produits non biodégradables.

Du fait de l'accroissement de l'effet de barrière à la diffusion des fluides, l'amélioration des propriétés mécaniques ou de la résistance à la chaleur, l'utilisation des nanocomposites fait son apparition dans le domaine des emballages alimentaires. Nanocor et Mitsubishi Gas Chemical (New York, NY) ont developpé Imperm®, un nanocomposite de nylon MXD6, qui est utilisé comme barrière à l'oxygène dans les films et bouteilles en Polyéthylène téréphthalate (PET) destinés à l'emballage de boissons gazeuses, jus de fruits et bières.

L'accroissement du marché des polymères biodégradables varie de 10 à 20 % par an (Avérous et Pollet, 2012) et constitue de fait, un indicateur motivant pour la recherche et le développement de nanocomposites de polymères biodégradables. Les nanocomposites de

polymères biosourcés font l'objet de peu de travaux mais un accroissement de leur utilisation est indéniable pour l'avenir. Ce développement est soutenu par le besoin de développer des emballages biodégradables et écocompatibles. L'un des aspects le plus en vue dans le potentiel des matériaux d'emballage à base de polymères naturels est le développement d'emballages biofonctionels ayant des propriétés d'antimicrobiennes, d'absorbeur de dioxygène, d'immobilisateur d'enzyme ou encore d'indicateur du degré d'exposition à un facteur de dégradation (De Azeredo, 2009 ; Rhim and NG, 2007).

Conclusion

Les argiles par leur disponibilité et leurs propriétés sont des matériaux d'intérêt dans le développement des produits (nano)composites. Les travaux rapportés ici montrent que l'adjonction des argiles améliore significativement les propriétés mécaniques et de barrières des biopolymères. Les smectites sont largement utilisées et conduisent à des nancomposites exfoliés pour des doses faibles d'argile (dose maximale moyenne 5 %). Le kaolinite du fait de sa grande disponibilité et de la pureté de certains gisements mérite d'être expérimentée dans le domaine. Le handicap majeur à l'utilisation de la kaolinite réside dans la faiblesse de sa charge structurale qui rend l'édifice très cohésif peu apte à l'expansion. Les composites d'amidon-kaolinite élaborés dans le travaux rapportés ici montrent, sans exception, que l'exfoliation de la kaolinite n'a pas lieu. L'intérêt pour la kaolinite dans la formulation des composites passe donc par la capacité des procédures d'élaboration à assurer une bonne exfoliation et une bonne dispersion de la kaolinite au sein d'une matrice de polymère.

L'amidon est un biopolymère disponible, peu coûteux et facile à produire. Son intérêt dans le développement des emballages alimentaires biodégradables est indéniable. Son utilisation actuelle en association avec d'autre polymères synthétiques témoigne des possibilités qui sont les siennes. Cependant, en tant que matrice de base, son utilisation requiert une amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et de barrières à la diffusion des fluides pour assurer l'expansion de son usage. Une des possibilités exploitable est la formulation des nanocomposites et en particulier des nanocomposites polymère-argile pour allier deux ressources peu coûteuses, disponibles et biocompatibles. Les possibilités d'une telle approche semblent encourageantes au vu des travaux scientifiques effectués dans le domaine et du développement du marché des nanocomposites et en particulier les promesses d'avenir pour les bionanocomposites élaborés à partir de polymères naturels donnent bon

espoir. Cependant, du fait de la variété des ressources en amidons et des approches d'élaboration, la nécessite de poursuivre des recherches dans le domaine est indéniable.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons suivi l'approche de dispersion en solution pour préparer des films composites d'amidon de manioc et de kaolinite. Pour parvenir à une exfoliation importante de la kaolinite, une intercalation préalable de la kaolinite a été effectuée dans le but d'accroître l'exfoliation et la dispersion de la kaolinite dans la matrice d'amidon. Pour établir ou comprendre les relations structures propriétés, la dispersion de la charge, les propriétés de barrières à la prise d'eau, la diffusion des rayonnements UV, les propriétés mécanqique et viscoélastique ont été analysé. Un intérêt tout particulier est porté au rôle des interactions kaolinite-amidon à l'interface qui justifient l'évolution des propriétés des films composites élaborés. Les techniques de caractérisations auxquelles nous avons fait appel sont décrites au chapitre suivant.

Références

Angellier-Coussy H., Torres-Giner S., Morel M-H., Gontard N. et Gastaldi E. (2007). Functional properties of thermoformed wheat gluten/montmorillonite materials with respect to formulation and processing conditions. Journal of applied polymer science, **107**, 487-496.

Avérous L. and Halley, PJ., (2009). Plasticized starch based-biocomposites. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining,* **3**, 329-343.

Avérous L. and Pollet E., (2012). Bidegradable polymers. In Avérous and Pollet (Eds), *Environmental Silicate Nano-Biocomposites,* pp 13-39, Springer

Bacchin P., Bonino J-P., Martin F., Combacau M., Barthes P., Petit S. and Ferret J., (2006). Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate. *Colloids and surface A: physicochemical and engineering aspects*, 272, 211-219.

Bae H. J., Park H. J., Hong S. I., Byun Y. J., Darby D. O., Kimmel R. M. and Whiteside W. S., (2009). Effect of caly content, homogenisation RPM, pH and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. LWT-Food science ans technology, **42**, 1179-1186.

Bastioli C., (1998). Biodegradable materials-Present situation and future perspectives. *Macromolecular symposia*, **135**, 193-204.

Bailey S.W., (1988). Introduction. In *Hydrous Phyllosilicates*, pp 1-8, ed. S.W. Bailey, Mineralogical Society of America.

Bigi A., Panzavolta S. and Rubini K., (2004). Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials,* **25,** 5675-5680.

Brigatti M.F., Galan E. and Theng B.K.G., (2006). Structure and mineralogy of clay minerals. In *Handbook of Clay Science,* **1**, 309-377, Edited by F. Bergaya, B. K.G Theng and G. Lagaly.

Boursier B., (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Technique de l'ingénieur*, F 4 690.

Buchard W. and Thurn A., (1985). Heterogeneity in branching : mathematical treatment of the amylopectin structure, *Macromolecules,* **18**(10), 2072-2082.

Buléon A., Bizot H., Delage M. and Multon J., (1982). Evolution of crystallinity and specificity gravity of potato starch versus water ad- and desorption, *Starch-Stärke,* **32**, 361-366.

Babin H. and Dickinson E., (2001). Influence of transglutaminase treatment on the thermoreversible gelation of gelatin, *Food Hydrocolloids,* **15,** 271-276.

Balat M. and Balat H., (2009). Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy*, **86**, 2273-2282.

Brandt K. B., Elbokl T. A. et Detellier C., (2003). Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite, *Journal of Materials Chemistry,* **13**, 2566-2572.

Brindley, G. W., (1952). Structural mineralogy of clays. *Clays and Clay Minerals* **1**: 33–43.

Cabedo L., Giménez E., Lagaron J. M., Gavara R. and Saura J. J., (2004). Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. *Polymer,* **45**, 5233-5238.

Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S. and Agnelli, J. A. M., (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and Kaolin. *Carbohydrate Polymers*. **45**, 189-194.

Chandra R. and Rustgi R., (1998). Biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science,* **23**(7), 1273-1335.

Chen B. and Evans J. R. G., (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers,* **61**, 455- 463.

Chen P. and Zhang L. (2006). Interaction and Properties of Highly Exfoliated Soy Protein/Montmorillonite Nanocomposites. Biomacromolecules, **7**, 1700-1706.

Chen Y., Liu C., Chang P. R., Cao X. and Anderson D. P., (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate polymers,* **76**(4), 607-615.

Chung Y-L, Ansari S., Estevez L, Hayrapetyan S., Giannelis E. P., Lai M-M., (2010). Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, **79**, 391-396.

Churchman G. J. et Theng B. K. G., (1984). Interaction of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Minerals,* **19**, 161-175.

Conceição S., Santos N. F., Velhoc J. and Ferreira J.M.F., (2005). Properties of paper coated with kaolin: The influence of the rheological modifier. *Applied Clay Science*, **30**, 165-173

Costanzo, P. M. and Giese, R.F., (1986). Ordered halloysite : dimethylsulfoxide intercalate: *Clays and Clay Minerals,* **34**, 105-107.

Couchman P. R. and Karasz F. E., (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on Glass-Transition Temperatures. *Macromolecules,* **11**(1), 117-119.

Curvelo A. A. S., De CarValho A. J. F. and Agnelli J. A. M. (2001). Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate polymers*, **45**(2), 183-188.

Cyras V. P., Manfredi L. B., Ton-That M-T., and Vázquez A., (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers,* **73**, 55-63.

Darder, M., Colilla, M., and Ruiz-Hitzky, E., (2003). Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemistry of Material,* **15**, 3774-3780.

Darder, M., Colilla, M., and Ruiz-Hitzky, E., (2005). Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors, *Applied Clay Science,* **28**, 199-208.

Dean K., Yu L. and Dong Yang Wu D. Y., (2007). Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Composite Science and Technologie,* **67**, 413-421.

De Azeredo H. M.C., (2009). Nanocomposite for food packaging applications. *Food research international,* **42**, 1240-1253.

De Morais Teixeira E., Da Róz A. L., De Carvalho A. J. F., et Da Silva Curvelo A. A., (2005). Preparation and Characterisation of Thermoplastic Starches from Cassava Starch, Cassava Root and Cassava Bagasse, *Macromolar Symposia,* **229**, 266–275 .

Draye J-P., Delaey B., de Voorde A.V., Bulcke A.V.D., de Reu B. and Schacht E., (1998). In vitro and in vivo biocompatibility of dextran dialdehyde cross-linkes gelatine hydrogel films, *Biomaterials,* **9**, 1677 – 1687.

Doolittle A. K., (1951). Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on freespace. *Journal of applied physics,* **22**, 1471-1475.

Elbokl T. A. and Detellier C., (2009). Kaolinite–poly(methacrylamide) intercalated nanocomposite via in situ polymerization. *Canadian Journal of Chemistry,* **87**(1), 272-279.

Frost, R. L., Horváth E., Makó E., Kristóf J. et Cseh T., (2003). The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide, *Journal of Colloid and Interface Science,* **265**, 386–395.

Frost R.L., Kristof J., Paroz G.N. et Kloprogge J.T., (1999). Intercalation of kaolinite with acetamide, *Phys Chem Minerals,* **26**, 257 – 263.

Gallant D.J., Bouchet B. and Baldwin P., (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate polymers,* **32**, 177-191.

Gardolinski J. E. , CArrera L. C. M. et Wypych F., (2000). Layered polymer-kaolinite nanocomposites, *Journal of Materials Science,* **35**, 3113 – 3119.

Gardolinski J.E.F.C. and Lagaly G., (2005). Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Clays mineral*, **40**, 547-556.

Gordon J. M., Rouse G.B., Gibbs J. H. and Risen W.M., (1977). The composition dependence of glass transition properties. The journal of chemical physics, **66**, 4971-4976

Huang M., Wang H. and Yu J., (2006). Study of biodegradable thermoplastic amylose/kolin composites : fabrication, characterization and properties. Polymer composites, 27, 309-314.

Huang M-F, Yu J-G and Ma X-F., (2004). Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymers*, 45, 7017-7023.

Hussain F., Hojjati M. et Okamoto M., (2006). Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, **40**(17), 1511-1574.

Imberty A., (1988). A Revisit to the Three-Dimensional Structure of B-Type Starch. *Biopolymers*, 27, 1205-1221.

Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buléon A. and Tran V., (1988). The double helical nature of crystalline part of A-type, *Journal of Molecular Biology*, **201**, 365-378.

Itagaki T., Komori Y., Sugahara Y. and Kuroda K., (2001). Synthesis of a kaolinite–poly(β-alanine) intercalation compound. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 3291 – 3295.

Itagaki T. et Kuroda K., (2003). Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 1064 – 1068.

Jenkins P. J. and Donald A. M., (1995). The influence of amylose on starch granule structure, *International Journal of Biological Macromolecules*, **17**(6), 315-321.

Jia X., LI Y., Zhang B., Cheng Q., et Zhang S., (2008). Preparation of poly(vinylacohol)/kaolinite nanocomposite via in situ polymerization, *Materials Research Bulletin*, **43**(3), 611-617.

Jouppila K., Kansikas J. and Roos Y. H., (1997). Glass Transition, Water Plasticization, and Lactose Crystallization in Skim Milk Powder, *Journal of Dairy Science*, **80**(12), 3152-3160.

Jouppila K. and Roos Y. H., (1997). The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization, *Carbohydrate Polymers*, **32**(2), 95-104.

Kaewtatip K. and Tanrattanakul V., (2012). Structure and properties of pregelatinized cassava starch/kaolin composites, *Materials and Design*, **37**, 423–428.

Kampeerapappun P., Aht-ong D., Pentrakoon D. and Srikulkit K., (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate polymers*, **67**(2), 155-163.

Komori Y., Sugahara Y. and Kuroda K., (1999). Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method. *Chemistry of Materials*, **11**, 3-6.

Kornmann X., (1999). Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites, Licientiate Thesis, Luleå University of Technology, S-971 87 Luleå, Sweden.

Lagaly G., Ogawa M. and Dékány I., (2006). Clay Mineral organic interactions. In F. Bergaya, B. K.G Theng and G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, **1**, 309–377.

LeBaron P. C., Wang Z. et Pinnavaia T. J., (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: An Overview, *Applied Clay Science*, **15**, 11–29.

Le Pluart L., (2002). Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de Doctorat, Institut national de Sciences Appliquées de Lyon.

Letaief S. and Detellier C., (2007). Nanohybrid materials from the intercalation of imidazolium ionic liquids in kaolinites, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 1476–1484.

Letaief S., Elbokl T. A. et Detellier C., (2006). Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate, *Journal of Colloid and Interface Science, **302**, 254–258.*

Lin K-F., Hsu C-Y., Huang T-S., Chiu W-Y., Lee Y-H. and Young T-H., (2005). A Novel Method to Prepare Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 2042-2047.

Lourdin D., Bizot H. and Colonna P., (1997a). Anti-plasticisation in starch-glycerol films? , *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 1047-1053.

Lourdin D., Coignard L., Bizot H. et Colonna P., (1997b). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials, *Polymer*, **38**(21), 5401-5406.

Lourdin D., Della Valle G. and Colonna P., (1995). Influence of amylose content on starch film and foam, *Carbohydrate Polymers*, **27**(4), 261-270.

Ma X., Chang P. R., Yang J. and Yu .J., (2009). Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydrate polymers*, **75**(3), 472-478.

Mali S., Sakanaka L. S., Yamashita F. and Grossmann M.V.E., (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, **60**, 283–289.

Martin F., Micoud P., Delomotte L., Marichal C., Le Dred R., de Parseval P., Mari A., Fortune J.P., Salvi S., Beziat D., Grauby O. and Ferret J., (1999). The structural formula of talc from the trimouns deposit, Pyrénées, France. *The Canadian Mineralogist*, **37**, 9997-1006.

McGlashan S. A., and Halley P. J., (2003). Preparaion and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials, *Polymer International.*, **52**, 1767-1773.

Michot L.J., Villiéras F., François M., Yvon J., Le Dred R., and Cases J.M., (1994). The Structural Microscopic Hydrophilicity of Talc. *Langmuir*, **10**(10), 3765–3773.

Miyagawa H., Misra M., Drazal L.T. and Mohanty A. K., (2005). Novel biobased nanocomposites from functionalized vegetable oil and organically-modified layered silicate clay, *Polymer*, **46**, 445–453.

Moorthy S. N., (2002). Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches : A review. *Starch-Stärke*, 54, 559-592.

Müller C. M. O., Laurindo J. B., and Yamashita F., (2009). Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*, **23**, 1328-1333.

Murray H. H., (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, **17**, 207-221.

Murray H. H., (1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay minerals*, **34**, 39-49.

Myllarinen P., Partanen R., Seppala J., and Forssell P., (2002). Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films, *Carbohydrate Polymers*, **50**(4), 355-361.

Okamoto M., (2005). Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review. In Surya Mallapragada and Balaji Narasimhan (Eds), *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, volume**1** (pp 1–45). American Scientific Publishers

Olabarrieta O., Gällstedt M., Ispizua I., Sarasua J-R. and Hedenqvist M. S., (2006). Properties of Aged Montmorillonite-Wheat Gluten Composite Films. *Journal of Agricultural Food Chemistry.*, **54**, 1283-1288

Olejnik V. S., Posner A. M. and Quirk J. P., (1970). The intercalation of polar organic compound into kaolinite. *Clay Minerals*, **8**, 421-434.

Olejnik V. S., Aylmore L. A. G., Posner A. M. and Quirk J. P., (1968). Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes. *The Journal of Physical Chemistry* **72**(1), 241-249.

Park, H., Li, X., Jin, C., Park, C., Cho, W., and Ha, C., (2002). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering,* **287**, 553-558.

Park, H., Lee, W., Park, C., Cho, W., and Ha, C., (2003). Environmentally friendly polymer hybrids. part 1 Mechanical, thermal and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Journal of Materials Science,* **38**, 909-915.

Park, H., Misra, M. Drzal, L. T., and Mohanty, A. K., (2004a). "Green" Nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of Eco-friendly Triethyl Citrate Plasticizer. *Biomacromolecules,* **5**, 2281-2288.

Park, H., Liang, X., Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T., (2004b). Effect of Compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites, *Macromolecules,* **37**, 9076-9082.

Patel H. A. , Somani R. S., Bajaj H. C. and Jasra R. V., (2006). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bulletin of Materials Science,* **29**(2), 133-145.

Paul D. R. and Robeson L.M., (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, **49**, 3187-3204.

Pereira L.L. S., Pereira C.A., de Souza S.P. and Santos C.D., (2012). Therapeutic action of white beans by changing the digestion of carbohydrates. *Journal of Natural Pharmaceuticals*, **3**, 9-16.

Pérez C. J., Alvarez V. A., Mondragón I. and Vázquez A., (2007). Mechanical properties of layered silicate/starch polycaprolactone blend nanocomposites. *Polymer International* **56**, 686–693.

Popov D., Burghammer M., Buléon A., Montesanti N., Putaux J. L. and Riekel C., (2006). A-amylose single crystals : Unit cell refinement from synchrotron radiation microdiffraction data, *Macromolecules, **39**(10), 3704-3706.*

Rao Y., (2007). Gelatine clay nanocomposites of improved properties. *Polymer*, **48**, 5369-5375.

Ray S. S. and Okamoto M., (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science, **28**, 1539–1641.*

Ray S. S. and Bousmina M., (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* **50**, 962-1079

Rhim J-W and NG P.K.W., (2007). Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. *Critical reviews in food science and nutrition*, **47**, 441-433.

Rindlav A., Hulleman S.H.D. and Gatenholm P., (1997). Formation of starch films Crystallinity with varying, *Carbohydrate polymers*, **34**, 25-30.

Roos, Y. H., (1995). Phase Transitions in Foods. Academic Press, San Diego, CA.

Schoch T. J., (1945). Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, *Journal of the American Chemical Society*, **64**, 2957-2961.

Song Y;, Zhend Q. and Zhou W. (2009). Preparation and properties of wheat gluten/silica composites. Science in China series B: Chemistry, **52** (3), 257-260.

Sorrentino A., Gorrasi G. and Vittoria V., (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science and Technology*, **18**, 84-95.

Takahashi Y., Kumano T. and Nishikawa S., (2004). Crystal structure of B-amylose, *Macromolecules*, **37**(18), 6827-6832.

Tang X., Alavi S. and Herald T. J., (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 74, 552–558.

Texeira E.de M., Loti C., Corrêa A. C., Theodoro K. B. R., Marconcini M. and Mattosso L. H. C., (2011). Thermoplastic Corn Starch Reinforced with Cotton Cellulose Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*,**120**, 2428-2433.

Tester R.F., Karkalas J. and Qi X., (2004). Starch-Composition, fine structure and architecture. *Journal of cereal science*, **39**(2)151-165.

Thurnbull D. and Cohen H., (1970). On the free-volume model of the liquid-glass transition, *The Journal of chemical physics*, 52, 3038-3041.

Trommsdorff U. and Tomka I., (1995). Structure of amorphous starch. 2. Molecular interaction with water, *Macromolecules*, 28(18), 6138-6150.

Tunney J. J. and Detellier C., (1993). Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite, *Chem. Mater.*, ***5**, 747 – 748.*

Tunney J. J. and Detellier C., (1996). Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates, *Chemistry of Materials*, **8**, 927-935.

Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T. and Kamigaito O., (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Material Research*, **8**, 1179–1184.

Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T., Nakono M., A. Usuki, et Kobayashi S., (2003). Green nanocomposites from renewable resources: plant oil-clay hybrid materials. *Chemistry of Materials*, **15**, 2492-2494.

Vilpoux O. and Avérous L., (2004). Starch-based plastics In Cereda M.P. and Vilpoux O. F.(Eds), *Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers* , Collection Latin american starchy tubers. NGO Raízes and Cargill Foundation -São Paolo– Brazil. Book N°3, Chap 18. pp. 521-553.

Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q. and Liu T.X., (2005). Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 123-131.

Weiss, J., Takhistov, P., and McClements, D. J., (2006). Functional materials in food nanotechnology, *Journal of Food Science*, R **71**(9), 107-116.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., and Wypych, F., (2003a). Starch films reinforced with mineral clay, *Carbohydrate Polymers*, **52**, 101-110.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., and Wypych, F., (2003b). The influenced of layered compounds on the properties of starch/layered compounds composites. *Polymer International*, **52**, 1035-1044.

Wu H.C.H. and Sarko A., (1978a). The double-helical molecular structure of crystalline B-amylose. *Carbohydrate research*, 61(1), 7-25.

Wu H.C.H. and Sarko A., (1978b). The double-helical molecular structure of crystalline A-amylose. *Carbohydrate research*, 61(1), 27-40.

Xu Y., Ren X. and Hanna M.A., (2006). Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 1684–1691.

Yvon J.; Cases J.M..; Lietard O. Garin P. and Lhote F., (1980). The influence of kaodin filler properties on the performance of natural filled rubber. *Clay Minerals*, **15**, 351-368.

Yvon J., Garin P., Delon J.F. and Cases J.M., (1982). Beneficiation of kaolinitic clays from charentes in natural-rubber. *Bulletin de Minéralogie*, **105**(5), 535-541.

Zeng Q. H. , Yu A. B., (Max) Lu G. Q. and Paul D. R., (2005). Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1574–1592.

Zheng J.P., Li Ping, Ma Y. L. and Yao K. D., (2002). Gelatine/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1189–1194.

Zobel H. F., (1988a). Starch crystal transformation and their industrial importance, *Starch/Stärke*, **40**(1), 1-7.

Zobel H. F., (1988b). Molécules to granules: A comprehensive starch review, *Starch/Stärke*, **40**(2), 44-50.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET METHODES

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux utilisés pour l'élaboration des films composites, les procédures de préparation, et les techniques d'analyses ou tests effectués.

I : Préparation de l'amidon de manioc

I.1 : Production de l'amidon de manioc

Nous avons utilisé des tubercules de manioc récoltés au Cameroun dans la localité de Mambando, située dans l'arrondissement de Makak, région du Centre. La procédure d'extraction de l'amidon est la suivante :

- Les tubercules sont débitées à l'aide d'une râpe ; de l'eau est ensuite ajoutée à l'ensemble qui est macéré pendant 10 à 20 min ;
- La phase liquide est séparée des résidus de tubercules broyées par filtration à l'aide d'une toile en coton ;
- Le résidu solide est de nouveau macéré dans de l'eau et filtré comme précédemment. Cette opération est répétée 5 fois ;
- Le liquide recueilli est mis à décanter pendant 15 heures en moyenne ;
- Le surnageant transparent est éliminé et le sédiment déposé est séché à l'air pendant 72 heures puis broyé, tamisé à 100 µm et stocké dans un sachet en polyéthylène.

I.2 : Caractérisation

a) Teneur en eau

Trois prises d'amidon, d'un poids proche de 5 g mesuré à 0,1 mg, sont mises à sécher à 120 °C dans une étuve à air pulsé HERAEUS-KENDRO Type UT 6120. La moyenne des variations de masse obtenue, est utilisée pour calculer la teneur en eau, définie comme le pourcentage d'eau par rapport à la masse de l'échantillon avant séchage.

Nous obtenons une teneur moyenne $T_e = (13,98 \pm 0,02)$ % .

b) pH de l'amidon

Le pH de l'amidon a été mesuré pour une suspension à 2 % d'amidon. Nous obtenons un pH de 5,78.

c) Teneur en matière minérale

Pour évaluer la teneur en matière minérale, l'amidon est calciné à 550 °C dans un four à moufle (Carbolite, Type CWF 11/5). L'échantillon de 5g pesé à 0,1 mg est placé dans un creuset sec et taré puis chauffé sur plaque jusqu'à carbonisation avant d'être placé dans le four pour calcination pendant quatre heures. Le creuset et son contenu sont ensuite retirés du four puis séchés et pesés. Le pourcentage des cendres est calculé comme indiqué ci-dessous :

Pourcentage des cendres = masse des cendres x 100/masse échantillon d'amidon.

Nous obtenons pour notre amidon une teneur en cendres minérales de 0,3 ± 0,004 %

c) Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire de notre échantillon d'amidon a été effectuée grâce à un analyseur CHNS Carlo Erba 1108 au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) de Nancy (France). Les teneurs respectives en Carbone, Hydrogène et Azote obtenues sont les suivantes: 39,06 %, 7,53 % et 0,05 %. La faible teneur en azote est indicative d'une teneur quasi nulle en protéines. Cette faible teneur est confirmée par l'analyse Infra Rouge (IR) de l'échantillon qui ne laisse voir aucune vibration caractéristique des liaisons N-H (Cf chapitre IV, § II).

d) Type cristallin

Le type cristallin de l'amidon utilisé a été établi sur la base de son diffractogramme des rayons X sur poudre. La figure II-1 montre que c'est un amidon de type C.

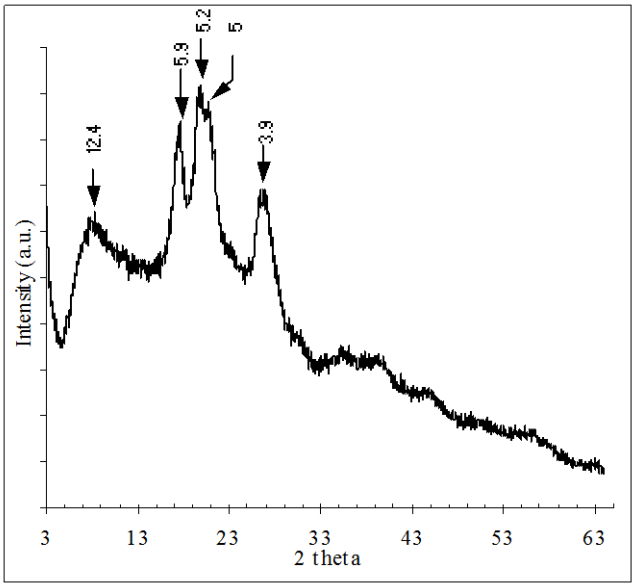


Figure II-1 *: Diffractogramme des rayons X de l'amidon utilisé.*

II : Caractérisation de la kaolinite

II.1 : Origine et minéralogie

La kaolinite utilisée est un échantillon provenant du gisement de Mayouom dans la région de l'Ouest Cameroun. Le gisement de Mayouom est situé dans une falaise mylonitique d'origine hydrothermale d'après Njoya et al. (2006). L'échantillon MY3 prélevé à une profondeur de 3 m a été tamisé par voie humide à 40 µm et le passant obtenu est indexé K3 dans cette étude.

II.2 : Traitement de la kaolinite

Etant donné le caractère non expansible de la kaolinite, une modification pouvant être d'intérêt pour une meilleure dispersion de l'argile au sein de la matrice d'amidon a été effectuée. Afin de rompre les liaisons hydrogène interfoliaires (Cf chapitre I, § I-4), une intercalation de diméthylsulfoxyde (DMSO) a été effectuée. Le produit d'intercalation a ensuite été soumis à des tests de déplacement de la molécule intercalée par l'acétate d'éthyle et l'acétate d'ammonium afin d'estimer le potentiel de dispersion de la kaolinite-DMSO dans la matrice amidon.

L'intercalation du DMSO a été effectuée suivant une approche inspirée de la procédure utilisée par Gardolinsky et al. (2000). Nous plaçons 9 g d'argile K3 dans 60 mL de DMSO (produit PROLABO) additionnés de 5,5 mL d'eau déminéralisée. L'ensemble est laissé pour un séjour de 20 jours. Le produit récupéré en fin de séjour est séché à l'air à

température ambiante et étiqueté K3D. La tenue dans le temps du DMSO intercalé entre les feuillets de la kaolinite a été évaluée après trois ans de conservation d'un échantillon dans un sachet en polyéthylène.

Pour les tests de déplacement du DMSO intercalé, nous procédons comme suit : Acétate d'ammonium : dispersion de 1g de K3D dans 20 mL d'une solution saturée d'acétate d'ammonium (produit PROLABO) pour un séjour de 72 heures. Le solide est récupéré par filtration gravimétrique sur papier Whatman 40 puis séché à l'air ambiant et conservé dans des emballages en polyéthylène. Le produit obtenu est noté K3-AA.

Acétate d'éthyle : 2g de K3D sont placés dans 15 mL d'acétate d'éthyle (Prolabo) et chauffé à 60 °C pendant 5 min et ensuite laissé pour un séjour de 48 heures. Le solide est récupéré par filtration gravimétrique sur papier Whatman 40 puis séché à l'air ambiant et conservé dans des emballages en polyéthylène. Le produit récupéré est noté K3-AE.

Différents tests de caractérisation seront ensuite effectués sur ces échantillons pour évaluer l'effet de ces traitements sur cette kaolinite (les détails sont donnés au chapitre III).

III : Préparation des films composites

III-1 : Mise au point

Le plastifiant choisi pour la préparation des films est le glycérol, dont l'efficacité a été démontrée dans de nombreux travaux (Dias Alves et al., 2007 ; Texeira et al., 2007 ; Thunwall et al., 2008). De plus, le glycérol n'a aucune propriété toxique, ce qui convient à nos objectifs de biocompatibilité.

Des résultats préliminaires ont montré qu'en dessous de 20 % de glycérol par rapport à la masse d'amidon, le film était cassant et peu maniable. Les essais de traction sur le films à 20 % de glycérol n'ont pas donné de résultats quantifiables car le film cassait à la fixation. Les digrammes de traction de la figure II-2 montrent les résultats des essais pour les doses de 30, 40 et 50 % pour lesquelles des mesures étaient possibles. Pour la suite, la dose de 30 % de glycérol par rapport à la masse d'amidon sera utilisée.

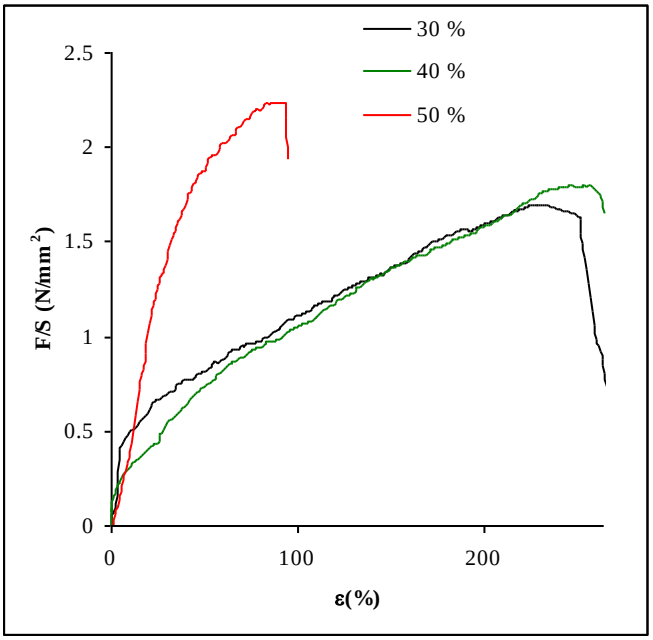


Figure II-2 *: Courbe de traction des films d'amidon à 5 % argile et à diverses teneurs de glycérol. Pourcentage donné en masse par rapport à la masse d'amidon.*

III-2 : Protocole de préparation

Le protocole d'élaboration des films est inspiré des travaux de Laohakunjit and Noomhorm (2004); Godbillot et al. (2006) and Zeppa et al. (2009). Dans une suspension de 5 % d'amidon contenant 30 % en masse de glycérol par rapport à la masse d'amidon, l'argile modifiée ou non (en pourcentage par rapport à la masse d'amidon) est ajoutée au mélange dans des proportions de 2, 5, 10 et 15 % en masse par rapport à la masse d'amidon. L'ensemble est chauffé sous agitation manuelle à 80 °C pendant 5 minutes puis coulé dans des moules rectangulaires de dimensions (en mm) 93 x 64 x 10 (figure II-3) et séché à la température ambiante du laboratoire. L'épaisseur des films est déterminée par le volume de coulage et est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse de précision ± 0,02 mm. Dans cette étude nous avons obtenu des films d'épaisseur variant entre 200 µm et 400 µm. Après séchage, les films sont conservés dans des sachets en polyéthylène à température ambiante avant d'être soumis aux divers tests. Les films obtenus sont étiquetés APKx et APKDx (où x varie de 1 à 4 dans le sens de l'augmentation de la teneur en argile) respectivement pour les films avec l'argile brute et pour les films contenant l'argile modifiée.

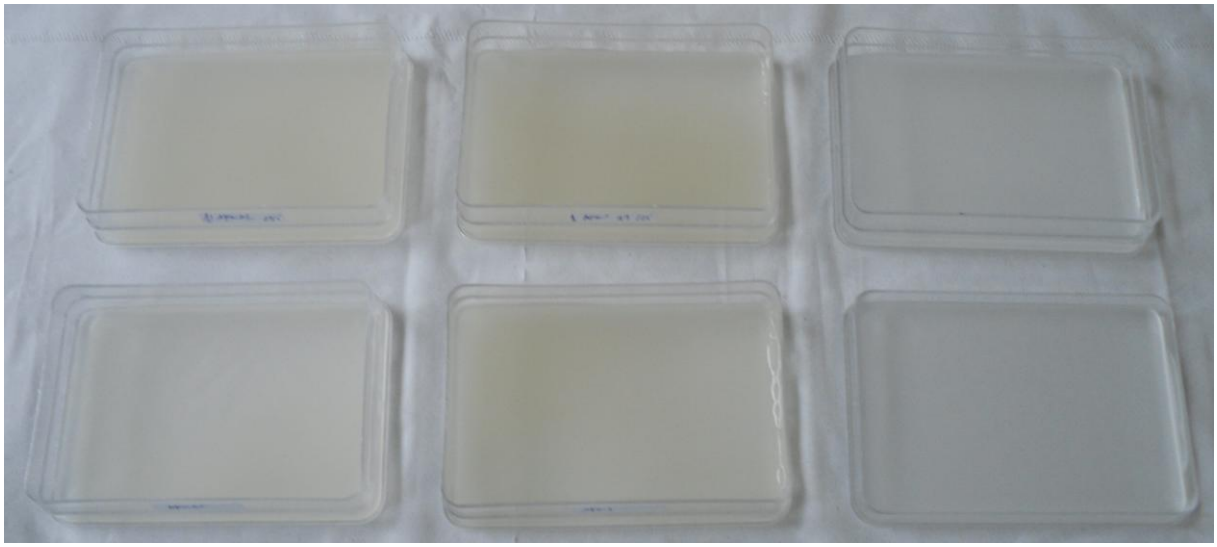


Figure II-3 *: Coulage des films (photo : Mbey)*

IV : Méthodes d'analyse

IV.1 : Diffraction de rayons X (DRX)

Cette analyse permet l'identification des phases cristallines constitutives des échantillons. L'échantillon analysé est soumis à un faisceau de rayons X. Les atomes servent de centre de dispersion et re-émettent des rayons X de même longueur d'ondes que les rayons incidents dans toutes les directions de l'espace (dispersion cohérente). Lorsque les atomes sont disposés en plans ordonnés, les rayons X dispersés ne sont en phase que dans des directions spécifiques imposées par la symétrie et l'équidistance entre les plans d'atomes. Dans toutes les autres directions, les rayons X sont déphasés. Les rayons X qui sont en phase interfèrent de façon constructive et émergent de l'échantillon sous forme de faisceau intense tandis que les rayons déphasés ont des interférences destructives et une énergie minimale à l'émergence. Cette combinaison systématique des interférences constructives et destructives est due à la périodicité de l'arrangement des atomes. La détection des faisceaux résultant des interférences constructives permet d'accéder à l'orientation et à l'équidistance entre les plans d'atomes. La loi de Bragg (équation II-1) permet de calculer les équidistances caractéristiques du réseau cristallin de l'échantillon analysé à partir de l'angle de diffraction.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{(équation II-1)}$$

avec:

λ: longueur d'onde du rayonnement utilisé

d : équidistance entre deux plans cristallographiques

θ : angle de diffraction

n : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance opérant sur la raie Kα du Co (1,789 Å) à 35 kV et 45 mA.

IV.2 : Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie IR repose sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Les longueurs d'onde (ou fréquences) absorbées coïncident avec les fréquences des vibrations propres aux paires d'atomes.

La plupart des groupes moléculaires absorbent dans le moyen infra rouge qui couvre le domaine de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}. Le nombre de modes normaux de vibration est déterminé par la théorie des groupes mais pour être actif en infrarouge, le mode de vibration doit être accompagné d'une variation du dipôle permanent de la liaison. Les différentes vibrations se répartissent en vibration d'élongation (vibration de longueur) et vibration de déformation (vibration d'angle). Les vibrations moléculaires sont sensibles aux forces interatomiques, ainsi la position des bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes et de leur masse.

Les spectres IR on été acquis en mode réflexion diffuse sur un spectromètre Bruker Equinox IFS55 à transformée de Fourier. L'enregistrement en mode réflexion diffuse a l'avantage d'amplifier les bandes de faible intensité et permet d'accroître l'information d'origine superficielle. Les spectres, enregistrés entre 4000 à 600 cm^{-1} avec un pas de résolution de 4 cm^{-1}, sont obtenus par accumulation de 200 mesures. Les échantillons poudreux sont analysés en mélange à 15 % avec du bromure de potassium anhydre (KBr).

IV.3 : Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

La DMTA (de l'anglais *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) est une méthode d'étude des propriétés des matériaux. Cette technique très versatile, permet l'analyse des matériaux aussi bien à l'état solide que liquide. La DMTA est le plus souvent utilisée pour l'analyse des propriétés des matériaux viscoélastiques. La viscoélasticité correspond au comportement réel de la majorité des matériaux. C'est un comportement qui résulte de la combinaison d'un comportement élastique (hookéen) et d'un comportement visqueux (newtonien).

Un essai mécanique dynamique consiste à soumettre un échantillon à une contrainte oscillatoire (généralement sinusoïdale) et de suivre la déformation résultante de l'échantillon.

Pour un matériau solide parfait, la loi de Hooke (équation II-2) est suivie : la déformation subie par le matériau est en phase avec la contrainte.

$$\boldsymbol{\sigma = \varepsilon E} \qquad \text{(équation II-2)}$$

loi de Hooke, la déformation (**ε**) est proportionnelle à la contrainte (**σ**)

Pour un fluide parfait, la loi de Newton est suivie (équation II-3). La déformation est proportionnelle à la vitesse de déformation. Le signal de déformation est en quadrature de phase avec la contrainte (mais en phase avec la vitesse de déformation).

$$\boldsymbol{\varepsilon = \eta[d\gamma\,(t)/dt]} \qquad \text{(équation II-3)}$$

loi de Newton, la déformation est proportionnelle à la vitesse de cisaillement; **η** désigne la viscosité newtonienne du matériau.

Pour un matériau viscoélastique, le signal de déformation peut être séparé en deux composantes : une composante élastique en phase avec la contrainte et une composante visqueuse en quadrature de phase avec la contrainte. Cette séparation rend possible le suivi simultané du comportement élastique et du comportement visqueux du matériau (Luckenbach, 1990). On accède ainsi au module complexe de Young (noté **E***) pour un test en flexion (ici l'échantillon subit un ensemble de forces combinant la traction, la compression et le cisaillement) ou au module complexe de Coulomb (noté **G***) pour un test en cisaillement (torsion). Dans l'écriture du module complexe, les parties réelles **E**' (ou **G**') et imaginaires **E**''(**G**'') représentent respectivement le module de conservation élastique et le module visqueux (ou module de perte). Le module conservation exprime la capacité du matériau à stocker l'énergie mécanique de sollicitation et à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique (réversibilité). Le module de perte traduit la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur (perte irréversible).

On opère en pratique dans le domaine de viscoélasticité linéaire (déformation faible). Le déphasage entre le signal d'entrée (contrainte) et le signal de sortie (déformation) est lié aux propriétés viscoélastiques du matériau. Ce déphasage est calculé par un traitement des signaux selon une transformée de Fourrier rapide (FFT).

Les expressions des signaux de contrainte et de déformation peuvent donc s'écrire comme suit :

- Contrainte $\boldsymbol{\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)}$ (équation II-4)
- Déformation $\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t}$ (équation II-5)

avec **ω** la pulsation,

t le temps

δ la différence de phase entre la contrainte et la déformation.

Le signal de déformation est déphasé car le matériau dissipe une partie de l'énergie. Le facteur de perte du matériau est donné par la tangente de l'angle **δ**. Il mesure la performance d'amortissement du matériau.

Une représentation dans le plan complexe des composantes élastique (E') (en phase avec la contrainte) et visqueuse (E'') (en quadrature) suivant la figure II-4 permet d'écrire l'équation II-6 sachant que le module est défini par le rapport de la contrainte par la déformation.

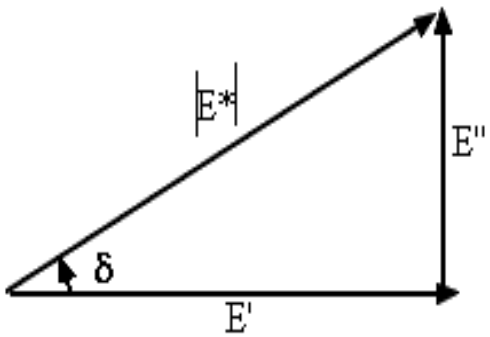


Figure II-4 *: Représentation du module complexe d'Young dans le plan complexe*

$$\mathbf{E^* = (\sigma_o / \varepsilon_o)\ \exp(i\delta)} \qquad \text{(équation II-6)}$$

avec $\mathbf{i}^2 = 1$. On en déduit les expressions de **E**' et **E**'' (équations II-7 et II-8).

$$\mathbf{E' = (\sigma_o / \varepsilon_o)\cos\delta} \qquad \text{(équation II-7)}$$

$$\mathbf{E'' = (\sigma_o / \varepsilon_o)\sin\delta} \qquad \text{(équation II-8)}$$

L'analyse DMTA permet d'accéder à la température de relaxation (Tα) du matériau à la fréquence considérée qui est assimilée à la température de transition vitreuse (Tg) et au module complexe d'Young. La température de transition vitreuse est la température à laquelle le matériau passe de façon réversible de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. C'est une caractéristique majeure des matériaux polymères. En effet, la valeur de la Tg conditionne le domaine d'utilisation d'un matériau. Pour un matériau thermoplastique, la Tg est la température maximale d'utilisation tandis que pour un matériau élastomère, la Tg est la température minimale d'utilisation. En pratique, la Tg est déterminée soit à la chute du

module élastique, soit au maximum du facteur de perte. Dans cette thèse, elle sera prise au maximum du facteur de perte.

Les mesures DMTA ont été effectuées sur Rheometric Scientific DMTA V au Laboratoire Réaction et Génie de Procédé (LRGP, ENSIC-Nancy). Les mesures ont été enregistrées en flexion trois points. Les échantillons ont été soumis à des tests en balayage de température (vitesse de chauffe 5 °/min entre –100 et +90 °C à 10 Hz et sous une déformation imposée de 0,01%) et en balayage de fréquence (de 0 à 100 Hz aux températures 30 °C, 40 °C et 50 °, avec une déformation imposée de 0,01 %).

IV.4 : Microscopies

Dans ce travail deux types de microscopie on été utilisées: la microscopie optique en mode lumière transmise sur un Nikon Eclipse LV100 POL et la microscopie électronique à balayage sur un microscope Hitachi S-4800 du Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyse X (SCMEM) de l'Université Henri Poincaré-Nancy I (UHP-Nancy I).

IV.5 : Analyses thermiques

Le comportement d'un matériau lors d'un changement de température révèle une grande partie de ses propriétés chimiques et physico-chimiques. Nous avons utilisé deux techniques :

IV.5.1 : Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC (de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*) mesure la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence. Cette mesure permet d'observer les transitions de phase et de mesurer l'énergie mise en jeu au cours de la transition. Deux modes sont généralement utilisés: la méthode des flux de chaleur et la méthode par compensation de puissance.

La méthode des flux de chaleur s'effectue dans des conditions de température contrôlée. L'échantillon et la référence sont placés dans le même four. La différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction de la température ou du temps et convertie en chaleur.

Dans la méthode par compensation de puissance utilisée ici, (figure II-5), la référence et l'échantillon sont placées dans deux fours distincts à l'intérieur d'une même enceinte calorimétrique. Lorsqu'une différence de température est détectée entre la référence et

l'échantillon suite à une transition de phase au sein de l'échantillon, un module de compensation fournit de l'énergie pour ramener la température de l'échantillon à la valeur de celle de la référence. La chaleur ainsi fournie est mesurée en fonction de la température ou du temps.

Dans les deux cas, la variation de température est linéaire, et les mesures permettent d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les processus physiques ou chimiques mis en jeu.

Un DSC PYRIS1 Perkin Elmer (LRGP – Nancy) a été utilisé pour les mesures. L'intervalle de température balayé est de 25 à 150 °C à la vitesse de 4 °C/min ; la masse d'échantillon utilisée est de 10 mg que l'on place dans une capsule en aluminium. La référence est une capsule contenant de l'air.

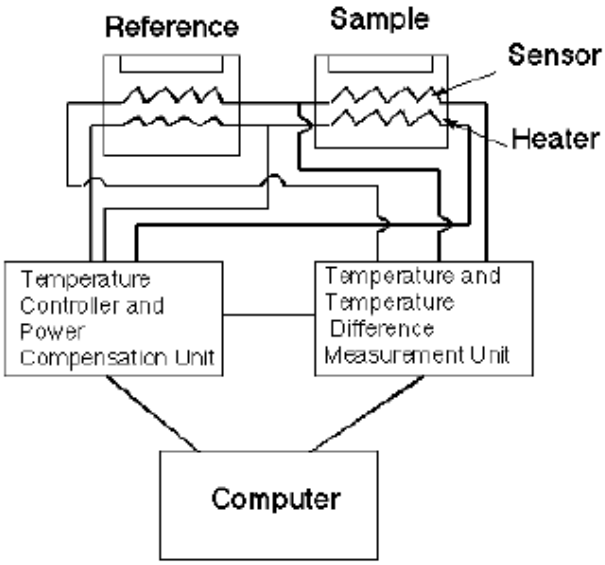
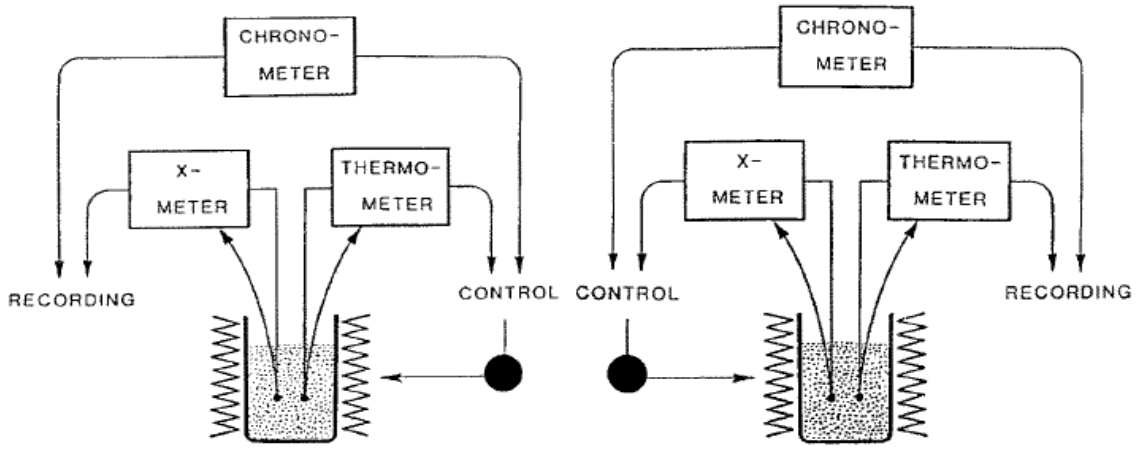


***Figure II-5**: Dispositif DSC en mode compensation de puissance (source : Hatakeyama T. and Hatakeyama H., 2005).*

IV.5.2 : Analyse thermique à vitesse contrôlée (CRTA)

La CRTA (de l'anglais *Controlled Rate Thermal Analysis*) est une technique d'analyse thermique développée par Rouquerol (Rouquerol et al., 1991 ; Rouquerol, 1997). Dans cette analyse, l'accroissement de la température n'est pas imposé via un programme de chauffe comme dans la méthode classique d'analyse thermogravimétrique, mais asservi à la vitesse de la réaction de l'échantillon, via la mesure d'un paramètre cinétique lié à l'avancement de la réaction, qui ici est la pression résiduelle maintenue constante au cours de l'analyse (figure II-6). L'équipement utilisé a été construit par les ingénieurs du LEM (figure II-7). L'échantillon est placé sous vide dynamique grâce à une microfuite calibrée. La limite de pression est fixée à 2 Pa. Dans le cas du dispositif utilisé, un spectromètre de masse, Balzers (QMS, QMA et QME 200 Pfeiffer Vacuum), permet d'analyser les gaz émis (Figure II-7).



(a) Contrôle de température: analyse thermique classique (b) Contrôle du paramètre X: analyse thermique à cinétique contrôlée

Figure II-6 *: Principes comparés de l'analyse thermique classique et de l'analyse thermique à cinétique contrôlée (Rouquerol, 1991)*

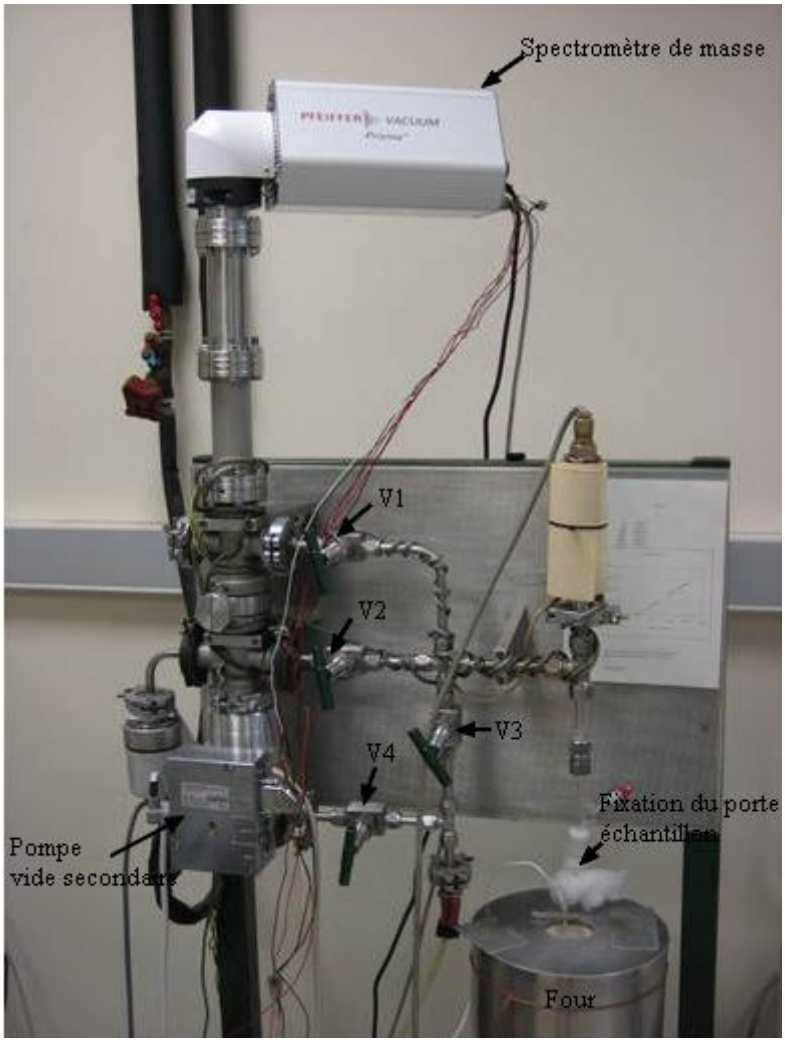


Figure II-7 *: Dispositif d'analyse thermique à cinétique contrôlée du LEM (photo : LEM)*

La montée en température étant quasi-constante, la perte de masse de l'échantillon suit une loi linéaire dans le temps, qui permet d'établir le thermogramme et sa dérivée en température.

IV .6 : Traction

Un essai de traction consiste à soumettre un échantillon à un allongement longitudinal à vitesse constante. Un diagramme de force représente l'évolution de l'allongement en fonction de la force. Ces courbes renseignent sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. On peut déduire de celles-ci des paramètres tels que le module d'élasticité, la tension de rupture qui est la contrainte maximale atteinte pendant l'essai, l'allongement à la rupture qui correspond à la déformation de la zone utile atteinte lors de la rupture, le coefficient de Poisson qui caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, ou encore le coefficient de striction qui correspond à la réduction de section de la zone de localisation de la déformation lors de la rupture.

Les valeurs mesurées directement lors d'un essai de traction sont la force **F** et l'allongement **Δl**, plutôt que la contrainte et la déformation. La contrainte **σ**, rapportée dans un diagramme de traction est la force divisée par la section initiale $\mathbf{S_0}$ de l'éprouvette (contrainte nominale).

$$\sigma = F/S_0 \qquad \text{(équation II-9)}$$

De même la déformation **ε**, se réfère au rapport de l'allongement à la longueur initiale $\mathbf{l_0}$ de la partie délimitée par l'extensomètre (déformation nominale).

$$\varepsilon = (\Delta l/l_0)\mathrm{x}100 \qquad \text{(équation II-10)}$$

On parle de diagrammes rationnels quand on détermine les contraintes et les déformations vraies. Celles-ci s'obtiennent en divisant la force ou l'allongement respectivement par la section ou la longueur instantanée. Ici nous nous contenterons du premier type de courbe qui est d'usage commun.

Les éprouvettes utilisées sont taillée dans les films à l'aide d'un emporte-pièce. La forme des éprouvettes obtenues est représentée à la figure II-8. La longueur initiale $\mathbf{l_o}$, de la portion sous contrainte des éprouvettes, est en moyenne de 5 mm avec une largeur de 4 mm, pour une épaisseur variant entre 300 et 400 µm. Le module de traction/compression utilisé est un module commercial par *Kammrath and Weiss*. Le contrôle du module est assuré par un système à microprocesseur DDS32 (*Deformation Device System*). Le module d'essai est présenté à la figure II-9 ; la force maximale du module dépend du moteur choisi (en fonction du matériau testé) et peut atteindre 10 000 N. Pour nos essais, la vitesse de traction avant et arrière est fixée à 50 µm/s. Les essais ont été effectués au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA, ENSEM-Nancy).

La contrainte ou tension de rupture est mesurée au point le plus haut de chaque courbe de force et l'allongement à la rupture est prise comme le pourcentage d'allongement juste avant la rupture du film.

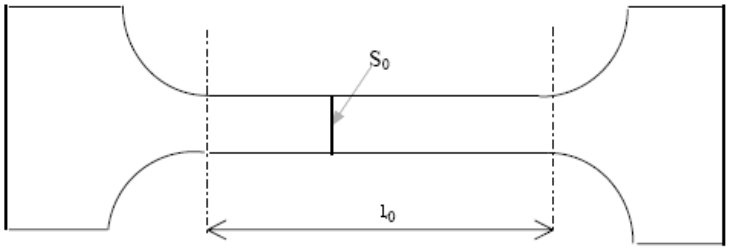


***Figure II-8**: Forme des éprouvettes utilisées pour les essais de traction.*

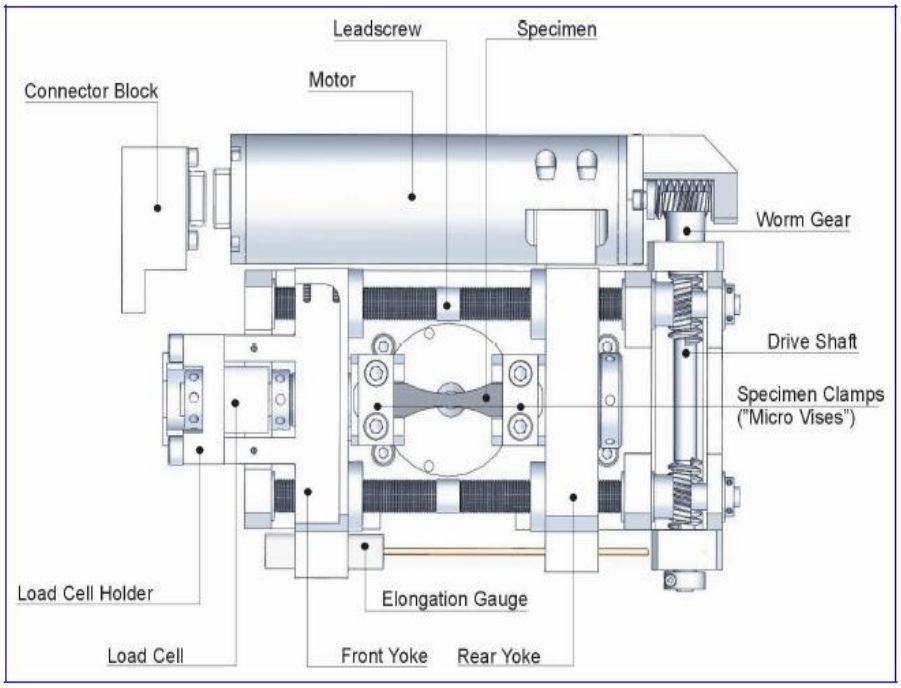


***Figure II-9**: Module d'essai du dispositif de traction utilisé (source : Karmmrath &Weiss, 2009)*

IV.7 : Prise d'eau

La prise d'eau a été mesurée à 100 % et à 50 % d'humidité relative (HR). Pour le contrôle de l'humidité relative, l'eau déionisée (18.2 MΩ cm^{-1}) et une solution de soude à 28,15 % dans une enceinte hermétique (Stockes, 1949), sont utilisées respectivement pour le milieu à 100 % HR et 50 % HR (figure II-10). Les solutions sont placées dans l'enceinte au moins deux heures avant la mise des échantillons pour équilibrer l'humidité de l'enceinte. Les échantillons de films sont préalablement étuvés à 60 °C pendant quatre heures avant d'être placés dans l'enceinte. A différents intervalles de temps, les échantillons sont sortis et pesés à ± 0,1 mg. La prise en eau est calculée suivant l'équation (II-11).

$$\mathbf{WU = (m_x - m_o)/m_o} \qquad \text{(équation II-11)}$$

Avec $\mathbf{m_o}$ la masse initiale de l'échantillon et $\mathbf{m_x}$ la masse de l'échantillon après une période de séjour à une humidité relative donnée.

Deux expériences préliminaires à 100 % d'humidité relative ont permis d'établir que le temps d'équilibre pour atteindre la saturation est de 24 heures. Cette durée a été utilisé pour toutes les mesures de prise d'eau. Pour chaque échantillon, la mesure est effectuée en doublon. L'erreur maximale due aux diverses pesées est évaluée à 0.9 %.

***Figure II-10**: Dispositif expérimental pour la prise en eau(photo : Mbey)*

IV.8 : Transparence

La transparence traduit l'aptitude d'un corps à laisser passer un rayonnement donné. Les obstacles à la transparence sont l'absorbance par la matrice et la diffusion par les interfaces (bulles, inhomogénéités, particules ...).

Dans le cas présent, l'objectif de cette mesure est d'analyser qualitativement la dispersion de l'argile et d'évaluer l'effet barrière due à la charge minérale.

Les mesures de transparence sont effectuées par spectroscopie UV-vis sur un spectromètre SHIMADZU UV 2101 PC. Les spectres de transmittance des films sont enregistrés sur des échantillons d'épaisseur moyenne 19 µm. L'effet barrière (Blocking) aux UV due à la charge minérale est calculé suivant la formule donnée à l'équation (II-12) (Sanchez-Garcia et al., 2010).

$$\textbf{Blocking} = (\%T_p - \%T_c)/m_f \qquad \text{(équation II-12)}$$

où $\%T_p$ et $\%\ T_c$ sont les pourcentages de transmittance respective du film à base d'amidon sans charge et du film contenant une certaine proportion de kaolinite; m_f est le pourcentage d'argile par rapport à la masse d'amidon.

L'effet barrière a été calculé pour trois longueurs d'onde 300 nm, 350 nm et 750 nm respectivement dans les domaines UV-B, UV-A et visible.

Références

Dias Alves V., Mali S., Beleia A. and Grossmann M.V.E., (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78, 941-946.

Gardolinski J. E., Carrera L. C. M. and Wypych F., (2000). Layered polymer-kaolinite nanocomposites. *Journal of Materials Science, **35**, 3113 – 3119.*

Godbillot L., Dole P., Joly C., Roge B., and Mathlouthi M., (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry* ,**96**, 380-386.

Hatakeyama T. and Hatakeyama H., (2005). Thermal properties of green polymers and biocomposites. In Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 4, Springer.

Karmmrath and Weiss, (2009). User's handbook for the tensile/compression module

Laohakunjit N. et Noomhorm A., (2004). Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Stärke*, **56**, 348–356.

Lukenbach T. A., (1990) "DMTA: Dynamic Mechanical Thermal Analysis" Rheometrics, Inc., Piscataway, N.J, 08854, U.S.A. [en ligne] www.sealseastern.com/PDF/DynamicMechThermalAnal.pdf, consulté le 10 Mai 2010.

Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin-Nomade A., Yvon J., and Martin F., (2006). Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Applied Clay Science*, **32**, 125-140.

Rouquerol J., (1997). Controlled rate evolved gas analysis: 35 years of rewarding services. *Thermochimica Acta*, **300**, 247-253.

Rouquerol J., Bordère S. and Rouquerol F., (1991). Kinetical study of mineral reactions by means of controlled transformation rate thermal analysis (CRTA). *Lecture notes in earth sciences*, **38**, 134-151.

Sanchez-Garcia M. D., Hilliou L., and Lagaron J. M., (2010). Nanobiocomposites of carrageenan, zein, and mica of interest in food packaging and coating applications *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**(11), 6884-6894.

Stokes R.H., (1949). Standard solution for humidity control at 25 °C. *Industrial and engineering chemistry*, **41**(9), 2013.

Teixeira E.M., Da Róz A.L., Carvalho A.J.F. and Curvelo A.A.S., (2007). The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, **69**, 619-624.

Thunwall M., Kuthanova V., Boldizar A. and Rigdahl M., (2008). Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, **71**, 583-590.

Zeppa C., Gouanve F. and Espuche E., (2009). Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: thermal, water-sorption and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 2044–2056.

CHAPITRE III
INTERCALATION ET DESINTERCALATION DU DMSO DANS LA KAOLINITE

Introduction

Afin d'établir des conditions favorables à une dispersion optimale de la kaolinite dans une matrice de film d'amidon en affaiblissant les interactions inter feuillet de la kaolinite, nous avons revisité le mécanisme de l'intercalation de molécules formant des liaisons hydrogène avec les groupes chimiques de surface des feuillets. Le déplacement de la molécule intercalée étant utilisé comme voie d'élaboration des composites, l'étude des mécanismes associés au couplage intercalation-désintercaltion a été effectué.

La kaolinite a un caractère non expansible car sa structure asymétrique due à la superposition des couches tétraédrique et octaédrique induit une superposition des dipoles qui, associée à des liaisons hydrogène inter feuillet de forte énergie entre les groupes siloxo et aluminol, confère à ces cristaux une forte energie de cohésion. L'intercalation du diméthylfulxoyde (DMSO) a été utilisée comme voie de rupture des liaisons hydrogène. Les mécanismes mis en place durant les opérations d'intercaltion et désintercalation et leur conséquence sur la structure de la kaolinite ont été analysés par diffraction des rayons X, spectrocopie infra rouge, microscopie électronique à balayage et analyse thermique couplée à la spectrocopie de masse. Le présent chapitre rapporte les résultats d'analyses effectuées sur la kaolinite brute, les produits d'intercalation et de désintercaltion du DMSO.

Les résultats de cette recherche sont présentés ci-dessous sous la forme d'un article soumis à *Applied Clay Science* (numéro du manuscrit CLAY4400).

I-Résumé de l'article

L'exfoliation de la kaolinite initiale (K3) après intercalation au DMSO est mise en évidence par la DRX et le MEB. On note en DRX un déplacement du pic d_{001} de 7,15 Å à 11,26 Å traduisant une intercalation monocouche. Le déplacement des modes de vibration IR des fonctions Al-OH et Si-O est cohérent avec une diminution de la cohésion cristalline par affaiblissement des liaisons hydrogènes. Cette diminution de cohésion est également mise en évidence au cours de l'analyse thermique qui montre une diminution de la temperature de dehydroxylation qui passe de 408 °C pour K3 à 275 °C pour le produit d'intercalation au DMSO (K3D). Le déplacement total du DMSO intercalé est obtenu en milieu acétate d'éthyle

avec une profonde modification de l'ordre cristallin. Cette modification est rendue possible par la faible cohésion due au DMSO intercalé qui rend possible une réassociation désordonnée des feuillets lors de la désintercalation. En milieu acétate d'ammonium, une désintercalation partielle est observée. Un composite de kaolinite DMSO/acétate d'ammonium est obtenu avec des ratio d'intercalation de 62 % et 58 % respectivement. La formation de ce composite montre que le déplacement du DMSO est une voie d'élaboration de composite et le désordre structural obtenu en milieu acétate d'éthyle permet de penser que si les conditions adéquates sont mises en place, une dispersion significative de la kaolinite peut être obtenue par une désintercalation rapide du DMSO au sein de la kaolinite.

II- Intercalation et désintercalation du DMSO

AN INSIGHT ON THE WEAKENING OF THE INTERLAYER BONDS IN A CAMEROONIAN KAOLINITE THROUGH DMSO INTERCALATION

MBEY J. A.[1*], THOMAS F.[1], NGALLY SABOUANG C. J.[2]

LIBOUM[2] and NJOPWOUO D.[2]

1 Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS-INPL, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40. F-54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

2 Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Minéraux, Département de Chimie Inorganique, Université de Yaoundé I, B.P. 812 Yaoundé

MBEY Jean Aimé: jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr

THOMAS Fabien: fabien.thomas@univ-lorraine.fr

NGALLY SABOUANG Cyrill Joël: cngally@yahoo.fr

LIBOUM: liboum2002@yahoo.fr

NJOPWOUO Daniel: dnjop@yahoo.fr

***** Corresponding author: **e-mail:** jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr or mbey25@yahoo.fr**;**

Tel: +33383596275 ; Fax: +33383596285.

ABSTRACT :

In this study, intercalation of DMSO in a cameroonian kaolinite is used to achieve weakening of the interlayer hydrogen bonds, in the perspective of dispersion or even exfoliation of the clay within polymer composite materials. Displacement of intercalated DMSO by ethyl acetate and ammonium acetate is studied in order to simulate the interactions with the polymer matrix. The exfoliation of the kaolinite is well evidenced by X-ray diffraction and SEM observations. The disruption of the interlayer bonds is shown by the displacement of the FT-IR vibration modes of both Al-OH and Si-O functions, and by the decrease of the dehydroxylation temperature recorded by Controlled Rate Thermal Analysis. Complete displacement of DMSO by ethyl acetate is achieved and the crystalline structure is deeply disordered as a result of interlayer bonds weakening. The displacement of DMSO by ammonium acetate leads to a ternary composite of DMSO/ammonium acetate with respective intercalation ratio of 62 % and 58 %.

Key words*: Kaolinite, Intercalation, Weakening, Interlayer bond, Composite.*

1. INTRODUCTION

Clays are growingly used in the industry as mineral fillers in polymers composite materials, due to their high aspect ratio and high specific area that determine the intensity of the clay-polymer interactions (Luo and Daniel, 2003). It has been demonstrated for more than two decades that many properties of polymer materials, such as the mechanical or thermal properties, or water and gas barrier effect, can be improved by incorporation of clay particles in the polymer (Arora and Padua, 2010; Pavlidou and Papaspyrides 2008; Ray and Bousmina, 2005; Alexandre and Dubois, 2000).The key factor to achieve such improvements is the dispersion of the clay particles within the polymer matrix. Therefore montmorillonite is most commonly used in polymer-clay composites because of its high surface area and expansible nature of its crystallites which allows complete delamination in aqueous medium (Cabedo et al., 2004).

Kaolinite is widely used in the paper industry as a glossy surface agent in coated papers, diluting agent of titanium dioxide, white pigment, paint extender, or rubber filler (Murray, 2000; Conceicao et al., 2005). Conversely, its use in polymer-clay composites is by far less common (de Carvalho et al., 2001; Whilhem et al., 2003; Chen and Evans, 2005). However, kaolinite is the most ubiquitous clay. Natural kaolinite deposits are sometimes of such purity level that there is not much additional purification required prior to industrial use, since only little contamination with illite/muscovite, quartz, rutile, ilmenite, or feldspar is observed (Murray, 1988). In Africa, the occurrence of kaolinite clay was recently evaluated, and it appears that the exploitation of the occurrences is still to be improved, which offers both investment and research opportunities (Ekosse, 2010). The use of kaolinite as reinforcing filler in the production of polymer-clay (nano)composite is one of the potential applications of interest, and represents the general aim of the present work.

The asymmetrical structure due to the superposition of the tetrahedral and the octahedral sheet in the kaolinite layer induces strong superposed dipoles, which, in conjunction with hydrogen bonds between the silicone oxide ring and the aluminol surface result in strong cohesive energy of the mineral (Cabedo, 2004; Giese, 1988). In addition, the crystalline network of kaolinite is practically devoid of isomorphic substitutions, and does not require charge compensation of hydrated interlayer cations. These characteristics cause kaolinite to occur as non-expandable, large particles of low anisotropy, which explains the lack of interest up to now for its use as mineral filler in polymer-clay composites.

For a convenient use of kaolinite in exfoliated state, one must use a route that ensures weakening of the interlayer bonding between the kaolinite layers, prior to its dispersion within a polymer matrix. There are few organic molecules that can be directly intercalated within the kaolinite. This is the case for dimethylsulfoxide (DMSO), N-methylformamide, acetamide, formamide, potassium acetate; ammonium acetate (Frost et al., 2010; Frost et al., 2003; Itagaki et al., 2001; Frost et al., 1999; Olejnik et al., 1970; Olejnik et al., 1968). These molecules are divided into three types: (i) compounds such as urea or formamide which contain two distinct groups to accept and donate hydrogen; (ii) compounds with a high dipole moment, such as dimethyl-sulfoxyde (DMSO); (iii) ammonium, potassium, rubidium and caesium salts of short-chain fatty acids (acetate, propionate) (Lagaly et al., 2006; Oleijnik et al., 1970). The displacement of the guest molecule from an intercalated kaolinite is often used to promote intercalation of other molecules (Letaief et Detellier, 2007; Cabedo et al., 2004; Itagaki et al., 2001; Komori et al., 1999). Also, the rate at which the displacement takes place is determined by the weakening of the interlayer interactions in the clay. Another interesting factor to consider is the time lasting of the intercalated molecule which, to the knowledge of the authors, was not yet evaluated in the literature, although it is evident that this factor may be of interest in the prospect of the production of a readily usable intermediate product.

This paper aims at evaluating the benefit of DMSO intercalation as a pathway toward dispersion of a cameroonian kaolinite to be used within a polymer matrix for composite materials preparation. The rationale is that initial disordering of the kaolinite will determine the dispersion of the particles within the polymer matrix. For this purpose the displacement of the intercalated DMSO by the polymer matrix was simulated in low polarity and ionic medium, respectively ethyl acetate and ammonium acetate, since the polarity of the medium may have consequences on the displacement rate and hence influence the clay structure.

X Ray diffraction, infrared spectroscopy and thermal behaviour of the intercalated and raw kaolinite is used as a tool to evaluate the weakening of the layer-layer interactions and stability of the intercalated product.

2. MATERIAL AND METHODS

A kaolinite from the Mayouom deposit located at the bottom of a mylonitic cliff in western Cameroon is used in this study. The genesis of this kaolin has been established by Njoya et al., (2006) as a result of a hydrothermal process. This clay has been thoroughly described in the frame of its possible use in ceramic products (Njiomou Djangang et al., 2011; Njoya et al., 2010; Nkoumbou et al., 2009; Djangang et al., 2008; Kamseu et al., 2007).

The sample used in the present study was taken at 3 m depth. The fraction < 40 µm, labelled K3, was collected by means of wet sieving. Using major elemental composition of the sample obtained by inductive coupled plasma by atomic emission spectrometry (ICP-AES), an approximation of the structural formula of the kaolinite phase was found to be $(Al_{1.94}\ Fe_{0.06})(Si_{1.98}\ Fe_{0.02})O_5(OH)_4(Mg_{0.02}\ Ca_{0.002})$. Its mineralogical composition, estimated from the chemical composition (Table I), the structural formula of the kaolinite phase and from the mineral composition determined by powder X ray diffraction (figure 1), is as follows: Kaolinite 83.3 %; Illite 10.4 %; Titanium oxide 3.4 %.

Table I: *Chemical composition of the used kaolinite (%)*

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI*	Total
K3	44.28	34.21	1.97	0.01	0.24	0.04	1.23	3.39	0.26	13.70	99.33

* LOI: Loss on Ignition

DMSO intercalated kaolinite (labelled K3-D) was prepared using the method described by Gardolinski et al. (2000), excepted that the preparation was performed at room temperature and lasted for 20 days, instead of short stirring at 60 °C followed by a lasting period of 10 days. Typically, 9g of kaolinite were mixed with 60 mL of DMSO and 5.5 mL of demineralised water and left for a 20 days stay. The time-lasting of DMSO intercalation in the clay was tested after 3-years conservation of the dried intercalated samples.

Displacement of the DMSO from the kaolinite was performed using ethyl acetate and ammonium acetate by Prolabo. The respective products are labelled K3-EA and K3-AA. For the K3-AA product, 1 g of K3-D was left to stay at room temperature for 72 hours in 20 mL of a saturated aqueous solution of ammonium acetate. For the K3-AA product, 2 g of K3-D were heated under stirring at 60 °C in 15 mL of ethyl acetate during 5 minutes and left for a 48 hours stay. For both preparations, the collected clay cake after gravimetric filtration on a 8 µm filter (Whatman grade 40) was left to dry at ambient temperature.

X-Ray powder diffraction patterns were recorded using a D8 Advance Bruker diffractometer equipped with a Co Kα radiation (λ = 1.7890 Å) operating at 35 kV and 45 mA. The diffraction patterns were obtained from 1.5° to 32° at a scanning rate of 1° min^{-1}. Infrared spectra were recorded in diffuse reflection mode using a Bruker IFS 55 spectrometer. The spectra, recorded from 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1}, are accumulation of 200 scans.

Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed on a Hitachi S-4800 using a YAG (Yttrium Aluminium Garnet) backscatter secondary electron detector for morphological observation on the raw and DMSO-intercalated kaolinite.

Thermal analysis was performed on a home made Control Rate Thermal Analysis (CRTA) apparatus equipped with a mass spectrometer. In CRTA, the temperature increase is not imposed but it is controlled by the reaction rate through pressure measurement. The sample is placed under dynamic vacuum through a micro leak that is calibrated so that the emitted gases can be quantified. The limiting pressure is fixed at 2 Pa, which ensures a linear weight loss with time. The emitted gases are analysed by a Balzers (QMS, QMA and QME 200 Pfeiffer Vacuum) mass spectrometer (Feylessoufi et al., 1996).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. INTERCALATION AND DISPLACEMENT OF THE DMSO MOLECULES

The X-ray diffraction patterns (Figure 1a) show a complete shift of the characteristic d_{001} peak of kaolinite from 7.19 Å to 11.26 Å. This shift is in accordance with a full monolayer intercalation of DMSO giving rise to a 4.06 Å increase of the basal spacing (Fang et al., 2005).

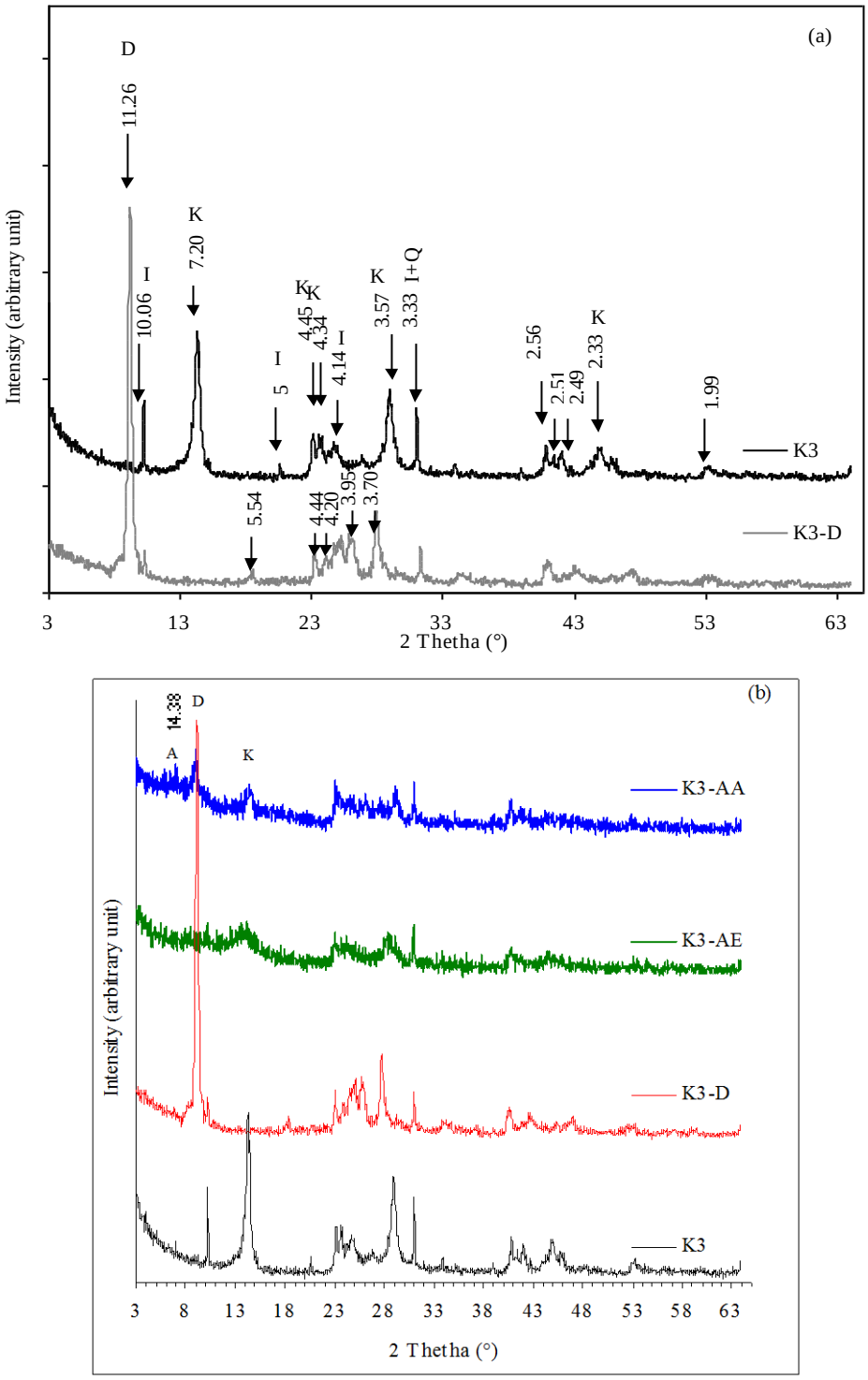


***Figure 1**: X-ray patterns of (a) the raw kaolinite and the DMSO-intercalated kaolinite (b) products of MDSO displacement using ammonium acetate (K3-AA) and ethyl acetate (K3-AE).*

K : Kaolinite ; I : illite ; D : Kaolinite-DMSO intercalate; A: ammonium acetate-kaolinite

The presence of interlayer DMSO is evidenced on the FT-IR spectrum (figure 2a) by the S=O stretching at 1095 cm^{-1} and by the modification of the external inner surface OH

stretching mode at 3693, 3668 and 3651 cm^{-1} (figure 2b) due to interactions of the sulfonyl group in DMSO with the surface Al-OH groups of the clay. The decrease of the band at 3693 cm^{-1} is related to the interaction of the external inner surface hydroxyl with the sulfonyl group in the DMSO molecule. The bands at 3504 cm^{-1} and 3498 cm^{-1} account for the hydrogen bond of the DMSO molecules to the inner surface hydroxyl group of the kaolinite sheet (Johnston et al., 1984; Olejnik et al., 1968). The C-S-C symmetric and asymmetric stretching at 659 cm^{-1} and 700 cm^{-1} (figure 2a) in the pure liquid DMSO are observable in the intercalated kaolinite at 661 cm^{-1} and 719 cm^{-1} (figure 2c).

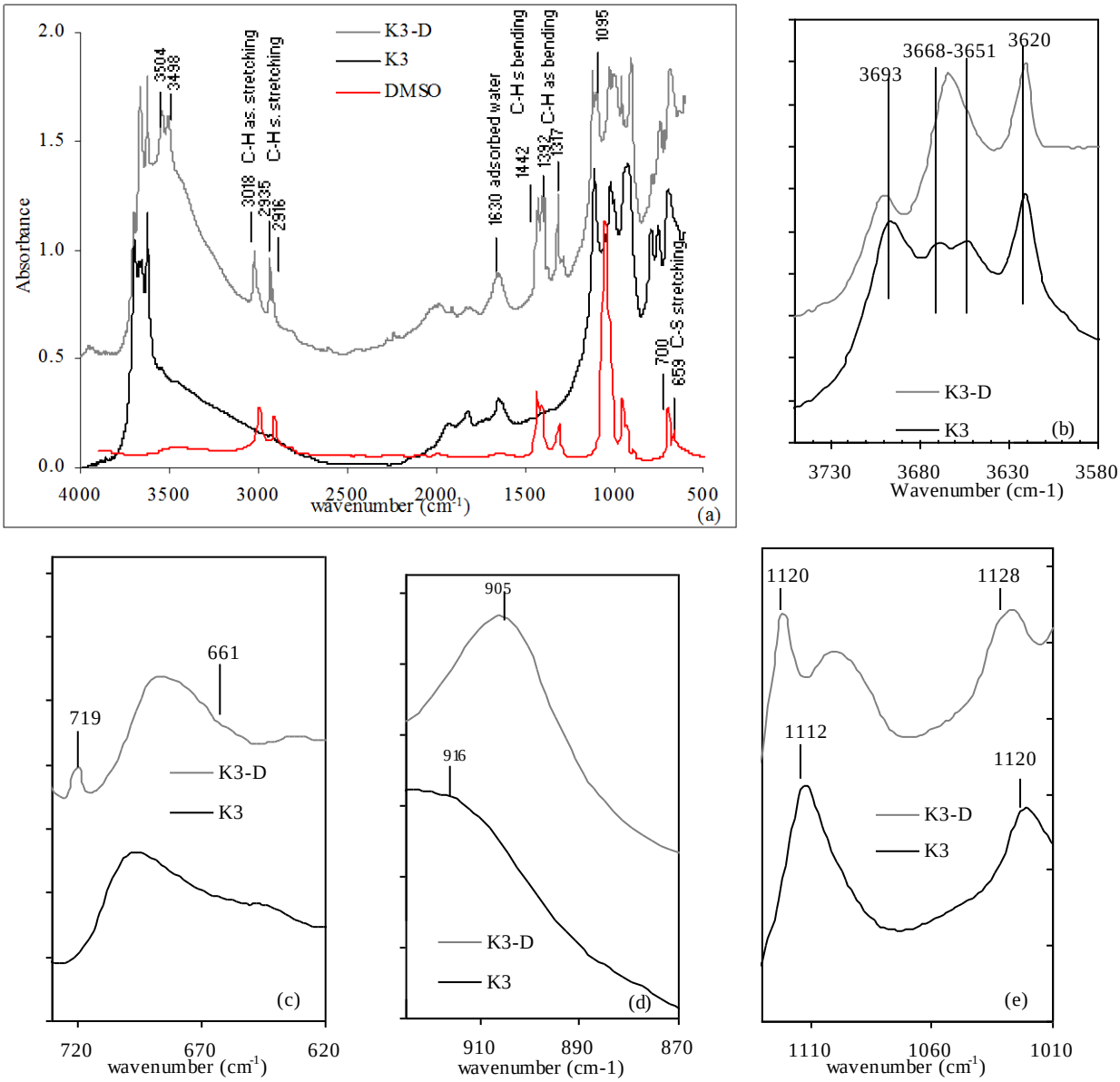
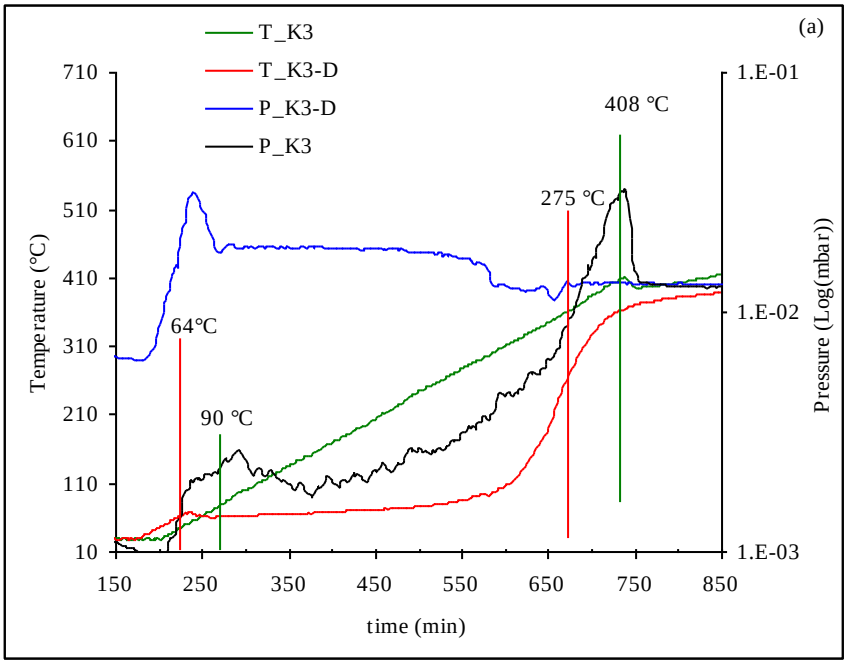


Figure 2: *FTIR spectra: (a) complete spectra of DMSO-intercalated (K3-D), pure DMSO, and raw kaolinite (K3) (b) kaolinite OH stretching band zone (c) stretching of C-S-C bonds of the DMSO molecule (d) bending of the inner surface Al-OH of kaolinite (e) In plane vibrations of Si-O*

The bending mode of the Al-OH (figure 2 d) is shifted to higher wavelength, due to interaction with DMSO. The Si-O, in plane vibrations at 1020 and 1112 cm^{-1} (figure 2e) are shifted to lower wavelengths. These shifts are evidences for the inner surface oxygen atom interactions with DMSO. Given that, interlayer bonds in kaolinite are due to Al-OH and Si-O interactions, the interactions of these functions with DMSO, necessarily results in weakening of the layer-layer interactions and therefore of the crystallite cohesion.

The weakening of the inter-layer interactions is further shown by the dehydroxylation temperature recorded by CRTA (figure 3a and 3b). The dehydroxylation of the kaolinite is completed at 408°C for the raw kaolinite, and at 275 °C for the DMSO-intercalated kaolinite. The changes in pressure are used to detect the dehydroxylation temperature.

Mass spectrometry measurements (figure 4a) support this observations. The ion current due to water fragments is plotted as a function of time. The trend of this curves reveal three temperatures of water release (figure 4a) assigned respectively to hydration water (64 - 90 °C) and to structural water of the kaolinite (408 °C in the raw kaolinite and 273 °C in the DMSO-intercalated kaolinite).



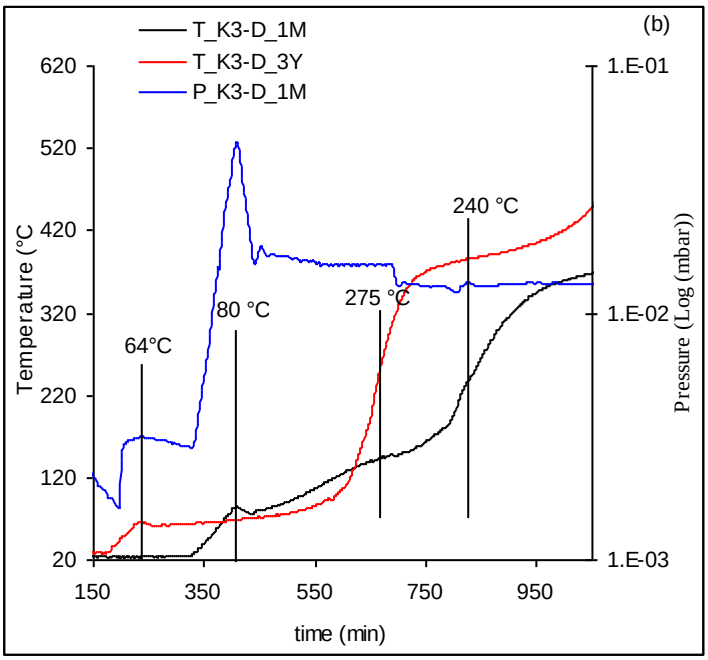


Figure 3: *(a) Pressure and temperature evolution during CRTA of the DMSO intercalated (K3-D) and the raw kaolinite (K3) (b) Comparison between a 3 year age (K3-D_3Y) and 1 month age (K3-D_1M) DMSO-Kaolinite.*

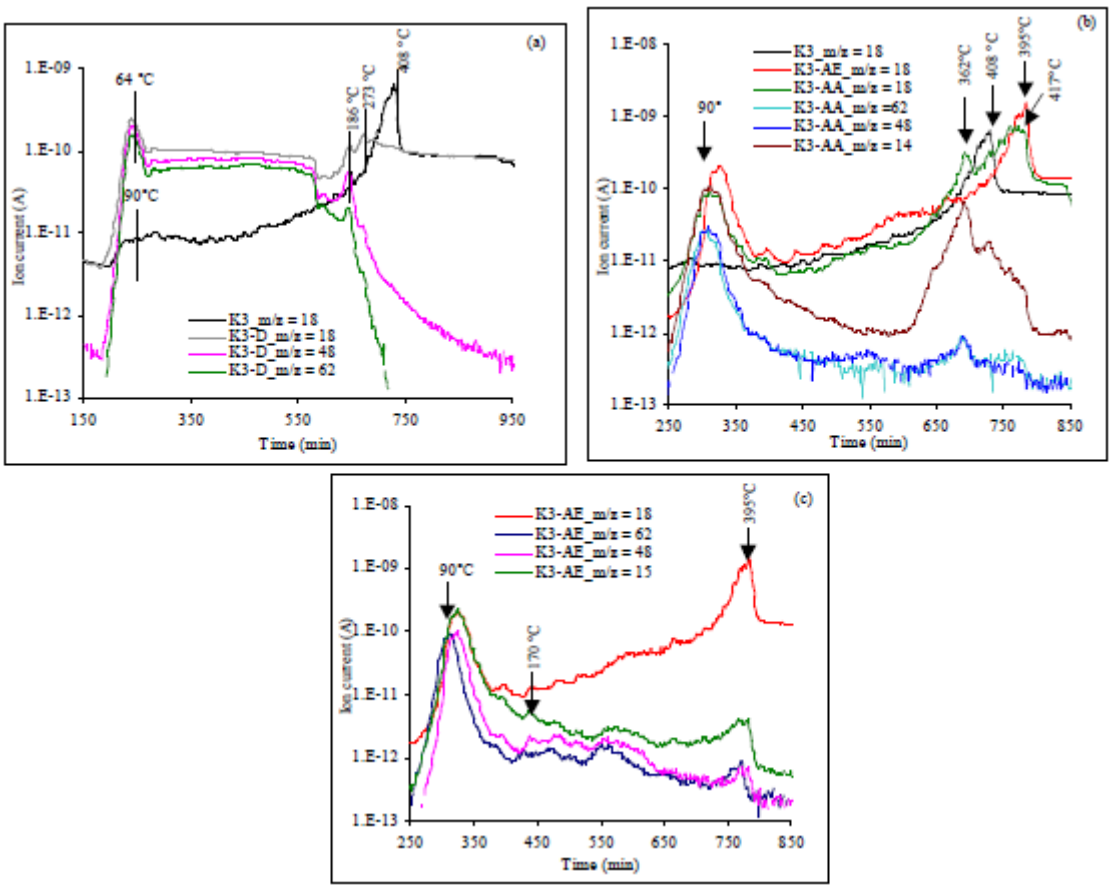


figure 4: *Ion current due to water (m/e = 18), S=O (m/e = 48) and CH_3-S-CH_3 (m/e = 62) fragments during thermal treatment of (a) the DMSO-intercalated (K3-D) and the raw kaolinite (K3); (b) products of DMSO displacement using ammonium acetate (K3-AA) and ethyl acetate (K3-AE); (c) Trace DMSO evidence in K3-AE*

The degradation of the intercalated DMSO is observed at 186 °C and the ion currents of both the S=O fragment (m/z = 48) and the CH_3-S-CH_3 fragment (m/z = 62) are consistent (figure 5a) with the degradation of DMSO at 186 °C. The lowering of the dehydroxylation temperature is consistent with lower energy for the interlayer bonds within the clay, in accordance with the conclusion drawn from FT-IR spectra, (figure 2d, and 2g).

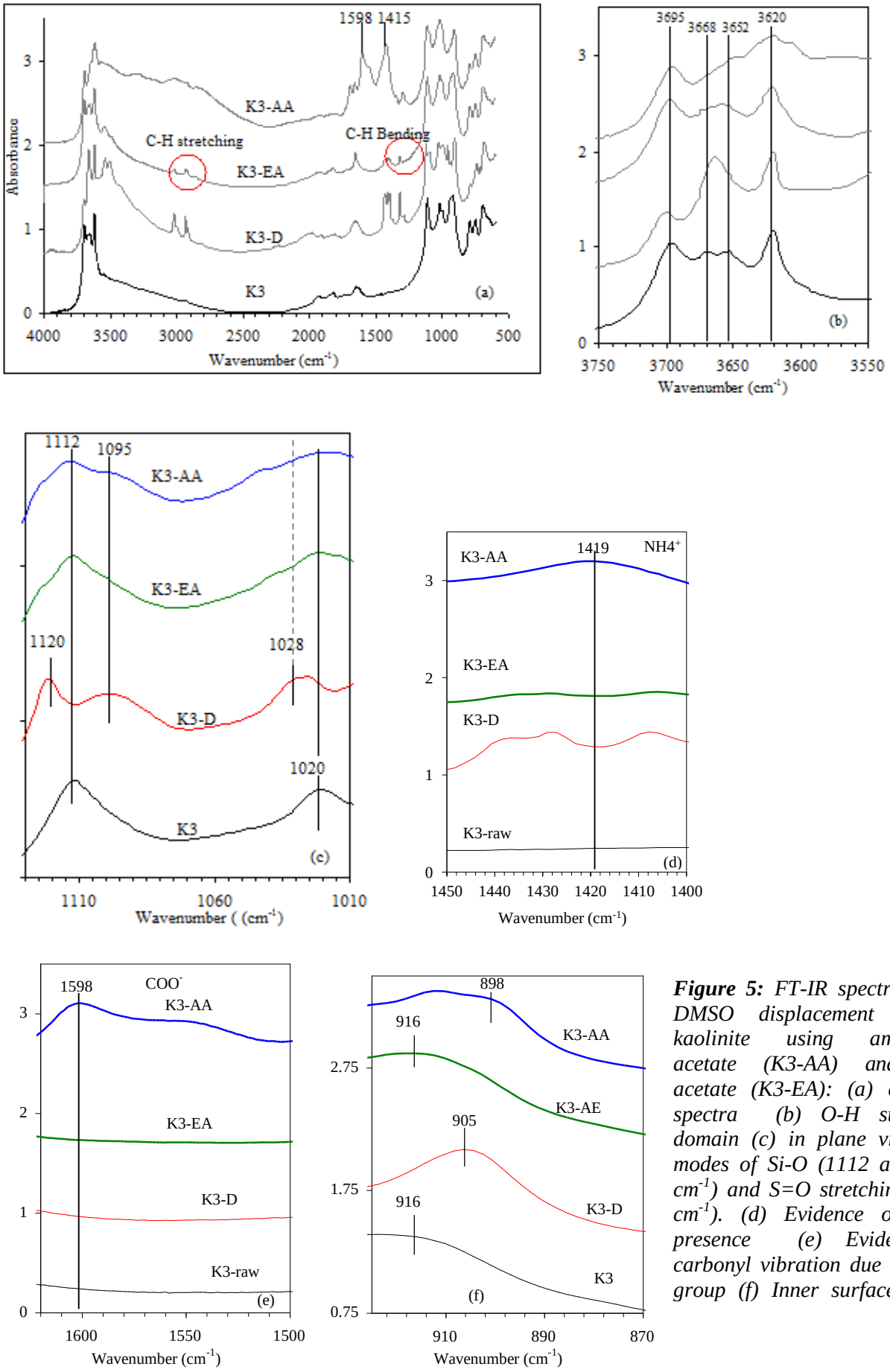
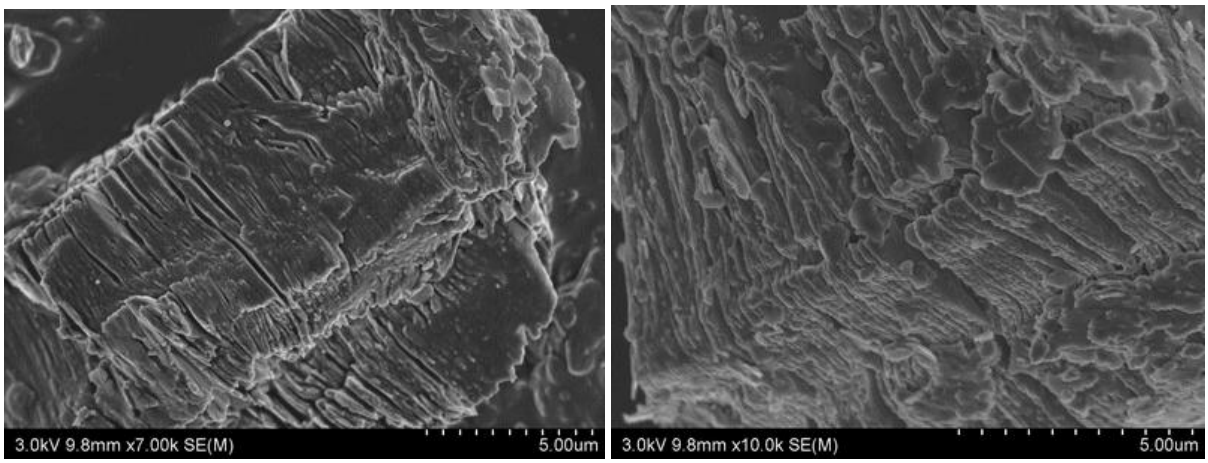


Figure 5: *FT-IR spectra of the DMSO displacement in K3 kaolinite using ammonium acetate (K3-AA) and ethyl acetate (K3-EA): (a) complete spectra (b) O-H stretching domain (c) in plane vibrations modes of Si-O (1112 and 1020 cm^{-1}) and S=O stretching (1099 cm^{-1}). (d) Evidence of NH4^{+} presence (e) Evidence of carbonyl vibration due to COO^{-} group (f) Inner surface Al-OH*

The time lasting of the DMSO intercalation in kaolinite was clearly shown by X-ray pattern as well as FTIR spectroscopy that remain unchanged after three years conservation of the sample in a polyethylene bag under ambient temperature. The presented figure 3 and 4 from CRTA as well as the SEM images (figure 6) were obtained using a three years old sample.



K3 K3-D

Figure 6: *SEM micrographs of raw (K3) and DMSO-intercalated (K3-D) kaolinite.*

The comparison with a one month age sample (figure 3b), further confirms the time lasting of DMSO intercalation within the kaolinite. For the one month old sample, the dehydroxylation of the kaolinite is observed at 240 °C. The difference between the dehydroxylation temperatures for the one month and the three year old samples is possibly due to an increase stability of the DMSO-Kaolinite interactions with time as a consequence of the attendant release of co-intercalated water molecules.

Contact with ethyl-acetate leads to almost complete displacement of the DMSO as shown by the disappearance of the peak at 11.26 Å from XRD (figure 1b), which is characteristic of DMSO intercalation. This complete displacement is also evidenced by the O-H stretching modes (figure 5b), which are almost the same for K3-AE and the raw K3, and by the absence of the S=O stretching due to DMSO at 1099 cm^{-1} (figure 5c). The FTIR spectrum for the K3-AE product does not show the carbonyl vibration mode (figure 5e) and the Al-OH bending return to 916 cm^{-1} as observed in the raw kaolinite (figure 5f). All these observations indicates that the ethyl acetate is not intercalated. However, the stretching and bending bands of C-H on the FTIR spectrum of K3-AE (figure 5a), indicate traces of remaining DMSO within the kaolinite and this presence is evidenced by mass spectroscopy during CRTA (figure 4c) through the ion current of the fragments m/z = 48 (for S=O) and m/z = 62 (for CH_3-S-CH_3). The fact that ethyl acetate does not replace DMSO is probably due to the low polarity of this molecule (dipole moment 1.88) because high dipole moment is a requirement

for intercalation in kaolinite (Lagaly et al., 2006). Hence hydrogen bonds of interest are not formed between this compound and the hydroxyl groups within the kaolinite.

The use of ammonium acetate also leads to DMSO displacement as shown by the presence of the characteristic basal peak of kaolinite at 7.15 Å (figure 1b). Unlike ethyl acetate, ammonium acetate partially replaces DMSO between the clay sheets. The partial displacement of DMSO is evidenced by X-ray patterns, since the peak at 11.26 Å due to DMSO intercalation is still observable (figure 1b). Also, the IR vibrations mode of S=O from DMSO at 1095 cm^{-1} are detected on the IR spectrum (Figure 5c). The peak at 14.38 Å is associated to the ammonium acetate intercalation (Itagaki et al., 2001). The FT-IR spectra clearly show the presence of ammonium ions within the clay through the bending mode of NH_4^+ that are observed at 1419 cm^{-1} and the carbonyl stretching mode at 1598 cm^{-1} (figures 5b and 5e). The replacement of DMSO by ammonium acetate is associated to the formation of interactions of greater energy than DMSO interactions with the kaolinite hydroxyl groups and this is well confirmed by the bending modes of Al-OH on figure 5f, where the Al-OH bending mode are moved to higher energy compared to the displacement due to DMSO intercalation.

The ion current due to water release during CRTA (figure 4b), clearly shows that the K3-AE and K3-AA have lower dehydroxylation temperatures as proof of the weakening of interlayer bonds. On figure 4b, three dehydroxylation temperatures (90 °C, 362 °C, 417 °C) for K3-AA and two (90 °C and 392 °C) for K3-AE are observed. The dehydroxylation at 362 °C is associated to the part of kaolinite co-intercalated with ammonium acetate and DMSO and at 417 °C we have the dehydroxylation of the recovered kaolinite due to DMSO displacement. The evidence for the dehydroxylation of kaolinite co-intercalated with ammonium acetate and DMSO, is given by the ion current of the fragment of m/z = 14 (related to nitrogen in ammonium acetate) and the fragment of m/z = 48 (related to S=O from DMSO) (figure 4b). At 392 °C the dehydroxylation of the kaolinite recovered from the displacement of DMSO by ethyl acetate is observed and at 90 °C for both K3-AA and K3-AE, the release of the hydration water is observed. The thermal stability of the kaolinite is decreased by the intercalation. Gabor et al (1995) reported the same conclusion in their study of Hydrazine and potassium acetate intercalated kaolinite. The thermal stability, of the kaolinite phase obtain after DMSO displacement, is significantly different and this is due to the induced disordering upon DMSO displacement.

Because the dehydroxylation of the recovered kaolinite after DMSO displacement with acetate ammonium is higher for the recovered kaolinite using ethyl acetate for DMSO displacement, then, one can conclude that, the kaolinite recovered by DMSO displacement with ammonium acetate is less disordered. This observation suggest a high disordering by

displacement with ethyl acetate in comparison to displacement by ammonium acetate. The displacement rate may be the cause of this difference. The thermal treatment in the synthesis protocol for the K3-AE is probably the cause of this high displacement rate.

3.2. Effect of the DMSO intercalation and displacement on the kaolinite structure

The DMSO intercalation does not modify the initial kaolinite structure, since the number of layers per crystallite, determined from the coherent domain thickness after the Scherrer equation, remains constant (table II). The SEM micrographs (figure 6) show the morphological evolution due to intercalation. On these images, one can clearly observe that clay stacks appear to be thinner in the intercalated kaolinite than in the raw clay. The intercalation of the kaolinite is evidenced and the conservation of the sheet ordering is also observable.

The subsequent displacement of DMSO, strongly affects the kaolinite crystalline structure as shown by the broadening and almost vanishing of the d_{001} peaks on the X-ray patterns (figure 1b). The displacement using ethyl acetate dramatically disorders the kaolinite crystallites. Heller-Kallai and al. (1991) also reported crystallinity reduction in kaolinite samples after DMSO displacement by heating or washing in water. In this study, the drastic change in the crystallinity is probably due to the displacement rate which induce an important disordering particularly for the K3-AE product.

The calculated thickness of the coherent domain in K3-EA shows an increase compared to the pristine kaolinite (from 169 Å to 451 Å) (Table II) given a number of layers per crystallite twice as much as in the raw kaolinite (from 25 to 62). In addition, the basal distance for the d_{001} peak is substantially different from that of the pristine kaolinite (7.29 Å in K3-EA against 7.19 Å in the raw material). The explanation of these differences is that high disordering takes place which result in a value for the coherent domain thickness which is not associated to the number of layer per crystallite but rather evidenced the random orientation of clay sheets upon DMSO displacement. Consequently, the number of sheets per crystallite calculated is aberrant. The displacement of DMSO using ethyl acetate does not allow the clay sheets to fall down following a path close or identical to the DMSO intercalation path. In the case of ammonium acetate, the return path of the clay sheets is almost identical to the initial route of DMSO intercalation. The number of layer in kaolinite pseudo-crystal after DMSO displacement is 25 layers per crystallite (against 24 in the raw kaolinite) and the basal distance is 7.15 Å (7.19 in the raw kaolinite). All of which indicates that the kaolinite phase recovered after the DMSO displacement is structurally very close to the initial kaolinite. The dehydroxylation temperature from CRTA also supports this conclusion.

The ammonium acetate intercalation gives rise to a ternary composite and makes it evident that the DMSO displacement is a route for composite preparation. The intercalation ratios (or degree of reaction) within this ternary composite was calculated using the equation below. One must keeps in mind that this equation does not consider the influence of lorentz and polarization factors, the interstratification and layer shape (distortion for example). Hence the relationship is used, assuming, for both expanded and unexpanded phase, the same degree of particles orientation (Lagaly et al., 2006 ;Wang et Zhao, 2006; Olejnik et al.,1968).

$$I.R = I_{001intercalate} / (I_{001intercalate} + I_{001Kaolinite})$$

where $I_{001intercalate}$ is the d_{001} peak intensity due to intercalation; $I_{001Kaolinite}$ is the residual intensity of kaolinite basal peak in the intercalated product and *I.R* is the intercalation ratio.

The calculated intercalation ratios are 57.7 % and 62.4 % respectively for ammonium acetate and DMSO intercalation. The preparation conditions probably determines the intercalation ratios and one can imagine that setting the preparation conditions, for DMSO displacement, will help designing the desired composite. In addition, the structural differences in the recovered kaolinite after DMSO displacement are due to the displacement rate. Ethyl acetate leads to a rapid displacement of DMSO which contributed to higher disordering in the recovered kaolinite whereas ammonium acetate displacement is less rapid and allows the sheets to almost return to their initial position. This conclusion is corroborated by the results from CRTA. Hence, depending on the purpose, the use of DMSO displacement as a route for composite preparation may either need a rapid or low rate for the displacement of the intercalated molecule. In particular, for clay dispersion in a polymer matrix, a rapid and efficient displacement may be needed.

4. CONCLUSION

This study shows the weakening effect of DMSO intercalation in kaolinite and point out the benefits that could be derived from DMSO displacement as a pathway for composite making.

The evidence of the intercalation is clearly observed on X-ray patterns and FT-IR spectra. The interlayer interactions are weakened, as revealed by the IR bending modes of Al-OH and the in plane vibrations of Si-O in the kaolinite. This is further confirmed by the dehydroxylation temperature observed in CRTA. The DMSO intercalation is a time lasting modification of the kaolinite. The total displacement of the intercalated DMSO is achieved in hot ethyl acetate medium leading to a random orientation of the clay sheets in the recovered kaolinite due to a great disturbance of the clay sheets interactions.

The recovered kaolinite after DMSO displacement by ethyl acetate is strongly disordered as a consequence of rapid DMSO displacment. This rapid displacement of DMSO induces a random orientation and disordering of clay sheet that could be of interest for the clay dispersion is a polymer matrix. Displacement of DMSO by ammonium actetate follows a path which is similar to that of DMSO intercalation, and a ternatry composite, ammmonium acetate/DMSO/kaolinite is formed.

Displacement of DMSO from DMSO intercalated kaolinite could be used as a route for composite preparation if convenient and adapted conditions are set in relation to the type of the composite that is expected. In particular, for polymer-clay composite, a rapid displacement may help to obtain optimal dispersion and distribution of the kaolinite as filler within the polymer matrix. The present conclusions have served as basis for the preparation of cassava-starch composite films. The evaluation of the films properties changes confirms that the use of DMSO-intercalated kaolinite is advantageous and the results are subject of a companion paper (Mbey et al., 2012).

Acknowledgement

University of Yaounde I (Cameroon) for laboratory facilities for the synthesis of the kaolinite derivatives.

INPL Nancy (France) for a Doctorate research grant.

References

Alexandre M. and Dubois P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R,* 28 ,1-63.

Arora A. and Padua G.W. (2010). Review: nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science,* 75 (1), R43-R49.

Cabedo L., Giménez E., Lagaron J. M., Gavara R. and Saura J. J. (2004). Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. *Polymer,* 45, 5233–5238.

Chen B. and Evans J. R. G. (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers,* 61, 455- 463.

Conceição S., Santos N. F., Velhoc J. and Ferreira J.M.F. (2005). Properties of paper coated with kaolin: The influence of the rheological modifier. *Applied Clay Science,* 30, 165–173

De Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S. and Agnelli J. A. M. (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and Kaolin. *Carbohydrate Polymers*. 45, 189-194.

Djangang C. N., Elimbi A., Melo U. C, Lecomte G. L., Nkoumbou C., Soro J., Yvon J, Blanchart P. and Njopwouo D. (2008). Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mvan in Cameroon . *Applied Clay Science,* 39, 10–18.

Ekosse G-I. (2010). Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. *Applied Clay Science,* 50, 212-236.

Fang Q., Huang S., and Wang W. (2005). Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulation study. *Chem. Phys. Letters,* 411, 233-237.

Feylessoufi A., Villiérias F., Michot L. J., De Donato P., Case J.M. and Richard P. (1996). Water Environment and Nanostructural Network in a Reactive Powder Concrete. *Cement and Concrete Composite,* 18, 23-29.

Frost R. L., Kristóf J., Paroz G. N. and Kloprogge J. T. (1999). Intercalation of kaolinite with acetamide. *Phys. Chem. Mineral,* 26, pp 257-263.

Frost R. L., Makó E., Kristóf J., Horváth E. and Cseh T. (2003). The effect of machanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide. *J. colloid Interf. Sci.,* 265, 386-395.

Frost R. L., Kristof J. and Horvath E. (2010). Vibrational spectroscopy of intercalated kaolinites. Part I. *Applied Spectroscopy Reviews,* 45(2),130-147.

Gábor M., Tóth M., Kristóf J. and Komáromi-Hiller G. (1995). Thermal and decomposition of intercalated kaolinite. *Clays and Clay minerals,* 43 (2), 223-228.

Gardolinski J. E., Carrera L. C. M. and Wypych F. (2000). Layered polymer-kaolinite nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 35, 3113 – 3119.

Giese R. F. (1988). Kaolin Minerals: Structures and Stabilities. In *Hydrous Phyllosilicates*, pp 29-66, ed. S.W. Bailey, Mineralogical Society of America.

Heller-Kallai L., Huard E. and Prost R. (1991). Disorder Induced by de-intercalation of DMSO from kaolinite. *Clays Minerals*, 26, 245-253.

Itagaki T., Komori Y., Sugahara Y. and Kuroda K. (2001). Synthesis of a kaolinite-poly(β-alanine) intercalation compound. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 3291 – 3295.

Johnston C. T., Sposito G. Bocian D. F. and Birge R. R. (1984). Vibrational spectroscopic study of the interlamellar kaolinite-dimethyl sulfoxide complex. *Journal of Physical Chemistry*, 88 (24), 5959-5964.

Kamseu E., Leonelli C., Boccaccini D. N., Veronesi P., Miselli P., Giancarlo Pellacani , and Chinje Melo U. (2007). Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. *Ceramics International*, 33, 851–857.

Komori Y., Sugahara Y. and Kuroda K. (1999). Direct intercalation of poly(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method. *Chemistry of Materials*, 11, 3-6.

Lagaly G., Ogawa M. and Dékány I. (2006). Clay Mineral organic interactions. In *Handbook of Clay Science*, 1, 309–377, Edited by F. Bergaya, B. K.G Theng and G. Lagaly.

Letaief S. and Detellier C. (2007). Nanohybrid materials from the intercalation of imidazolium ionic liquids in kaolinites, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 1476–1484.

Luo J.-J. and Daniel I. M. (2003). Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63, 1607–1616

Murray H. H. (1988). Kaolin Minerals: their genesis and occurrences. In *Hydrous Phyllosilicates*, pp 67-89, ed. S.W. Bailey, Mineralogical Society of America.

Murray H. H. (2000). Traditional and new applications of kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay Science*, 17, 207-221.

Mbey J. A., Hoppe S. and Thomas F. (2012). Cassava-starch kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate polymers*, 88(1), 213-222.

Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin-Nomade A., Yvon J., and Martin F. (2006). Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Applied Clay Science*, 32, 125-140.

Njoya D., Hajjaji M., Baçaoui A. and Njopwouo D. (2010). Microstructural characterization and influence of manufacturing parameters on technological properties of vitreous ceramic materials. Materials characterization, 61, 289–295.

Njiomou Djangang C., Kamseu E., Kor Ndikontar M., Lecomte Nana G. L., Soro J., Melo U. C., Elimbi A., Blanchart P. and Njopwouo D. (2011). Sintering behaviour of porous ceramic kaolin-corundum composites: Phase evolution and densification. *Materials Science and Engineering A* ,528, 8311– 8318.

Nkoumbou C., Njoya A., Njoya D., Grosbois C., Njopwouo D., Yvon J. and Martin F. (2009). Kaolin from Mayouom (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation. *Applied Clay Science*, 43, 118–124.

Olejnik V. S., Posner A. M. and Quirk J. P. (1970). The intercalation of polar organic compound into kaolinite. *Clay Minerals*, 8, 421-434.

Olejnik V. S., Aylmore L. A. G., Posner A. M. and Quirk J. P. (1968). Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes. *The Journal of Physical Chemistry* 72 (1), 241-249.

Pavlidou S. and Papaspyrides C. D. (2008). A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer science*, 33, 1119-1198.

Ray S. S. and Bousmina M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* 50, 962–1079

Wang B. X. and Zhao X. P. (2006). The influence of intercalation rate and degree of substitution on the electrorheological activity of a novel ternary intercalated nanocomposite. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 949-954.

Wilhelm H. M., Sierakowski M. R., Souza G. P., and Wypych, F. (2003). The influenced of layered compounds on the properties of starch/layered compounds composites. *Polymer International*, 52, 1035-1044.

CHAPITRE IV

PROPRIETES DES FILMS COMPOSITES AMIDON DE MANIOC-KAOLINITE

Introduction

L'objectif de ce chapitre se décline en deux points : l'étude de l'effet de la charge sur les propriétés mécanique, thermique et de barrière des films composites et l'analyse des mécanismes par lesquels la charge en argile influence les propriétés du composite. Les mécanismes sont suggérés à partir de l'évolution des propriétés et par l'analyse des résultats de coagulation/floculation des suspensions diluées de kaolinite en présence d'amidon de manioc. Les différents résultats sont présentés en deux parties réparties comme suit : la première partie (§II) est constituée par deux articles. Le premier paru à *Carbohydrate polymers,* porte sur l'effet de la charge kaolinique sur la transition vitreuse, la prise d'eau, la transparence et la décomposition thermique. Le second article, qui s'inscrit dans la continuité du premier, est soumis à *Carbohydrate polymers* et porte sur les propriétés thermiques et mécaniques des films en lien avec la cristallinité. La seconde partie (§III) porte sur la relation entre les interactions de surface entre l'amidon et la kaolinite, sur les propriétés des films composites et est destinée à être soumise pour publication. Les deux sections sont précédées par un résumé de l'ensemble des résultats que regroupent ces articles.

I : Résumé des articles

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la charge kaolinique apporte un effet plastifiant dans les films élaborés. Cet effet s'explique par deux mécanismes : l'orientation des chaînes de macromolécules et l'amélioration de la miscibilité amidon/glycérol grâce à une diffusion améliorée du plastifiant transporté par les particules d'argile à l'interface argile-amidon où l'argile joue également un rôle de barrière à l'écoulement du plastifiant hors de la matrice polymérique. L'ensemble des résultats est cohérent avec les mécanismes proposés. En effet, l'orientation des chaînes de macromolécules couplée à une diffusion accrue du glycérol à l'interface argile-amidon ainsi qu'à des interactions argile-amidon plus faibles que les interactions inter-chaîne de l'amidon, expliquent raisonnablement l'abaissement de la température de transition vitreuse (Tg) observé en analyse thermomécanique dynamique (DMTA) et l'augmentation de

l'allongement à la rupture obtenue en traction. Du fait de l'interférence des interactions argile-amidon sur les interactions inter-chaînes au sein de la matrice du polymère, une diminution de cristallinité de la matrice d'amidon est observée dans les films et participe également à l'augmentation de la plasticité des films. Le rôle de l'interface, est bien mis en évidence par l'analyse infra rouge, l'analyse thermique ou la prise d'eau. Ces analyses montrent que la kaolinite intercalée au DMSO se disperse plus finement et ceci induit un plus fort abaissement de la Tg des films. La microscopie, la diffraction des rayons X ou les effets de barrière aux rayonnements ultra violets, à la prise d'eau ou à la décomposition thermique permettent de confirmer la dispersion plus fine l'échantillon intercalé au DMSO. Toutes ces observations montrent que les doses limites d'argile sont comprises entre 5 % et 10 %. Les tests de coagulation/floculation des suspensions diluées de kaolinites en présence d'amidon confirment les faibles interactions amidon-argile également déduites des données de la spectroscopie infra rouge. Ces interactions sont électrostatiquement répulsives du fait des charges de surface négatives des deux constituants, et associatives grâce à des liaisons de type pont hydrogène.

II : Influence de la charge sur les propriétés des films

II-1 : Transition vitreuses, dispersion de la charge, prise d'eau et barrière aux UV-visibles

(paru dans *Carbohydrate polymers*, 88(2012), 213-222)

CASSAVA STARCH-KAOLINITE COMPOSITE FILM.
EFFECT OF CLAY CONTENT AND CLAY MODIFICATION
ON FILM PROPERTIES.

MBEY J. A.[a*], HOPPE S.[b] and THOMAS F.[a]

a Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS-INPL, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40. F-54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

b Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR CNRS 3349, 1 Rue Grandville, B.P. 20451, 54001 Nancy Cedex, France.

MBEY Jean Aimé: jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr

HOPPE Sandrine: Sandrine.hoppe@univ-lorraine.fr

THOMAS Fabien: fabien.thomas@univ-lorraine.fr

* Corresponding author: e-mail: jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr; Tel: +33 383596275 ; Fax: +33 383596285.

ABSTRACT:

The influence of kaolinite content within a plasticized starch matrix on the glass transition and decomposition temperatures, water uptake, transparency and UV-vis blocking is reported. Exfoliation of the kaolinite clay within the composite is enhanced when previously intercalated with DMSO. The DMSO-intercalated kaolinite brings in advantages for the clay dispersion within the polymer matrix, the transparency and the water uptake. The transparency of the films is better preserved when DMSO intercalated kaolinite is used and a clay load between 2 % and 6 %, leads to a significant reduction of the UV light transmission.

Keys words: Composite; Kaolinite; Starch; Glass transition; Transparency; Water uptake.

Author's personal copy

Carbohydrate Polymers 88 (2012) 213–222

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties

J.A. Mbey[a,*], S. Hoppe[b], F. Thomas[a]

[a] Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS-INPL, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40, F-54501 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France
[b] Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR CNRS 3349, 1 Rue Grandville, B.P. 20451, 54001 Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 August 2011
Received in revised form
24 November 2011
Accepted 30 November 2011
Available online 9 December 2011

Keywords:
Composite
Kaolinite
Starch
Glass transition
Transparency
Water uptake

ABSTRACT

The influence of kaolinite content within a plasticized starch matrix on the glass transition and decomposition temperatures, water uptake, transparency and UV–vis blocking is reported. Exfoliation of the kaolinite clay within the composite is enhanced when previously intercalated with DMSO. The DMSO-intercalated kaolinite brings in advantages for the clay dispersion within the polymer matrix, the transparency and the water uptake. The transparency of the films is better preserved when DMSO intercalated kaolinite is used and a clay load between 2% and 6%, leads to a significant reduction of the UV light transmission.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The research in biodegradable polymeric material is of growing interest. There have been extensive studies on natural polymers such as gluten, zein, lignin, cellulose, chitin and starch (Avérous & Halley, 2009). Amongst these, starch is of particular interest. It is a renewable, readily available and a relatively low cost raw material. After appropriate processing, starch as well as other biopolymers, can be used in various applications such as: adhesive, paper, textile, biomedical, thermoset resin, foams and films (Yu, Dean, & Li, 2006). In the domain of packaging application, plasticized starch could help to deal with packaging waste associated with fossil based packaging materials (Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). However, the water sensitivity, the brittleness and the sensitivity of the mechanical properties to various conditions hinders the expansion of its applications and justifies the constant need for the improvement of starch film properties. The improvement of those properties can be explored in several ways such as blending with other polymers (mostly synthetic) (Parra, Tadini, Ponce, & Lugao, 2004; Pérez, Alvarez, Mondragón, & Vázquez, 2007), cross linking (He, Yaszemski, Yasko, Engel, & Mikos, 2000), composite film preparation (Huang, Yu, & Ma, 2004) and mixed approach that associates blending and composite film preparation (McGlashan & Halley, 2003).

Clays are widely used as fillers in polymer composite materials due to their high aspect ratio and nanometric thickness of their platelets. A good dispersion of small amounts of clay within the polymer matrix gives rise to high surface area for polymer–filler interactions (Ray & Bousmina, 2005). The polymer–filler interactions are also enhanced because of the surface reactivity of the clay that can proceed through hydrogen bonds, complexation, or electrostatic interactions.

For most of the studies on polymer–clay composites, 2:1 clays, such as montmorillonite, laponite and hectorite, are usually used as reinforcing phase, due to their ability to be exfoliated, which results in optimal distribution in the matrix (Avella et al., 2005; Chen & Evans, 2005; Park, Lee, Park, Cho, & Ha, 2003; Park, Misra, Drzal, & Mohanty, 2004; Wilhelm, Sierakowski, Souza, & Wypych, 2003a). Less expandable clays, such as kaolinite, an abundant and ubiquitous 1:1 clay, are rarely used (Carvalho, Curvelo, & Agnelli, 2001; Chen & Evans, 2005; Wilhelm, Sierakowski, Souza, & Wypych, 2003b). To date, many advantages of clay incorporation in starch based material have been demonstrated. Park et al. (2002, 2003) showed that for 5% clay content there was a significant increase of the elongation at break, the tensile strength, the decomposition temperature and a decrease of water vapour diffusion in

* Corresponding author. Tel.: +33 383 596 275; fax: +33 383 596 285.
E-mail addresses: jean-aime.mbey@ensg.inpl-nancy.fr, mbey25@yahoo.fr (J.A. Mbey), Sandrine.hoppe@ensic.inpl-nancy.fr (S. Hoppe), fabien.thomas@ensg.inpl-nancy.fr (F. Thomas).

0144-8617/$ – see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.carbpol.2011.11.091

Author's personal copy

potato starch–montmorillonite composite. Wilhelm et al. (2003a) showed that the compression resistance in Cára starch composite is increased by 70% on addition of 50% hectorite but, at the same time, the elongation percentage was reduced of 50%. In 2005, Avella et al., studied the properties of starch–montmonrillonite films and showed, through migration tests, that the films could be satisfactorily used according to the European regulation for biodegradable packaging at date. In all cases, regardless of the type of clay used, its presence within a polymer matrix is shown to significantly influence the polymers properties.

Our interest in this study is the production of composite materials using the abundant and low cost materials: cassava starch and kaolinite clay. For this purpose, the study of physical and chemical properties of the composite material and the understanding of the interactions that determine the observed properties are points of interest. The properties of a polymeric material are determined by the interactions between the polymer chains. In the case of starchy material, flexible films are obtained through the reduction of the chain–chain interactions within raw starch as a result of the addition of a plasticizer. The low energy interaction between the plasticizer and the polymer chains allows an easy sliding of the chains over each other, giving rise to approporiate viscoelastic properties for the use as plastic material. In this work, we use glycerol as the plasticizer because it is an efficient and non toxic plasticizer for starch. Another important element that influences the properties of the composite material is the filler dispersion (Okamoto, 2005). Montmorillonite, which is usually used in polymer–clay composite, is easily dispersed because of the electrostatic repulsion between the clay sheets due to the high electric charge, compared to kaolinite in which the interactions between clay sheets are strong hydrogen bonds. To enhance the dispersion of the kaolinite, within the composite, the intercalation of an aprotic polar molecule such as dimethylsulfoxide (DMSO) within the kaolinite, is an easy way to achieve enough weakening of the clay sheets interactions.

Amongst the most important properties of polymeric materials, the glass transition temperature (T_g), which determines the conditions in which the material can be used and stored (Lourdin, Coignard, Bizot, & Colonna, 1997), is of great interest. Therefore, we focus our interest in assessing the influence of clay content on the T_g of the composite starch film. Another important aspect of polymeric materials is the decomposition behaviour; we also investigate the effect of clay content upon the degradation of the starch matrix. To further investigate the influence of clay content, our interest was also turned towards water uptake (WU) and UV-light barrier properties of the composite film.

2. Materials

2.1. Clay material

A kaolinite-rich clay material was collected in the western region of Cameroon. Its mineral composition is as follows: 76.5% kaolinite; 10.4% illite; 3.4% TiO_2; 2% iron oxide and 4% SiO_2. The kaolin deposit is located at the bottom of a mylonitic cliff. The genesis of this kaolin has been established as a result of a hydrothermal process by Njoya et al. (2006). The sample used in this study is from the sand-poor facies of the deposit that derived from magmatic intrusive veins. The fraction < 40 μm, labelled K3, was collected by means of wet sieving. DMSO intercalated kaolinite (labelled K3D) was prepared using an adapted method from Gardolinski, Carrera, and Wypych (2000). The effectiveness of the intercalation was checked through X-ray diffraction and Fourier transform infra red spectroscopy.

2.2. Cassava starch

The cassava starch was obtained by aqueous extraction from cassava tubers produced in Cameroon. The starch was manually ground and sieved at 100 μm. The sieved starch was stored in a high density polyethylene bottle at ambient temperature. The moisture content, determined by drying to constant weight at 105 °C, is 14%. The ash content determined by ignition of (5 ± 0.1) g of starch at 550 °C in a muffle furnace, is 0.3%. The water binding capacity was 93% (d.b) as determined by a centrifugation method. The elemental CHNS analyser Carlo Erba 1108 was used to determine the following respective contents of carbon, hydrogen and nitrogen: 39.06%, 7.53% and 0.05%. The nitrogen content is very low indicating little protein material.

3. Film preparation

The method of preparation is adapted from Godbillot, Dole, Joly, Roge, and Mathlouthi (2006); Laohakunjit and Noomhorm (2004); and Zeppa, Gouanve, and Espuche (2009). In a 5% aqueous suspension of starch containing 30% (w/w) glycerol with respect to the mass of starch, various amounts of clay (raw or DMSO intercalated) were added. The suspension was then hot mixed at 80 °C during 5 min before being cast and air dried. After drying, the films were stored in low density polyethylene bags under ambient temperature. The amount of kaolinite added is expressed in percentage weight ratio to the mass of starch in the formulation.

4. Characterization

4.1. X-ray analysis

X-ray diffraction patterns were recorded using a D8 Bruker diffractometer with a Co Kα radiation (λ = 1.7890 Å) operating at 35 kV and 45 mA. The diffraction patterns were obtained from 1.5° to 32° (θ) at a scanning rate of 1° min^{-1}. The Bragg law gives access to the basal spacing (d) of the layered silicate: $\lambda = 2d\sin\theta$, where θ is the diffraction angle and λ the wavelength.

4.2. Fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy

Infra red spectra were recorded in diffuse reflection mode using a Bruker Fourier Transform Interferometer IFS 55. The spectra, recorded from 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1}, are obtained by accumulation of 200 scans. The powdered clay or starch (approximately 10 mg) was manually ground with 70 mg of oven dried KBr before analysis.

4.3. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

DMTA testing was performed using a Rheometric Scientific DMTA V instrument. Rectangular samples having dimensions 13 mm × 30 mm with an average thickness of 20 μm are used. The imposed deformation was 0.01% at 10 Hz in the temperature range of −100 °C to 90 °C with a heating rate of 5 °C min^{-1}.

4.4. Thermal analysis (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Perkin Elmer DSC Pyris 1. A sample of approximately 10 mg is placed in an aluminium pan and sealed. The experience is performed at ambient temperature using ice as cooling source. The samples were heated from 25 °C to 150 °C at a heating rate of 4 °C min^{-1}.

Author's personal copy

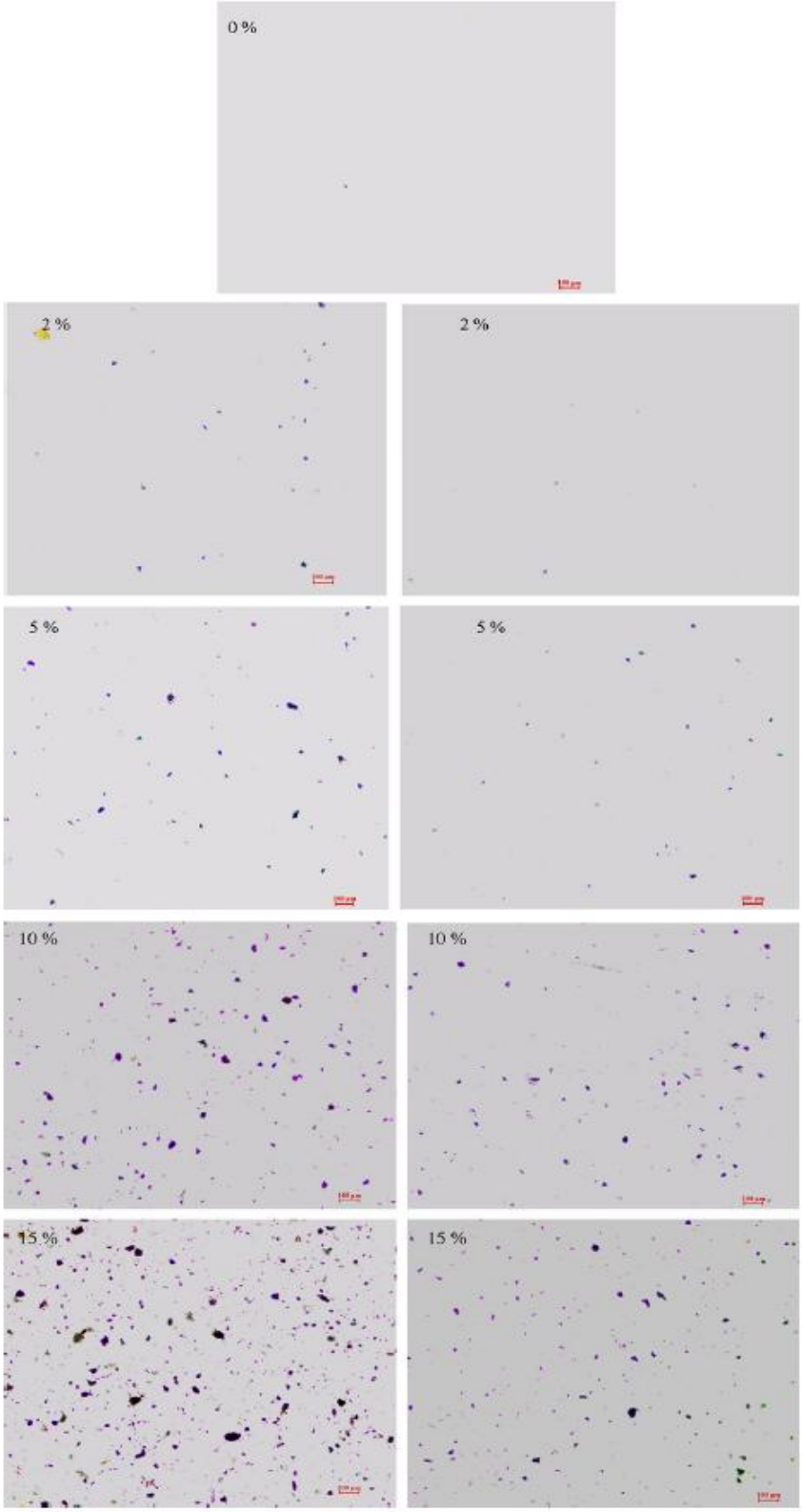


Fig. 1. Optical micrographs of the films with various kaolinite loading. On the left, films loaded with raw kaolinite and on the right films loaded with DMSO intercalated kaolinite.

Author's personal copy

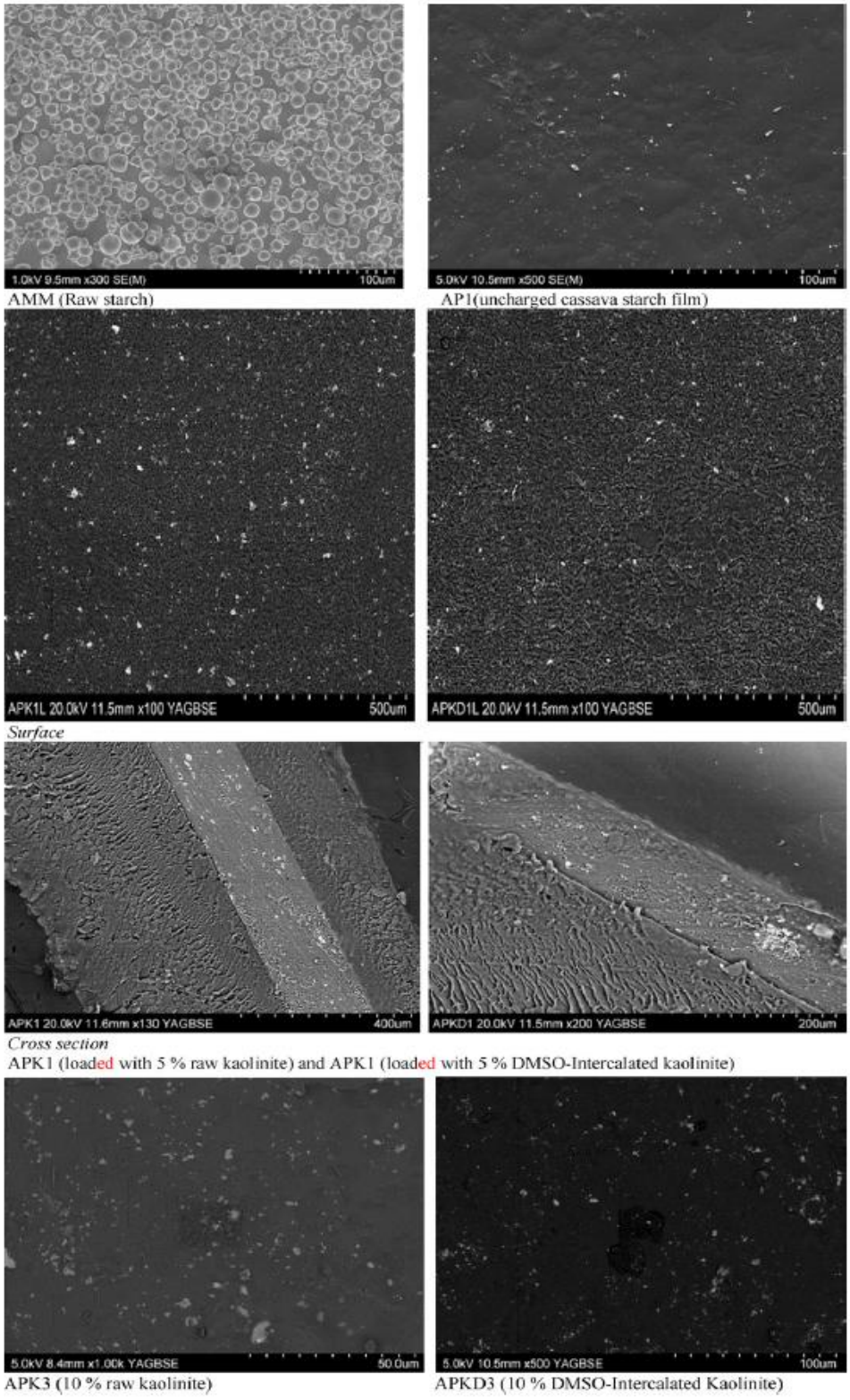


Fig. 2. SEM micrographs of pristine cassava starch film and composites films.

Author's personal copy

4.5. Optical and scanning electron microscopy (SEM)

The optical observation was done in dark field mode using a Nikon Eclipse LV100 POL microscope. The SEM was achieved on a Hitachi S-4800 using a YAG (Yttrium Aluminium Garnet) backscattered secondary electron detector.

4.6. Water uptake

The water uptake was measured at 100% and 50% relative humidity (RH). For the relative humidity control, we used deionized water (18.2 MΩ cm^{-1}) and 28.15% sodium hydroxide solution in a hermetic container, respectively, for 100% RH and 50% RH. Prior to measurements, pieces of films are oven dried at 60 °C to constant weight (4 h) before being conditioned in the RH atmosphere within the container. At desire time intervals, the films were removed and accurately weighed to ±0.1 mg. The water uptake is calculated as follows:

$$WU = \frac{m_x - m_o}{m_o}$$

where m_o is the initial mass of the film sample and m_x the mass after equilibrium at a given RH.

The WU was measured after a 24 h because this time it was found to be sufficient for water uptake saturation. The measurements were done in duplicate and the mean values are taken. The maximum deviation for the calculated WU is 0.009.

4.7. Transparency

The transparency of the films was evaluated through UV–vis absorption using a Shimadzu UV 2101 PC. The transmittance spectra of the films are recorded on films with an average thickness of 19 μm.

The blocking effect of the filler to UV transmission was calculated as follows (Sanchez-Garcia, Hilliou, & Lagaron, 2010):

$$\text{Blocking} = \frac{\%T_p - \%T_c}{m_f}$$

where $\%T_p$ and $\%T_c$ refer to percent transmittance, respectively, for the pristine starch film and the composite film; m_f is the percent clay with respect to starch mass.

The blocking effect was calculated for three wavelengths 300 nm, 350 nm and 750 nm, respectively, in UV-B, UV-A and visible region.

5. Results and discussion

5.1. Distribution of kaolinite within the composite

The optical and SEM micrographs are presented in Figs. 1 and 2. From SEM micrographs, it is obvious that the starch granules were completely disrupted during the preparation of the films. Both SEM and optical micrographs show homogeneous surface, which is related to the homogeneity of the films and the quality of clay particles distribution. It is clear from optical micrographs that particles of DMSO treated kaolinite are smaller than those of the raw clay. However, an increase in clay size is observed at loads above 10% which suggests a coagulation of the clay phase. The DMSO–kaolinite is better dispersed within the polymer matrix than the raw material.

5.2. DMSO intercalation

The X-Ray diffraction pattern of raw kaolinite displays the characteristic peak at 7.19 Å (Fig. 3). DMSO treatment results in a complete shift of this peak from 7.19 Å to 11.26 Å, corresponding to a monolayer intercalation of the DMSO molecule in the interlayer space (Olejnik, Aylmore, Posner, & Quirk, 1968). Conversely, the illite phase is not intercalated by the DMSO molecules

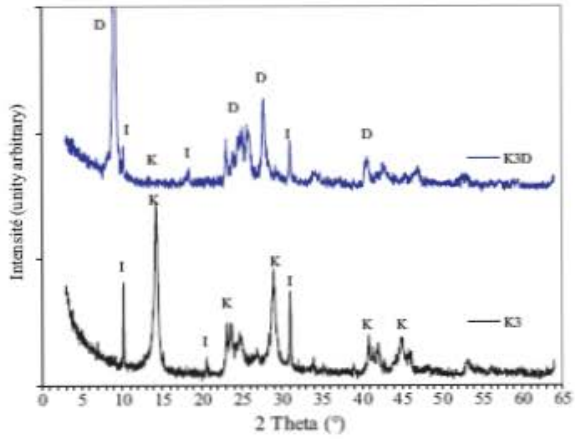


Fig. 3. X-ray patterns of the raw kaolinite (K3) and the DMSO intercalated kaolinite (K3D). I, illite; K, kaolinite; D, kaolinite–DMSO.

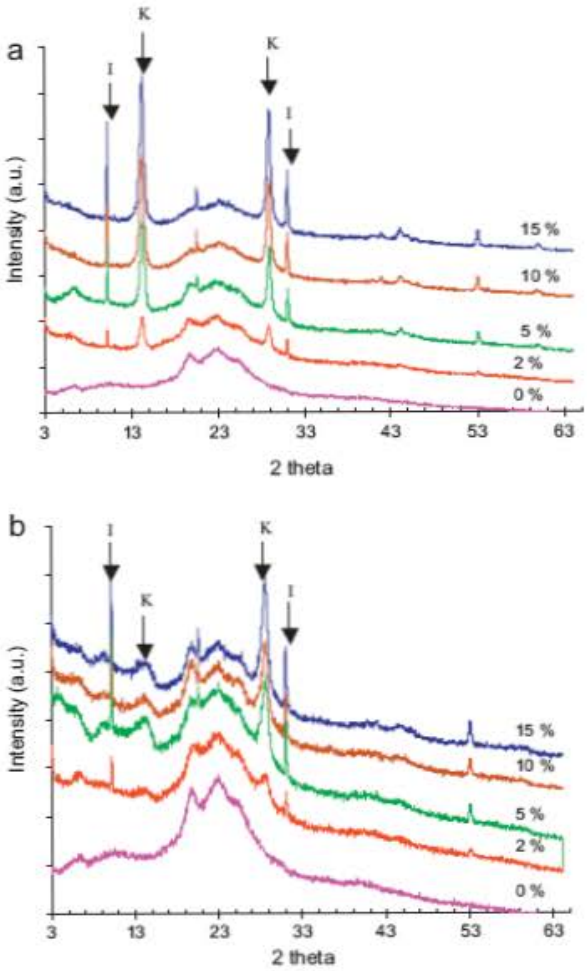


Fig. 4. X-ray patterns of the films at various kaolinite content (a) loaded with raw kaolinite; (b) loaded with DMSO intercalated clay. K, kalinite; I, illite.

Author's personal copy

as shown by the characteristic peak at 10.07 Å that remains unchanged.

Raw kaolinite incorporated in the starch film still displays the characteristic basal distance at 7.19 Å (Fig. 4a), which indicates that the pseudo-crystals are preserved. However, DMSO intercalated kaolinite is almost completely disordered when incorporated in the starch film, as shown by the absence of both the 7.19 Å and the 11.26 Å peaks (Fig. 4b). This is an indication that the clay dispersion within the starch matrix is more pronounced when DMSO-intercalated kaolinite is used. The use of the Scherrer equation for the calculation of the thickness of the kaolinite coherent domain within the films, from the d_{002} peak (3.58 Å), gives values 203 Å and 120 Å, respectively, in films loaded with raw and intercalated kaolinite, which further confirms the better dispersion of the intercalated kaolinite. The DMSO treatment of the kaolinite leads to almost complete exfoliation of the kaolinite within the composite.

5.3. Clay–starch interactions

In the presence of the raw kaolinite as filler, the bending modes of O—H and C—OH bonds of the starch, respectively, at 995.1 cm^{-1} and 1103.1 cm^{-1} (Fig. 5a and b) are shifted towards higher wavelengths. These shifts are due to clay–starch interactions through hydrogen bonds that are weaker than the chain–chain interactions within the starch. The stretching mode of the carbon skeleton of the starch chains at 2888.8 cm^{-1} is similarly affected (Fig. 5c), which further confirms the weakening of the chain–chain interactions in the starch. These wavelength shifts in films containing the DMSO intercalated kaolinite are larger than those due to the presence of the raw kaolinite, indicating an increase in the kaolinite–starch interactions, due to a better dispersion of the intercalated kaolinite. This observation is in accordance with the X-ray observations.

5.4. Effect of kaolinite on the glass transition temperature of the polymer material

The elastic modulus and the loss tangent evolution of films with various compositions are presented in Fig. 6. The glass transition (T_g) is taken at the maximum of the loss tangent (tan_delta). The loss tangent curves show a secondary transition between −58 °C and −60 °C and this peak was associated to the transition of glycerol rich phase as shown by Famá, Flores, Gerschenson, and Goyanes (2006) and Forssell, Mikkila, Moates, and Parker (1997). The presence of a unique glass transition peak (ranging from 35 to 53 °C amongst all the samples) and the regular evolution of the elastic modulus indicate a good homogeneity of the composite films. Upon clay addition (Fig. 7), the T_g value decreases when the clay content is increased and tends to a limit above 10% of clay.

The addition of DMSO intercalated kaolinite leads to an even lower T_g than for the raw kaolinite. At the glass transition, polymer chains can slide on each other and the T_g lowering indicates that kaolinite facilitates sliding of polymer chains. Hence, because clay addition tends to lower the T_g then this fact constitutes an evidence for plasticizing effect due to the presence of clay. This plasticizing effect is in accordance with the FTIR observations that indicate weakening of starch chain–chain interactions. The lowering of the polymer chain–chain interactions upon clay addition can be attributed first to improvement of starch/glycerol miscibility by the clay/glycerol interactions, and secondly by the polymer chains orientation due to clay presence that help reducing the chain–chain interactions. The modification of the C—H stretching mode in FTIR (Fig. 5) is then associated to the orientation of starch chains and the O—H bending to the increase of starch glycerol miscibility. Regardless of the mode of clay action, because the intercalated clay decreases the T_g more than the raw clay, we conclude that the smaller and better dispersed the clays particles, the better they can play a plasticizing role. This observation associated to X-ray analysis indicates a better dispersion of the DMSO intercalated kaolinite. Because the T_g lowering upon clay addition is limited, we deduce that there is a maximum clay content of interest within the composite.

In addition, at higher clay content, steric effects that favour clay coagulation may appear and lead to coarse particles that, instead of favouring either chain orientation or starch/glycerol miscibility, may hinder them. For the preparation conditions used in this study, the clay content, for maximum influence on the T_g lowering, ranges between 5% and 10% of clay.

5.5. Decomposition temperature

Fig. 8 shows some DSC scans of the cassava starch films (a) and the decomposition temperature evolution as a function of clay loading (b). The glass transition was not detected as is often the case with starch (Róz, Carvalho, Gandini, & Curvelo, 2006).

The decomposition temperature of the starch matrix is moved to higher temperature upon clay loading. This is due to a barrier effect associated to clay that limits the heat diffusion through the starch matrix. The raw kaolinite leads to even higher temperature of decomposition and this was associated to the size of clay particles within the starch matrix. For the intercalated kaolinite, the effect is not very effective between 2% and 5% whereas for the raw kaolinite, the effect is already significant at these loads. Between 5% and 10% of kaolinite, the effect is increased and tends to be stabilized after 10%. It seems as if loading more than 10% of clay does not lead to a greater effect. The weaker effect of the DMSO–kaolinite is in accordance with smaller clay particles as shown by XRD and higher wavelength shifts for O—H and C—OH bending from FTIR. The maximum loading of 10% is correlated by the DMTA analysis and the barrier effect upon starch matrix decomposition appears to be more efficient with the raw kaolinite.

5.6. Water uptake

The water uptake after 24 h (Fig. 9) stay at 50% and 100% relative humidity increases with increasing RH as previously reported (Godbillot et al., 2006; Lourdin et al., 1997; Talja, Yrjo Hélen, Roos, & Jouppila, 2007; Zeppa et al., 2009). Due to the constant glycerol content in all the films, the differences observed are due to clay content and state of dispersion. Therefore, at 100% RH, the films loaded with DMSO intercalated kaolinite exhibit a higher water uptake and this was associated to the dispersion of the clay which generates fine particles giving rise to an increase in polymer chains mobility. This increase in chains mobility indicated relatively weak hydrogen bonds that are disrupted at high RH by water sorption (Talja et al., 2007). The disruption of the hydrogen bonding between the starch and the filler is favoured by the presence of interfaces where water is condensed at high RH. Because the intercalated kaolinite is better dispersed than the raw kaolinite, contribution of clay content to water uptake in films containing intercalated kaolinite is more significant.

At low RH (50%), the clay–polymer interactions are responsible for the limited water absorption observed in the composites films. The use of DMSO–kaolinite leads to higher barrier effects on water uptake due to the fine clay particles present within the starch matrix that enhance the starch–clay interactions and hence, leaving less free hydroxyl groups for water binding. The presence of fine

Author's personal copy

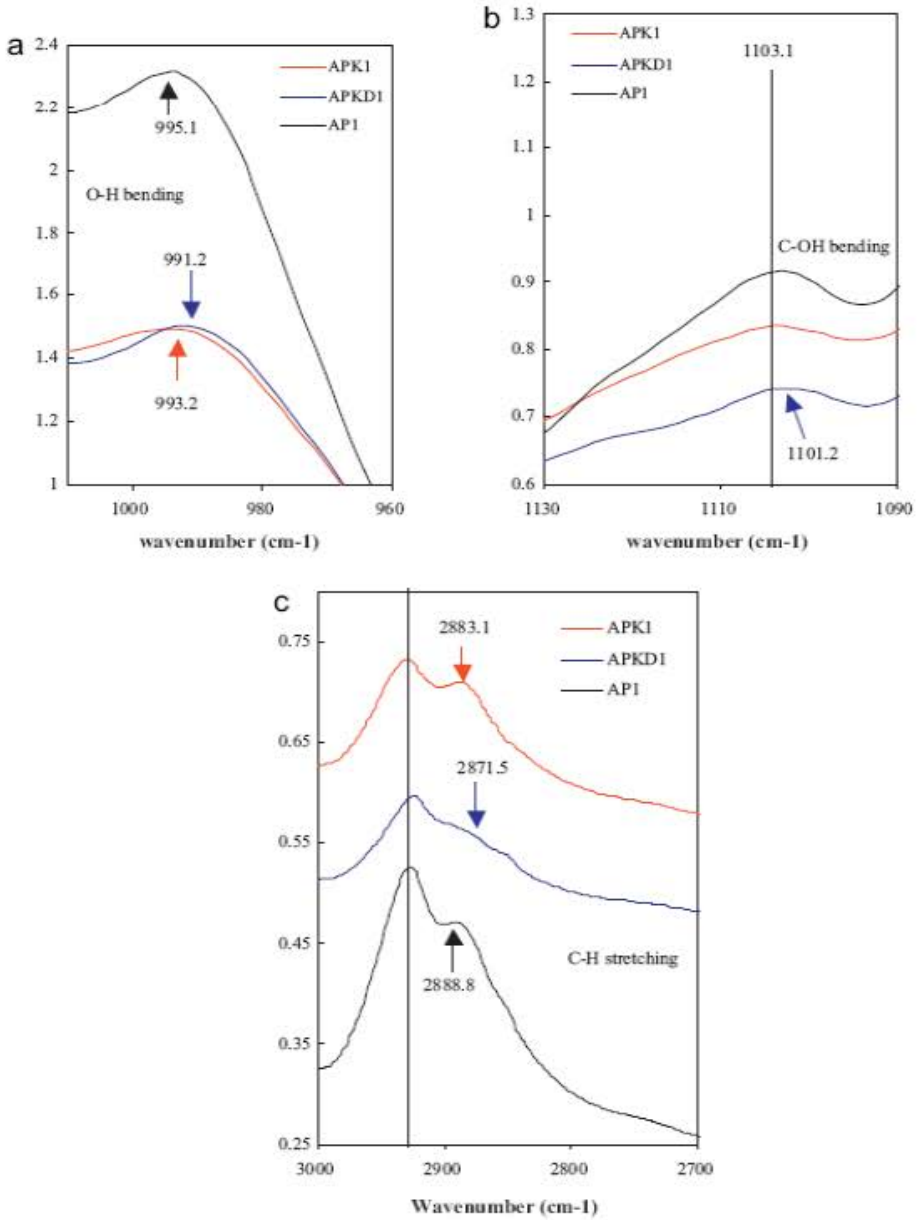


Fig. 5. FTIR bending of (a) O—H; (b) C—OH bonds and (c) stretching of C—H bonds in the composite films. AP1, starch film with 0% kaolinite; APK1, film loaded with 5% raw kaolinite; and APKD1, films loaded with 5% DMSO intercalated kaolinite.

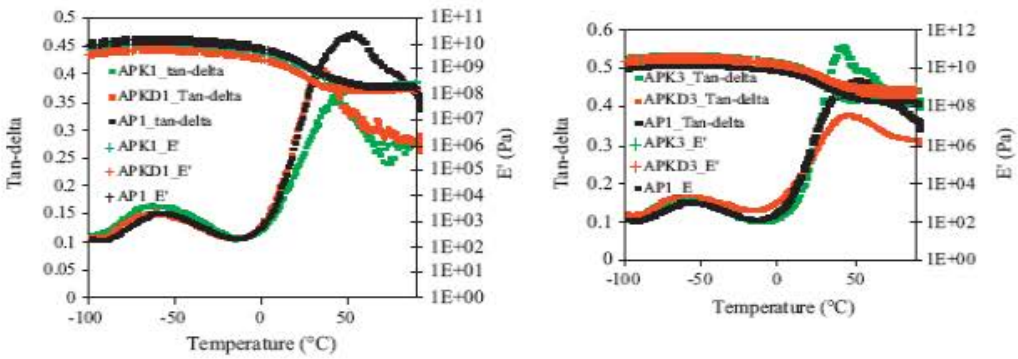


Fig. 6. DMTA analysis: changes in mechanical loss factor (tan-delta) and elastic modulus (E'). AP1 starch film with 0% kaolinite; APK1 and APKD1 films at 5% load, respectively, with raw and DMSO intercalated kaolinite; APK3 and APKD3 films at 10% load, respectively with raw and DMSO intercalated kaolinite.

Author's personal copy

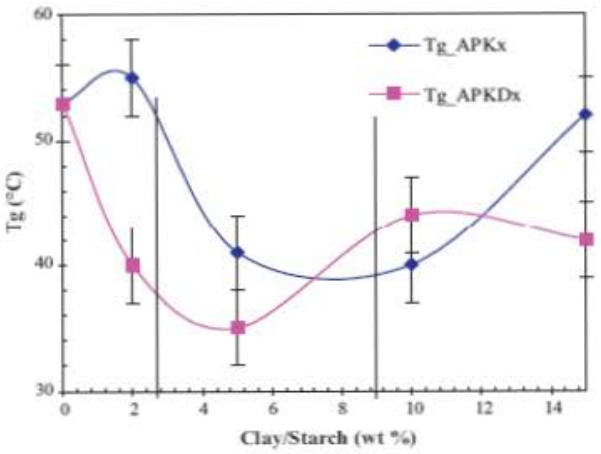
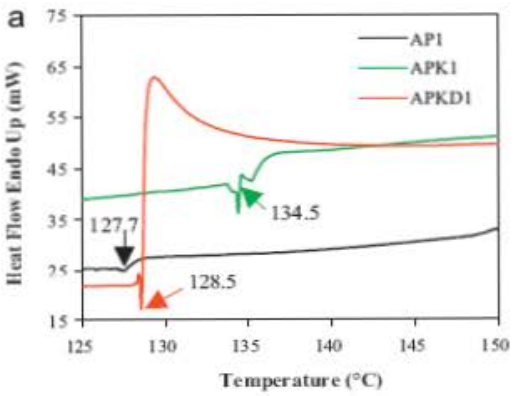


Fig. 7. Variation of glass transition temperature with clay content within the starch matrix. APKx, films loaded with raw kaolinite; and APKDx, films loaded with DMSO intercalated kaolinite.

clay particles well distributed within the starch matrix also induces a more tortuous path for water diffusion within the polymer matrix.

The water uptake further confirms the better dispersion of DMSO–kaolinite, which enhances the barrier effect to the water uptake.



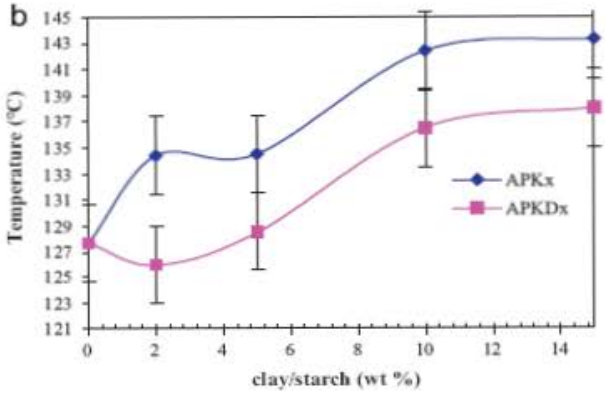


Fig. 8. DSC analysis: (a) DSC scan curves for composites (5% clay load) and neat cassava starch films for decomposition temperature determination; (b) variation of decomposition temperature from DSC as function of clay content. AP1 starch film with 0% kaolinite; APK1 and APKD1 films at 5% load, respectively with raw and DMSO intercalated kaolinite. APKx, films loaded with raw kaolinite; and APKDx, films loaded with DMSO intercalated kaolinite.

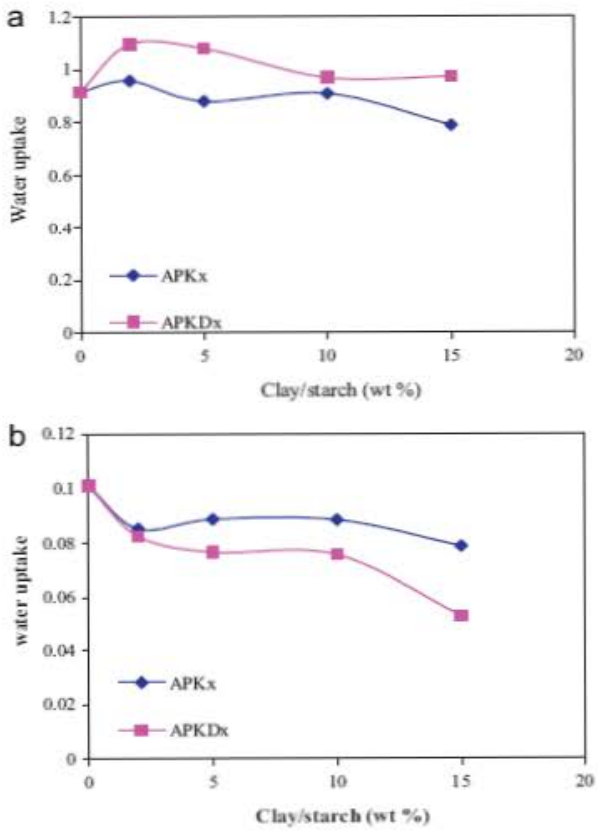


Fig. 9. Water uptake as a function of clay content after 24 h at 100% (a) and 50% (b) RH. APKx, films loaded with raw kaolinite; and APKDx, films loaded with DMSO intercalated kaolinite.

5.7. Transparency

The transparency of the films was evaluated through transmittance measurements between 300 nm and 800 nm. The aim of this measurement is to further analyse the clay dispersion and to gather information on the blocking effect of clay to UV light. It is well known that the particles larger than the wavelength of visible length would obstruct light. In Fig. 10, we present the visual appearance of the films and in Fig. 11, the UV–vis spectra of the films. The film with 0% clay has the highest transmittance.

Fig. 10. Films visual appearance.

Author's personal copy

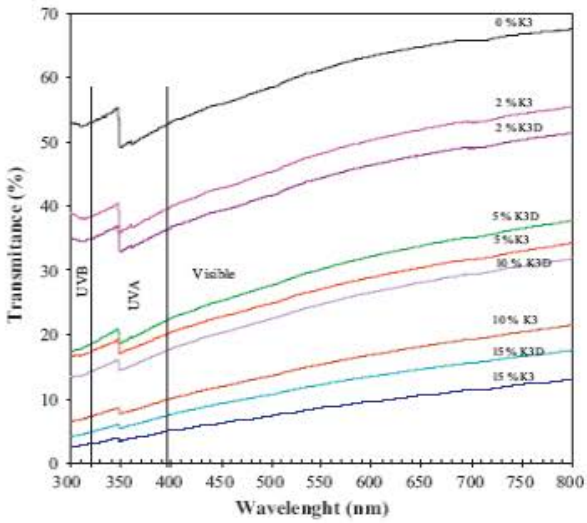


Fig. 11. UV–vis spectra of plasticized cassava starch films at various clay loading. K, kaolinite; raw-K, raw kaolinite; and DMSO-K, DMSO intercalated kaolinite.

When clay is added in the starch matrix, there is a reduction of the transmittance in accordance with the increasing colouring of the samples as observed on the images (Fig. 10). The transmittance of the films loaded with DMSO intercalated kaolinite is higher than that of the films with raw kaolinite and this further proves the better dispersion of the DMSO–kaolinite, which results in smaller size clay particles within the starch matrix. At 2% clay load, there seems to be an inversion because the film loaded with raw kaolinite appears to be slightly more transparent. This fact was associated to the clay distribution within the starch matrix, which may be less efficient at low loading with the raw kaolinite. At low loading, the larger and poorly distributed raw kaolinite particles result in more transparency than the smaller, well-dispersed DMSO–kaolinite particles.

The blocking effect is illustrated in Fig. 12 as a function of clay loading. It appears in Fig. 12 that clay loads ranging from 5% to 10% lead to significant reduction of UV transmission while keeping a significant transparency (Fig. 11). UV-A and UV-B are also reduced upon clay addition but UV-B are less reduced.

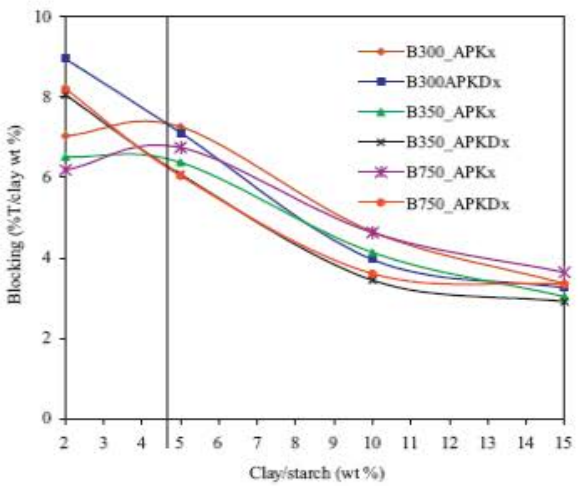


Fig. 12. UV blocking of the films at 300 nm, 350 nm and 750 nm as a function of clay load. APKx, films loaded with raw kaolinite; and APKDx, films loaded with DMSO intercalated kaolinite.

The use of DMSO intercalated kaolinite is advantageous for transparency conservation and even good UV blocking.

6. Conclusion

In this study, the influence of kaolinite content on properties of composites films made from cassava starch was investigated. The use of DMSO intercalated kaolinite is advantageous for the clay dispersion and distribution, which enhance the effect of clay content on films properties. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) shows that, the clay content decreases the glass transition temperature (T_g) up to a clay content of 10% with respect to the mass of starch. Clay acts as a plasticizer through a reduction of the interactions between the polymer chains, which promotes their mobility. The use of kaolinite previously intercalated with DMSO results in even lower T_g due to stronger perturbation of the chain–chain interactions. From differential scanning calorimetry (DSC), the degradation temperature of the starch matrix is increased with clay load up to a limit content of 10%.

Furthermore, the water uptake (WU) of the films at 100% and 50% relative humidity (RH) shows that the clay content has an effective barrier effect on WU for low RH but at higher RH, there is an increase of WU in the composites films.

The transparency of the films is less reduced upon addition of the intercalated kaolinite and clay loads between 2% and 6%, lead to significant UV light barrier effect while keeping transparency to a significant extent.

References

Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., & Volpe, M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, *93*, 467–474.

Avérous, L., & Halley, P. J. (2009). Plasticized starch based-biocomposites. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *3*, 329–343.

Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Agnelli, J. A. M. (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, *45*, 189–194.

Chen, B., & Evans, J. R. G. (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, *61*, 455–463.

Famá, L., Flores, S. K., Gerschenson, L., & Goyanes, S. (2006). Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. *Carbohydrate Polymers*, *66*, 8–15.

Forssell, P. M., Mikkila, J. M., Moates, G. K., & Parker, R. (1997). Phase and glass transitions behaviour of concentrated barley starch–glycerol mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, *34*, 275–282.

Gardolinski, J. E., Carrera, L. C. M., & Wypych, F. (2000). Layered polymer–kaolinite nanocomposites. *Journal of Materials Science*, *35*, 3113–3119.

Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Roge, B., & Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, *96*, 380–386.

He, S., Yaszemski, M. J., Yasko, A. W., Engel, W. P., & Mikos, A. G. (2000). Injectable biodegradable polymer composites based on poly(propylene fumurate) crosslinked with poly(ethylene glycol)-dimethacrylate. *Biomaterials*, *21*, 2389–2394.

Huang, M.-F., Yu, J.-G., & Ma, X.-F. (2004). Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymers*, *45*, 7017–7023.

Laohakunjit, N., & Noomhorm, A. (2004). Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Stärke*, *56*, 348–356.

Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, *38*(21), 5401–5406.

McGlashan, S. A., & Halley, P. J. (2003). Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International*, *52*, 1767–1773.

Njoya, A., Nkoumbou, C., Grosbois, C., Njopwouo, D., Njoya, D., Courtin-Nomade, A., et al. (2006). Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Applied Clay Science*, *32*, 125–140.

Okamoto, M. (2005). Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: A review. In S. Mallapragada, & B. Narasimhan (Eds.), *Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications*. American Scientific Publishers, pp. 1–45.

Olejnik, V. S., Aylmore, L. A. G., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1968). Infrared spectra of kaolin mineral–dimethyl sulfoxide complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, *72*(1), 241–249.

Author's personal copy

Park, H., Li, X., Jin, C., Park, C., Cho, W., & Ha, C. (2002). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering*, *287*, 553–558.

Park, H., Lee, W., Park, C., Cho, W., & Ha, C. (2003). Environmentally friendly polymer hybrids. Part 1. Mechanical, thermal and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*, *38*, 909–915.

Park, H., Misra, M., Drzal, L. T., & Mohanty, A. K. (2004). Green nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. *Biomacromolecules*, *5*, 2281–2288.

Parra, D. F., Tadini, C. C., Ponce, P., & Lugao, A. B. (2004). Mechanical and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, *58*, 475–481.

Pérez, C. J., Alvarez, V. A., Mondragón, I., & Vázquez, A. (2007). Mechanical properties of layered silicate/starch polycaprolactone blend nanocomposites. *Polymer International*, *56*, 686–693.

Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, *50*, 962–1079.

Róz, A. L. D., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, *63*, 417–424.

Sanchez-Garcia, M. D., Hilliou, L., & Lagaron, J. M. (2010). Nanobiocomposites of carrageenan, zein, and mica of interest in food packaging and coating applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(11), 6884–6894.

Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, *18*, 84–95.

Talja, R. A., Yrjo Hélen, H., Roos, Y. H., & Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, *67*, 288–295.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003a). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, *52*, 101–110.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003b). The influenced of layered compounds on the properties of starch/layered compounds composites. *Polymer International*, *52*, 1035–1044.

Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Sciences*, *31*, 576–602.

Zeppa, C., Gouanve, F., & Espuche, E. (2009). Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *112*, 2044–2056.

II-2 : Comportement mécanique et analyse thermique

(Soumis à *Carbohydrate polymers sous le numéro de manuscrit :* CARBPOL-D-12-02319)

CASSAVA STARCH-KAOLINITE COMPOSITE FILMS.

THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES.

MBEY Jean Aimé*[a, b], HOPPE Sandrine[b] and THOMAS Fabien[a]

a Minéralurgie, UMR 7569 CNRS-INPL, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40. F-54501, Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex

b Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR CNRS 3349, 1 Rue Grandville, B.P. 20451, 54001 Nancy Cedex

MBEY Jean Aimé: jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr

HOPPE Sandrine: Sandrine.hoppe@univ-lorraine.fr

THOMAS Fabien: fabien.thomas@univ-lorraine.fr

***** Corresponding author: e-mail: jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr or mbey25@yahoo.fr Tel: +33 383596275 ; Fax: +33 383596285.

ABSTRACT:

In this study, the influence of the kaolinite filler content on the thermal and mechanical properties of cassava starch composite films is reported. Both tensile and dynamic mechanical analyses indicate that the dispersion and distribution of the kaolinite within the starch matrix is improved when the DMSO intercalated kaolinite is used. The kaolinite filler induced a lowering of the crystallinity of the starch matrix which result in an increase plasticization of the starch matrix. The DMSO intercalated kaolinite induces a greater plasticizing effect due to the increase of the starch-kaolinite interface at which starch chains orientation together with increase plasticizer infiltration also contribute to increase the plasticization of the starch matrix. The increase plasticization of the starch matrix induces a significant decrease of the elastic modulus as well as the increase of the elongation at break. A retardant effect to the starch matrix decomposition is observed during thermal analysis. The homogeneity of the composite films is of interest as revealed by the dynamic mechanical analysis. The mechanical and thermal responses together with the crystallinity change are consistent with a kaolinite content of interest between 5 % and 10 % in weight.

Keys words*: Starch; Kaolinite; Polymer-clay composite; Mechanical properties; Thermal properties; Crystallinity*

1. Introduction

Polymer-clay composites are materials of growing interest, in particular the use of natural polymers for the production of biodegradable films as alternative products to fossil fuel based plastics (Chung et al., 2010; Almasi et al., 2010; Avérous and Halley, 2009; Müller et al., 2009; Zhao et al., 2008; Sorrentino et al., 2007; Yu et al., 2006; Liu et al., 2005; Ray and Bousmina, 2005). Amongst vegetable based polymers, starch is of particular interest, especially in developing countries, where such materials could become an economically and environmentally relevant issue. Unfortunately, the chemical and mechanical properties of starch films are well known to be very poor, and their improvement is still challenging. One of the most explored way in that prospect is the preparation of composites by insertion of clay particles (Kaewtatip and Tanrattanakul, 2012 ; Arora and Padua, 2010; Magalhães and Andrade, 2009; Pavlidou and Papaspyrides 2008; Okamoto, 2005; Alexandre and Dubois, 2000). During the last two decades, many studies reported the benefits brought by the insertion of clays as fillers in polymers (de Carvalho et al., 2001; Park et al., 2003; Wilhem et al., 2003; park et al., 2003; Park et al., 2004; Chen and Evans, 2005; Avella et al., 2005; Mbey et al., 2012a). Whereas smectites have been most often studied in this respect, kaolinite is rather rarely considered, although this is a more ubiquitous and abundant clay than montmorillonite (Mbey et al., 2012a, Kaewtatip and Tanrattanakul, 2012, Chen and Evans, 2005; Wilhem et al., 2003; de Carvalho et al., 2001). The reason for that is that dispersion of kaolinite in aqueous dispersion, and hence in a polymer matrix, is challenging , due to the high cohesive energy between the clay sheets via strong hydrogen bonds.

However, if a convenient path is used, the dispersion of the kaolinite can be significantly enhanced. In a recent study (Mbey et al. 2012b), we reported that the displacement of dimethylsulfoxide (DMSO) previously intercalated in the interlayer space of kaolinite can be used as a pathway to composite preparation. This property was used in the preparation of cassava starch-kaolinite composite films in which both raw and DMSO-intercalated kaolinite was tested as fillers, and glycerol was added as the plasticizer. Some changes in the properties of the starch matrix film were investigated by a set of methods. The calculation of the coherent domain of the kaolinite from X Ray Diffraction indicated that the clay crystallites of DMSO-kaolinite within the film were twofold thinner than the pristine kaolinite crystallites. From Dynamic Mechanical Thermal Analysis, a decrease in the glass transition temperature (Tg) of the film was observed and attributed to a plasticizing effect brought by the clay. This placticizing effect was proposed to be due to either increase in starch/glycerol miscibility, or starch chain orientation. Through infrared spectroscopy, changes in the C-H, O-H and C-OH

vibration modes indicated weaker starch-kaolinite interactions in comparison to chain-chain interactions within the starch matrix. The water uptake was lowered at 50 % RH and increased at 100 % RH and this was associated to water adsorption (50 % RH) or condensation (100% RH) at the starch-kaolinite interface. In all cases, the effects due to the presence of the kaolinite were enhanced when the DMSO-kaolinite was used (Mbey et al., 2012a).

The above observations indicate that the matrix-filler interface may determine the properties of those starch-kaolinite composite films. The present work aimed at going further into this hypothesis. To that purpose, the thermal and mechanical properties of starch-kaolinite composite films were studied, respectively by control rate thermal analysis, and tensile and dynamic mechanical tests. Because, crystallinity in starch based material influence the material properties (Rindlav et al., 1997), the starch matrix crystallinity is also examined in relation to the studied properties. The results are analysed in relation to the previously reported observations in order to specify the effect of the clay-starch interface in the macroscopic properties of the composite film.

2: Materials and Methods

2-1: Materials

A kaolinite-rich clay from Mayouom (western Cameroon) containing more than 80 % kaolinite is used. The fraction < 40 µm of the clay is collected by wet sieving and used either without further treatment, or intercalated with DMSO. The preparation and characterisation of the DMSO intercalated form of the kaolinite is described in detail elsewhere (Mbey et al., 2012b). Briefly, the DMSO-kaolinite is prepared as follows: 9g of kaolinite were mixed with 60 mL of DMSO and 5.5 mL of demineralised water and left for a 20 days stay at ambient temperature. The collected clay was dried at ambient an kept in a polyethylene bag. The cassava starch was obtained by aqueous extraction at ambient temperature from cassava roots harvested in Mambando (Centre Cameroon). The extracted cassava starch was sieved at 100 µm and stored in polyethylene bags. The mineral ashes content, determined by ignition of (5 ± 0.1)g of starch at 550 °C in a muffle furnace, is 0.3 %. The water binding capacity was 93 % (d.b) as determined by a centrifugation method reported by Berton et al.(2002). Typically, 5g of starch are mixed with 25 mL of demineralised water and centrifuged at 1000g during 15 min. The supernatant is removed and the humid cake is drained for 5 min then weighed. The water binding capacity on dry basis was calculated as percentage from the weight of water bind by the starch

The contents of carbon, hydrogen and nitrogen, measured on the elemental CHNS analyser Carlo Erba 1108, were respectively: 39.06 %, 7.53 % and 0.05 %.

2.2: Film preparation

The films were prepared as follows. In a 5 % aqueous suspensions of starch containing 30 % (w/w) glycerol with respect to the mass of starch, various amounts of clay (raw or DMSO intercalated) were added. The suspensions were mixed at 80 °C during five minutes before casting and drying at ambient temperature. The films were stored in low density polyethylene bags under ambient temperature. The amount of kaolinite added is expressed in percentage weight ratio to the mass of starch in the formulation.

2.3: Cristallinity of the starch matrix

The evolution of the crystallinity in the films upon clay addition was evaluated from X-ray diffraction patterns of the films. The patterns was recorded as reported in the previous work (Mbey et al., 2012a). A relative crystallinity index was determined as reported by Hibi et al., 1993. Typically, the peak height is determined, as shown on figure 1, from a base line drawn through the minimum points of X-ray scattering peaks between 2θ 6.7° and 23.2°. The ratio to the peak height in the raw starch (Unplasticized) is calculated as the crystallinty index.

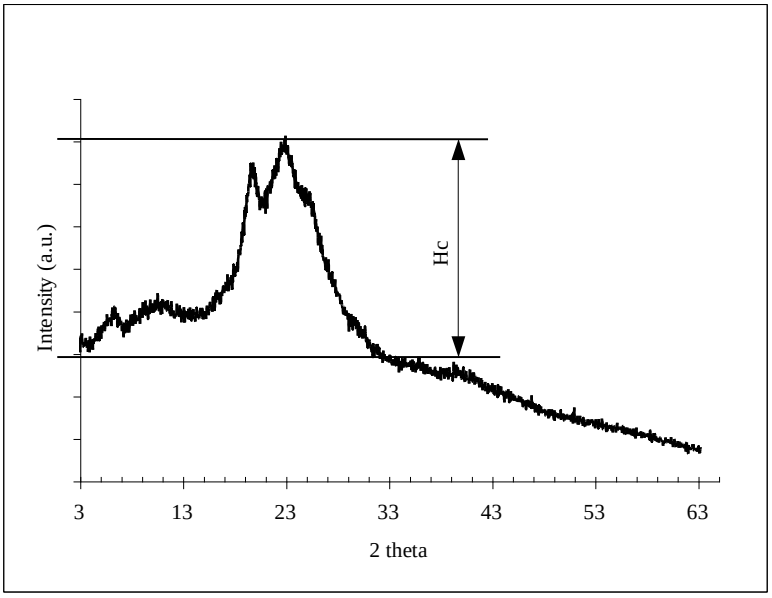


Figure 1 ***: Shematic description of the peak height determination for crystallinity index calculation***

2-4: Control Rate Thermal Analysis (CRTA)

Thermal analysis was performed on a home made Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA) apparatus. In CRTA, the temperature increase is controlled by the reaction rate through pressure measurement. The sample is placed under dynamic vacuum through a micro-leak that is calibrated so that the emitted gases can be quantified. The limiting pressure is fixed at 2 Pa, which ensures a linear weight loss with respect to time (Villieras et al., 1999). For analysis, samples of about 50 mg were heated from ambient temperature to 600 °C.

2-5: Tensile Tests

For the tensile test, dog-bone shaped samples were cut from the films. The film section that underwent tensile test was 5 mm length and 4 mm width and the thickness of the samples varied between 300 and 400 µm. The tensile/compression module device by Kammrath and Weiss was used for the experiments. This device is driven by a microprocessor-based control system (DDS32 "deformation device system"). The maximum load of the device was 10 000 N. For the experiment, the tensile speed for front and rear elongation was fixed at 50 µm/s. The ratio of the stress to the section of each film is calculated and the strain/stress curve are compared. The ultimate tensile strength (UTS) is taken at the highest point of the stress-strain curve. The strain at break (SB) is taken as the percent elongation just before the fracture of the film.

2.5: Dynamic Analysis

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was performed using a Rheometric Scientific DMTA V instrument. Rectangular samples of dimensions 13 mm x 30 mm with an average thickness of 20 µm were used in a three point bending mode for the temperature and frequency sweep experiment. The temperature sweep was done at 10 Hz from –100 °C to 90 °C with a heating rate of 5 °C/min. The frequency sweep was achieved at 30 °C, 40 °C and 50 °C from 0 to 100 Hz. For all the experiments, an imposed deformation of 0.01 % was used.

3: Results and discussion

3-1: Thermal decomposition

The results of thermal analysis are presented in figure 2. In CRTA, the change in the pressure is used to detect the decomposition temperature of the sample. The first peak on the pressure curve between 70 °C and 80 °C (Figure 2a and 2b) is related to the release of the adsorbed water, and the second peak is due to the decomposition of the starch matrix. The variation of the decomposition temperature as a function of the clay content is plotted on figure 2c.

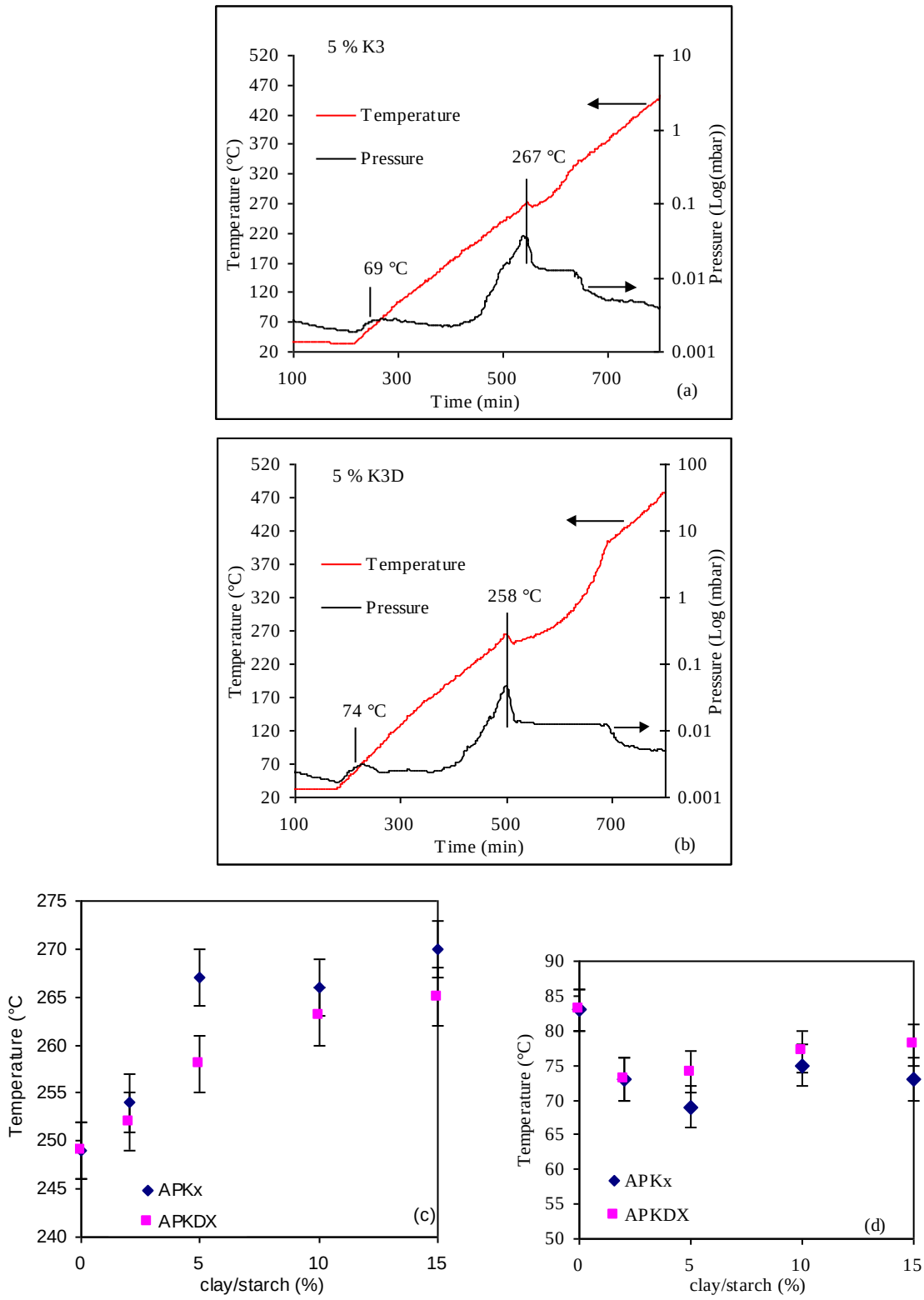


Figure 2 *: CRTA : (a) (b) examples of curves for decomposition temperature determination (c) evolution of the decomposition temperature with clay loading (d) evolution of dehydration temperature with clay loading*

K3: raw kaolinite and K3D: DMSO intercalated kaolinite APKx : films loaded with raw kaolinite and APKDx : films loaded with DMSO-kaolinite

The clay clearly exerts a barrier effect to heat diffusion , which results in a 15 to 20 °C increase of the decomposition temperature. The raw kaolinite leads to a 5 to 10 °C higher decomposition temperature as a result of its poor dispersion in comparison to the DMSO-kaolinite. This result is consistent with the previously reported observations using differential scanning calorimetry (Mbey et al., 2012a). The dehydration temperature decreased by 5 to 10°C when clay was added to the starch matrix (figure 2d). Here, the raw clay caused a slightly lower dehydration temperature than the DMSO-treated one. This is an indication that water molecule adsorption within the carbohydrate film is decreased due to the clay-starch interactions. This explanation is in line with the observed barrier effect to water uptake (Mbey et al., 2012a). The difference in the dehydration behaviour between the raw and the DMSO-kaolinite is associated to the difference in the extension of the starch-kaolinite interface. The larger the interface, the better the water molecule may be tight within the film and because DMSO-kaolinite lead to a more pronounced dispersion, then the interface her is more important.

The global trend of the evolution of both, the decomposition temperature and the dehydration temperature with clay content, indicates that kaolinite dosage between 5 % and 10 % gives rise to the maximum barrier effect to heat diffusion. Given that the barrier effect is associated to clay dispersion then, the starch-clay interactions may favour the clay dispersion within the starch matrix. In addition, clay filler may also favour the plasticizer diffusion within the starch matrix as previously proposed (Mbey et al., 2012a).

3-2: Static mechanical properties

The strain/stress curves relative to the starch-kaolinite composite films are given in figure 3. One can notice that the elongation at break and the elastic modulus change with the nature of the filler, i.e. raw or DMSO kaolinite.

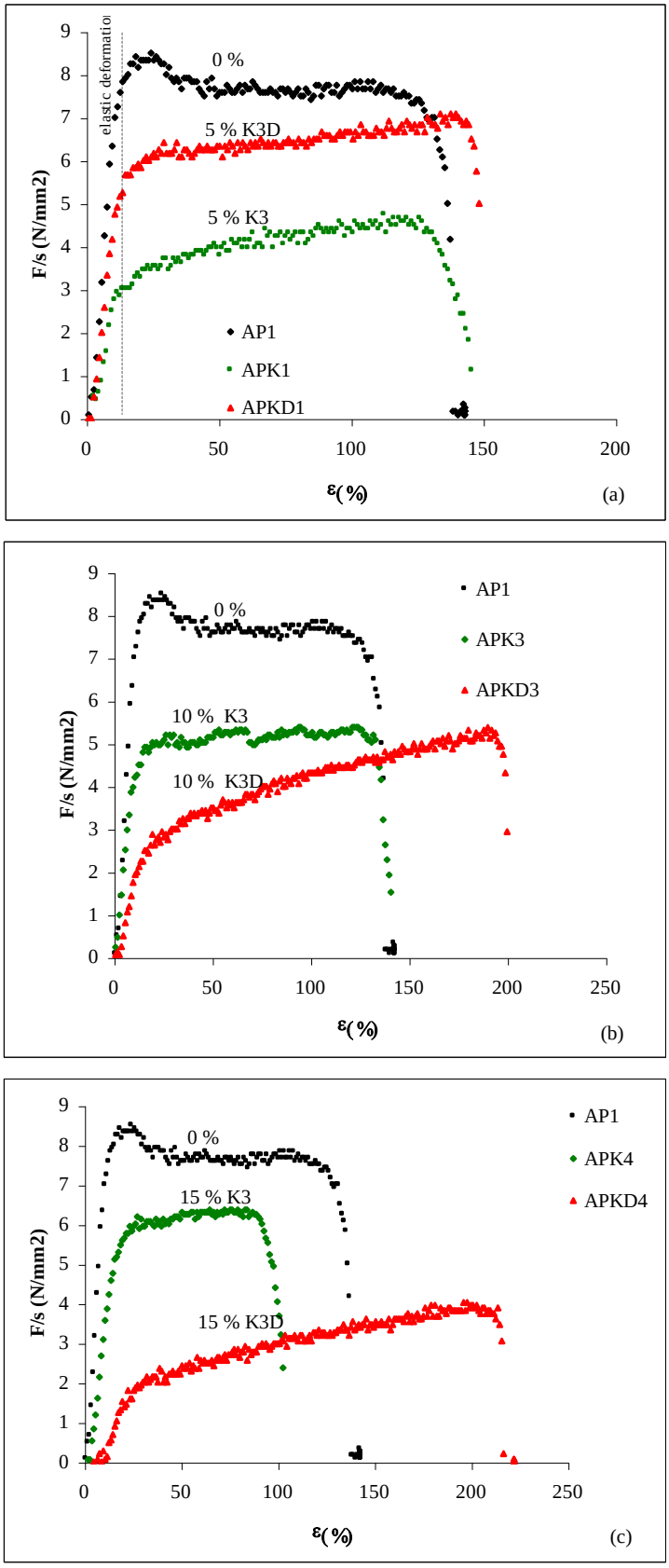


***Figure 3**: Strain-stress curves of the composite films (a) 5 % clay load, (b) 10 % clay load and (c) 15 % clay load. K3: raw kaolinite and K3D: DMSO intercalated kaolinite*

In the linear region of these curves (ε <10 %), the slope, which is proportional to the elastic modulus, indicates that the elastic modulus is decreasing with increasing clay dosage. The determined elongation at break and the ultimate tensile strength (UTS) are plotted in figure 4.

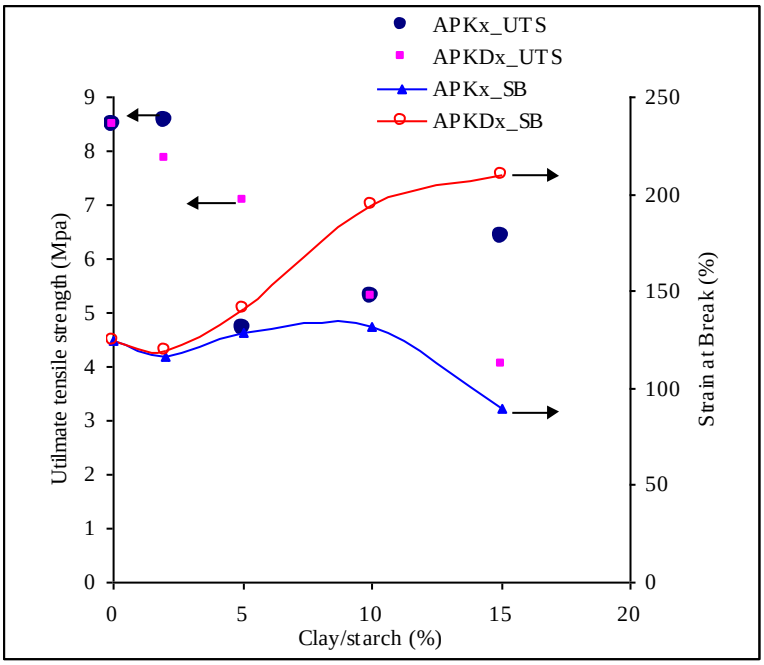


***Figure 4**: Ultimate tensile strength (UTS) and strain at break (SB) of the films as a function of clay load.*

APKx : films loaded with raw kaolinite and APKDx : films loaded with DMSO-kaolinite

The strain at break increases with increasing clay content while, the UTS decreases. These behaviours are consistent with a plasticizing effect due to the clay. The DMSO-kaolinite induces a higher decrease of both the UTS and the elastic modulus. More than 10 % DMSO-kaolinite can be added, whereas for the raw kaolinite, the maximum decrease is achieved above 5 % clay load. This difference was assigned to the size of the kaolinite particle within the starch matrix. The coarse particles of the raw kaolinite, due to its poor distribution, generate lower interface volume compared to the fine clay particles from the kaolinite-DMSO. Fine clay particles give rise to more abundant starch-clay interactions and the clay particles orientation within the starch matrix may be optimised in a way that favours plastic deformation. Other authors reported similar behaviours as a result of increasing plasticizer dosage (Tang et al., 2008; Talja et al, 2007; Mali et al., 2005a; Mali et al., 2005b; Biliaderis et al., 1999). The observations reported here are consistent with a plasticizing effect due to clay content as previously reported from glass transition temperature measurements (Mbey et al., 2012a). The increase in strain at break is also reported in the literature as an effect of the filler in polymer nanocomposite (Sanchez-Garcia et al., 2010; McGlashan and Halley, 2003; Yao et al., 2002; Zhu et al., 2001; Ma et al., 2001).The starch-kaolinite interactions are the cause for the increase in starch chain mobility upon clay addition. Starch-kaolinite interactions hinder

part of the starch chain-chain interactions and this results in an increase of starch chains mobility. However, as the clay dosage increases, the dispersion of the clay is reduced which explains the plateau-like behaviour of the strain at break above 5 % clay (figure 4). In their study of starch/clay nanocomposite reinforced with montmorillonite, Avella et al. (2005), suggest that intercalation of the polymer between the clay platelets caused an increase of the UTS. Hence, given that the UTS is decreased by the kaolinite in the present work, then starch chains may not intercalate significantly between the clay layers. The hypothesis of basal orientation of clay particles within the starch matrix is proposed. This orientation better supports the previously proposed mechanism of an increase in starch/glycerol miscibility together with starch chains orientation (Mbey et al., 2012a). In particular, a basal orientation of kaolinite particles will probably help glycerol infiltration within the starch matrix and, as proposed by McGlashan and Halley (2003), may also constitute a tortuous path that limits the escape of the plasticizer from the film.

3.3: Dynamic mechanical properties

From previous analysis (Mbey et al., 2012a), and from the static mechanical testing, the clay content of interest for properties enhancement ranges within the interval 5 % to 10 %. Therefore, in this section, only films containing 5 % and 10 % are considered in order to analyse the effect of kaolinite dosage within these limits. In figure 5, the storage and the loss modulus of the films are presented. At 5 % clay load (figure 5a), the storage modulus of the composite is lower than that of the neat starch film, agreeing with a plasticizing effect of the clay phase which results in a reduction of the film stiffness. The DMSO kaolinite induces an even more pronounced effect. At 10 % clay load (figure 5b), the stiffness of the films increases, presumably due to agglomeration of the clay particles within the starch matrix. The corresponding loss modulus at both 5 % and 10 % clay content (figure 5c and 5d) is consistent with the conclusion drawn from the evolution of the storage modulus. That is, at 5 % there is an increase in viscous behaviour as a result of a plasticizing effect, which decreases with increasing clay loading as shown by the increased stiffness which is observed at 10 % clay load. The changes in the storage and loss modulus are in line with the UTS and the elastic modulus from tensile test.

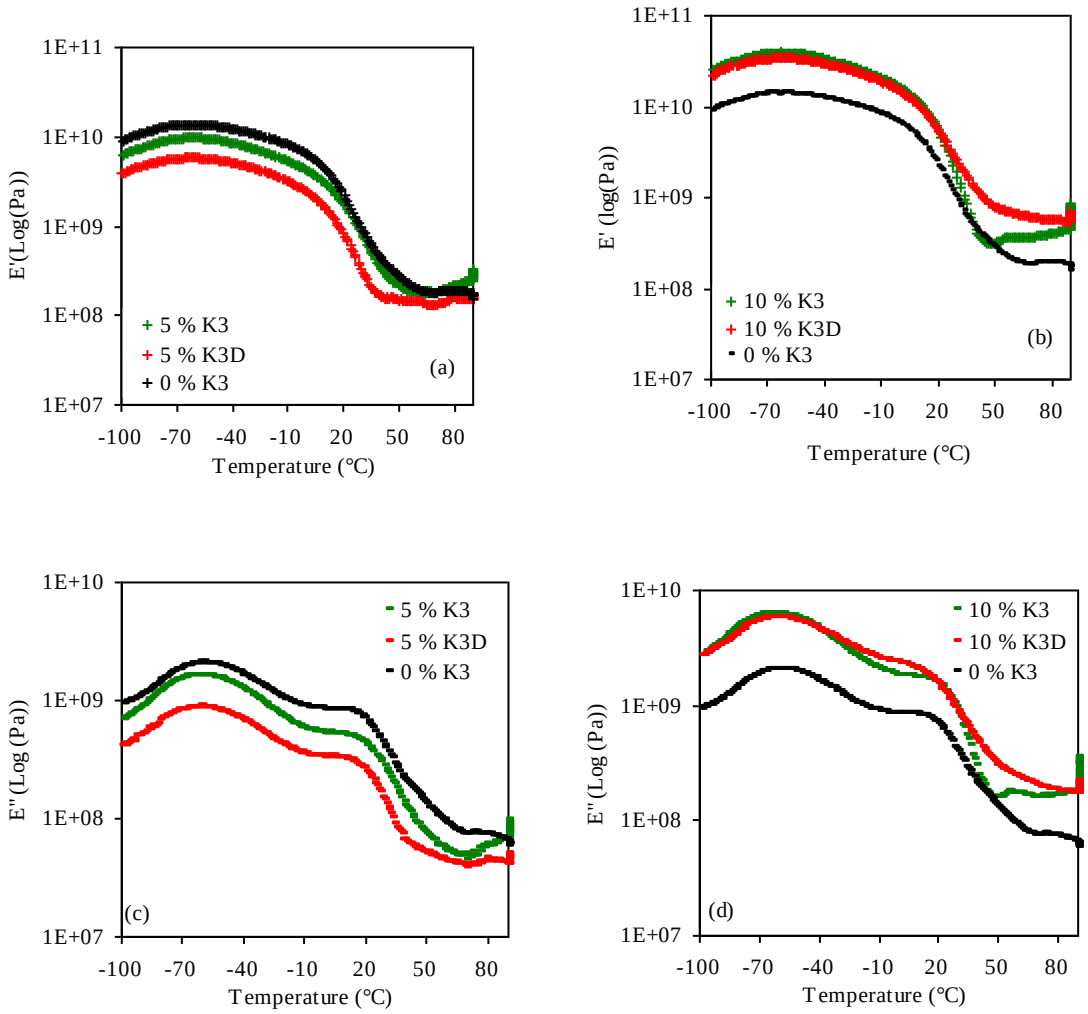


***Figure 5**: Storage modulus (E') and Loss modulus (E'') during DMTA temperature sweep*

The storage modulus (figure 5a and 5b) exhibits a rubberlike plateau, as observed in cross-linked polymers (Edwards et al., 2000; Pu et al., 1997). The studied composite films can then be considered as macroscopically homogeneous, with a continuous network of starch macromolecules in which the kaolinite particles are well embedded and dispersed.

Frequency sweep tests were performed at 30 °C, 40 °C and 50 °C and the results are plotted in figure 6. The results show that the storage modulus is constant in the explored frequency domain (0 to 100 rad/s).

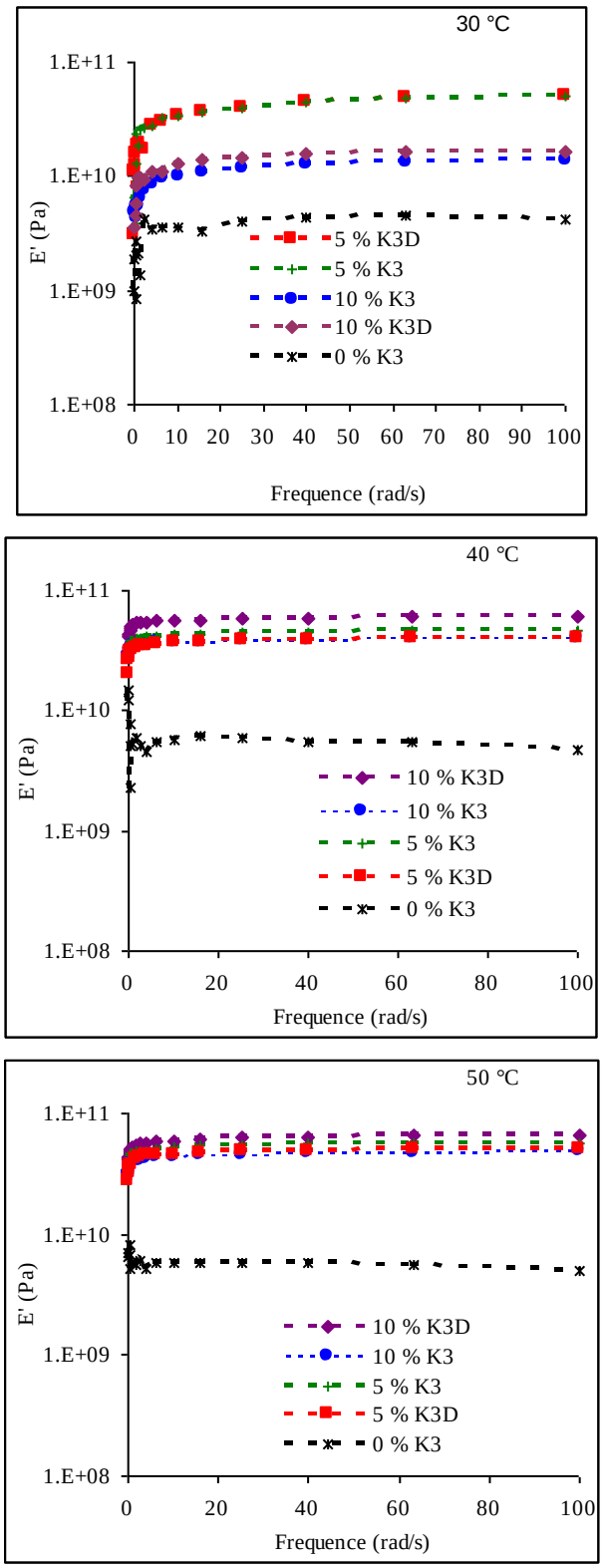


***Figure 6**: Storage modulus during frequencies sweeps at different constant temperature*

The plateau behaviour was associated to the filler dispersion and interparticular interactions (Boyaud et al., 2001), which supports the absence of phase separation and hence of the homogeneous character of the studied films. The networking between the kaolinite and the starch is then of interest due to the starch-kaolinite interactions that are probably assist by the plasticizer at the interface. At 5 % clay loading the distinction between the films containing

raw or DMSO-kaolinite is not obvious at 30 °C. However, as the temperature increases the difference is noticeable (40 °C and 50 °C) indicating that the raw kaolinite leads to rather higher value of the storage modulus in comparison to the DMSO-kaolinite. This difference was associated to clay exfoliation. Given that the DMSO-kaolinite contains thinner particles in comparison to the raw kaolinite particles, hence, the elastic response of the films containing raw kaolinite is more marked. In contrast, at 10 % clay content, the films containing DMSO-kaolinite exhibit a greater storage modulus response. The difference here is due to the dispersion and distribution of the clay phase. At this level agglomeration of the kaolinite phase starts. As previously reported (Mbey et al., 2012a), the agglomeration of the raw kaolinite is more pronounced. The agglomeration of the raw kaolinite will then result in a poor dispersion and distribution of the filler within the starch matrix given then a lower elastic response in comparison to the DMSO-kaolinite.

Both temperature and frequencies sweeps are consistent with a better distribution and dispersion of the DMSO-kaolinite in comparison to the raw kaolinite.

3.4. Crystallinity influence on the films properties

The crystallinity in starch based films influence the material properties (Van Soest et al., 1996; Rindlav et al., 1997). That is why, the evaluation of crystallinity variation as a function of clay loading was done. The results, plotted on figure 7, show that there is a decrease of the crystallinity index with clay loading which tend to stabilized after 10 % of clay loading.

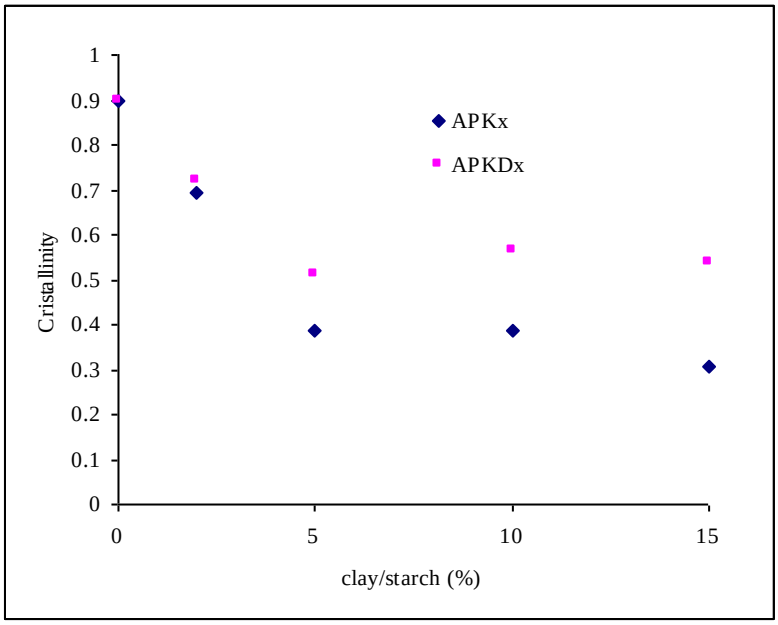


***Figure 7** : Variation of Crystallinity with clay loading in the films.*
APKx : films loaded with raw kaolinite and APKDx : films loaded with DMSO-kaolinite

The lowering of starch matrix crystallinity is probably caused by the kaolinite particles affecting the starch chain-chain interactions within the starch matrix. As reported by Van Soest and al. (1996), soft material are obtained with low amount of crystallinity. Hence, the

increase in plasticization within the films is caused by the crystallinity lowering induce by the clay content and this also agree with the mechanical test results. The clay presence induced then a plasticization effect through a change in the starch matrix crystallinity. However, because the raw kaolinite induced a greater lowering of the crystallinity of the starch matrix, then one may have expected to observe a more marked change in plasticization when the raw clay is used within the films. The difference here is probably due to the volume of starch-clay interface which depend on the clay dispersion. It is proposed that fine clay particles are organized in a manner that lead to a local ordering which is also quantify in cristallinity. Hence in addition to crystallinity lowering, the clay dispersion may also contribute to the plasticizing effect through starch chains orientation together with an increase glycerol diffusion at the starch-kaolinite interface.

4. Conclusion

This study investigates the mechanical ant thermal behaviour of cassava starch-kaolinite composite films. The controlled rate thermal analysis confirms previous results using differential scanning calorimetry (Mbey et al., 2012a); kaolinite particles exert a barrier effect to heat diffusion which reaches maximum at 10 % kaolinite load. The use of DMSO-kaolinite is proven to lead to enhanced clay exfoliation and hence improved dispersion and distribution within the starch matrix. The mechanical properties are affected by the clay addition. The plasticizing effect is confirmed through the elastic modulus and ultimate tensile strength decreases with clay addition. the elongation at break increase as proof of plasticizing effect. The plasticization in found to originate from a decrease of the cristallinity of the starch matrix induced by the presence of kaolinite particles that affect the chain-chain interactions within the starch matrix. A contribution to plasticization induced by the volume of interface due to clay dispersion is also proposed. The DMSO-kaolinite is more efficient as a result of its better dispersion and distribution. Dynamic mechanical analysis of films containing 5 % and 10 % clay loads, agree with the tensile measurements. It is shown that there is a good networking between the starch and the kaolinite phase. Clay loads of 5 % and 10 % in weight are confirmed to be the limits of interest.

Acknowledgement

Mr Laurent FARGE of LEMTA (ENSEM, INPL-Nancy) is acknowledged for his assistance in tensile test measurements.

References

Alexandre M. and Dubois P., (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R* , 28, 1- 63.

Almasi H., Ghanbarzadeh B. and Entezami A. A., (2010). Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 1–5.

Arora A. and Padua G.W., (2010). Review: nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science*, 75 (1), R43-R49.

Avella M., De Vlieger J. J., Errico M. E., Fischer S., Vacca, P. and Volpe, M. G., (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food chemistry* , 93, 467-474.

Avérous L. and Halley, PJ., (2009). Plasticized starch based-biocomposites. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3, 329-343.

Biliaderis C. G., Lazaridou A. and Arvanitoyannis I., (1999). Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan–starch blends at low moisture. *Carbohydrate Polymers*, 40, 29–47.

Berton B., Scher J., Villiéras F. and Hardy J., (2002). Measurement of hydration capacity of wheat flour: influence of composition and physical characteristics. *Powder Technology*, 128, 326–331.

Boyaud M-F., Aït-Kadi A., Bousmina M., Michel A. and Cassagnau Ph., (2001). Organic short fibre/thermoplastic composites: morphology and thermorheological analysis. *Polymers*, 42, 6515-6526.

Chen B. and Evans J. R. G., (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 61, 455- 463.

Chung Y-L, Ansari S., Estevez L, Hayrapetyan S., Giannelis E. P. and Lai M-M., (2010). Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 79, 391-396.

De Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S. and Agnelli, J. A. M., (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45, 189-194.

Edwards S. F., Takano H. and Terentjev M., (2000). Dynamic mechanical response of polymers networks. *Journal of chemical physics*, 113, 5531-5538.

Hibi Y., Matsumoto T. and Shigeko H., (1993). Effect of high pressure on the crystalline structure of various starch granules. *Cereal chemistry*, 70(6), 671-676.

Kaewtatip K. and Tanrattanakul V., (2012). Structure and properties of pregelatinized cassava starch/kaolin composites. *Materials and Design*, 37, 423–428.

Liu W., Misra M., Askeland P., Drzal L. T. and Mohanty A. K., (2005). Green' composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation. *Polymer*, 46, 2710-2721.

Magalhães N. F. and Andrade C. T., (2009). Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate polymers*, 75, 712-718.

Ma J., Zhang S. and Qi Z., (2001). Synthesis and Characterization of Elastomeric Polyurethane/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1444–1448.

Mali S., Grossmann M. V. E., García M. A., Martino M. N. and Zaritzky N. E., (2005). Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, 19, 157–164.

Mali S., Sakanaka L. S., Yamashita F. and Grossmann M.V.E., (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, 60, 283–289.

Mbey J. A., Hoppe S. and Thomas F., (2012a). Cassava-starch kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate polymers*, 88, 213-222. DOI : 10.1016/j.carbpol.2011.11.091.

Mbey J. A., Thomas F., **Ngally Sabouang C. J., Liboum and Njopwouo D.** (2012b). An insight on the weakening of the interlayer bonds in a cameroonian kaolinite through DMSO intercalation. Unpublished; Submitted to *Applied Clay Science*.

McGlashan S. A., and Halley P. J., (2003). Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International*, 52, 1767-1773.

Müller C. M. O., Laurindo J. B. and Yamashita F., (2009). Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids* ,23, 1328–1333.

Okamoto M., (2005). Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review. In Surya Mallapragada and Balaji Narasimhan (Eds), *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, Volume1, PP.1–45. American Scientific Publishers.

Park, H., Lee, W., Park, C., Cho, W., and Ha, C., (2003). Environmentally friendly polymer hybrids. part 1 Mechanical, thermal and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 38, 909-915.

Park, H., Misra, M. Drzal, L. T., and Mohanty, A. K., (2004), "Green" Nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of Eco-friendly Triethyl Citrate Plasticizer. *Biomacromolecules*, 5, 2281-2288.

Pu Z., Mark J. E., Jethmalani J. M. and Ford W. T., (1997). Effect of dispersion and aggregation of silica in the reinforcement of poly(methyl acrylate) elastomers. *Chemistry of Materials*, 9, 2442-2447.

Pavlidou S. and Papaspyrides C. D., (2008). A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198.

Ray S. S. and Bousmina M., (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50, 962–1079.

Rindlav A., Hulleman S.H.D. and Gatenholm P., (1997). Formation of starch films Crystallinity with varying, *Carbohydrate polymers*, 34, 25-30.

Sanchez-Garcia M. D., Hilliou L., and Lagaron J. M., (2010). Nanobiocomposites of carrageenan, zein, and mica of interest in food packaging and coating applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (11), 6884-6894.

Sorrentino A., Gorrasi G. and Vittoria V., (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology* , 18, 84 – 95.

Talja R. A., Yrjo Hélen. H.,Roos Y. H. and Jouppila K., (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 67, 288–295.

Tang X., Alavi S. and Herald T. J., (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 74, 552–558.

Van Soest J.J.G., Hulleman S.H.D., De Wit D. and Vliegenthart J.F.G., (1996). Change in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type cristallinity. *Carbohydrate Polymers*, 29, 225-232.

Villieras F., Michot L.J., Gerard G., Cases J.M. and Rudzinski W., (1999). Application of statistical rate theory of interfacial transport to study solid surface heterogeneity from controlled-rate thermal desorption. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55, 511-530.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., and Wypych, F., (2003). The influenced of layered compounds on the properties of starch/layered compounds composites. *Polymer International*, 52, 1035-1044.

Yao K. J., Song M., Hourston D. J. and Luo D. Z., (2002). Polymer/layered clay nanocomposites : 2 polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 43, 1017-1020.

Yu L., Dean K. and Li L., (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Sciences*, 31, 576–602.

Zhao R., Torley P. and Halley P. J., (2008). Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites. *Journal of Material science*, 43, 3058–3071.

Zhu J., Morgan A. B., Lamelas F. J. and Wilkie C. A., (2001). Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites. *Chemistry of material*, 13, 3774-3780.

III : Rôle des interactions argile amidon dans les propriétés des films

STARCH-KAOLINITE INTERACTIONS AS A TOOL TO UNDERSTAND STARCH-KAOLINITE COMPOSITE FILMS PROPERTIES

MBEY J. A.[1*] and THOMAS F.[1]

1 Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS-INPL, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40. F-54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

MBEY Jean Aimé: jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr
THOMAS Fabien: fabien.thomas@univ-lorraine.fr

***** Corresponding author: e-mail**:** jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr or mbey25@yahoo.fr**;**
Tel: +33383596275 ; Fax: +33 383596285.

ABSTRACT:

The starch-kaolinite interactions are monitor through sedimentation of kaolinite in presence of unmodified starch. Turbidity measurement and Infra red analysis show that the interactions are very weak. The addition of calcium cations permits to confirm that the weak interactions between starch and kaolinite are due to the combination of the electrostatic repulsion and hydrogen bonds formation between this two negatively charge components. Some possible links between the starch-kaolinite interactions and starch-kaolinite composite films properties are proposed.

Keys words*: Kaolinite; Starch; Composite; Interface.*

1 : Introduction

Starch and kaolinite are readily available low cost materials that found uses in several domain such as composite material (Kaewtatip and Tanrattanakul, 2012 ; Mbey et al., 2012a; Chen and Evan, 2005; de Carvalho et al., 2001; Whilem et al., 2003), paper coating (Husband, 1998), flotation of iron ore (Ma, 2011; Ma, 2010; Ma et Bruckard, 2010; Liu et al., 2000; Weissenborn et al., 1995), water treatment (Shogren, 2009 ; Bolto and Gregory, 2007 ; Krentz zt al._2006 ; Järnström et al. 1995a ; Järnström et al. 1995b). In some cases, starch undergoes some modifications prior to its use in a particular domain. Cationic starches derivatives for instance are usually of interest in flocculation of solid matter from water (Bratskaya et al., 2005 ; Chen et al., 2007 ; Wei et al., 2008). In the case of flocculation, the starch-mineral interactions are essential for the flocculation of the mineral phase and the adsorption on to mineral surface is a determining step (Mpofu et al., 2003 ; Liu et al., 2000). The adsorption capability of natural starch on to kaolinite is of interest in iron ore processing and may also be interesting for kaolin-starch composite preparation. To date, the studies on the kaolinite-starch interactions are rare (Ma, 2011; Ma, 2010; Ma et Bruckard, 2010). In particular, there is no study that deal with the starch-clay interactions as tool to understand the properties of the starch-clay composites. For this study, the authors postulate that the starch-kaolinite interactions can be correlated to the properties of starch-kaolinite composite films. That is, the starch-kaolinite interactions may determined the properties of the resulting material.

This study aims at monitoring the adsorption of cassava starch on to kaolinite as a tool to understand the starch-kaolinite film properties. The dispersion or the coagulation of the kaolinite phase during composite processing will largely depend on the kaolinite-starch interactions. Absence of interactions could favour phase separation between the two components, whereas strong interactions may induce the coagulation of the clay within the polymer matrix or increase the polymers chain rigidity within the composite. On this basis, it is then obvious that weak and medium interactions are preferred for viscoelastic composite films making. To access the starch-kaolinite interactions, sedimentation/flocculation studies of dilute kaolinite suspensions in presence of natural cassava starch were performed.

2 : Experimental section

2-1: The Kaolinite material

The raw kaolinite was collected from a deposit situated in Mayouom (western Cameroon) (Njoya et al., 2006). The sample used in the present study was taken at 3 m depth. The fraction < 40 µm, labelled K3, was collected by means of wet sieving. Using major elemental composition of the sample obtained by inductive coupled plasma by atomic

emission spectrometry (ICP-AES), an approximation of the structural formula of the kaolinite phase was found to be $(Al_{1.94}\ Fe_{0.06})(Si_{1.98}\ Fe_{0.02})O_5(OH)_4(Mg_{0.02}\ Ca_{0.002})$. Its mineralogical composition is as follows: Kaolinite 83.3%; Illite 10.4 %; Titanium oxide 3.4 %. The fine clay fraction was collected through sedimentation after Stockes law. The particle size distribution of the collected fraction was analysed using a laser diffraction granulometer by Sympatec equipped with the HELOS optical system and the WINDOX software for data acquisition. The cumulative size distribution diagram is shown in figure 1. The average size particle (D50) is found to be 4.5 µm and more than 80 % of the material has size less than 8 µm. The BET specific surface area, determined by nitrogen adsorption using an automatic home made apparatus by the *Laboratoire Environnement et Minéralurgie* (LEM, UMR 7569, Nancy-France), was (25.9 ± 0.1) m^2/g. The cationic exchange capacities (CEC) was measured using hexaminecobalt(III) chloride $[Co(NH_3)_6Cl_3]$. The amount hexaminecobalt(III) fixed by the solid phase was determined by colorimetric measurement at 472 nm using UV-vis spectroscopy and the CEC was found to be 6.0 meq/100g.

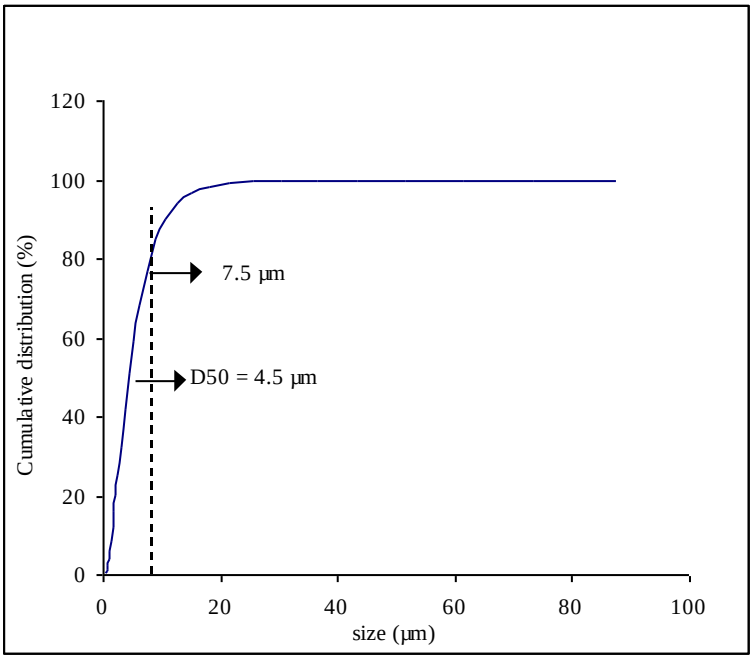


***Figure1**: Cumulative size distribution of the kaolinite suspension*

2-2: The starch material

The cassava starch was obtained by aqueous extraction from cassava tubers produced in Mambando (Centre Cameroon). Starch material was manually ground and sieved at 100 µm. The sieved starch was stored in high density polyethylene bottle at ambient temperature. The moisture content, determined by drying to constant weight at 105°C, is 14 %. Content in mineral ashes, determined by ignition of (5 ± 0.1)g of starch at 550 °C in a muffle furnace, is 0.3 %. The water binding capacity was 93 % (dry basis) as determined by a centrifugation method reported by Berton et al.(2002). Typically, 5g of starch are mixed with 25 mL of

demineralised water and centrifuged at 1000g during 15 min. The supernatant is removed and the humid cake is drained for 5 min then weighed. The water binding capacity on dry basis was calculated as percentage from the weight of water bind by the starch. A 2 % solution of this starch have a pH of 5.78. The Fourier transform infra red (FTIR) spectrum of the starch is presented in figure 2. All the bands are characteristic of starch material. The stretching of associated O-H are observed at 3438 cm^{-1}. The bands at 2925 cm^{-1} and 2883 cm^{-1} are characteristic of saturated C-H stretching. The bending band of the αC-O-C is observed at 926 cm^{-1}. The C-OH bending at 1384cm^{-1} and 1331 cm^{-1} are typical of alcoholic O-H bending coupling with the out of plane scissoring of C-C. The elongation of C-OH bands at 1147 cm^{-1} and 1072 cm^{-1} are secondary alcoholic like vibrations. There is no typical bands that could account for amine or carboxylic products. The elemental CHNS analyser Carlo Erba 1108 was used to determined the following respective contents of carbon, hydrogen and nitrogen: 39.06 %, 7.53 % and 0.05 %. The nitrogen content is very low indicating low content in protein material, which is supported by the absence of the amine characteristic band in the FTIR spectra (figure 2).

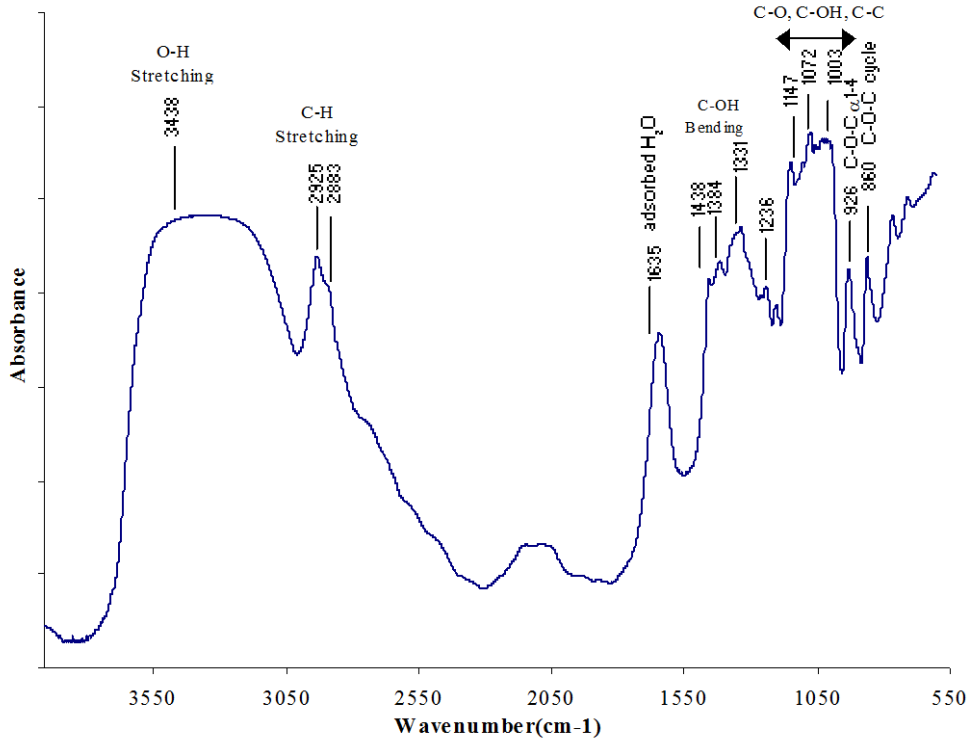


***Figure 2**: Infra red spectra of the extracted cassava starch*

2-3: Experimental procedures

The kaolinite suspension is prepared by dilution of the aqueous extract of fine clay fraction and the suspension concentration is calculated by drying, to constant weight, a known

volume of solution. The solid concentration was found to be 0.5 mg/mL and the suspension initial turbidity was 235 NTU.

The starch solution is prepared as follows: 100 mg of starch are dissolve in 5 mL of analytical grade DMSO (Sigma Aldrich 99.99 %) under heating at 60 °C during 5 min. The mixture is then dilute with deionised water (18.2 MΩ cm^{-1}) to make 100 mL of solution (starch concentration 1 mg/mL). The dissolution with DMSO is chosen to avoid function alteration and chain degradation. The choice of the working pH is done after analysing the pH effect on the sedimentation of the kaolinite suspension. As shown on figure 3, acidic pH favours the sedimentation and as the pH increases toward basic values, suspension stability is increased. At natural pH (pH ≈ 6.2) of the kaolinite suspension, the stability of the suspension is enough to allow good experimental conditions that does not alter the surface of the two components.

The proton surface excess of both kaolinite and starch is access by titration using a titration station Titrando 809 with two dosing units Dosino 800 by Metrohm. The system is drove automatically by the software Tiamo (version 1.2.1 light). The titration of the suspension is carried out under magnetic stirring and argon stream to avoid carbon dioxide dissolution in the suspension. Electrophoretic mobility of the kaolinite and the starch materials is measured using a zetaphoremeter V by CAD Instrumentation (France). The mobility is measured in $NaNO_3$ background (10^{-3} M, 10^{-2} M and 10^{-1} M). To visualise the screening effect of calcium ions onto the kaolinite surface, the mobility is measured for the kaolinite, in NaNO3 10^{-3} M background, in presence of Ca^{2+} cation.

For the sedimentation tests, 30 mL of the kaolinite suspension is agitated using a magnetic stirrer for 5 min after addition of a known dosage of starch. The sample is then placed in a vertical test tubes for sedimentation. After 40 min, 15 mL of the supernatant suspension is taken for turbidity measurement using HACH 2100 N turbidimeter. The remaining suspension is freeze-dried and the sediment conditioned in KBr pellet are analysed by FTIR. The FTIR spectra are recorded using a Bruher IFS 55 interferometer in transmission mode. The sedimentation tests are done is absence or in presence of calcium cation. The cation concentration is chosen in order to remain in a pre coagulation regime. A preliminary test of coagulation by calcium ions is done to determine the dosage to be used.

Uv-vis spectrometer, SHIMADZU UV 2101 PC, is used for kinetic monitoring of the suspensions sedimentation. The measurements are done at 300 nm.

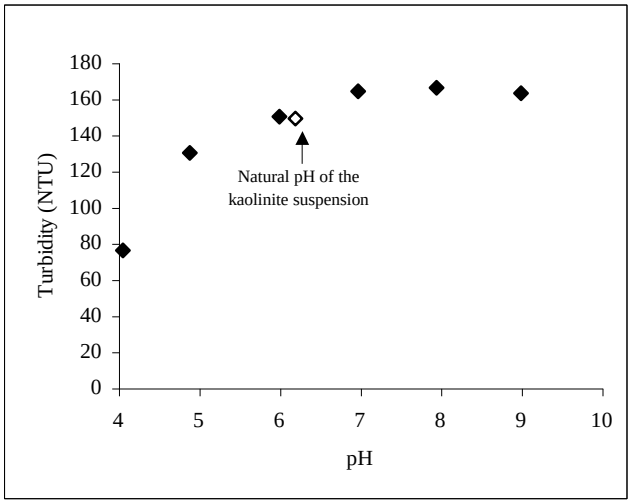


***Figure 3**: Analysis of the pH effect on the sedimentation of the kaolinite suspension*

3 : Result and discussion

3.1: Starch-Kaolinite interactions

The titration curves presented in figure 4, show the pH-dependence of the net proton surface excess. The specific amount of dissociated acidic or amphoteric groups is low. The specific amount of acidic group dissociated for the starch material is around 43 µmol/g (figure 4a). The titration curve of kaolinite is concordant with the existence of pH-dependent charge and a small permanent charge as shown by the dependency of the titration curve to the ionic strength (figure 4b). The proton surface excess is low (~50 µmol/g). From mobility measurements (figure 5a and 5b), it is shown that the surface charge of both starch and kaolinite is negative in the pH range of 3 to 10. The mobility of the starch shows the existence of a point of zero charge (PZC) for pH value around 2.1. The trend of the starch mobility is concordant with amphoteric surface groups as shown by the dependency of the mobility with the pH between 6 and 2. In the alkaline domain, the relative constant behaviour indicates the existence of permanent negative charges probably due to the presence of some carboxylic units. The permanent charge observed in kaolinite through titration curve is confirmed with the almost constant behaviour of the mobility for pH values between 6 and 10.

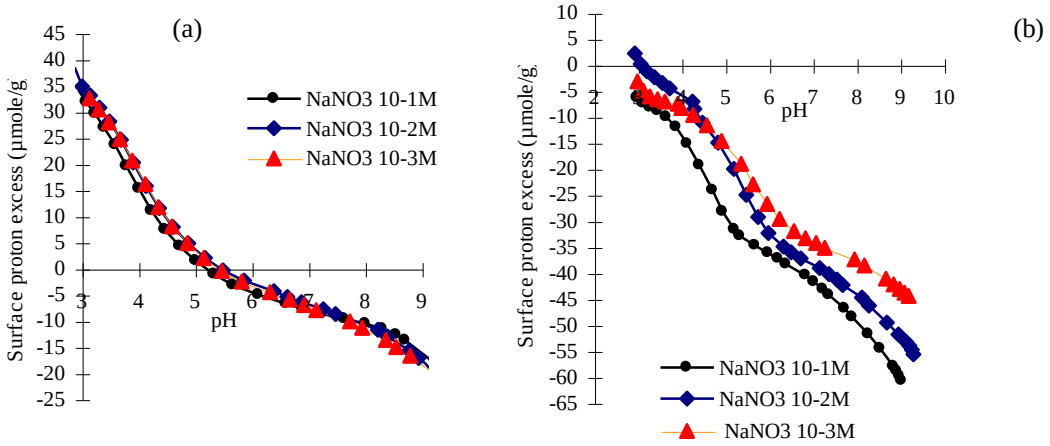


***Figure 4**: Surface proton excess for the cassava starch (~43µmol/g) (a) and the kaolinite (~50 µmol/g) (b) as a function of pH and ionic strength*

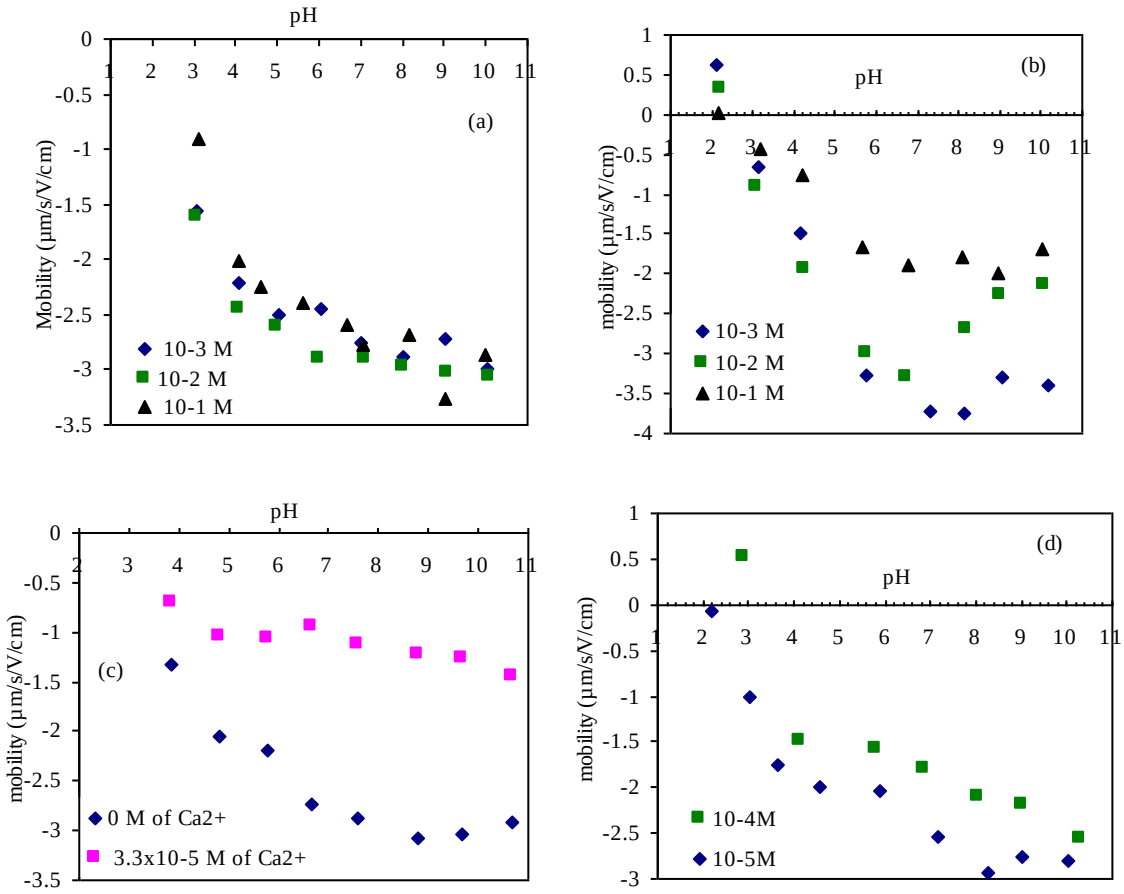


***Figure 5**: Electrophoretic mobility of the kaolinite (a) and the starch (b) in $NaNO_3$ background and mobility of kaolinite (c) and starch (d) in presence of calcium cations*
For the kaolinite, the mobility change in presence of Ca^{2+}, is done in 10^{-3} M NaNO3 background.

In figure 6, the turbidity measurement of the kaolinite sedimentation as function of starch dosage are plotted. In absence of calcium ions, the sedimentation is slow and increasing the starch dosage does not bring in significant change. The presence of calcium ions increased the kaolinite sedimentation as also reported by Ma (2010). It is obvious that for dosage between 1

% and 1.5 %, the effect of starch on the sedimentation is maximal. In this study, the calcium ion is used to screen the kaolinite surface charge and this screening may favours the starch adsorption on the kaolinite surface. The increase adsorption of starch is evidenced by the increase reduction of the turbidity (increase sedimentation of the clay) for the same starch concentration in presence of calcium ion (figure 6). The starch adsorption is almost maximal early at 0.33 % dosage of starch. An a restabilisation is observed for dosage greater than 1 % starch after which destabilisation restarted and end after 1.5 %. It seems that adsorption of starch at low dosage is possible and this help the kaolinite sedimentation. However, the adhesion force are not strong enough and this give rise to restabilisation at higher starch dosage. The reason of such a behaviour is that interactions are weak. These interactions are certainly due to combine effect of hydrogen bonds between the two components and electrostatic repulsion between starch and kaolinite due to their negatively charged surface. The hydrogen bonds could be beneficially increase by the reduction of the interaction sphere (that is a reduction of the volume in which starch and kaolinite interact). Hence, the screening of the kaolinite surface charge by the calcium cation induces then an increase in starch adsorption. The electrophoretic mobility (figure 5c) shows a reduction of the particle mobility which correlates well with a screening effect on the particle surface charge. The charge interaction between kaolinite and starch is hence, reduce and this result in a reduction of the interaction sphere between kaolinite and starch that favours starch adsorption. However, one can easily note that the clay surface charge remain negative even in presence of calcium (figure 5c) as well as the starch surface (figure 5d). The hypothesis to explain the remaining negative charge of the kaolinite in presence of calcium is that, edge-edge aggregation that leads to loose aggregates take place within the kaolinite suspension is presence of calcium. These loose aggregates enclosed part of the negative charge of kaolinite particles preventing then further screening because of the repulsion between the calcium cation at the external shell of these aggregates. Hence, even if the added calcium cations screened both starch and kaolinite surface, the overall surface of both component remain negative and the repulsion between the two components is dominant an favour the stability of the system.

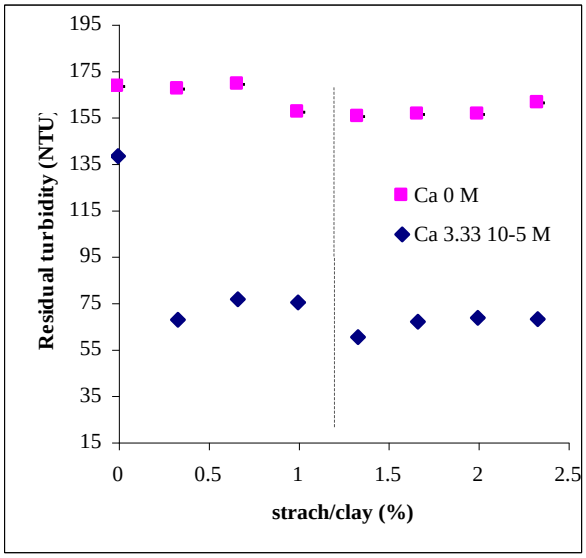


***Figure 6**: Turbidity measurements after 40 min sedimentation of kaolinite suspension (starting turbidity of the kaolinite suspension 235 NTU)*

FTIR spectra of the sediment and raw kaolinite are presented in figure 7. The presence of the band at 1383 cm^{-1} characterising the C-H bending in the pyranosic cycle is a proof of some starch adsorption onto kaolinite particles. However as concludes from turbidity measurements, the amount of starch adsorbed is low. The sediments are mostly made of kaolinite as shown by the similarity between the raw kaolinite spectra and that of the freezed-dried sediments. It is proposed that natural gravimetric sedimentation is dominant and the contribution of potential coagulation due to both starch and calcium is low.

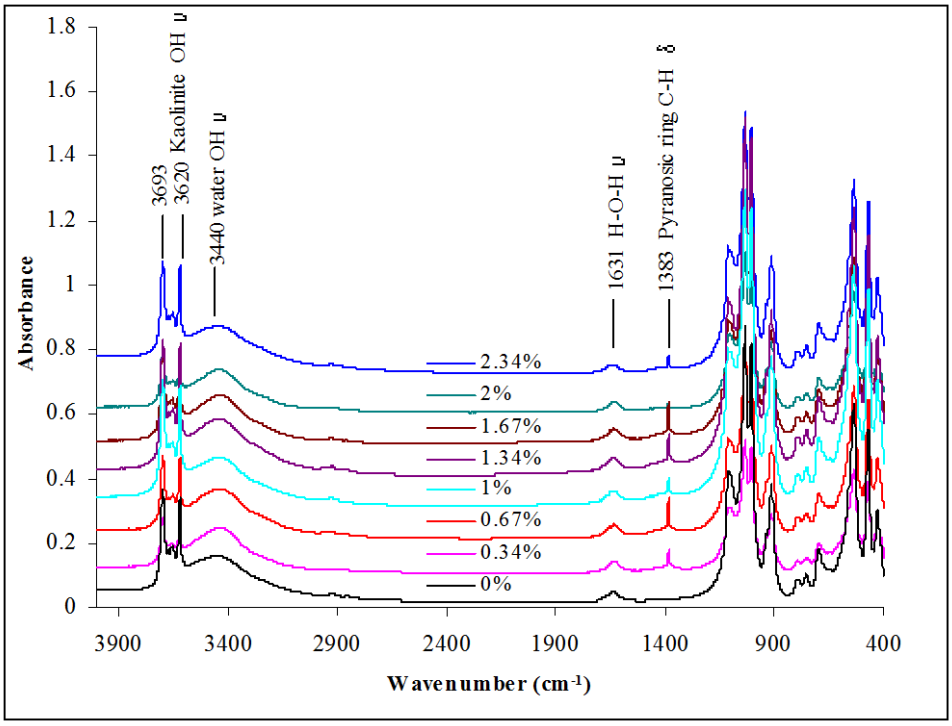


***Figure 7**: Infra red spectra of the kaolin-starch sediment (υ: stretching; δ: bending)*

The kinetic evidence of the influence of starch on to kaolinite sedimentation is presented on figure 8. The difference between the blank system and systems containing starch, calcium or starch + calcium is obvious. The starting of sedimentation if effective between 10 min and 15 min. The kaolinite sedimentation is increased in presence of starch. The addition of calcium ameliorate the starch adsorption on to the starch matrix which better promote the kaolinite sedimentation. The increase sedimentation due to starch adsorption is rather low indicating weak interactions that are clearly related to the surface state of both component which are negatively charged.

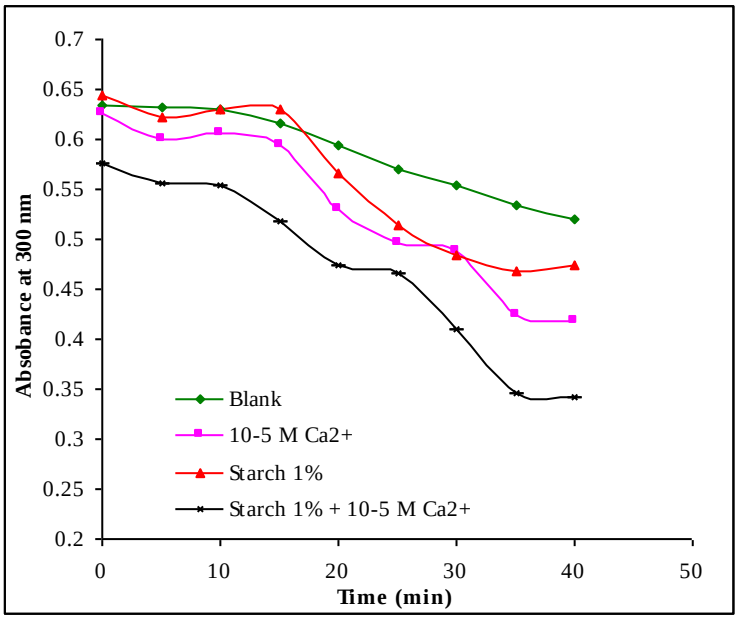


Figure 8: UV-Vis kinetic profile during kaolinite sedimentation

3.2: Relating the starch-kaolinite interactions to the starch-kaolinite films properties

In the framework of composite films properties understanding, the low starch-kaolinite interactions may justified the good dispersion of the kaolinite within the starch matrix. In particular, the existence of electrostatic repulsion is favourable to the clay dispersion. The presence of kaolinite between the starch chain with weak kaolinite-starch interactions may easier the starch chains mobility giving rise to a plasticizing effect of the clay within the starch matrix. These hypotheses correlate well with the decrease of the glass transition temperature reported in a previous work (Mbey et al., 2012a). The glycerol molecules, present at the starch-kaolinite interface, may also participate in the interactions within the films network.

Due to the electrostatic repulsion between the two components, the clay particles will be engaged in relatively weak interactions and due to their anisotropy (more basal surface than lateral), a preferential basal orientation of the kaolinite particles is likely to occur within the films (figure 9a). Such and orientation may also contribute to an increase in starch chain

mobility through an increase of the plasticizer diffusion and prevention of plasticizer escape. The optical micrograph presented in figure 9b, actually corroborate such and orientation. This orientation is also agreeing well with barrier properties to water uptake, heat diffusion or UV-light transmission (Mbey et al., 2012a). More recently (Mbey et al., 2012b), tensile test measurements indicates a decrease in ultimate tensile strength and elastic modulus is observed together with an increase of the strain at break. These changes also corroborate the weak starch-kaolinite interactions that allows more sliding of the starch chain and a basal orientation of the clay particles which is more consistent with the increasing plasticizing effect due to the kaolinite.

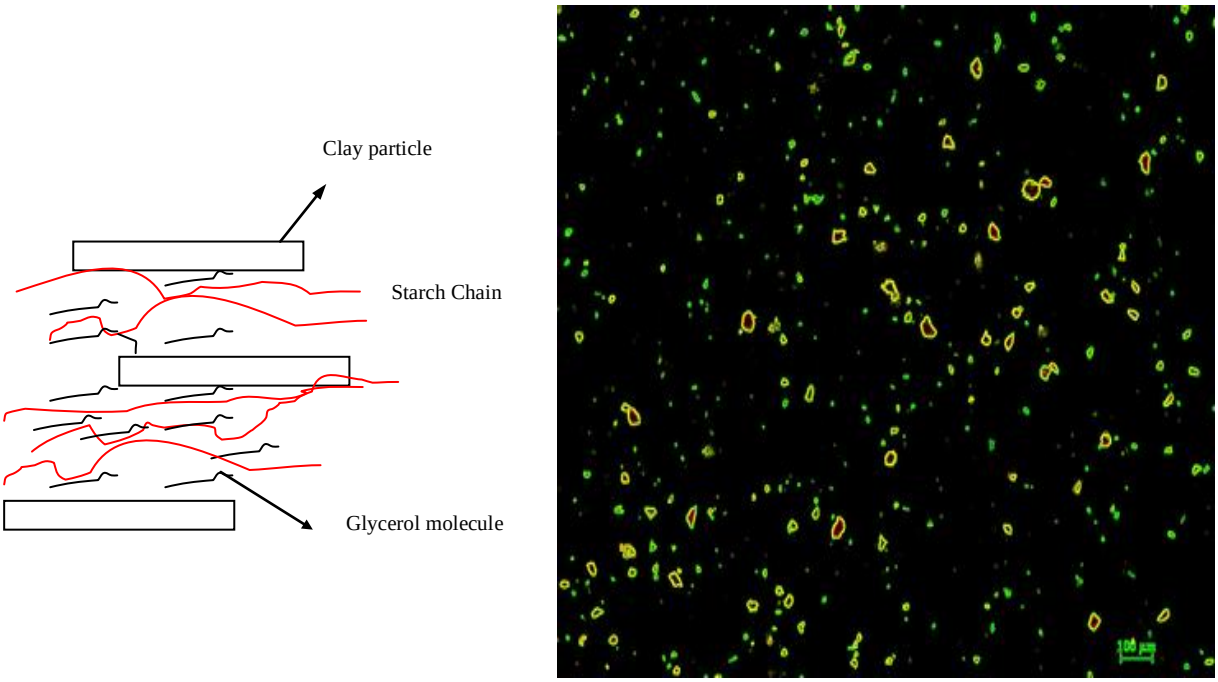


***Figure 9**: (a) Illustration of clay-starch interface in the composite film (b) optical micrograph of 10 % load kaolinite cassava starch composite film analysed for form enhancement using image J.*

4 : Conclusion

This study shows possible links between starch-kaolinite interactions and starch-kaolinite composite films properties. The proposed links corroborated well with the observed properties reported from the study of starch-kaolinite composite films properties. The preferential orientation of the clay particle as well as the induced plasticizing effect are well justified by the low interactions that result from electrostatic repulsion combined to hydrogen bonds formation. Hence the postulate on the dependency of the material properties of the starch-kaolinite film to starch-kaolinite interactions is proven. Composite material properties, in general may be dependent of the interactions between the constituents of the composites.

References

Bratskaya S., Schwarz S., Liebert T. et Heinzec T., (2005). Starch derivatives of high degree of functionalization 10. Flocculation of kaolin dispersions. *Colloids and Surfaces,* A 254, 75–80.

Berton B., Scher J., Villiéras F. and Hardy J., (2002). Measurement of hydration capacity of wheat flour: influence of composition and physical characteristics. *Powder Technology*, 128, 326–331.

Bolto B. and Gregory J., (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, 41, 2301-2324.

Chen B. and Evans J. R. G., (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers*, 61, 455- 463.

Chen Y., Liu S. and Wang G., (2007). A kinetic investigation of cationic starch adsorption and flocculation in kaolin suspension. *Chemical Engineering Journal*, 133, 325–333.

De Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S. and Agnelli, J. A. M., (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and Kaolin. *Carbohydrate Polymers*. 45, 189-194.

Järnström L., Lason L. and Rigdahl M., (1995)a. Flocculation in kaolin suspensions induced by modified starches 1. Cationically modified starch-effets of temperature and ionic strength. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects.* 104, 191-205.

Järnström L., Lason L. and Rigdahl M., (1995) b. Flocculation in kaolin suspensions induced by modified starches 2. Oxidized and hydrophobically modified oxidized starch in comparison with poly(vinyl alcohol) and carboxymethylcellulose. *Colloids and Surfaces*, A104, 207-216.

Kaewtatip K. and Tanrattanakul V., (2012). Structure and properties of pregelatinized cassava starch/kaolin composites, *Materials and Design*, 37, 423–428.

Krentz D.O., Lohmann C, Schwarz S., Bratskaya S., Liebert T., Laube J., Heinze T, Kulicke W-M., (2006). Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. *Starch/Stärke.* 58, 161–169.

Liu, Q., Zhang, Y. and Laskowski, J.S., (2000). The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *Internatinal Journal of Mineral Processing*, 60, 229–245.

Ma M., (2011, May 30). Starch-kaolinite Interactions. *SciTopics*. Retrieved January 27, 2012, from http://www.scitopics.com/Starch_kaolinite_Interactions.html

Ma X., (2010). Role of hydrolyzable metal cations in starch–kaolinite interactions. *International Journal of Mineral Processing*, 97, 100–103.

Ma X. and Bruckard W. J., (2010). The effect of pH and ionic strength on starch–kaolinite interactions. *International Journal of Mineral Processing,* 94, 111–114.

Mbey J. A., Hoppe S. and Thomas F., (2012)a. Cassava-starch kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate polymers,* 88, 213-222.

Mbey J. A., Hoppe S. and Thomas F., (2012)b. Cassava-starch kaolinite composite film. Thermal and mechanical properties. Unpublished, submitted to *Carbohydrate polymers*.

Mpofu P., Addai-Mensah J. and Ralston J., (2003). Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions. *International Journal of Mineral Processing,* 71, 247– 268.

Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin-Nomade A., Yvon J., and Martin F., (2006). Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Applied Clay Science*, 32, 125-140.

Shogren R.L., (2009). Flocculation of kaolin by waxy maize starch phosphates. *Carbohydrate Polymers.* 76, 639–644.

Weissenborn, P.K., Warren, L.J., Dunn, J.G., (1995). Selective flocculation of ultrafine iron ore. Part 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surface,* A99, 11–27.

Wei Y., Cheng F. and Zheng H., (2008). Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. *Carhoydrate polymers*, 74, 673–679.

Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., and Wypych, F., (2003). The influenced of layered compounds on the properties of starch/layered compounds composites. *Polymer International,* 52, 1035-1044.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de la valorisation des ressources locales du Cameroun, a porté sur l'élaboration des films composites à base d'amidon de manioc et de kaolinite. L'origine et l'analyse des mécanismes d'interaction amidon-argile ont été étudiés afin de déterminer leurs rôles dans l'évolution des propriétés des films. Au préalable, la question de la dispersion de la kaolinite, par nature non expansible, a également été considérée, car la dispersion de la charge joue un rôle majeur dans les composites.

Au cours de ces travaux, nous avons montré qu'il était possible de parvenir à une dispersion significative de la kaolinite comme charge minérale dans des films composites à base d'amidon. Ceci est rendu possible par l'intercalation préalable au sein de la kaolinite d'un rupteur (ici le DMSO) des liaisons hydrogène interfoliaires, dont le départ lors de l'incorporation dans la matrice, conduit à une délamination poussée de kaolinite. La disparition quasi complète du pic d_{001} de diffraction X dans les films incorporant la kaolinite intercalée au DMSO montre que l'on peut parvenir à une délamination complète de la kaolinite et donc obtenir des nanocomposites avec la kaolinite comme charge. Dans cette étude, une diminution d'un facteur ½ de la taille des particules de kaolinite dispersées dans les films est obtenue, comme l'indiquent les valeurs de l'épaisseur du domaine cohérent des particules de kaolinite brute (203 Å) et intercalée (120 Å) dans le film.

L'étude des propriétés macroscopiques des films composites permet d'établir que les interactions à l'interface argile-amidon jouent un rôle majeur. L'argile apporte un effet plastifiant qui s'explique raisonnablement par les deux mécanismes proposés : d'une part, l'accroisement de la miscibilité argile/amidon par le biais d'une infiltration facilté du glycérol transporté à l'interface par les particules d'argile et d'autre part, l'orientation des chaînes de macromolécules par les particules d'argile dont les interactions avec le polyssacharide interfèrent sur les interactions inter-chaîne au sein de l'amidon. L'ensemble des résultats obtenus est cohérent avec ces mécanismes. Les faits observés sont les suivants :

- La présence d'argile induit une augmentation de la plasticité qui se traduit par une diminution de la Tg et une augmentation de l'allongement à la rupture. Ces évolutions sont associées à l'orientation des chaînes du polymère par les particules d'argile qui, de plus, permettent une diffusion du plastifiant (Glycérol) à l'interface. Et du fait des interactions argile-amidon faibles, la mobilité des chaînes de polymères est facilitée. La variation des interactions inter-chaînes de l'amidon est observée en analyse infra rouge

par la modification des positions des bandes de vibrations des liaisons O-H, C-OH et C-H. Ces modifications sont conformes avec une diminution des interactions chaîne-chaîne, sur lesquelles interfèrent les interactions argile-amidon faibles. L'effet induit par la kaolinite intercalée au DMSO est plus important du fait de sa dispersion plus fine. Il en résulte un plus grand volume d'interface argile-amidon qui induit plus de liberté de mobilité et sert de chemin à l'infiltration au plastifiant dont les interactions hydrogène faibles avec l'amidon participent à l'augmentation de la plasticité des films. L'augmentation de la dose d'argile au delà de 10 % en masse par rapport à la masse d'amidon entraîne une coagulation de la phase argileuse qui induit une diminution de l'effet plastifiant apporté par l'argile;

- La diminution de la cristallinité, observé en diffraction X, de la matrice d'amidon avec l'ajout de kaolinite est globalement conforme avec l'effet plastifiant décrit ci-dessus, dû à l'interférence des interactions argile-amidon sur les interactions chaîne-chaîne. En revanche, la morphologie des particules pourrait expliquer que les particules de l'argile brute diminuent plus fortement la cristallinité que les particules délaminée. Ces dernières, parce que plus fines, pourraient être à l'origine d'un ordre local d'organisation des macromolécules qui se traduirait par une cristallinité plus élevée mesurée dans les films ;
- Les observations en microscopie optique et électronique révèlent une relative homogénéité des films, avec une bonne distribution de la charge minérale. Ces images corroborent le début de coagulation à 10 % en argile et confirment la meilleur dispersion de l'argile modifiée ;
- Les analyses thermiques par DSC et CRTA montrent que la présence d'argile accroît la résistance à la décomposition thermique et, étant donné que l'épaisseur de la barrière détermine l'effet barrière, ces analyses corroborent la dispersion plus fine de la kaolinite préalablement intercalée au DMSO ;
- La prise d'eau confirme la dispersion fine de la kaolinite intercalée et met en évidence, à forte humidité relative, que les interactions amidon-argile sont faibles car leur rupture à forte humidité relative explique l'augmentation de la prise d'eau par la condensation à l'interface et la contribution de la charge argileuse ;
- L'effet barrière aux UV-visibles est significatif dès 2 % en argile et une conservation significative de la transparence est observable jusqu'à 6 % en argile. La diminution de la transparence rend également compte de la dispersion de la charge et confirme une dispersion plus fine lorsque l'argile intercalée est utilisée ;
- Une dose d'argile utile entre 5 % et 10 % a été établie. L'analyse en balayage de fréquence en DMTA, aux doses 5% et 10 %, permet de mettre en évidence des évolutions

du module d'Young en accord avec les mesures en traction de la force de contrainte maximale. Ces mesures montrent également une homogénéité des films qui s'explique par une bonne distribution de la charge minérale au sein de la matrice du polymère en accord avec les observations microscopiques.

- Les tests de coagulation-floculation de la kaolinite en présence d'amidon et l'analyse de la charge de surface confirment la faiblesse des interactions argile-amidon. Les interactions de type liaison hydrogène sont les plus probables et sont en compétition avec la répulsion électrostatique due à la charge négative de surface pour les deux composés (kaolinite et amidon). Les particules d'argile sont donc peu contraintes par des interactions dans la solution filmogène et leur anisotropie de forme (plus de faces basales que latérales) va favoriser une orientation plane (basale) des particules de kaolinite lors de la formation des films. Une telle orientation justifie mieux l'effet plastifiant apporté par une orientation des chaînes d'amidon par l'argile et une facilitation de l'infiltration du plastifiant entre les chaînes de polymère tout en minimisant l'écoulement du plastifiant hors de la matrice d'amidon. Ces propositions s'accordent bien avec l'effet plastifiant observé et l'effet barrière à la diffusion des vapeurs d'eau et des UV-visibles.

Les résultats obtenus montrent la faisabilité de l'approche de valorisation des ressources testées dans ce travail. L'utilisation effective de plastiques issus de ces resources requiert, certainement, encore beaucoup de travail de développement technique et scientifique, et une mise en place de politiques incitatives. Les récents arrêtés du gouvernement camerounais interdissant la fabrication et la commercialisation de certains plastiques non biodégradables et règlementant la fabrication, la traçabilité, la commercialisation, la collecte, le tri, le récyclage et la gestion des déchets ultimes non biodégaradables donnent bon espoir[10]. Il reste attendu la mise en place de mesures incitatives à l'utilisation des emballages biodégradables conformément à l'annonce du ministre camerounais de la protection de l'environnement en date du 5 janvier 2012[11].

L'analyse des résultats ci-dessus et de leurs limites fait apparaître des perspectives qui pourraient être obtenues par la poursuite des travaux.

La teneur en DMSO dans la kaolinite intercalée doit être considérée dans le but d'évaluer son impact sur les propriétés des films corespondants.

Le taux d'humidité influence les propriétés physique et mécaniques des films et sa prise en compte serait utile à une meilleure caractérisation des films élaborés.

[10] http://www.minep.gov.cm/index.php/fr/communiques/a-lattention-du-public (consulté le 5 décembre 2012).
[11] http://www.mediaterre.org/afrique-centrale/actu,20120109150212.html (consulté le 24 Mai 2012).

L'obtention d'une dispersion encore plus poussée de la kaolinite pourrait apporter plus d'effets aux propriétés des films. Pour cela, les conditions de déplacement de la molécule intercalée avant dispersion doivent être optimisées. L'utilisation d'autres rupteurs de liaisons hydrogène interfoliaires, l'utilisation des ultrasons et la variation de la température de synthèse sont des paramètres à considérer en vue d'accroître la délamination de la kaolinite, qui devrait induire des modifications de propriétés pouvant être intéressantes pour l'usage de ces films.

Pour confirmer les mécanismes proposés, certaines analyses doivent être complétées. En particulier la relation de cause entre les interactions amidon-argile et propriétés des films pourrait être approfondie. Il s'agit d'obtenir des preuves expérimentales plus conséquentes sur la faiblesse des interactions et sur la relation à l'orientation des particules d'argile dans le film. La microscopie à Force Atomique (AFM) pourrait être utile à cette fin car une pointe d'AFM fonctionnalisée peut permettre un meilleur sondage des interactions argile-amidon. En outre, l'utilisation de la modélisation moléculaire pourrait être précieuse au vu des difficultés à mesurer expérimentalement les interactions argile-amidon.

Une investigation sur l'orientation des particules d'argile dans le film par tomographie X et AFM serait également utile pour mieux étayer le rôle de cette orientation sur les propriétés des films.

La complexité des interactions due à la présence du glycérol doit également être considérée. En effet, le glycérol est utilisé ici à dose constante et toute évolution de propriété est supposée due à la dose d'argile. Cependant, la présence de glycérol pourrait influencer significativement les modes des interactions argile-amidon. Ces dernières peuvent être modulées par les interactions glycérol-amidon ou glycérol-argile dans le système.

La sensibilité à l'eau reste forte et étant donné l'hydrophilie de la kaolinite, il serait judicieux de trouver des moyens pour associer au système des inhibiteurs de prise d'eau sans altérer les bénéfices apportés par la charge kaolinique.

FILMS COMPOSITES AMIDON DE MANIOC-KAOLINITE : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films

Résumé :

Cette étude porte sur des films composites à base d'amidon de manioc plastifié au glycérol et d'une argile kaolinique, comme charge minérale. L'origine et les mécanismes des interactions argile-amidon et leur rôle sur les propriétés des films ont été examinés.

Pour vaincre le caractère non-expansible de la kaolinite, l'analyse du mécanisme de son exfoliation a été effectuée par insertion du diméthylsulfoxyde suivi d'un échange en milieux acétate d'éthyle et acétate d'ammonium. Une forte déstructuration de l'édifice cristallin de la kaolinite suite à l'échange est observée. La réassociation des feuillets après échange est désordonnée et permet d'escompter une meilleure dispersion de la kaolinite intercalée au sein d'un polymère. Ceci est confirmée par les analyses comparées de microscopies et de diffraction des rayons X sur des films incorporant diverses doses d'argile brute ou intercalée. L'abaissement de la température de transition vitreuse et du module élastique, ainsi que l'accroissement des effets de barrières à la décomposition thermique, à la diffusion de vapeur d'eau et à la transmission des UV visibles confirme la dispersion meilleure de la kaolinite intercalée. L'orientation des chaînes d'amidon et la diffusion du plastifiant transporté à l'interface par l'argile sont les mécanismes qui justifient l'effet plastifiant apporté par l'argile. L'interférence des interactions amidon-argile sur les interactions chaîne-chaîne au sein de l'amidon participe à la plasticité des films en diminuant la cristallinité. Les interactions amidon-argile se sont avérées faibles du fait des répulsions électrostatiques associées à des interactions associatives de type pont hydrogène.

Mots clés : Composite argile-polymère ; Amidon ; Kaolinite ; analyse thermique ; test mécanique ; propriétés de barrières

CASSAVA STARCH-KAOLINITE COMPOSITE FILMS : Influence of the clay dispersion and clay-starch interactions on the films properties

Abstract :

In this study, composites films made from glycerol plasticized cassava starch and a kaolinite clay, as mineral filler, were studied. The origin and mechanisms of clay-starch interactions and their role on films properties are examined.

To deal with the unexpandable nature of kaolinite, an analysis of its exfoliation mechanism was done through dimethylsulfoxide (DMSO) intercalation followed by DMSO displacement using ethyl acetate and ammonium acetate. The crystalline structure of kaolinite is deeply disordered upon DMSO displacement because of a random reassociation of the clay layers. A better dispersion of the intercalated kaolinite within a polymer matrix is then expected. This expectation was confirmed by the comparison of microscopes and X-ray diffraction analyses on films charged with various dosages of raw or DMSO intercalated kaolinite. The lowering of the glass transition temperature and the elastic modulus together with the increase of barrier effects to thermal decomposition, water vapour diffusion and visible UV transmission, confirmed that the intercalated kaolinite is better dispersed. The starch chain orientation coupled to increase starch/glycerol miscibility due to the transportation of glycerol at the interface by clay particles are the two mechanisms that better explained plasticization effect induced by the filler. The interference of starch-kaolinite interactions on starch chain-chain interactions caused a decrease of starch matrix cristallinity that contribute to increase plasticization. The starch-kaolinite interactions are found to be weak due electrostatic repulsion associated to some weak associative forces due to hydrogen bonds.

Keywords : Polymer-clay composite ; starch ; Kaolinite ; thermal analysis ; mechanical test ; Barrier properties