



HAL
open science

Étude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation

Sara Ronasi

► **To cite this version:**

Sara Ronasi. Étude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0264 . tel-01749458

HAL Id: tel-01749458

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749458v1>

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.



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>

THESE



Devant l'Université De Lorraine

Présentée en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité « Génie des Procédés et des produits »

Par

Sara RONASI

Soutenue publiquement le 30 Novembre 2012

**Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base
d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur
compatibilisation**

Composition du jury :

Rapporteurs: L. AVEROUS

Professeur- ECPM- Strasbourg

A. MAAZOUZ

Professeur- INSA de Lyon

Examineurs: V. BOUNOR-LEGARE

Chargé de recherche- Université de Lyon 1

S. HOPPE

Chargé de recherche- Université de Lorraine

G. H. HU

Professeur- Université de Lorraine

J. L. SIX

Professeur- Université de Lorraine

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) au sein de l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation.

Je souhaite remercier tout d'abord Mme. Sandrine HOPPE, ma directrice de thèse qui m'a permis d'effectuer ce travail de recherche. Ses apports scientifiques, ses conseils avisés, sa grande disponibilité et ses grandes qualités humaines m'ont permis de mener à bien ce projet. Je tiens également à remercier M. Guo Hua HU pour avoir co-dirigé ma thèse, et pour ses conseils judicieux tout au long de ce travail.

Je remercie aussi M. Jean Luc SIX de m'avoir bien accueilli au sein de Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) où j'ai passé une grande partie de mon temps pour la synthèse de mes copolymères. Ses conseils et sa disponibilité ont été un grand atout.

Mes remerciements vont aussi à M. Luc AVEROUS, professeur à l'École nationale supérieure de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg, à M. Abderrahim MAAZOUZ, professeur à Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon et à Mme. Véronique BOUNOR-LEGARE, chargée de recherche à l'université Lyon 1 d'avoir examiné mon mémoire de thèse. Je les remercie également de s'être déplacés pour assister à ma soutenance de thèse.

Je tiens également à remercier Mme. Cécile NOUVEL pour son aide sur la partie synthèse, Richard LAINÉ pour son savoir-faire dans beaucoup de domaines, Olivier FABRE pour l'analyse RMN et Marie-claire GRASSIOT pour le SEC. Je remercie également Kévin MOZET et Jean- Francois RÉMY d'avoir réalisé les analyses du MEB.

J'adresse un grand merci à Ludivine FRANCK-LACAZE pour son amitié et ses multiples aides. Merci Itab pour ta sympathie et ta générosité, Yuan pour tes conseils pratiques et intelligents et pour ces thés à la rose que je suis en train de boire au moment où j'écris ces lignes;). Clémence pour ta simplicité, pour ton amitié qui m'est très chère, Salah : merci d'avoir coupé toutes mes phrases en deux. LI pour avoir toujours le sourire. Florent et Marie-claire pour tous ces bons repas, Marie pour ta force de caractère. Christian, Jean Marie, Leticia et Thierry pour ces bons moments partagés ensemble.

Et enfin j'adresse mes remerciements à mes parents, à ma sœur jumelle Sima, à Davud et Yasaman qui sont tous ce que j'ai de précieux. Je les remercie pour leur soutien constant et leur amour indéfectible.

Sommaire

Introduction générale.....	15
-----------------------------------	-----------

Chapitre 1

Etude Bibliographique

1. Introduction	20
2. Biopolymère	21
3. Amidon	23
4. Poly(acide lactique) (PLA).....	45
5. Mélange de polymères.....	48
6. Compatibilisation	55
7. Mélange PLA/Amidon	60
8. Conclusion.....	68

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

1. Matériaux.....	74
2. Dispositifs d'élaboration	76
3. Méthodes d'évaluation	78

Chapitre 3

Plastification de l'amidon

1. Introduction	104
2. Critères de choix du plastifiant	104
3. Influence de l'étape de pré-extrusion sur l'amidon	106
4. Extrusion de l'amidon.....	110
5. Influence des paramètres d'extrusion sur la plastification de l'amidon	112
6. Etude de l'influence de la vitesse de rotation des vis sur la plastification	125
7. Conclusion sur le choix de plastifiant.....	128

Chapitre 4

Mélanges PLA/Amidon Plastifié

1.	Introduction	134
2.	Préparation des mélanges amidon PLA/amidon plastifié	134
3.	Evaluation de la compatibilité des systèmes PLA/amidon plastifié.....	135
4.	Morphologie des mélanges PLA/amidon plastifié	138
5.	Propriétés mécaniques.....	141
6.	Transition thermiques des mélanges	144
7.	Influence de la plastification d'amidon sur les propriétés des mélanges PLA/amidon plastifié	146
8.	Comparaison du sorbitol et du glycérol comme plastifiant dans les mélanges PLA/amidon plastifié	148
9.	Conclusion.....	154

Chapitre 5

Synthèse de copolymère Amylose-g-PLA

1.	Introduction	159
2.	Etape de protection des fonctions hydroxyle: la silylation	164
3.	POC du D, L- lactide à partir de l'amylose silylé.....	168
4.	Déprotection du copolymère silylé.....	172
5.	Conclusion.....	173

Chapitre 6

Influence de la structure de copolymères Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges PLA/Amidon Plastifié

1.	Introduction	179
2.	Influence de l'architecture du copolymère Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges.....	179
3.	Amélioration de la diffusion du copolymère vers l'interface	189

4. Conclusion.....	192
Conclusion générale	195
Références bibliographiques	199
Listes des figures et tableaux.....	211
Annexe	221

Abréviation

PLA: Poly (acide lactique)

TPS: Amidon thermoplastique

T_G: Température de gélatinisation

T_g: Température de transition vitreuse

T_d: Température de décomposition thermique

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

ATG: Analyse thermogravimétrique

RMN: Résonance magnétique nucléaire

SEC: Chromatographie d'exclusion stérique

DRX: Diffraction des rayons X

G: Glycérol

AC: Acide citrique

Introduction générale

Introduction générale

Face à la pénurie de pétrole et aux inquiétudes environnementales de ces dernières années, les polymères issus des ressources renouvelables se montrent prometteurs car ils présentent de nombreux avantages. Ils peuvent notamment remplacer les polymères synthétiques issus de pétrole, réduire la pollution en raison de leur biodégradabilité, ou encore diminuer la production de gaz à effet de serre, etc

Parmi les diverses ressources renouvelables, on trouve l'amidon. Principal composant de la farine, l'amidon est disponible en quantité importante à un prix très compétitif. Malgré son fort potentiel économique et environnemental, l'amidon ne trouve que peu d'applications. Son utilisation est limitée en raison de:

- 1) sa forte affinité avec l'eau ce qui le rend inutilisable dans de nombreux domaines ;
- 2) ses faibles propriétés mécaniques qui varient en fonction de la teneur en eau, de la structure des macromolécules et de l'histoire du matériau;
- 3) son vieillissement.

Pour pallier à ces inconvénients, différentes stratégies ont été mises en place dans les travaux antérieurs:

- 1) La modification chimique de l'amidon pour le rendre hydrophobe;
- 2) L'incorporation de l'amidon dans une matrice polymère hydrophobe, avec ou sans agent compatibilisant.

Dans ce travail de thèse, cette dernière stratégie (mélange amidon/poly (acide lactique) avec ou sans emploi d'Amylose-g-PLA comme agent compatibilisant) a été étudiée.

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique traite, après une présentation générale de l'amidon, des différents facteurs influençant le comportement mécanique des matériaux amylicés. Ces facteurs sont liés à l'origine botanique de l'amidon et aux processus de traitement (la plastification) et post-traitement (la rétrogradation et la cristallisation) qu'il peut subir. Le poly (acide lactique) est ensuite présenté. Les propriétés spécifiques des mélanges de polymères ainsi que les travaux rapportés dans la littérature sur le mélange de ces deux polymères sont ensuite présentés.

Les granules d'amidon sont des matériaux semi-cristallins et sont composés principalement d'amylose et d'amylopectine. Des observations de granules d'amidon, sous microscope optique muni d'un filtre polarisant, mettent en évidence le caractère biréfringent de ce polymère. Pendant sa plastification, la cristallisation est graduellement détruite. L'énergie thermomécanique exercée pendant la plastification détruit la structure granulaire de l'amidon permettant ainsi aux chaînes d'avoir une meilleure fluidité. La plastification de l'amidon est développée dans le troisième chapitre.

La grande différence de polarité entre l'amidon et le PLA rend la dispersion du polysaccharide dans le PLA ou l'inverse difficile. L'influence de la plastification de l'amidon et des conditions opératoires de la réalisation des mélanges, sur les propriétés des mélanges obtenus, est discutée dans le chapitre 4 (mélange de l'amidon plastifié et le PLA). La faible compatibilité entre ces deux polymères met en évidence la nécessité de l'utilisation d'un agent compatibilisant.

La compatibilisation consiste à améliorer l'adhésion entre différentes phases par l'utilisation d'une molécule constituée de plusieurs parties dont chacune est miscible avec l'un des constituants du mélange. Cette molécule peut être rajoutée au mélange ou créée in situ. La synthèse des composés compatibilisant à base d'amidon s'avère difficile en raison de sa réactivité chimique. Des travaux antérieurs au sein du laboratoire de chimie physique macromoléculaire (LCPM) sur les copolymères à base de polysaccharide, nous ont permis de préparer des copolymères d'Amylose-g-PLA avec une structure contrôlée. La technique de greffage du PLA sur la dorsale de l'amylose, par une réaction en trois étapes, est présentée dans le chapitre 5 (synthèse du copolymère Amylose-g-PLA).

La dernière partie du travail concerne l'influence de l'architecture (taille et nombre de greffons du PLA) du copolymère Amylose-g-PLA sur l'efficacité de ce dernier en tant qu'agent compatibilisant dans les mélanges entre l'amidon thermoplastique et le poly (acide lactique).

Chapitre 1
Etude Bibliographique

1.	Introduction	21
2.	Biopolymères	21
3.	Amidon.....	23
3.1.	Structure et morphologie de l'amidon	24
3.2.	Organisation granulaire	26
3.3.	Transformation de l'amidon	30
3.3.1.	Gélatinisation de l'amidon	31
3.3.2.	Plastification de l'amidon.....	31
3.3.2.1.	Choix du plastifiant	33
3.4.	Vieillissement.....	38
3.5.	Cristallinité de l'amidon thermoplastique	39
3.5.1.	Cristallinité résiduelle.....	39
3.5.2.	Cristallinité induite par le procédé.....	40
3.6.	Propriétés mécaniques de l'amidon.....	42
4.	Poly (acide lactique) (PLA).....	45
4.1.	Procédé de fabrication de PLA.....	45
4.2.	Propriétés physique du PLA.....	47
5.	Mélange de polymères.....	48
5.1.	Miscibilité.....	48
5.2.	Morphologie du mélange.....	49
5.3.	Propriétés mécaniques des mélanges.....	54
5.4.	Température de transition vitreuse	54
5.5.	Méthodes de détection de la miscibilité	55
6.	Compatibilisation	55
6.1.	Déformation d'une particule dans l'écoulement	57
6.2.	Interactions entre les particules	58
6.3.	Concentration critique micellaire	59
7.	Mélange PLA/Amidon	60
7.1.	Mélanges PLA/Amidon natif	61
7.1.1.	Propriétés mécaniques	61
7.1.2.	Propriétés interfaciales	61
7.2.	Mélanges PLA/Amidon plastifié.....	62
7.2.1.	Propriétés mécaniques	62
7.2.2.	Propriétés interfaciales	64
7.3.	Compatibilisation des mélanges PLA/Amidon	66
8.	Conclusion.....	68

1. Introduction

Ces dernières années, les polymères issus des ressources renouvelables comme l'amidon et le poly (acide lactique) (PLA) ont fait l'objet de beaucoup d'études. L'amidon se trouve sous forme de granules dans les plantes comme le blé, le maïs, etc. Peu coûteux et abondant, l'amidon est de plus en plus utilisé comme charge ou comme un polymère thermoplastique. En effet, l'amidon peut être converti en polymère thermoplastique en présence de plastifiants et dans des conditions spécifiques.

Le PLA est un polymère possédant des propriétés mécaniques comparables à celles des polymères synthétiques comme le polystyrène. Le monomère du poly (acide lactique) (PLA), l'acide lactique, est obtenu par la fermentation de l'amidon. Constitué uniquement par des ressources renouvelables, le PLA se montre un bon candidat pour remplacer les polymères synthétiques.

Le mélange des polymères permet d'obtenir des propriétés intéressantes si les conditions de mélange et les polymères sont bien choisis. Dans le cas des biomatériaux tels que l'amidon, l'association avec un polyester semble intéressante. Le coût élevé des biopolyesters comme le PLA est contrebalancé par celui peu élevé de l'amidon. Leur association permet de pallier différentes faiblesses, notamment en terme de propriétés mécaniques et de barrière à la vapeur d'eau qui freinent le développement de l'amidon dans le domaine des emballages alimentaires, par exemple. Les avantages de cette association font que les mélanges à base d'amidon et de biopolyesters ont été largement étudiés dans la littérature depuis 15 ans.

Selon les études faites sur les mélanges de ces deux polymères, le PLA et l'amidon ne sont pas compatibles. Le PLA est un polymère hydrophobe et l'amidon est un polymère hydrophile et les mélanges obtenus relèvent la baisse des propriétés intrinsèques de chacun des composants. Afin de résoudre ce manque de compatibilité entre le PLA et l'amidon, différentes stratégies de compatibilisation sont proposées dans la littérature.

Pour aborder ce sujet, notre étude s'ouvrira dans la première partie sur une étude bibliographique des différents biopolymères (Amidon et PLA). Ensuite, les principes et les théories des mélanges de polymères seront discutés afin de nous permettre de mieux choisir, prévoir et expliquer les conditions de mélange. Les différentes techniques de compatibilisation proposées dans la littérature seront prises en considération dans la dernière partie de ce chapitre.

2. Biopolymères

Les polymères à base de ressources renouvelables ont attiré beaucoup d'attention ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles: la première raison est la prise de conscience de la limite de nos ressources en pétrole et la deuxième vient des inquiétudes au niveau écologique dues à la durée de vie très longue des polymères synthétiques d'origine pétrochimique.

Au niveau Européen (le comité européen de standardisation CEN/CENELEC), il n'y a pas encore un standard pour définir le caractère biosourcé d'un polymère. La teneur en matériau renouvelable d'un biopolymère peut être caractérisée par ces sources de carbone. Dans un polymère biosourcé, une proportion importante de carbone provient de matières premières renouvelables. Selon ces législations Européennes, les biopolymères sont définis comme étant biosourcés ou biodégradables ou les deux.

La biodégradabilité peut être confondue avec la bio-compostabilité alors que ce sont deux notions différentes. Un produit est dit biodégradable, si après usage, il peut être décomposé (digéré) naturellement par des organismes vivants. La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un matériau. Elle dépend, d'une part, de la faculté d'être dégradée et, d'autre part, de la vitesse de "digestion" du produit dans un milieu biologique. Par exemple, une feuille morte est biodégradable intégralement en quelques semaines alors qu'une bouteille en plastique nécessite environ 4000 ans pour être dégradée.

En ce qui concerne la bio-compostabilité, il existe des normes harmonisées au niveau Européen (EN 13432 et EN 14995). La norme EN 13432 comporte quatre critères à respecter:

- 1) la composition du matériau qui fixe un taux maximal en métaux lourds et en fluor acceptable dans le matériau initial;
- 2) le seuil acceptable de biodégradabilité peut varier de 60 à 90% selon la composition du matériau sur une période de 60 à 90 jours;
- 3) il faut définir la désintégration du matériau sous l'effet du compostage. Selon la norme EN 13432, on utilise un tamis de 2 mm et si 10% de la masse initiale du matériau reste au-dessus du tamis alors il n'est pas considéré comme biodégradable;

- 4) la qualité du compost ne doit pas être altérée. Pour vérifier cela, les paramètres physico-chimiques du compost obtenu sont mesurés (masse volumique, teneur en solide et en sels, pH, présence de métaux lourds).

Une liste de différents biopolymères et leurs mélanges connus est détaillée ci-dessous (<http://en.european-bioplastics.org>) :

- biodégradable / compostable :
 - poly (ϵ -caprolactone (PCL) produit par BASF et Mitsubishi
 - poly (alcool vinylique)(PVA)

- biodégradable / compostable et biosourcé :
 - poly(acide lactique) (PLA) (NatureWorks, Purac/ Synbra, Futerro)
 - matériaux à base d'amidon (Novamont, Sphere-Biotec, Plantic, Roquette)
 - matériaux à base de cellulose (Innovia)
 - mélange ou composites du PLA (BASF, FKUR)
 - polyhydroxyalkanoate (PHA) (Telles, Kaneka)

- Biosourcé :
 - polymères à base de Bio-PDO (1,3 propanediol) (DuPont)
 - polyéthylène (PE) dérivé de Bioéthanol (Braskem, DOW)
 - polyéthylène téréphtalate (PET) dérivé de Bioéthanol (Coca-Cola)
 - poly (chlorure de vinyle) (PVC) dérivé de bioethanol (SolVin)
 - polypropylène (PP) dérivé de Bioethanol (Braskem)
 - polyamides (PA) 6.6.9/6.10/11 (Arkema, BASF)

En général, les polymères provenant des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories: premièrement, les polymères naturels comme l'amidon, les protéines et la cellulose; deuxièmement, les polymères synthétiques à base de monomères dérivés des ressources renouvelables comme le poly(acide lactique) (PLA); et troisièmement les polymères obtenus par fermentation microbienne comme le poly(hydroxybutyratecovalerate) (PHBV) et le polyhydroxy alkanoates (PHA) (Avérous, 2002).

Les biopolymères ont montré une certaine croissance ces dernières années. En 2007, ils représentaient 0,1% de la production mondiale des plastiques. La capacité prévue pour

l'année 2012 est de 50000 tonnes (0,2%), ce qui reste encore faible. La demande globale des polymères biosourcés ou biodégradable atteindra 1 million de tonnes en 2015 (0,5%). En Europe, les domaines majeurs d'utilisation des biopolymères sont l'emballage des produits frais et les sacs de transport.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au mélange amidon thermoplastique (TPS) et poly(acide lactique) (PLA). Les descriptions de ces deux polymères sont détaillées ci-dessous.

3. Amidon

L'amidon est un polysaccharide naturel constitué d'unités glucose, se présentant sous la forme d'entités granulaires. Abondant et peu coûteux, il peut être extrait du blé, de la pomme de terre, de l'orge, du manioc, du riz, etc. Les amidons de céréales représentent la source d'amidon la plus importante. Selon son origine botanique, l'amidon natif se présente sous forme de grains, se caractérisant par leurs formes (sphères, ellipsoïdes, polygones, plaquettes, tubules), leurs dimensions (diamètres de 0,1 à 200 μm) et l'emplacement du hile (Planchot, 1999).

	Teneur en amidon (%)	Forme des grains d'amidon	Diamètre (μm)
Blé	59-75	lenticulaire	2-38
Maïs cireux		polyédrique	
Maïs normal	71-74	polyédrique	5-25
Amylomaïs		filamenteux	
Riz	74-88	polyédrique	3-8
Pomme de terre	65-85	ellipsoïdale	15-100
Pois lisse	43-48	rénilforme	17-31
Pois ridé	32-37	rosette	30-40

Tableau 1.1 : Caractéristiques de l'amidon provenant de différentes origines botaniques (Planchot, 1999)

3.1. Structure et morphologie de l'amidon

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libère 98 à 99% de D-glucose (figure 1.1) qui est le monomère de l'amidon. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type α -(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) (4-5 %) (Williams, 1968). Chaque molécule possède, à son extrémité C₁, une fonction pseudo-aldéhydrique réductrice. Par fractionnement moléculaire de l'amidon, Schoh (Schoh, 1945) a montré que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères: l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée.

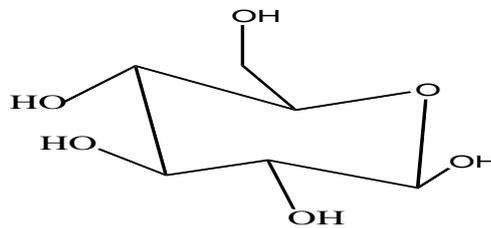


Figure 1.1: Formule chimique du glucose

L'amylose (Figure 1.2) représente 20 à 30 % de l'amidon de blé suivant son origine botanique (Planchot, 1999). Il s'agit d'une macromolécule, de structure principalement linéaire, formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, Banks et ses collaborateurs ont noté la présence d'une faible quantité de liaisons α -(1-6) (Banks, 1975). La distribution en masses moléculaires de l'amylose est bien décrite par une distribution logarithmique par Ring et al. (Ring, 1985). Sa masse molaire moyenne en masse est de 10^5 à 10^6 g/mol. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons α -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). En particulier, le complexe avec l'iode (Figure 1.3) est à la base de sa caractérisation analytique (John, 1983).

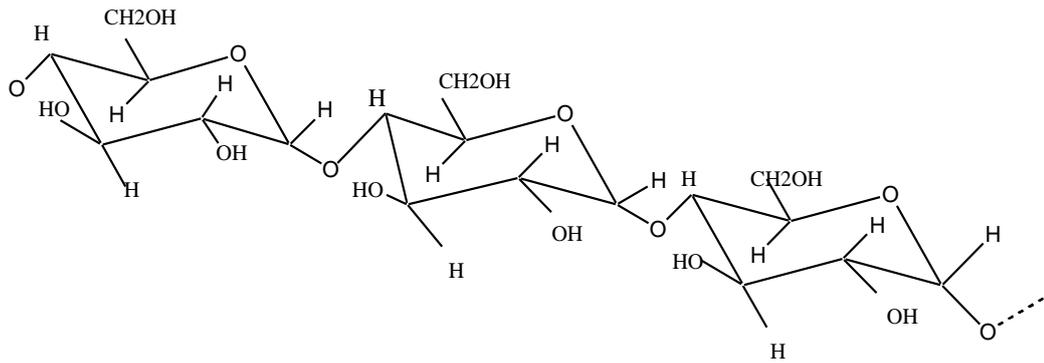


Figure 1.2 : Structure de l'amylose

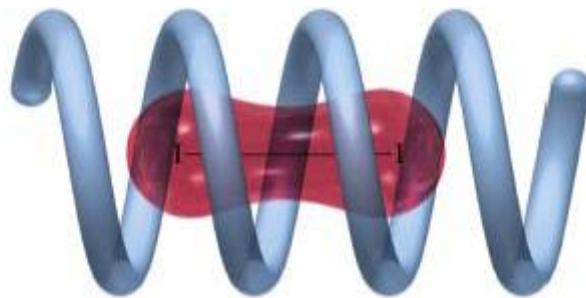


Figure 1.3 : Complexe d'amylose-iodine (Belard., 2007)

L'amylopectine (Figure 1.4) constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon de blé (Planchot, 1999). Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire est comprise entre 10^7 et 10^8 g/mol. Celle-ci dépend de son origine botanique, de sa variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse (Banks, 1975). Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses, principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6), qui lui donnent sa structure ramifiée (Whistler, 1984).

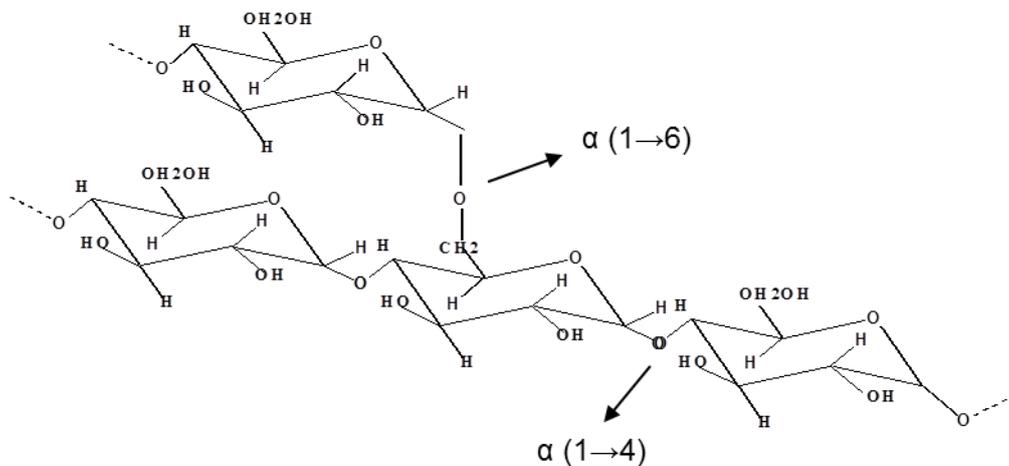


Figure 1.4 : Structure de l'amylopectine

A ces deux macromolécules s'ajoutent d'autres composés (tableau 1.2) tels que les lipides, les protéines et les matières minérales, dont les teneurs et les localisations par rapport au grain, dépendent de l'origine botanique, des conditions de biosynthèse et de son histoire technologique (séparation, séchage).

Amidon	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Lipides (%)	Protéines (%)	Minéraux (%)	Teneur en eau (%)
Blé	26-27	67-68	0,63	0,3	0,1	13
Maïs	26-28	71-74	0,63	0,3	0,1	12-13
Maïs cireaux	<1	99	0,23	0,1	0,1	-
Amylomaïs	52-80	18-46	1,11	0,5	0,2	-
Pomme de terre	20-24	65-85	0,03	0,05	0,3	18-19

Tableau 1.2: Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques (Guilbot,1985)

3.2. Organisation granulaire

L'amidon est stocké sous forme de particules blanches semi-cristallines (figure 1.5). Ces particules sont insolubles dans l'eau mais capables de gonfler légèrement à température ambiante en présence d'un excès d'eau. Ils présentent une grande variété de forme et de taille qui dépendent de l'origine botanique et de la teneur en amylose.

Les granules d'amidon sont des entités semi-cristallines, organisées sur une échelle à quatre niveaux: l'échelle moléculaire ($\sim \text{Å}$), l'échelle lamellaire ($\sim 90\text{Å}$), l'échelle dite de croissance radiale ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) et l'échelle granulaire (1 à $100\mu\text{m}$) (Waigh, 2000).

Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule est basé sur l'existence de parties dites semi-cristallines et de parties amorphes. La structure en forme de grappe de l'amidon est présentée sur la Figure 1.6. L'organisation régulière des régions amorphes et cristallines est la cause de sa biréfringence connue sous le nom de croix de Malte (French, 1984). A l'intérieure de cette structure, on note des zones où se trouve la quasi-totalité des points de branchement (liaison α -1,6 glucosidique) et des zones où se trouve la

quasi-totalité des enchaînements par les liaisons α -1,4 glucosidique. Cette dernière association entraîne une orientation parallèle des chaînes.

L'analyse de l'amylopectine montre que la zone de ramification est une région amorphe alors que la région renfermant les enchaînements en α -1,4 présente une structure cristalline. Il existe trois principaux types de chaîne d'amylopectine:

- les chaînes de type A (Degrés de Polymérisation (DP) \approx 15) qui forment des arborescences terminales,
- les chaînes de type B (DP \approx 45) qui forment l'ossature de la molécule,
- les chaînes de type C (DP \approx 60) qui sont les chaînes initialement biosynthétisées et portent une extrémité réductrice.

L'ensemble des chaînes A, appartenant à une même chaîne B, forme un cluster ou grappe élémentaire. Les chaînes A ont la possibilité de s'associer pour former une double hélice gauche à 6 résidus de glucose par spire (Buléon, 1998). Cette propriété permet de caractériser l'origine des différents types d'amidon et en grande partie leurs propriétés physico-chimiques.



Figure 1.5 : Image MET d'une granule d'amidon- représentation de la succession des lamelles cristallines et amorphes (Rubio et al. 2007)

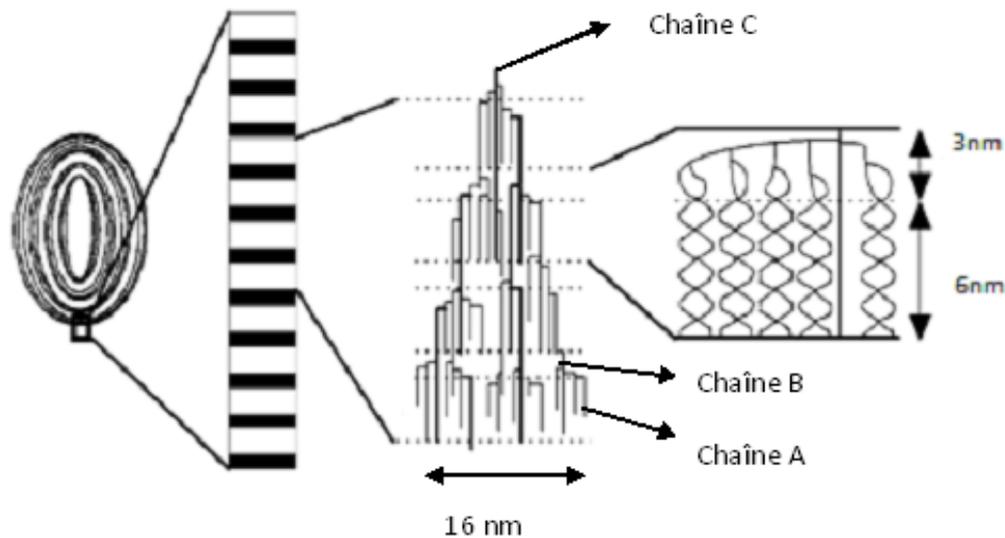


Figure 1.6: Représentation schématique de la structure d'une granule d'amidon (Buléon, 1998)

Description de la maille cristalline

La nature semi-cristalline de l'amidon a été mise en évidence par diffraction des rayons X. L'amidon peut être classé en trois groupes, selon leur variété (figure 1.7) :

- Le type A est organisé suivant une maille monoclinique ($a=2,124$ nm, $b=1,172$ nm, $c=1,069$ nm, $\gamma=123^\circ$) ou quatre molécules d'eau sont présentes entre les doubles hélices. Il est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux) (Imberty, 1991).
- Le type B caractérise des amidons de tubercule et de céréales riches en amylose. Il a une symétrie hexagonale ($a=b=1,85$ nm, $c=1,4$ nm) générant un canal central où se placent trente-six molécules d'eau (Imberty, 1991).
- Le type C est caractéristique des amidons de légumes. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B et est une structure intermédiaire entre les deux structures A et B (Imberty, 1991).

Pour les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires s'organisent en doubles hélices gauches à 6 unités de glucose par spire. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de l'hélice. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A (figure 1.8) ou B (figure 1.9). Les deux polymorphes A et B (figure 1.7) diffèrent donc par l'empilement des doubles

hélices dans la maille cristalline. Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale. L'autre différence majeure entre ces deux structures est la quantité d'eau que la maille contient. En effet, dans une maille monoclinique, quatre molécules d'eau sont fixées tandis qu'il y en a trente-six dans une maille hexagonale. La littérature indique qu'une forte humidité et une température basse favorisent la formation de la structure B tandis qu'une température élevée et une faible humidité favorisent la formation de la structure A (figure 1.10) (Sarko, 1978).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15% et 45% selon l'origine botanique. L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon.

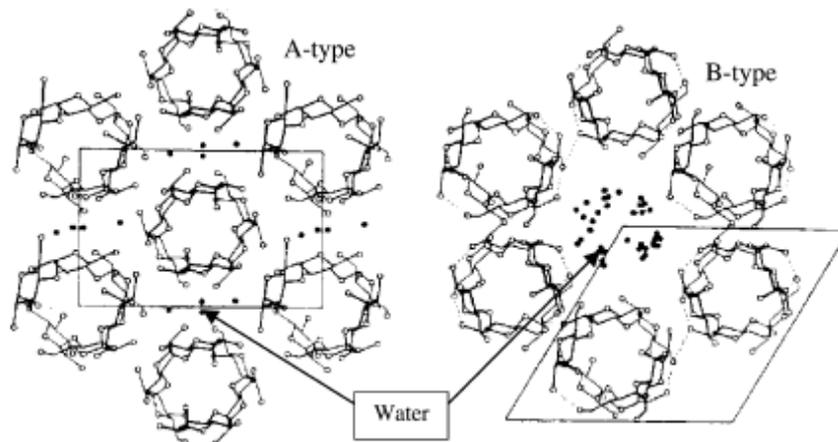


Figure 1.7: Les polymorphes A et B de l'amylose (Sarko, 1978)

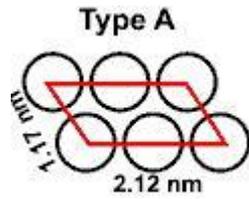


Figure 1.8: Cristal monoclinique de type A

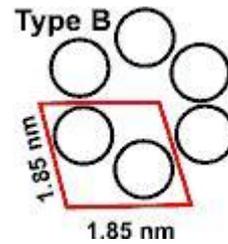


Figure 1.9: Cristal hexagonal de type B

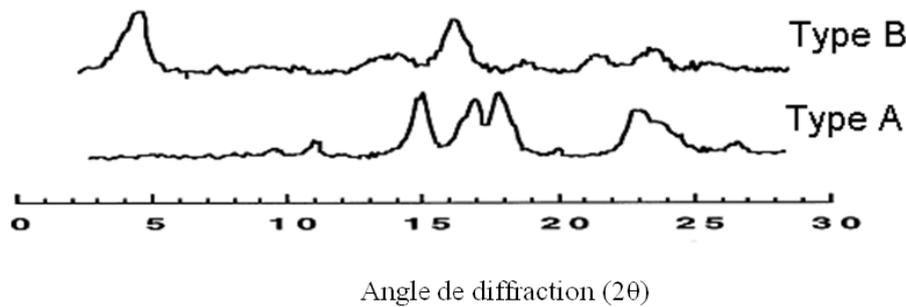


Figure 1.10: Diffractogrammes obtenus par DRX des structures cristallines A, B de l'amidon

(Sarko, 1978)

3.3. Transformation de l'amidon

A l'exception des cas où l'amidon natif est utilisé comme charge, toutes les autres applications sont basées sur la disparition de la structure cristalline. Ceci est facilement réalisable par l'extrusion en milieu condensé (plastification) ou par la solubilisation en solution (gélatinisation). L'amidon natif a une température de transition vitreuse (T_g) plus élevée que sa température de décomposition thermique ($T_d \approx 200^\circ\text{C}$) en raison des interactions fortes dues aux liaisons hydrogène entre les chaînes. Lorsque l'amidon subit une transformation et qu'il devient majoritairement amorphe, la température de transition vitreuse (T_g) baisse et donc l'utilisation de l'amidon dans les procédés conventionnels des polymères synthétiques, comme l'extrusion et l'injection, devient possible. Les deux techniques de transformation de l'amidon, la gélatinisation et la plastification, sont expliquées dans les paragraphes suivants.

3.3.1. Gélatinisation de l'amidon

Les propriétés des produits à base d'amidon dépendent de la température de gélatinisation (T_G) et de la température de fusion (T_f) de l'amidon. La gélatinisation implique la transformation de l'amidon granulaire en une pâte viscoélastique.

La gélatinisation est définie comme l'effondrement de l'ordre moléculaire au sein du granule accompagnée par des changements irréversibles des propriétés comme l'accroissement de la taille du granule, la fusion des cristaux, la perte de la biréfringence, l'augmentation de la viscosité et la solubilisation (Atwell, 1988). Quand l'amidon est mis en suspension à température ambiante, une certaine quantité d'eau est adsorbée et la taille des granules augmente légèrement. Pendant le chauffage de la suspension d'amidon, la forme des granules et les propriétés optiques, comme la biréfringence, ainsi que les spectres de DRX sont maintenus jusqu'à T_G . L'accroissement irréversible des propriétés des granules se produit lorsque la suspension d'amidon est chauffée au-dessus de T_G . L'eau pénètre alors dans les régions amorphes constituées d'amylose et dans la joncture de ramification de l'amylopectine. L'accroissement est accompagné par une perte d'ordre et donc de la cristallinité. La désagrégation des régions cristallines est suivie du dépliement des doubles hélices jusqu'à ce que la structure des sphérolites soit partiellement ou complètement détruite. Pendant le processus, on n'a pas de dégradation ou de dépolymérisation des chaînes en raison du faible cisaillement exercé sur l'amidon. Il faudra veiller pendant la mise en œuvre à contrôler la quantité d'eau qui influence la gélatinisation et la fusion des granules (Van Soest, 1995).

Toutefois, Perry et Donald (2000) ont montré que la gélatinisation se produit même en absence d'eau. Cependant, sans eau, la gélatinisation se produit à température plus élevée (Nashed, 2003) (Tan, 2004).

3.3.2. Plastification de l'amidon

L'extrusion est une technique de mise en œuvre qui combine l'énergie mécanique et l'énergie thermique. L'énergie mécanique spécifique (EMS) présente la principale contribution énergétique de ce procédé. Elle atteint couramment 500 kJ/kg (Colonna, 2006). L'énergie est transmise sous forme de cisaillement. Elle conduit facilement à la destruction de l'amidon par fragmentation. Une fois que la phase est fondue, et plus précisément qu'une suspension de

fragments de grain dans une matrice fondue est obtenue, elle s'accompagne d'une dépolymérisation modérée en particulier de l'amylopectine (figure 1.11) (Barron C, 2002).

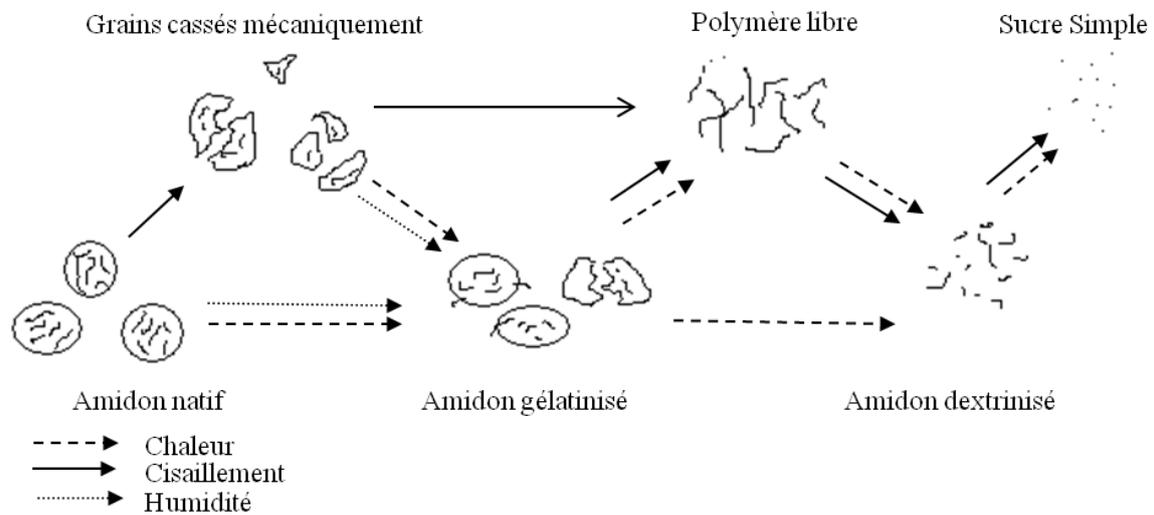


Figure 1.11 : Différents états de l'amidon

Le comportement mécanique de l'amidon thermoplastique dépend notamment de la formation de réseaux et de la structure de l'amidon dans le réseau. Le réseau est tenu par des interactions polymère-polymère et polymère-additif du type liaisons Hydrogène et forces de Van der Waals. Les matériaux à base d'amidon sont viscoélastiques et leurs comportements mécaniques sont classés en fonction de la quantité de plastifiant. On constate i) un comportement vitreux quand une faible quantité de plastifiant est ajoutée, ii) un comportement élastique (par un passage de l'état vitreux à l'état élastique par une transition) pour les quantités plus élevées en plastifiant iii) un comportement de type gel pour une grande quantité de plastifiant ajouté (Van Soest J. , 1995). La transition de l'état vitreux à l'état élastique est caractérisée par la température de transition vitreuse (T_g). En augmentant la quantité de plastifiant, les interactions entre les chaînes diminuent et la mobilité augmente, ce qui rend le matériau flexible et élastique. Par conséquent, en fonction des conditions opératoires du procédé et de la quantité de plastifiant ajouté, l'amidon plastique peut avoir une structure complexe. Cette structure complexe est composée de résidus de la structure granulaire de l'amidon gonflé, partiellement fondus, des granules déformées ou désorganisées, des granules complètement fondus et de l'amidon recristallisé. La structure de l'amidon et la morphologie sont déterminées par la quantité de désorganisation, par la fusion de l'amidon granulaire et aussi par le processus de vieillissement dans les conditions opératoires.

3.3.2.1. Choix du plastifiant

Comme cela est expliqué dans le paragraphe précédent (§2.3.2), afin de transformer l'amidon en polymère thermoplastique avec une température de transition vitreuse (T_g) plus faible que sa température de dégradation, il faut effectuer une plastification. La maîtrise de la température de transition vitreuse est influencée par la teneur en plastifiant et par sa structure chimique. Comme c'est le cas pour les polymères synthétiques, un agent plastifiant introduit pour faciliter la mise en forme, provoque également la diminution de la température de transition vitreuse.

Plusieurs agents plastifiant ont été testés pour leur pouvoir de déstructuration des granules d'amidon. Si l'agent est efficace, les croix de Malte, qui caractérisent les cristallites des grains, disparaissent. Par l'observation en lumière polarisée d'un système amidon-eau, il apparaît que l'eau déstructure les granules et plastifie donc l'amidon de manière naturelle (Van Soest, 1996 ; Hulleman, 1998). L'addition d'eau permet de diminuer la température de fusion et la température de transition vitreuse de l'amidon. L'ajout d'eau baisse la température de transition vitreuse d'environ 10°C par pourcentage d'eau (Bizot, 1997). Ainsi, les propriétés mécaniques de l'amidon sont dépendantes de sa teneur en eau et de l'humidité relative. Mais l'eau peut aussi se volatiliser lors de la mise en œuvre et durant le conditionnement. Pour stabiliser ces propriétés par rapport aux variations de l'humidité ambiante, il faut ajouter un autre composé possédant une concentration supérieure à la teneur en eau et qui ne s'évapore pas dans les conditions du procédé. Le glycérol a été beaucoup utilisé en raison de sa température d'ébullition élevée ($T_e=290^\circ\text{C}$). Ce plastifiant a également pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse (T_g). Ainsi, pour des taux de glycérol variant de 0 à 25%, la T_g diminue de 90°C à -10°C pour un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative, selon Lourdin et al. (1997) (figure 1.12).

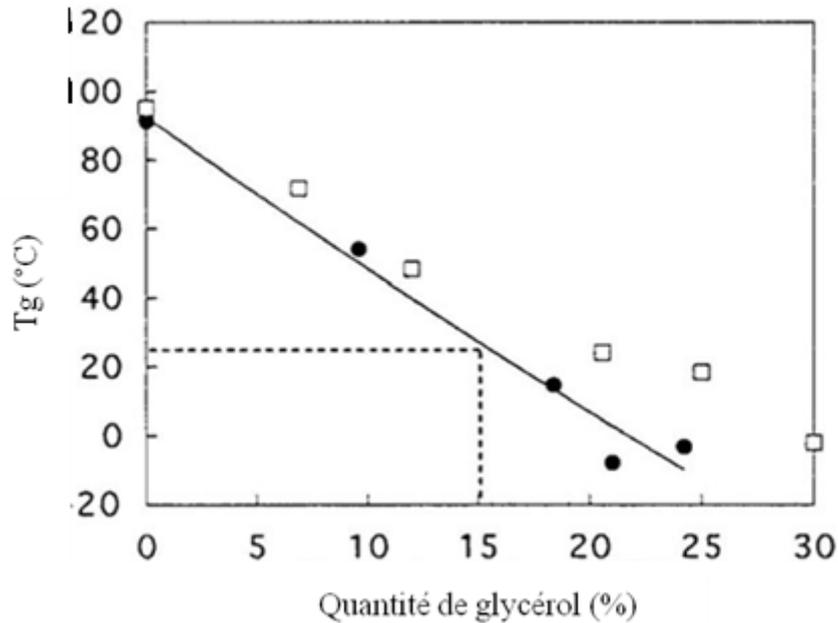


Figure 1.12: Variation de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative en fonction de la teneur en glycérol; (□) Tg déterminée par DMTA; (●) Tg déterminée par DSC (Lourdin, 1997)

De même, Avérous et al. (2000) ont déterminé l'influence de la teneur en glycérol sur la Tg d'un amidon par DSC et DMTA. Selon ces mêmes auteurs, la Tg de l'amidon diminue de 43°C à -20°C avec des taux de glycérol variant de 13,5% et 53,8%. Cependant, le glycérol s'associe aussi à l'eau au sein de la matrice amyliacée. Au cours du stockage (l'humidité ambiante) la Tg de l'amidon plastifié varie. Lourdin et al. (1997) ont ainsi étudié la variation de la Tg de l'amidon de pomme de terre en fonction de l'humidité relative pour différentes concentrations en glycérol (figure 1.13). Leurs résultats sont en accord avec ceux de Forssell et al. (1997) et montrent que pour une teneur constante en glycérol, la température de transition vitreuse peut encore varier de 150°C à 10°C pour des teneurs en eau allant de 1% à 17% respectivement

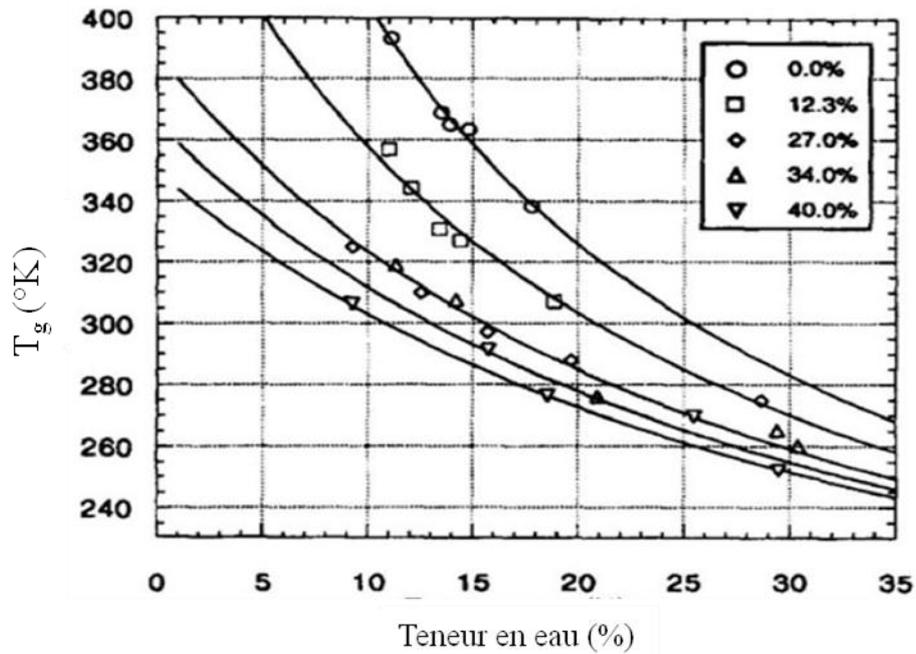
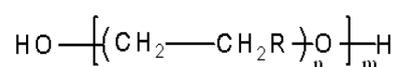


Figure 1.13 : Variation de la température de transition vitreuse d'amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau, à diverses concentrations en glycérol (Lourdin, 1997)

On constate généralement deux différents mécanismes de plastification :

- La rupture des liaisons fortes entre les chaînes de l'amidon grâce aux interactions fortes de type Hydrogène entre le plastifiant et les chaînes d'amidon. Par conséquent le mouvement des chaînes de l'amidon est amélioré. Les petites molécules d'eau ou les polyols permettent ce type de plastification.
- Le plastifiant engendre un effet d'encombrement stérique et ainsi augmente l'espace entre les chaînes de l'amidon. Ce type de plastifiant à une cinétique de plastification plus lente et moins efficace que le premier type de plastifiant mais empêche la rétrogradation de l'amidon due à une recristallisation de l'amylose et de l'amylopectine (Yu, 2005).

La désorganisation de l'amidon demande un pouvoir de solvatisation qui est seulement possible avec les molécules contenant des proportions élevées de groupes hydroxyle. Róz et al. (2006) ont proposé les structures suivantes :



où $n=1$ ou 2 ; $m=1, 2$ ou 3 et $R=H$ ou CH_3 .

Saturation

L'eau réagit différemment en fonction de sa teneur dans le système. Elle est absorbée sur les sites primaires puis elle forme des multi couches et enfin il y a la formation d'une phase liquide. Ce phénomène d'adsorption implique premièrement une liaison spécifique de plastifiant et deuxièmement une séparation de phase. Cette formation d'une phase liquide suggère la présence d'une concentration spécifique qui correspond à la saturation des sites du polymère par le plastifiant. Cette saturation affecte les propriétés des films de l'amidon (Godbillot, 2006).

Différentes concentrations de saturation en plastifiant sont données par différents auteurs (Lourdin, 1997) (Myllarinen, 2002). La figure 1.14 montre l'absorption d'eau de films d'amidon pour différentes taux d'humidité relative dans l'air et pour différentes concentrations en glycérol. La ligne rouge indique la concentration de saturation. La saturation correspond aux liaisons Hydrogène qui se forment entre l'amidon et l'eau d'une part et entre l'eau et le glycérol d'autre part. La saturation de l'amidon avec le glycérol se produit pour des quantités plus faibles en glycérol lorsque l'humidité relative est élevée (Godbillot, 2006).

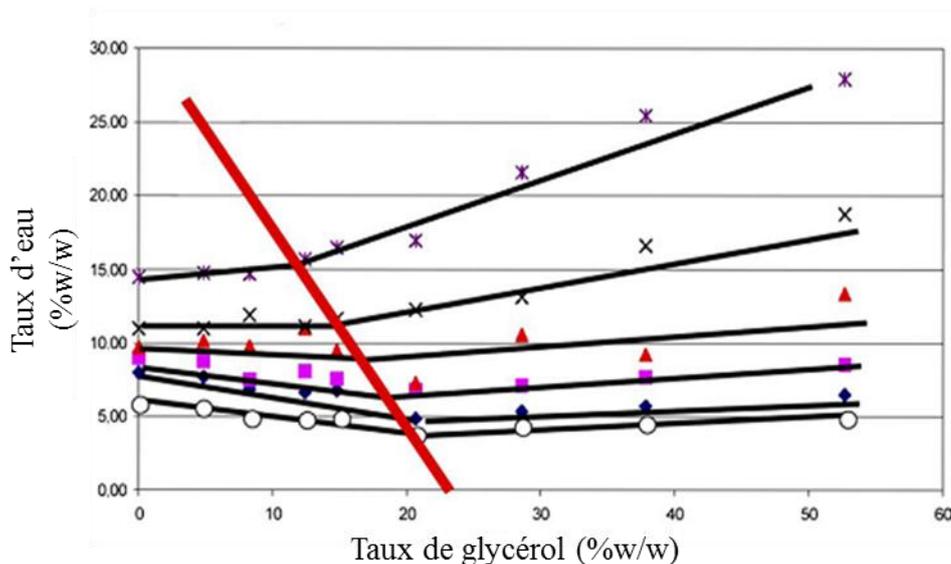


Figure 1.14 : Représentation d'isotherme de sorption de l'eau (teneur en eau) en fonction du pourcentage en glycérol à différents taux d'humidité relative (de bas en haut: 11%, 33%, 44%, 58%, 68% et 80% d'humidité relative) (Godbillot, 2006)

Taguet et al. (2009), ainsi que Forsselle et al. (1997) ont trouvé un seuil de plastification de l'amidon de 28 % en masse de glycérol. Ces résultats sont en accord avec une étude récente sur les propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à forte teneur en glycérol (Rodriguez-

Gonzalez, 2004). Rodriguez-Gonzalez et al. (2004) ont constaté la non-linéarité du module élastique de l'amidon thermoplastique, pour des concentrations proches de 30% (en masse) en glycérol. Ils ont expliqué cette non-linéarité par l'analogie avec la théorie de la percolation des composites. Lorsqu'on augmente la concentration en charge dans les composites, on observe la non-linéarité du module élastique due à une inversion de phase. L'amidon thermoplastique peut être considéré comme un système homogène composé d'un réseau élastique rigide et d'une région amorphe souple. Les cristaux des complexes d'amylose, les molécules enchevêtrées, les sites faiblement plastifiés, ou une combinaison de ces derniers, constituent le réseau élastique rigide. Les régions souples et amorphes sont constituées de parties riches en glycérol. A un taux de plastification de 33% en glycérol, malgré la présence des parties à la fois élastiques et rigides, les régions souples et amorphes dominent la réponse viscoélastique du polymère. Pour les concentrations en glycérol supérieures à cette concentration, les paramètres rhéologiques de l'amidon sont très peu influencés. Alors que pour des concentrations inférieures à 30% en glycérol, une inversion de phase, de la matrice souple à une matrice rigide, se produit. Les réponses viscoélastiques sont dominées dans ce cas par le réseau élastique dur. Ceci suggère un seuil de plastification en glycérol de 30% (Rodriguez-Gonzalez, 2004).

A l'inverse de la plastification, l'antiplastification conduit à une augmentation du module élastique du matériau à l'état vitreux par ajout d'additif de faible poids moléculaire. Cet effet inverse provient des mobilités moléculaires locales détectables par analyse thermomécanique dynamique (DMTA) (Lourdin, 1997). Gaudin et al. (2000), dans le cas d'un système amidon/eau/sorbitol, montrent également la relation qui existe entre la mobilité locale et les phénomènes d'antiplastification. L'antiplastification conduit à la formation d'un réseau de liaisons Hydrogène entre plastifiant et amidon conduisant à une rigidification du matériau, en dessous d'une concentration critique en plastifiant (Gaudin, 2000).

Une mauvaise tenue à l'eau, un vieillissement important et une densité relativement élevée ($\approx 1,4$) sont à l'heure actuelle les caractéristiques les plus pénalisantes de ces matériaux. Le challenge actuel est d'obtenir un matériau dont les propriétés offrent un équilibre acceptable entre ses performances (principalement mécaniques), son coût et sa biodégradabilité (Colonna, 2006).

3.4. Vieillessement

Outre la nature et le taux de plastifiant incorporés pendant la mise en forme, les conditions de stockage jouent un rôle sur les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon. Lors du conditionnement, la température, la durée de stockage et l'humidité relative sont susceptibles de conduire à des modifications structurales de l'amidon. Deux types principaux de vieillissement peuvent intervenir dans le cas de l'amidon:

Le vieillissement physique:

Le terme "vieillessement physique" se distingue du phénomène de "vieillessement chimique" par l'absence de modifications irréversibles de type scission de chaînes, oxydation, réticulation etc. (Verdu, 1984). Un vieillissement physique induit des changements réversibles des propriétés par relaxation de volume (densification) avec ou sans transfert de masse d'eau et de plastifiant.

Le vieillissement physique se produit dans un domaine de température limité par la température de transition vitreuse (T_a) et par la première température de transition sous-vitreuse (T_b). Entre ces deux limites, l'amplitude des mouvements moléculaires est diminuée mais les mouvements locaux sont possibles.

Le vieillissement par recristallisation:

Le vieillissement par recristallisation ou rétrogradation se produit à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Les molécules de l'amidon s'associent dans une structure plus ordonnée, par exemple par la formation de simple point de joncture, par l'enchevêtrement, par la formation de cristaux et d'hélices. La vitesse de recristallisation et la rétrogradation dépendent de la quantité de plastifiant et donc de la température de transition vitreuse.

Au niveau moléculaire, une série de changements structuraux s'effectue pendant le conditionnement de l'amidon thermoplastique au-dessus de sa température de transition vitreuse. Premièrement, les doubles hélices et les agrégats de doubles hélices (arrangements à courte distance) sont formés et ensuite la cristallisation (arrangement à longue distance) s'effectue. La vitesse de cristallisation est influencée par la quantité d'amylose, la source botanique de l'amidon et le conditionnement. La cristallisation de l'amylose est rapide en comparaison avec celle des chaînes d'amylopectines. Elle peut être intermoléculaire ou

intramoléculaire. Une co-cristallisation de l'amylopectine avec l'amylose, qui a été suggéré pour la rétrogradation de l'amidon dans les gels, peut aussi exister (Van soest, 1997).

Pendant le vieillissement, la quantité de plastifiant affecte la vitesse de cristallisation. Des quantités plus élevées de plastifiant augmentent la mobilité des chaînes de l'amidon et diminuent la température de transition vitreuse. La vitesse de cristallisation augmente avec l'augmentation de la quantité d'eau introduite. Pendant les premiers jours de conditionnement, les propriétés de l'amidon thermoplastique (TPS) changent rapidement. Une augmentation de la quantité de simple hélice d'amylose et la cristallinité de type B est observée. Ceci a un effet rapide et efficace sur l'augmentation de la résistance et la rigidité du réseau. La réduction de l'élongation à la rupture et de la fluidité du TPS s'explique par la formation de cristaux qui permettent la réticulation physique et permanente (Van Soest, 1997).

3.5. Cristallinité de l'amidon thermoplastique

Sur les échantillons d'amidon thermoplastique (TPS) après traitement, deux types de cristallinité sont observés: i) la cristallinité résiduelle (la cristallinité de type A, B ou C causée par la fusion incomplète de l'amidon pendant le traitement) et ii) la cristallinité induite par le traitement, la cristallinité d'amylose de type V_H , V_A ou E_H (§2.5.1.2) qui sont créés pendant le procédé thermomécanique. Ces différentes structures cristallines sont expliquées dans les paragraphes suivants.

3.5.1. Cristallinité résiduelle

Le degré de désorganisation et la fusion de l'amidon granulaire sont ajustés par la quantité de plastifiant ajouté et par le choix des paramètres du procédé comme le cisaillement, la viscosité à l'état fondu et la température. L'augmentation de la température et du cisaillement facilitent la fusion des granules. La composition du mélange influence indirectement le taux de cristallinité résiduelle. Des quantités plus faibles de glycérol ou de plastifiant réduisent la teneur en cristallinité résiduelle. Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité à l'état fondu et donc une augmentation du cisaillement sur le mélange. Ainsi, la cristallinité résiduelle native observée est due à une fusion incomplète de l'amidon.

3.5.2. Cristallinité induite par le procédé

La cristallinité induite par le procédé, aussi influencée par les paramètres d'extrusion, est causée par la cristallisation rapide de l'amylose en structure de simple hélice. Ces structures sont nommées dans la littérature V_A , V_H , et E_H . Les diagrammes de DRX de ces structures sont comparés sur la Figure 1.. Le V_H , est en forme d'hélice gauche à 6 unités de glucose par spire dans une maille orthorhombique avec les paramètres de maille $a=13,65 \text{ \AA}$, $b=23,70 \text{ \AA}$ et $c=8,05 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $P2_12_12_1$) (Rappenecker, 1981); (Zobel, 1967) ou dans une maille hexagonale avec les paramètres $a=b=13,65 \text{ \AA}$ et $C=8,05 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $p6_522$) (Brisson, 1991). Les paramètres obtenus dans la littérature peuvent être différents en raison de l'hydratation de la maille. La deuxième structure est nommée V_A . Son réseau est indexé comme une maille orthorhombique avec les paramètres de maille $a=13,0 \text{ \AA}$, $b=22,5 \text{ \AA}$ et $c=7,9 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $P2_12_12_1$). Ce réseau d'amylose est plus contracté et contient moins d'eau que le réseau V_H (Winter, 1974).

Le troisième type de structure observée est une hélice simple d'amylose identifiée comme E_H . Dans la forme sèche, le réseau a été décrit comme une hélice simple à 7 unités de glucose par spire avec des paramètres de maille $a=b=14,7 \text{ \AA}$ (Yamashita, 1971). Dans sa forme humide, le réseau a été décrit comme une hélice à 6 unités de glucose par spire dans une maille orthorhombique dont les paramètres sont : $a=28,3 \text{ \AA}$, $b=29,3 \text{ \AA}$ et $c=8,0 \text{ \AA}$ (Buléon, 1990).

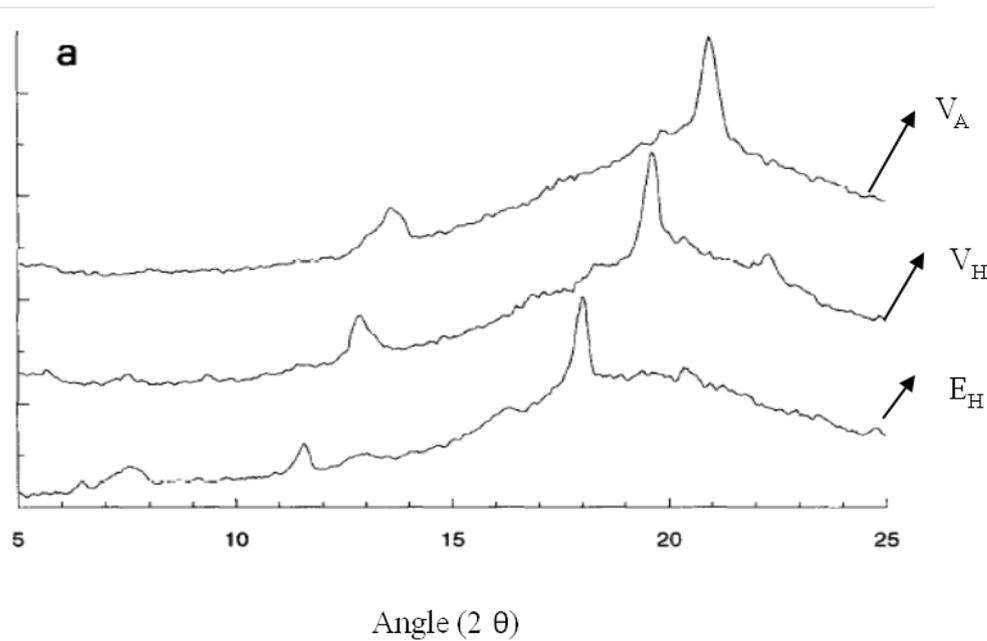


Figure 1.15: Diagrammes de diffraction des trois structures cristallines de type V de l'amidon thermoplastique (Van Soest, 1996)

Les paramètres qui influencent la cristallisation induite par le procédé sont (Van Soest, 1995):

Le temps de séjour: on a alors une augmentation de la cristallinité de type E_H lorsqu'on augmente le temps de séjour dans le malaxeur car ce dernier provoque une augmentation du cisaillement et donc de la désorganisation du granule. Le cisaillement combiné avec la libération de l'amylose (par la désorganisation de la structure granulaire), produit un polymère amorphe à l'état fondu avec une quantité élevée d'amylose étirée. Cette orientation des chaînes peut provoquer la cristallisation de l'amylose pendant le refroidissement (Van Soest, 1995).

La vitesse de rotation des vis: une augmentation de la vitesse de rotation des vis conduit à la cristallinité de l'amylose de type hélice singulier (Van Soest, 1995).

La température du procédé: Van Soest et al.(1995) ont constaté une augmentation de la cristallinité de type E_H en fonction de température d'extrusion due à une meilleure désorganisation des granules pour des températures plus élevées. Deux types de cristallinités sont observés en fonction de la température du procédé. Au-delà de 180°C , la structure E_H est favorisée alors que pour des températures inférieures à 180°C , une structure de type V_H est formée.

La quantité de plastifiant: pour l'amidon de pomme de terre, la structure préférable dans la condition standard est E_H . Selon Van Soest (1995), lorsqu'on ajoute 20% (en masse) d'eau pendant l'extrusion, on constate l'existence d'une cristallinité de type B, due à une recristallisation dans un milieu riche en eau. En diminuant la quantité d'eau présente dans le milieu, on augmente la formation des cristaux de type E_H .

3.6. Propriétés mécaniques de l'amidon

Les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon peuvent être influencées par plusieurs facteurs comme:

L'origine botanique de l'amidon: En fonction du taux d'amylose et d'amylopectine, les matériaux à base d'amidon ont des propriétés différentes à la rupture. Les matériaux amyloacés comme le blé, le maïs et la pomme de terre qui contiennent 25% d'amylose, montrent des contraintes à la rupture supérieures à celles d'un matériau comme le maïs cireux qui contient 1% d'amylose (Hulleman, 1998).

La plastification de l'amidon: En fonction du taux de plastifiant et des conditions du procédé, les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique changent. La présence de l'amidon granulaire partiellement ou complètement déstructuré, provoque une diminution des propriétés mécaniques comme par exemple la réduction de la résistance à la rupture et de l'élongation à la rupture en raison d'une interaction limitée entre l'amylose et l'amylopectine (Hulleman, 1998). Les variations de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture de films d'amidon à teneur en glycérol variable sont représentées sur la figure 1.16. L'allongement à la rupture augmente rapidement à partir de 12% de glycérol tandis que la contrainte maximale chute brutalement. Gaudin et al. (2000) ont montré l'existence d'un seuil de concentration critique de plastifiant entre 18% et 20%. En dessous de ce seuil, un comportement similaire à l'antiplastification est observé et, au-delà, il s'agit de la plastification conventionnelle (figure 1.17). Le tableau 1.3 présente les propriétés mécaniques d'amidon de blé plastifié par du glycérol avec un rapport glycérol/amidon variant de 0,135 à 0,538 (Averous, 2000). Les propriétés de l'amidon plastifié dépendent de la teneur en glycérol. Le module d'Young et la contrainte maximale diminuent quand la teneur en glycérol augmente. Par contre, l'allongement à la rupture augmente. A température ambiante, les auteurs observent donc deux types de comportement mécanique pour l'amidon plastifié. Pour

une faible teneur en plastifiant (ratio < 0,2), le matériau est rigide et cassant. Pour des ratios supérieurs à 0,2, le matériau est souple et ductile. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.

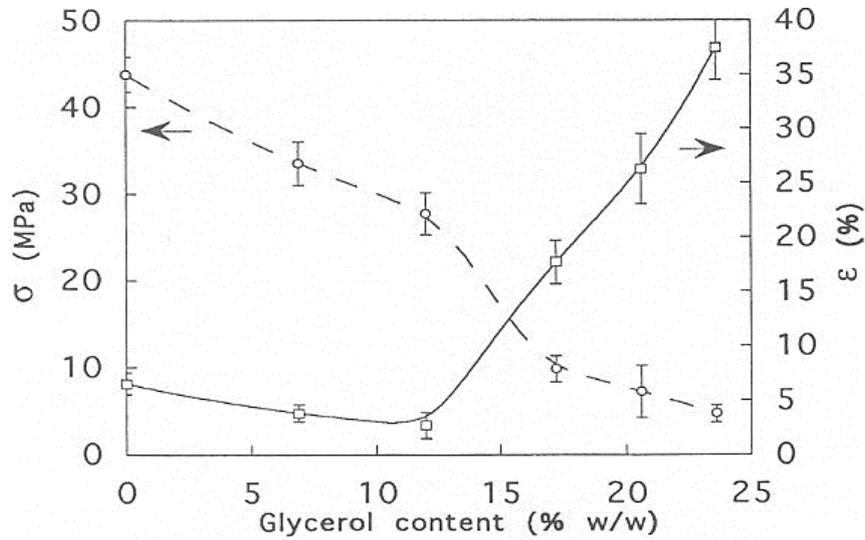


Figure 1.16: Evolution de la contrainte maximale (○) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C (Lourdin et al.1997)

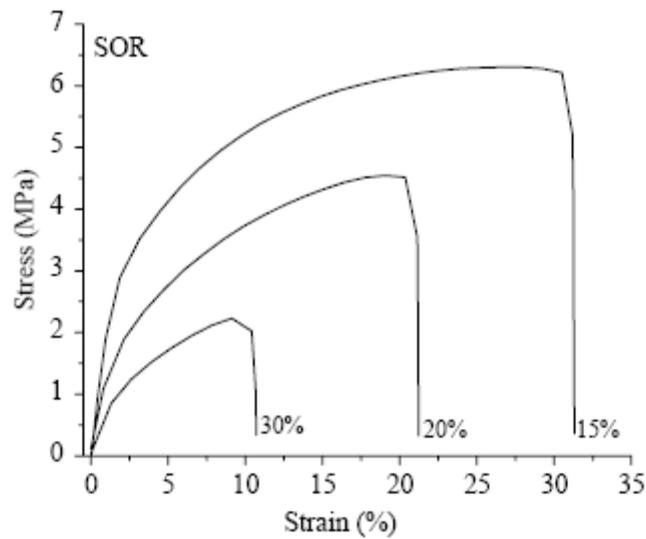


Figure 1.17 : Phénomène d'antiplastification avec le sorbitol (Da Roz, 2006)

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

Tableau 1.3: Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol (stockage : 23°C, 50%HR) (Averous, 2000)

La cristallinité résiduelle et celle induite par le processus de plastification: Le comportement mécanique d'un matériau amylicé est sensible à son degré de cristallinité. Le développement de la cristallinité après mise en œuvre varie en fonction de la méthode de transformation utilisée. L'extrusion ou la compression de l'amidon entraîne une cristallinité de type E ou V (Van Soest, 1997) et une cristallinité de type B pour les procédés en excès d'eau comme le casting (Rindlav-Westling, 1998). Les conditions opératoires de l'extrusion comme la vitesse de rotation des vis, le temps de séjour du polymère et la température d'extrusion affectent aussi la quantité et le type de cristaux formés (Van Soest, 1996). Une augmentation de la cristallinité provoque une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation de la contrainte. Ces modifications de propriétés mécaniques s'expliquent par une augmentation du nombre des doubles hélices des chaînes externes de l'amylopectine entraînant ainsi une mobilité réduite et donc une augmentation du module (Van Soest J. D., 1996). La cohésion d'un tel matériau est limitée. La formation favorisée des liaisons intramoléculaires par rapport à des structures en double hélice intermoléculaire, conduisent à des ruptures internes et à une perte de l'allongement à la rupture (Van Soest, 1996).

Le vieillissement (physique ou par rétrogradation) : Il faut toutefois souligner que les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié évoluent avec le temps, même sous humidité et température contrôlées, car le matériau subit des réorganisations structurales. Ce vieillissement, après mise en forme, se traduit par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité (tableau 1.3). Les variations des propriétés mécaniques sont dues à la formation, au cours du stockage, de structures cristallines de type B lorsque des

teneurs élevés en eau sont utilisées pendant la transformation (Van Soest, 1996). Ce phénomène se poursuit de nombreuses semaines après la mise en œuvre de l'amidon (Avérous, 2000). Lourdin et al. (1997) ont également montré l'influence dû vieillissement physique sur les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié. Une augmentation significative du module d'Young et de la contrainte maximale est aussi observée. Cela est dû à une post-cristallisation de l'amidon plastifié et à un vieillissement par rétrogradation (Van Soest et al. 1996).

4. Poly (acide lactique) (PLA)

Le poly (acide lactique) (PLA) est un polymère biodégradable. C'est un produit entièrement à base de ressources renouvelables comme le maïs, la betterave à sucre, le blé et d'autres produits riches en amidon. Le PLA a beaucoup été étudié pour deux raisons:

- i) pour ces excellentes caractéristiques physiques et chimiques et pour sa facilité de mise en forme
- ii) pour sa facilité de recyclage. Le PLA, comportant des liaisons ester au sein de ces chaînes, est sensible à l'hydrolyse chimique et enzymatique, ce qui lui confère son caractère biodégradable. Il peut être dégradé par les microorganismes pour produire du CO₂ et de l'eau qui sont ensuite recyclés en amidon par la photosynthèse. Ainsi, l'amidon produit, peut être à nouveau utilisé pour produire de l'acide lactique par fermentation.

4.1. Procédé de fabrication de PLA

Il existe deux voies principales pour accéder au poly (acide lactique) (Quentin, 2004):

- la voie de Carothers encore développée par Mitsui Toatsu qui part de l'acide lactique (figure 1.18) en milieu solvant. L'eau de condensation est éliminée en opérant sous un vide poussé. Les masses molaires obtenues sont relativement faibles.
- à partir de **lactide** (figure 1.19). C'est la voie la plus utilisée industriellement qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées. L'acide polylactique produit par condensation de l'acide lactique est dépolymérisé, produisant du lactide. Le lactide est purifié par distillation sous vide. Il est ensuite polymérisé, toujours en masse, en

présence de catalyseur, le plus généralement, le 2-ethylhexanoate d'étain appelé octoate d'étain avec éventuellement addition de PCl_3 . Cette polycondensation par ouverture de cycle conduit à des polymères dont les chaînes sont constituées d'unités lactiques isomères de formes optiques D et L, en différentes proportions (Figure 1.20), celles-ci varient avec les paramètres du procédé. La proportion de ces différentes conformations joue un rôle sur les propriétés finales du PLA, en terme notamment de températures de transition et de taux de cristallinité. Selon Amass et coll. (Amass, 1999), le PLLA correspond à un composé hautement cristallin alors que le mélange des isomères D et L conduit à un polymère amorphe, les unités D et L étant distribuées au hasard tout au long de la chaîne du polymère.

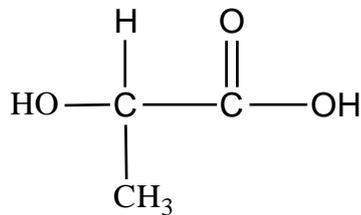


Figure 1.18: Structure d'acide lactique

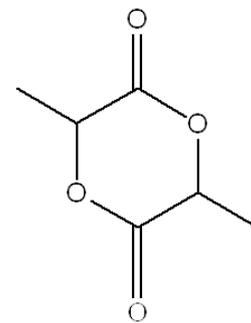
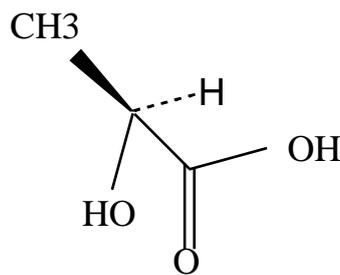
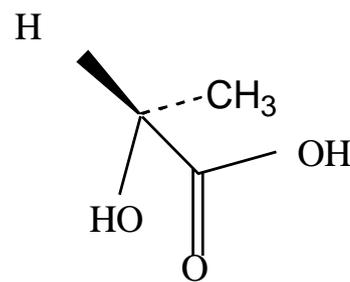


Figure 1.19: Structure du lactide



a)



b)

Figure 1.20 : a) Structure du L-acide lactique et b) Structure du D-acide lactique

4.2. Propriétés physique du PLA

Le PLA est un matériau rigide et cassant. Le PLA utilisé dans ce travail a une température de transition vitreuse de 60°C. Il présente une température de cristallisation de 110°C et une température de fusion de 158°C. Un des points faibles du PLA est sa faible température de transition vitreuse. Pour des températures supérieures à sa température de transition vitreuse (Tg), seule la partie cristalline du PLA peut conférer les propriétés mécaniques souhaitées. En ajoutant des agents de nucléation ou un plastifiant au PLA, on peut augmenter la vitesse de cristallisation du PLA. Le taux maximum de cristallinité est de 40% (Li, 2007). Le taux de cristallinité augmente avec l'ajout d'un plastifiant. Ce dernier augmente la mobilité des chaînes et facilite ainsi leur réorganisation. Son module d'Young est égal à 2050 MPa et son élongation à la rupture est de 10%. La densité du PLA est de 1,25. Ces propriétés mécaniques le placent au niveau du polystyrène. Par ailleurs, il est possible de modifier ces propriétés par plastification, par mélange avec un autre polymère ou une avec une charge, par réticulation ou ajout de fibres. Comparativement à d'autres polymères synthétiques tel que le polyéthylène, la perméabilité à l'eau du PLA est relativement élevée. Cependant, cette résistance est suffisante pour une application de courte durée ou dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Propriétés	Valeur
Masse molaire (g/mol)	100 000 à 300 000
Température de transition vitreuse (°C)	50-70
Température de cristallisation (°C)	110
Point de fusion (°C)	130-215
Cristallinité (%)	10-40
Energie de surface (dynes)	38
Densité	1,25
Paramètre de solubilité ($J^{0.5}cm^{-1.5}$)	19-20,5
Perméabilité à la vapeur d'eau ($g/m^2/jour$)	172
Indice de fluidité à chaud (g/10min)	2-30

Tableau 1.4: Principales propriétés physiques du PLA (Cargill Dow, 2000)

5. Mélange de polymères

Les systèmes multiphasiques sont devenus des sujets de recherches importants dans le domaine des polymères. En utilisant des techniques physiques ou chimiques de mélange, de nouveaux matériaux peuvent être obtenus. Actuellement, au moins 80 % des matériaux à base de polymères sont sous forme de mélange. Les mélanges de polymère sont utiles pour produire des matériaux sur mesure avec des propriétés améliorées, la faculté de mise en forme et un rapport qualité/prix intéressant. Plusieurs paramètres jouent un rôle important sur les propriétés des mélanges. On peut citer la miscibilité thermodynamique des polymères, la morphologie de la phase dispersée qui peut être contrôlée par les tensions interfaciales entre les deux phases, les conditions du procédé, et enfin la compatibilisation. Ces différents paramètres sont expliqués par la suite.

5.1. Miscibilité

Les deux termes « compatible » et « miscible » sont la plupart du temps confondus dans la littérature. Deux polymères sont appelés miscibles lorsqu'ils ont une miscibilité thermodynamique théorique à l'échelle des " segments de polymère" . Deux polymères sont compatibles lorsque le mélange présente des propriétés souvent plus intéressantes que chacun des polymères pris indépendamment (Shonaike, 1999).

Les facteurs qui peuvent influencer la miscibilité de deux polymères dans un mélange sont (Shonaike, 1999):

- La polarité: les polymères qui ont des structures ou généralement une polarité similaires sont susceptibles de former des mélanges miscibles. Par contre, une différence de polarité produit généralement l'immiscibilité.
- Les attractions spécifiques entre les groupes fonctionnels: les polymères qui peuvent établir entre eux des liaisons Hydrogène, acide-base, de transfert de charge, ion- dipôle ou des complexes métalliques. Ce type d'interactions, dans les mélanges de polymères, n'est pas très courant mais s'ils existent, les polymères peuvent être miscibles.

- La masse molaire: une faible masse molaire permet un meilleur mélange. Quand les masses molaires sont similaires, les polymères peuvent être miscibles. Même si les deux polymères ont la même composition chimique mais avec des masses molaires différentes, ils peuvent être immiscibles.
- La quantité d'un polymère par rapport à l'autre dans le mélange: alors que deux polymères présents en même quantité dans le mélange peuvent être immiscibles, une faible quantité d'un polymère peut être soluble dans une quantité élevée d'un autre polymère.
- La cristallinité: quand un polymère cristallise, il forme un système composé de deux phases. Donc, la cristallisation d'un polymère dans un mélange ajoute une troisième phase au mélange. Quand les deux polymères cristallisent, ils forment normalement deux phases cristallines distinctes. Il est très rare que les deux polymères co-cristallisent dans une seule phase cristalline.

Quand les deux polymères sont complètement miscibles, ils forment une seule phase homogène avec une taille de phase dispersée comprise entre 2 et 4 nm. Les propriétés du mélange suivent des lois de mélange dépendant des proportions de chacun des polymères (cf. équation 1.1 et équation 1.2).

Quand deux polymères sont immiscibles, les règles de phase expliquent quantitativement dans quelle mesure ils sont immiscibles. Généralement, la phase majoritaire forme la phase continue et contrôle la plupart des propriétés tandis que la phase minoritaire forme les micro-domaines dispersés et donne certaines propriétés spéciales au mélange. Un autre facteur qui peut influencer le système est la rhéologie; la phase la moins visqueuse a tendance à former la matrice continue (même quand elle est minoritaire) et la phase la plus visqueuse forme la phase dispersée (Shonaike, 1999).

5.2. Morphologie du mélange

Le développement de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles lors de l'opération de mélange ou de mise en forme est lié à différents paramètres:

- la composition chimique des composants,
- l'affinité entre les polymères (quantifié en première approximation par la tension interfaciale),
- la présence d'additifs,

- les propriétés rhéologiques et les conditions opératoires.

Une gamme étendue de forme et de taille de particules peut être obtenue pour des mélanges immiscibles. Généralement, pour de tels mélanges, les particules ont des tailles variant du submicron à une centaine de microns et une forme sphérique, ellipsoïdale, fibrillaire, cylindrique ou co-continue.

Lorsqu'on souhaite préparer un mélange de polymère, après avoir sélectionné les polymères et leurs concentrations, la morphologie appropriée à l'application envisagée doit être choisie. Par exemple, lorsqu'on souhaite améliorer la résistance au choc du polymère, la phase dispersée doit être en forme de sphère avec un faible diamètre. Mais si le matériau doit être utilisé dans les applications de résistance à la vapeur ou au solvant, la phase minoritaire doit être en forme de lamelles minces de grandes longueurs. La morphologie peut être contrôlée en choisissant une méthode de compatibilisation appropriée et un procédé adapté au mélange.

- **Seuil de percolation**

Les mélanges de polymères non-miscibles forment un système multiphasé dont les propriétés physiques sont dépendantes de la répartition des phases. Deux types de morphologie peuvent exister en fonction des quantités de chacun des polymères (Figure 1.): la morphologie de type matrice/phase dispersée lorsqu'un polymère est présent en quantité majoritaire, la morphologie co-continue lorsque les polymères ont des proportions relativement équivalentes. La transition entre les deux types de morphologie est appelée inversion de phase et définit le seuil de percolation.

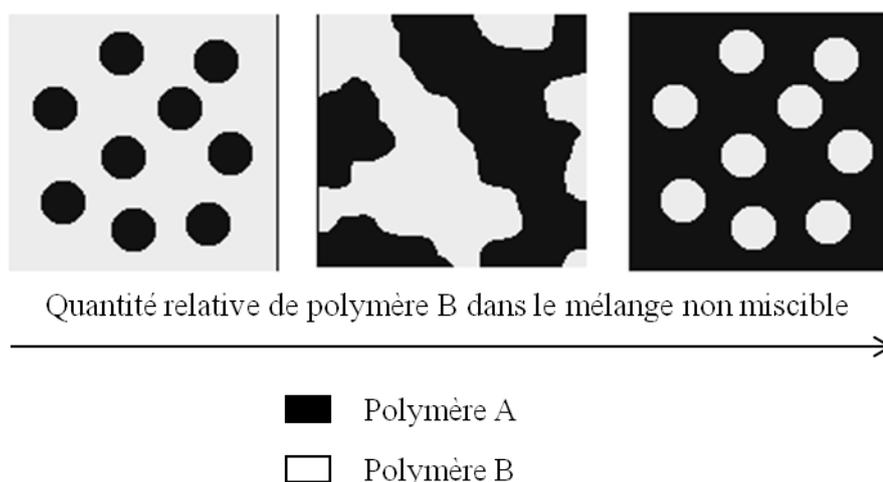


Figure 1.21: Evolution de la morphologie en fonction de la composition des polymères dans le mélange dans le cas de polymères non miscibles

Dans un mélange binaire de polymères, en augmentant la concentration d'une phase, on passe de la morphologie dispersée (figure 1.22b) à la co-continuité des phases (figure 1.22c). Le seuil de percolation, qui est défini comme la première connexion à longue distance entre les gouttelettes, est atteint lorsqu'on augmente la concentration d'une phase. Par conséquent, la coalescence des gouttelettes augmente. En augmentant encore plus la concentration de la phase dispersée, le niveau de la continuité augmente jusqu'à ce qu'on atteigne la co-continuité totale entre les phases (figure 1.22a). L'inversion de phase est définie comme la concentration pour laquelle la co-continuité est convertie en une morphologie matrice/dispersée. La tension interfaciale ainsi que le rapport de viscosité des phases influencent la position de la région de co-continuité des phases (Jordhamo, 1986).

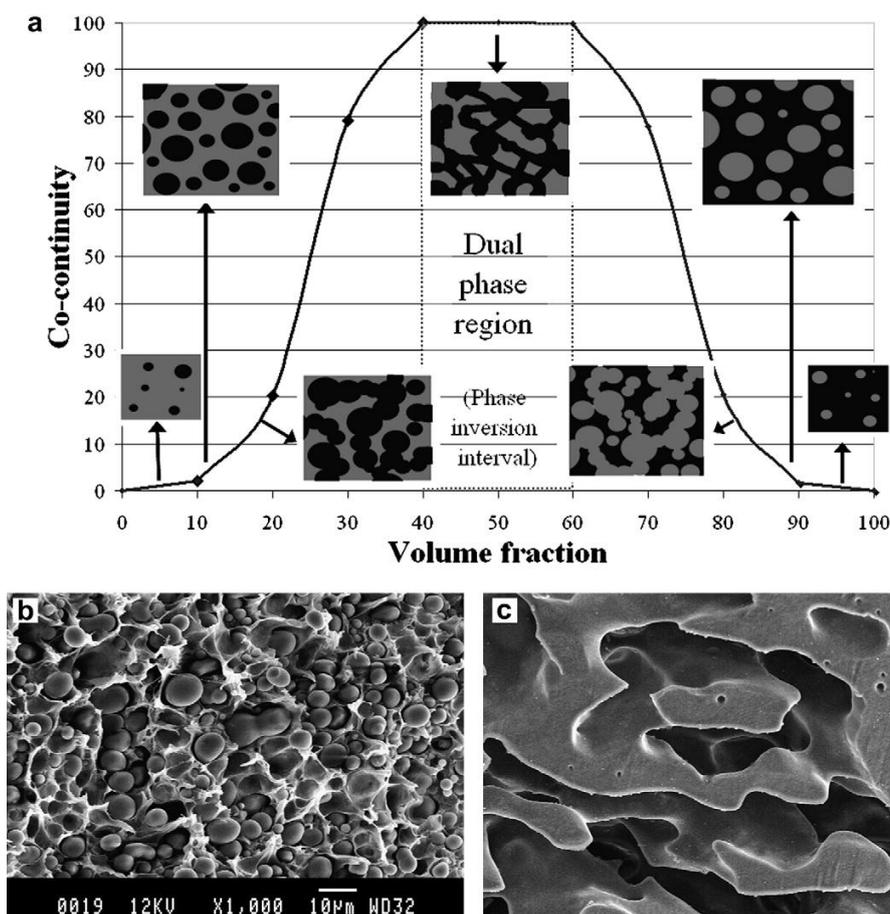


Figure 1.22: a) Représentation schématique de l'évolution de la morphologie dans un mélange binaire, b) Morphologie de type matrice/phase dispersée, et c) Morphologie co-continue (Ravati, 2010)

Li et al. (2002) ont classifié les mélanges binaires des polymères dans deux catégories:

- Les mélanges de type I, sont les mélanges binaires de polymères immiscibles avec des fortes interactions à l'interface. Ces mélanges ont une tension interfaciale faible et une morphologie de type fibre en mode dispersé, même pour des concentrations faibles de la phase minoritaire. Par conséquent, la durée de vie des particules de

forme circulaire est plus courte que les particules en forme de fibre pendant le mélange. Ces systèmes atteignent la co-continuité à travers la coalescence fibre-fibre. Ainsi, les caractéristiques de ces mélanges sont: a) un faible seuil de percolation, b) une zone de co-continuité large des deux phases et c) la taille de la phase dispersée ne dépend pas de sa teneur dans le mélange.

- Les systèmes de type II sont les mélanges de polymères immiscibles avec une tension interfaciale élevée. Ils forment généralement une morphologie de type gouttelette pour des concentrations faibles de la phase dispersée. Les caractéristiques de développement de ces systèmes sont: a) un seuil de percolation plus élevé que le premier type, b) une zone de co-continuité plus étroite que le premier type et c) la variation de la taille de la phase dispersée en fonction de sa teneur dans le mélange.

- **Développement de la morphologie**

Les mécanismes qui gouvernent le développement de la morphologie sont:

- l'étirement des gouttes de la phase dispersée et la formation de filaments
- la rupture des filaments en gouttelettes plus petites
- la coalescence des gouttelettes et donc l'augmentation de leurs tailles (Utracki, 1992).

Le processus de coalescence entre deux gouttes est schématisé sur la Figure 1..

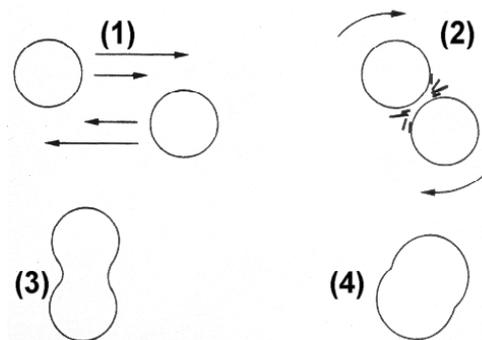


Figure 1.23 : Description du mécanisme de coalescence

Elle peut être divisée en quatre étapes (Chesters, 1991) (Roland, 1984):

- Rapprochement des gouttes.
- Déformation des gouttes provoquant l'évacuation, selon un processus de drainage, de la phase continue piégée entre celles-ci. L'épaisseur du film interfacial diminue alors fortement.
- Rupture du film interfacial séparant les deux gouttes.
- Coalescence des deux particules.

Les phénomènes de rupture ont été beaucoup étudiés par Taylor (1932). Ces travaux ont été réalisés sur la rupture d'une particule de fluide Newtonien dans un champ de cisaillement simple. Selon cette étude, les caractéristiques géométriques de la particule dépendent de deux nombres adimensionnels. Ces deux nombres sont le rapport de viscosité (η_r) qui est le rapport entre la viscosité de la particule (η_d) et celle de la matrice (η_m) et le nombre capillaire (Ca) égal au rapport de la contrainte visqueuse ($\eta_m \gamma$), tendant à déformer la particule, sur la contrainte interfaciale (σ/R) qui pousse la particule déformée à retourner à sa forme d'équilibre sphérique; (γ est la vitesse de cisaillement, σ la tension interfaciale entre les deux fluides et R le rayon de la particule). Selon ces travaux, pour que la rupture ait lieu, le rapport de viscosité doit être inférieur à 2,5. La définition du nombre capillaire critique ($Ca_{critique}$), qui correspond au nombre capillaire minimum nécessaire pour provoquer la rupture, permet de prédire si la déformation peut mener à la rupture en deux particules ($1 < Ca/Ca_{critique} < 2$) ou sous forme de filaments ($Ca/Ca_{critique} > 2$). Dans ce cas, pour que la rupture soit efficace, il faut que les contraintes appliquées pendant un temps suffisant soient supérieures au temps critique nécessaire à la rupture (Grace, 1982).

Donc, pour $Ca > Ca_{critique}$ et $t > t_{critique}$, les mécanismes de déformation et de rupture en cisaillement simple peuvent être classés en fonction du rapport des viscosités.

- Pour $\eta_r \ll 0,1$, la particule adopte une forme sigmoïdale, avec éjection de sous particules aux extrémités.
- Pour $0,1 < \eta_r < 1$, la rupture a lieu sous forme de deux particules principales avec particules satellites.
- Pour $1 < \eta_r < 3,8$, la déformation se fait sous forme de fibres qui conduisent à la rupture en petites particules.
- Pour $\eta_r > 3,8$, la déformation des particules n'occasionne aucune rupture.

Les conditions de déformation et de rupture sont très dépendantes de la géométrie de l'appareil de mélange utilisé. Lorsque l'écoulement est intermédiaire entre le cisaillement simple et élongationnel, comme par exemple dans un malaxeur, le nombre capillaire critique est situé entre celui trouvé en cisaillement simple et en écoulement élongationnel (Bentley B.J., 1986).

Un équilibre entre ces différents procédés en compétition détermine la taille finale de la phase dispersée obtenue à l'état solide. Bien que le procédé de rupture ne dépende pas de la composition du mélange, la coalescence est fortement influencée par cette dernière (Elmendorf, 1986) (Utracki, 1992).

Donc, les propriétés interfaciales et rhéologiques sont des facteurs importants pour le développement de la morphologie des mélanges de polymère et influencent directement leurs performances.

5.3. Propriétés mécaniques des mélanges

La science des matériaux nous permet de comprendre les règles essentielles afin d'améliorer leur comportement. Avec un mélange de deux polymères hétérogènes, un des polymères est en phase continue et l'autre en phase dispersée. Il existe différents modèles qui prévoient le comportement mécanique des mélanges.

Un modèle appelé "parallèle" est donné par Thomas et Goerge (Thomas, 1992) :

$$M = M_1\phi_1 + M_2\phi_2 \quad \text{Équation 1.1}$$

où M est la propriété mécanique du mélange et M_1 et M_2 sont celles de chacun des composants. ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions volumiques. Dans ce modèle, les composants sont considérés parallèles l'un à l'autre. Par conséquent, la contrainte exercée entraîne un allongement homogène de chacun des composants.

Par ailleurs, il existe le modèle appelé "série" où les composants sont arrangés en série (Thomas, 1992):

$$\frac{1}{M} = \frac{\phi_1}{M_1} + \frac{\phi_2}{M_2} \quad \text{Équation 1.2}$$

5.4. Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse d'un mélange de polymères permet de déterminer le degré de dispersion des polymères. Lorsque le mélange présente une seule température de transition vitreuse (Tg), on peut considérer que la taille des domaines de chaque phase est comparable au rayon de giration macromoléculaire ($2 < d_d < 15\text{nm}$) (Utracki s.d.). Il a été démontré par Schultz et Young (Shultz A.R. 1980) que la température de transition vitreuse n'est pas sensible à la miscibilité thermodynamique des composants mais plutôt au degré de dispersion.

Pour des concentrations en phase dispersée inférieures à 20% dans un mélange de polymères immiscibles, on observe rarement deux températures de transition vitreuse (T_g). (Utracki s.d.)

5.5. Méthodes de détection de la miscibilité

Il n'existe pas encore une définition exacte de la miscibilité thermodynamique des polymères. Plusieurs méthodes sont pourtant utilisées dans la littérature pour détecter la miscibilité et la taille critique de l'hétérogénéité dans les mélanges de polymères.

L'observation optique et l'opacité du mélange nous donne des informations très limitées sur la miscibilité du mélange. La diffusion de la lumière peut être observée lorsque la taille de l'hétérogénéité est plus grande que 100 nm et que l'indice de diffraction est supérieur à 0,01. La méthode la plus utilisée est la détermination de la température de transition vitreuse (T_g). Cependant, comme cela a été expliquée précédemment, la température de transition vitreuse nous renseigne seulement sur le degré de dispersion des polymères et non pas sur la miscibilité thermodynamique (Utracki L. , 1990).

Les techniques standards de détection de la miscibilité, comme la détection de la température de transition vitreuse, la diffraction des rayons X aux petites angles, etc., sont donc limitées aux diamètres de dispersion supérieurs à 15 nm. Afin d'étudier la miscibilité thermodynamique, les méthodes plus avancées comme la résonance magnétique nucléaire en haute résolution, la résonance magnétique nucléaire à diffusion de spin, la diffusion des neutrons aux petits angles, etc. peuvent être utilisées.

6. Compatibilisation

La compatibilisation est le procédé de modification de l'interphase dans les mélanges immiscibles de polymères. Ceci entraîne la diminution de l'énergie interfaciale, le développement et la stabilisation de la morphologie désirée afin d'obtenir un mélange de polymère avec les propriétés améliorées.

Il y a donc trois conditions à remplir pour obtenir la compatibilisation:

- La réduction de la tension interfaciale qui facilite une dispersion fine.

- La stabilisation de la morphologie contre les modifications destructrices pendant les procédés avec un cisaillement fort et une contrainte forte (pendant le moulage par injection).
- L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide, ce qui facilite le transfert de la contrainte et améliore les propriétés mécaniques du produit.

La réduction du coefficient de la tension interfaciale est relativement facile à réaliser notamment par l'introduction d'un surfactant. Par contre, l'amélioration de l'adhésion interfaciale n'est pas aussi facile à obtenir. On peut considérer l'utilisation soit d'un seul agent de compatibilisation qui peut accomplir les trois tâches soit une combinaison des agents, dont chacun joue un ou deux rôles. Par exemple, la stabilisation d'une dispersion obtenue par l'addition d'un surfactant peut être accomplie par une ramification partielle d'une des trois phases: la matrice, la phase dispersée ou l'interface. Dans ce cas, l'adhésion entre les phases à l'état solide est aussi améliorée.

On constate dans la littérature que l'addition d'un copolymère greffé ou à bloc réduit la tension interfaciale et modifie la structure moléculaire à l'interface mais il augmente rarement l'épaisseur interfaciale. L'autre inconvénient de l'addition d'un compatibilisant est la tendance du copolymère à migrer à différents endroits et à former des solutions saturées ou des micelles dans les deux phases et aussi à l'interface. Les copolymères à blocs peuvent former les mésophases. Le compatibilisant doit donc présenter (Utracki L. , 1990):

- Une miscibilité maximale avec les composants polymère du mélange ;
- Des blocs de masses molaires légèrement supérieurs à la masse d'enchevêtrement ;
- Une concentration en copolymère au-dessous de la concentration critique micellaire ;
- Dans l'industrie, le temps de mélange est important. Plus la viscosité des composants du mélange est grande, plus le temps de diffusion est long et plus le procédé doit se faire sur une durée plus importante.

La compatibilisation améliore la dispersion, augmente le volume total apparent de la phase dispersée, rend l'interface plus rigide, augmente les interactions non seulement entre les deux phases mais aussi entre la phase dispersée. Ces changements augmentent la viscosité du mélange, l'élasticité et la contrainte à l'écoulement. Il y a deux mécanismes qui peuvent affecter ces comportements: i) Le copolymère peut former des micelles à l'intérieur d'une ou

des deux phases à la place de réagir à l'interface et ii) l'addition d'un compatibilisant peut augmenter le volume libre et par conséquent, diminuer la viscosité du mélange (Utracki L. , 1990). Par la suite, le comportement d'une particule dans un écoulement en présence d'un agent compatibilisant est étudié.

6.1. Déformation d'une particule dans l'écoulement

La déformation des gouttes sous l'effet d'un écoulement élongationnel et en présence d'un agent tensioactif a été étudiée numériquement par Stone et Leal (1990) ainsi que par Milliken et al. (1993). Ces études ont montré que le mécanisme de déformation des gouttes est d'avantage contrôlé par le profil de concentration du copolymère, à l'interface suite à l'écoulement, que par la diminution de la tension interfaciale. Ce profil de concentration résulte de la compétition entre deux facteurs opposés. D'un côté, les molécules du copolymère sont repoussées, par convection, du centre de la goutte déformée vers ces deux extrémités en créant un gradient de concentration. De l'autre côté, les molécules du copolymère ont tendance à diffuser des extrémités vers le centre de la goutte afin de rétablir une distribution uniforme du copolymère. Cette diffusion génère des contraintes de type « Marangoni » qui sollicitent l'interface de façon tangentielle et empêchent la goutte de se déformer.

Puyvelde et al. (2001) ont également étudié la répartition du copolymère à la surface des particules en écoulement élongationnel et en écoulement sous cisaillement (figure 1.24 et 1.25).

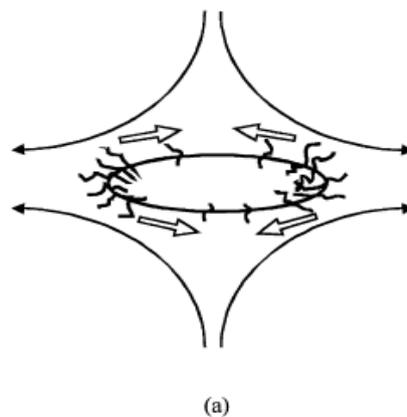


Figure 1.24: Influence du compatibilisant sur la déformation de la particule dans un écoulement élongationnel. L'écoulement entraîne le compatibilisant vers les extrémités de la particule et crée un gradient de tension interfaciale à la surface de la particule.

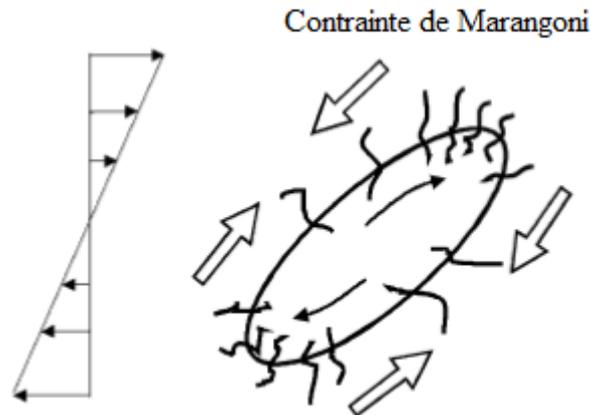


Figure 1.25 : Influence du compatibilisant sur la déformation de la particule dans un écoulement de cisaillement simple. Les effets sont combinés avec une rotation de la particule (Puyvelde, 2001).

6.2. Interactions entre les particules

De plus, Puyvelde et al. (2001) ont montré que la réduction de la taille de la phase dispersée est due à la suppression des phénomènes de coalescence et non pas à l'augmentation de la rupture des particules. Pour expliquer la suppression de la coalescence, deux théories ont été proposées. La première théorie repose sur le drainage du film interparticulaire dans la matrice (figure 1.26a). Lorsque deux gouttes entrent en contact, la matrice qui les sépare est extraite et les chaînes du copolymère présentes sont déplacées hors de la zone séparant les deux gouttes. Un gradient de concentration de copolymère est créé et des contraintes tangentielles apparaissent. L'interface est immobilisée et le drainage du film interparticulaire retardé (Hu, 2000). La deuxième théorie est basée sur la compression du copolymère lorsque les deux particules entrent en contact (figure 1.26b). La compression du copolymère mène à une force de répulsion stérique qui empêche les particules de se rapprocher. Plus la masse molaire des chaînes localisées au sein de la matrice est élevée, plus l'épaisseur de la couche qui entoure les particules est épaisse et plus la coalescence est diminuée (Macosko, 1996) (Sundararaj, 1995).

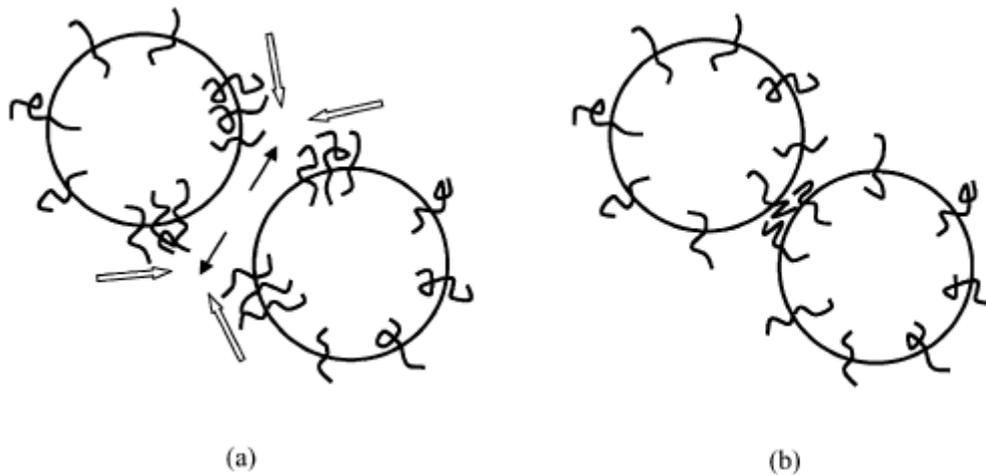


Figure 1.26: Deux théories proposées pour expliquer la suppression de la coalescence dans les mélanges de polymères comptabilisés (Puyvelde, 2001).

6.3. Concentration critique micellaire

Le problème rencontré, lors de l'utilisation d'un copolymère avec des greffons ou avec une dorsale de même nature chimique que les deux polymères immiscibles, est la présence d'une concentration micellaire critique (CMC). Cette concentration est définie comme la concentration à partir de laquelle les micelles sont formées, en dessous de cette valeur, le copolymère ségrège sous forme de micelles dans l'une ou l'autre des deux phases plutôt que d'être à l'interface. Leibler et al. (1998) ont constaté une forte diminution de la tension interfaciale lorsqu'on augmente la masse molaire ou la concentration du copolymère. Cependant, en augmentant la masse molaire du copolymère, la concentration critique micellaire est diminuée. Les chaînes longues acceptent plus facilement la perte de l'entropie de déplacement associée à un confinement des chaînes dans un espace réduit. Les chaînes ayant les masses molaires les plus élevées ont donc tendance à se localiser dans la phase continue plutôt que d'aller vers les zones interfaciales (Aji, 1990).

La concentration critique micellaire dépend, de façon exponentielle, du produit $\chi_{AB}Z_C$ (où χ_{AB} est le paramètre thermodynamique d'interaction binaire et Z_C est la masse molaire du copolymère). Plus importants sont les interactions répulsives, et/ou, plus élevée la masse moléculaire de copolymère et plus faible est la concentration de saturation à l'interface. Une fois atteint la concentration critique, les micelles sont formées (Leibler, 1991).

Les analyses morphologiques ont montré que les copolymères di-blocs ont une activité interfaciale plus élevée que les copolymères de type greffés ou tri-blocs. Il est possible qu'en raison de la restriction stérique à l'interface, les polymères greffés ou triblocs forment des micelles. En outre, le copolymère greffé doit avoir des chaînes suffisamment longues pour assurer une meilleure adhésion par enchevêtrement avec des chaînes de chacune des phases. Toutefois, la présence des longues chaînes peut favoriser la formation de micelles dans l'une des phases et à des concentrations plus faibles. Par conséquent, il faudra trouver un compromis entre l'augmentation de la masse molaire et la concentration en copolymère compatibilisant.

7. Mélange PLA/Amidon

Les mélanges entre l'amidon et le polymère, et plus spécifiquement les polyesters biodégradables, ont été largement utilisés. Dans ces mélanges, lorsque la quantité d'amidon natif ou d'amidon thermoplastique dépasse 25 % (en masse), les propriétés intrinsèques du polyester chutent. Pour de faibles quantités d'amidon dans les matrices polymère, trois systèmes ont été développés (Follain, 2005):

- Pour les polymères très incompatibles (comme les polyoléfines), les propriétés sont plus faibles ou égales à celles de l'amidon pur de référence, même en présence d'un compatibilisant.
- Pour les polymères qui sont plus ou moins compatibles (comme les polyesters biodégradables), le polymère joue le rôle de charge. Les propriétés se développent avec une augmentation de la résistance. L'élongation à la rupture reste égale ou inférieure en fonction de la quantité de plastifiant ajouté.
- Pour les polymères solubles dans l'eau (comme le poly alcool vinylique (PVA)), les propriétés sont très dispersées. Pour une faible teneur en amidon, la nature du plastifiant et sa quantité ont un rôle important sur les propriétés du mélange mais il n'existe pas beaucoup d'études dans la littérature sur ces mélanges compatibles.

7.1. Mélanges PLA/Amidon natif

7.1.1. Propriétés mécaniques

Le PLA est un matériau fragile avec une température de transition vitreuse de l'ordre de 50°C. L'incorporation d'amidon natif risque d'augmenter encore plus la fragilité du PLA. La solution proposée par Jacobsen et Fritz (1996) est l'utilisation d'un plastifiant tel que le poly (éthylène glycol) pour compenser la fragilité du PLA.

Chandra et al. (1997) ont montré que le taux d'incorporation maximal d'amidon natif de maïs dans le PLA varie de 20 à 30 %. Pour déterminer la limite d'incorporation du PLA dans l'amidon de maïs, Chin-San Wu (2005) a mesuré la résistance à la traction en faisant varier le taux d'amidon de 0 à 70 % (figure 1.27).

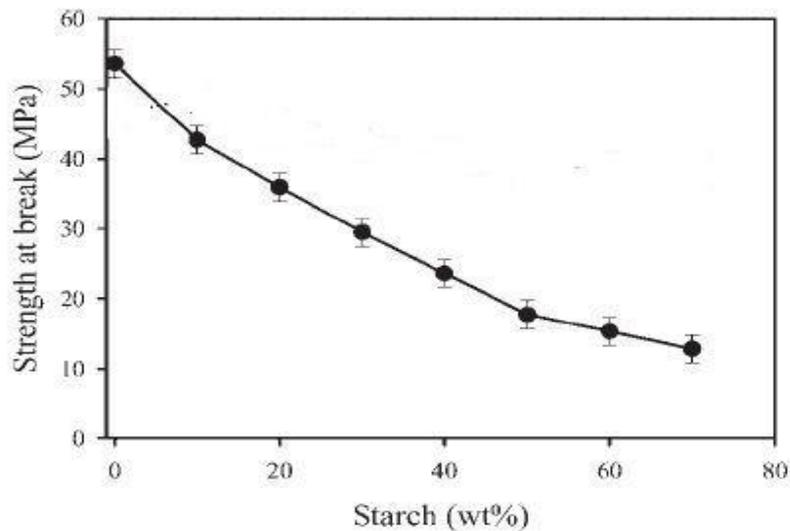


Figure 1.27 : Résistance à la traction des mélanges Amidon natif/PLA (Wu, 2005)

La chute de la résistance à la traction montre clairement que les deux polymères sont incompatibles.

7.1.2. Propriétés interfaciales

Pour les composites amidon/polyester, Biresaw et Carriere (2001) ont établi une corrélation entre adhésion mécanique et propriétés interfaciales. Ils ont déterminé les tensions de surface de ces différents matériaux et ont estimé l'énergie interfaciale. Une comparaison avec des travaux de délaminage sur multicouches a permis de classer les mélanges suivant, du moins

compatible au plus compatible: amidon natif/poly(hydroxyle ester éther) (PHEE)<amidon natif/poly(acide lactique) (PLA)<amidon natif/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)(PHBV)<amidon natif/polycaprolactone (PCL) (tableau 1.5).

Polymère	Energie interfaciale Amidon/Polymère	Travail d'adhésion
PHBV	-2,0	87,1
PCL	-1,3	89,7
PHEE	0,25	77,4
PLA	0,61	85,8

Tableau 1.5: Energie interfaciale et travail d'adhésion (mJ/m^2) calculés pour des systèmes amidon natif/polymère à $22\pm 1^\circ\text{C}$ (Biresaw et Carriere, 2001)

Ces études nous permettent de conclure que mélanger l'amidon natif aux polyesters biodégradables est pertinent pour de faibles taux incorporation d'amidon ($< 25\%$). Pour conserver des performances satisfaisantes, l'utilisation d'amidon plastifié et non natif semble une voie intéressante.

7.2. Mélanges PLA/Amidon plastifié

Par rapport à l'approche précédente qui consistait à incorporer une faible proportion d'amidon natif en tant que charge, l'approche consiste ici à incorporer une fraction plus importante d'amidon plastifié et obtenir alors un mélange multiphasé.

7.2.1. Propriétés mécaniques

Ke et Sun (2001) ont étudié le comportement mécanique de mélanges amidon plastifié/ PLA. Différents plastifiants ont été utilisés: glycérol, sorbitol, poly(éthylène glycol) (PEG), poly(propylène glycol) (PPG), citrate d'acétyl-triéthyle (AC) et citrate triéthyle (TC).

Les résultats des essais mécaniques (figure 1.28) obtenus par ces auteurs montrent que :

- L'augmentation de glycérol diminue la résistance à la traction et le module d'Young. Cependant, l'allongement à la rupture n'augmente que pour des proportions élevées en glycérol ($>25\%$).

- Le sorbitol a une faible influence sur l'allongement à la rupture, qui reste de l'ordre de 4%. La résistance à la traction ainsi que le module d'Young augmentent quand son pourcentage augmente.

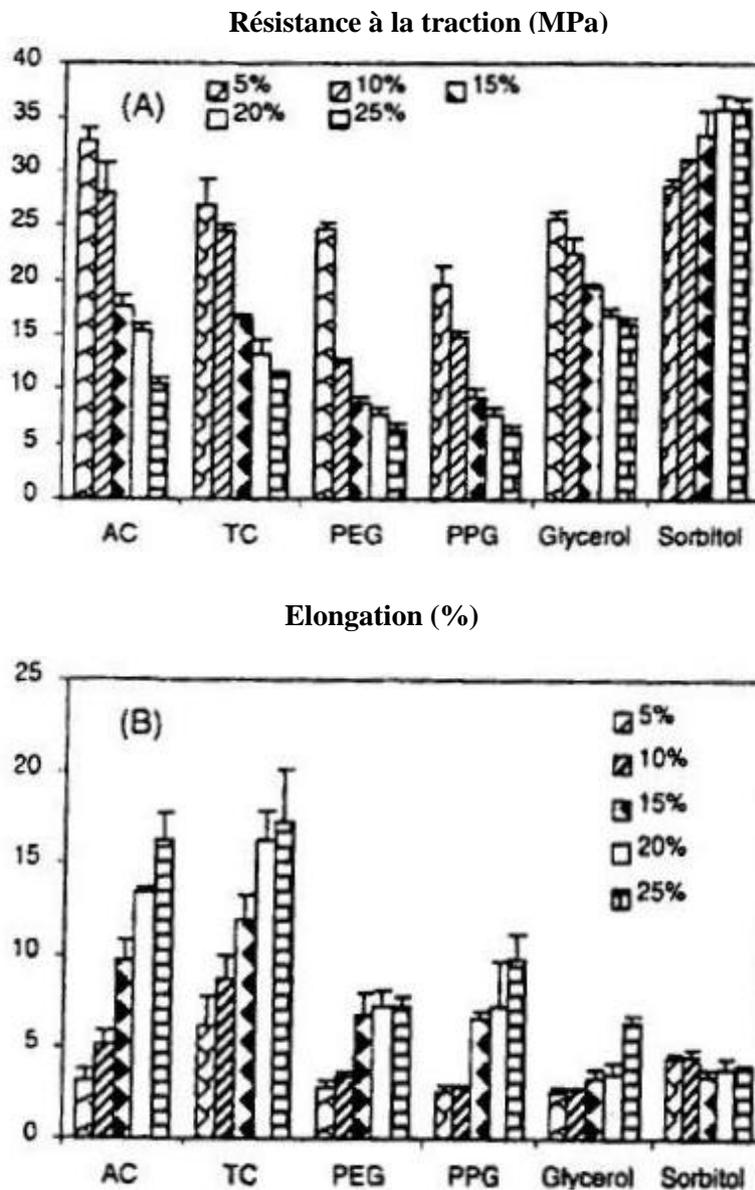


Figure 1.28: Propriétés mécaniques des mélanges d'amidon plastifié par différents plastifiants (poly(éthylène glycol) (PEG), poly(propylène glycol) (PPG), citrate d'acétyl-triéthyle (AC) et citrate triéthyle (TC)) et du PLA (PLA/Amidon 60/40) (Ke, 2001)

On remarque que le sorbitol améliore les propriétés mécaniques en comparaison avec le glycérol et en particulier en termes de résistance mécanique.

L'addition d'acide citrique lors de la plastification de l'amidon par du glycérol améliore les propriétés mécaniques du mélange amidon plastifié/PLA comme le montre la figure 1.29. En

effet, l'acide citrique, en faibles pourcentages, contribue à augmenter la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des mélanges (Wang, 2007). Pour un taux de 2%, l'acide citrique permet d'obtenir une résistance à la rupture de 41MPa, proche de celle du PLA pur, pour un mélange constitué de 50% d'amidon plastifié et 50% du PLA.

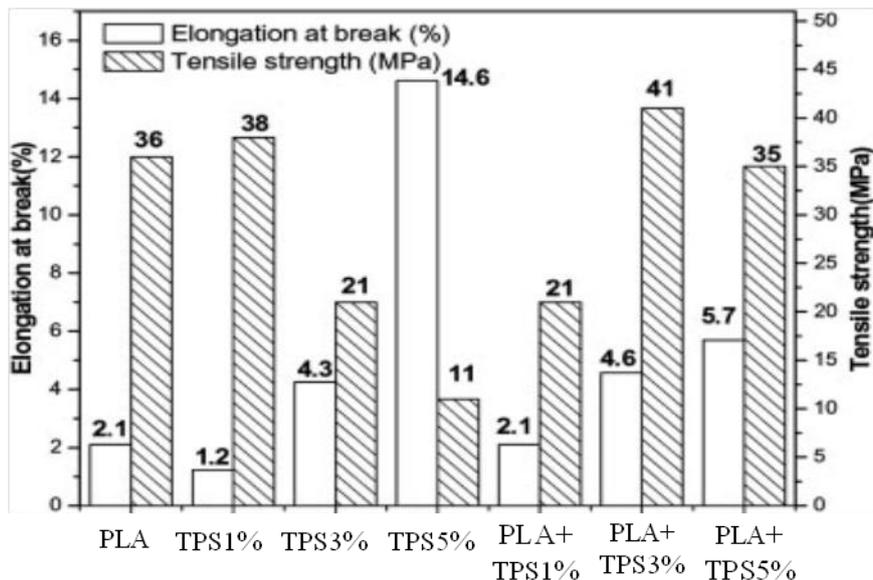


Figure 1.29 : Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié (TPS) (30% glycérol) et des mélanges amidon plastifié/PLA à différent % en acide citrique (1, 3 et 5%) (Wang et al.2007)

7.2.2. Propriétés interfaciales

Les études sur l'adhésion entre l'amidon plastifié par 35% de glycérol et différents polyesters ont été menées par Schwach et al. (2004). La mesure de l'angle de contact, le calcul de la tension superficielle et du travail d'adhésion par la méthode de Wu (Wu, 1982) permet d'obtenir une valeur de 77 mJ.m^{-2} pour le système amidon plastifié/PLA. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.30. D'après les résultats, il semble que le poly (ester amide) (PEA) offre la meilleure adhésion avec l'amidon plastifié.

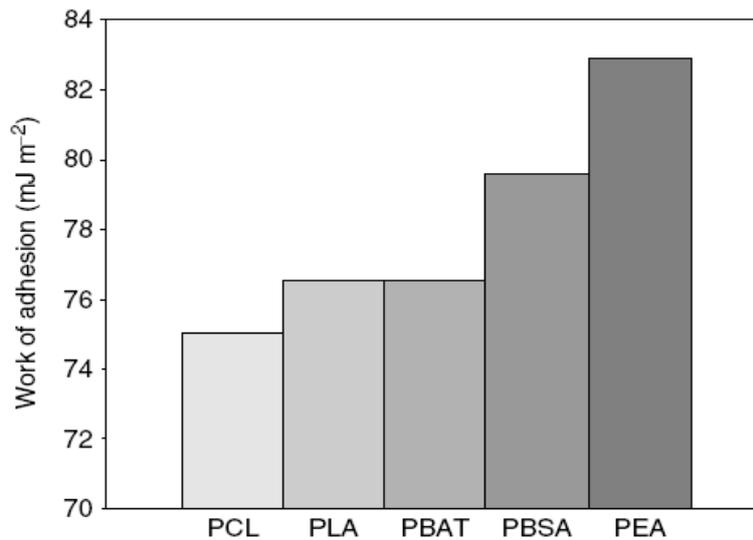


Figure 1.30: Travaux théoriques d'adhésion entre les polyesters (Polycaprolactone (PCL), Poly (butylèneadipatetéréphthalate (PBAT), poly (butylènesuccinateadipate) (PBSA), Poly (acide lactique) (PLA) et poly (ester amide) (PEA) biodégradables et l'amidon plastifié avec 35% de glycérol (Schwach et al. 2004)

Les études faites sur les mélanges amidon natif et PLA montrent que l'incorporation d'amidon natif, même en faible quantité, ne permet pas d'obtenir un matériau final avec des propriétés satisfaisantes pour une application industrielle. En effet, l'amidon natif, utilisé comme charge biodégradable augmente la rigidité du matériau et diminue la contrainte et la déformation à la rupture. Les différents travaux qui utilisent l'amidon natif en tant que charges indiquent clairement les limites de ces systèmes. Pour conserver de bonnes propriétés d'ensemble, il est nécessaire d'utiliser l'amidon plastifié.

Les mélanges à base d'amidon plastifié présentent plusieurs avantages: augmentation de l'hydrophobicité et amélioration de la stabilité dimensionnelle. De plus, cette stratégie permet d'incorporer une fraction d'amidon plastifié importante aux mélanges sans en altérer les performances du PLA. Enfin, l'addition d'amidon plastifié diminue le coût de fabrication tout en conservant un caractère biodégradable du matériau final.

Il est également apparu qu'en fonction du polyester biodégradable associé, différents niveaux de compatibilité existent. Cette compatibilité a été mise en évidence par l'analyse des propriétés mécaniques, thermiques et interfaciales.

7.3. Compatibilisation des mélanges PLA/Amidon

Une des premières méthodes de compatibilisation proposée dans la littérature est l'utilisation d'une molécule bi-fonctionnelle qui a le potentiel de lier, par voie chimique, la surface du granule de l'amidon à la matrice polymère. De faibles quantités de diisocyanate, utilisées dans les composites PLA/ amidon améliorent légèrement la résistance à la traction du mélange. Le méthylènediphényldiisocyanate (MDI) est hautement réactif avec les groupes hydroxyle et carboxyle pour former des liaisons de type uréthane. L'utilisation de 0,5% (en masse) de MDI permet au mélange constitué de 55 % (en masse) de PLA d'avoir les propriétés mécaniques proches de celles du PLA (Wang, 2001).

Une autre technique de modification de l'interface consiste à modifier la matrice polymère. Ceci peut être réalisé par le greffage d'un groupe fonctionnel au polymère qui peut réagir avec les macromolécules de l'amidon (Wu, 2005). Le greffage de l'acide acrylique sur le PLA (PLA-g-AA) améliore la compatibilité entre les deux phases. PLA-g-AA a une température de fusion et une viscosité qui sont plus faibles que celle du PLA. Ainsi, son utilisation dans l'extrudeuse est plus facile. La résistance à la traction des mélanges PLA-gg-AA et amidon est proche de celle du PLA, même avec une teneur en charge de 60% (en masse). La résistance à la traction diminue légèrement lorsque la quantité d'amidon augmente dans le mélange (Wu, 2005).

Le greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes PLA semble être un bon choix en raison de la facilité de la réaction de greffage, de la faible toxicité et du faible taux d'homopolymérisation (constaté normalement pendant le greffage radicalaire à l'état fondu) (Huneault, 2007). Narayan et al. (1999) ont étudié la « maléation » du PLA par le procédé d'extrusion réactive. Ils ont étudié l'influence de la température de réaction et de la concentration d'initiateur sur le degré de « maléation ». Un degré de " maléation" de 0,6% est atteint avec 2% (en masse) d'anhydride maléique en présence d'amorceur de type peroxyde à 180-200°C. Dans les mélanges composés de 30% (en masse) d'amidon natif et de 70% (en masse) de PLA-Malée, il y a un manque de « démouillage » des particules d'amidon, ce qui signifie une bonne adhésion entre l'amidon et le PLA modifié (Narayan, 1999). La résistance à la traction et l'élongation à la rupture des mélanges en présence de PLA-g-MA sont améliorées (Zhang, 2004). Huneault et al. (2007) ont montré une amélioration considérable de l'élongation à la rupture, du mélange entre PLA et amidon thermoplastique (TPS), par le

greffage d'anhydride maléique au PLA. Selon les auteurs, la réduction de la tension interfaciale entre les deux polymères, suite à la compatibilisation, permet la réduction de la taille de la phase dispersée. Les propriétés mécaniques de ces mélanges sont alors améliorées.

Le greffage de l'anhydride maléique sur l'amidon a été aussi étudié par Shin et al. (2011). L'amidon modifié chimiquement par la réaction avec l'anhydride maléique (2,5% en masse) a été ensuite plastifié avec 20% de glycérol et mélangé avec le PLA. La spectroscopie infra rouge met en évidence la présence du copolymère PLA-g-amidon formé par une réaction de transesterification interfaciale entre l'amidon modifié et le PLA. Les auteurs ont constaté une amélioration de la compatibilité des deux polymères.

Une troisième approche pour la compatibilisation des mélanges amidon/ PLA est le greffage des chaînes d'un polymère miscible avec le PLA sur la surface du granule de l'amidon. Chen et al. (2005) ont testé l'amidon-g-PLA et ont constaté que les propriétés mécaniques des mélanges contenant 50% (en masse) d'amidon sont améliorés lorsque 10 à 20% (en masse) de l'amidon est remplacé par l'amidon-g-PLLA. Dans les meilleures conditions, la résistance à la traction du composite atteint 70% de celle du PLA pur mais l'élongation à la rupture reste faible (3,6%) comparée à celle du PLA pur (6%).

Les propriétés interfaciales de l'amidon thermoplastique sont différentes de celles de l'amidon natif puisque les macromolécules plastifiées de l'amidon sont libres de se déplacer à l'interface du mélange. La plupart des études réalisées dans la littérature sur la compatibilisation du PLA et de l'amidon ont été effectuées sur l'amidon natif. Très peu d'études ont été effectuées sur l'amidon thermoplastique.

Ouhib et al. (2009) ont proposé la synthèse du copolymère greffé d'Amylose-g-PLA pour améliorer la compatibilisation des mélanges PLA/ amidon. L'utilisation des chaînes longues et linéaires d'amylose permet une diffusion plus efficace du compatibilisant à l'interphase et aussi des interactions plus fortes, avec la phase PLA, grâce à l'enchevêtrement. La synthèse en trois étapes du copolymère (expliquée en détail au chapitre 5) nous permet de contrôler la taille et le nombre de greffons du PLA. L'efficacité de ce compatibilisant sera testée dans ce travail.

8. Conclusion

L'utilisation de l'amidon offre une possibilité de développement de nouveaux matériaux biodégradables. L'amidon souffre d'une sensibilité à l'eau, en raison de son caractère hydrophile, et aussi de ses propriétés mécaniques insuffisantes qui limitent son utilisation contrairement aux polymères synthétiques disponibles sur le marché. Le mélange de l'amidon avec les polymères hydrophobes, comme par exemple le poly(acide lactique), lui permet de combler ces défauts tout en gardant son caractère biodégradable. Cependant, lorsqu'on augmente la quantité d'amidon dans le mélange, on obtient de faibles propriétés mécaniques en raison de l'incompatibilité entre l'amidon hydrophile et les polymères hydrophobes. La plastification de l'amidon peut améliorer les performances du mélange. Dans ce chapitre, les différents choix de plastifiant ont été abordés. Les différentes conditions des opérations de mise en œuvre ont été également examinées afin d'éviter le vieillissement de l'amidon et faciliter sa mise en œuvre lors de notre étude.

Le choix des composants et les conditions opératoires du mélange ont une grande influence sur les propriétés finales du matériau. Afin d'optimiser ces paramètres, les théories des mélanges et la compatibilisation ont été détaillées.

Cette étude bibliographique a permis de décrire les tentatives déjà effectuées pour réaliser des mélanges PLA/ amidon plastifié ou non plastifié. Différentes techniques de compatibilisation ont été proposées dans la littérature. Ce premier travail nous a permis d'appréhender les conditions optimales pour fabriquer des mélanges PLA/amidon plastifié avec des propriétés macroscopiques intéressantes.

Chapitre 2
Matériaux et Méthodes

1.	Matériaux	74
1.1	Biopolymères.....	74
1.2	Plastifiants	75
1.3	Copolymère Amylose-g-PLA.....	75
2.	Dispositifs d'élaboration	76
2.1	Microcompoundeur	76
2.2	Presse à injecter	77
3.	Méthodes d'évaluation	78
3.1	Evaluation de la plastification et le mélange des polymères	78
3.1.1	<i>Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)</i>	78
3.1.2	<i>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</i>	78
3.1.3	<i>Microscopie</i>	79
3.1.4	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	81
3.1.5	<i>Tension interfaciale</i>	82
3.1.6	<i>Analyse par spectroscopie Infra rouges (IR)</i>	86
3.1.7	<i>Analyse thermomécanique dynamique(DMTA)</i>	87
3.1.8	<i>Essai de traction</i>	88
3.1.9	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	92
3.2	Evaluation de la structure de copolymère Amylose-g-PLA.....	93
3.2.1	<i>Résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	93
3.2.2	<i>Caractérisation par SEC</i>	94
3.2.3	<i>Méthodes de calculs</i>	95
3.2.3.1	<i>Silylation</i>	95
3.2.3.2	<i>Copolymères protégés</i>	97
3.2.3.3	<i>Copolymère déprotégé</i>	99

Ce chapitre est divisé en trois parties:

- Dans la première partie, les principales caractéristiques physico-chimique des produits utilisés sont présentées.
- La deuxième partie est consacrée à la description des équipements de mise en œuvre utilisés.
- Enfin, la troisième partie est dédiée aux différentes méthodes de caractérisation physico-chimique des produits qui seront élaborés.

1. Matériaux

1.1 Biopolymères

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de blé commercialisé chez Sigma-Aldrich. Il contient dans son état natif environ 12 % d'eau.

Le poly (acide lactique) est fourni par Natureplast sous le nom commercial de PLE 005. Il contient 95% d'isomère L et 5% d'isomère D. Les propriétés physiques du PLA, données par le fournisseur, sont récapitulées dans le tableau 2.1.

Propriétés physiques (valeurs données à titre indicatif)		ASTM
Densité	1,25	D-792
Indice de Fusion, g/10 mn (190°C/2,16 K)	2~5	D-1238
Propriétés optiques	Transparent	
Température de fusion (°C)	145-155	
Température de transition vitreuse (°C)	55-60	

Propriétés mécaniques		ASTM
Limite d'élasticité en traction (Mpa)	55-58	D-882
Module d'élasticité en traction (Gpa)	1,9-2,1	D-882
Déformation en traction (%)	5-6	D-882
Résistance aux chocs (J/m)	2-2,9	D-256

Tableau 2.1. Propriétés physiques du PLA (Natureplast-PLE005)

1.2 Plastifiants

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont le glycérol, le sorbitol, l'eau distillée et l'acide citrique.

Nom	Fournisseur	T _f (°C)	Nomenclature
Glycérol	Sigma Aldrich	18	G
Sorbitol	Sigma Aldrich	95	S
Acide Citrique	Sigma Aldrich	153	AC

Tableau 2.2. Caractéristiques des plastifiants utilisés

1.3 Copolymère Amylose-g-PLA

La synthèse du copolymère Amylose-g-PLA s'effectue en trois étapes expliquées en détail dans le chapitre 5 (synthèse de copolymère Amylose-g-PLA). L'amylose qui constituera la dorsale du copolymère, est fournie par Fluka. Les sites hydroxyle d'amylose linéaire sont protégés par une étape de silylation. L'agent silylant utilisé est le N,O-Bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA) fourni par Aldrich. Le dimère d'acide lactique (lactide) est polymérisé à partir des Hydroxyle non protégés de l'amylose partiellement silylée par la méthode d'ouverture de cycle. La polymérisation est amorcée par l'octoate d'étain. Le lactide est fourni par Lancaster et il est constitué de 50% d'isomère L et 50% d'isomère D. Les solvants utilisés dans le milieu réactionnel ou pendant les étapes de lavage et la purification des produits sont le diméthylsulfoxyde (DMSO), le toluène, le tétrahydrofurane (THF) et l'éthanol.

2. Dispositifs d'élaboration

2.1 Microcompoundeur

La plastification ainsi que la préparation des mélanges entre le PLA/ amidon sont réalisées dans un microcompoundeur (DSM Xplore) (figure 2.1). Il est constitué d'une chambre au sein de laquelle se trouvent deux vis coniques corotatives. Le volume utile peut être fixé à 5,10 ou 15 cc. L'introduction des produits précédemment décrits se fait à l'aide d'un piston manuel. Un canal de recirculation, placé en sortie de profil, permet de ramener continuellement le mélange en tête des vis. La vidange du contenu de la chambre de mélange se fait en actionnant une vanne qui empêche l'accès au canal de recirculation et oriente le flux vers un canal de sortie. Après la sortie du mélange, celui-ci peut être mis en forme (films, fils ou éprouvettes) par des autres équipements annexes (mini-presse à injecter, calandrage). La figure 2.1 présente une photo du microcompoundeur ainsi qu'une vue en coupe de la chambre de mélange.

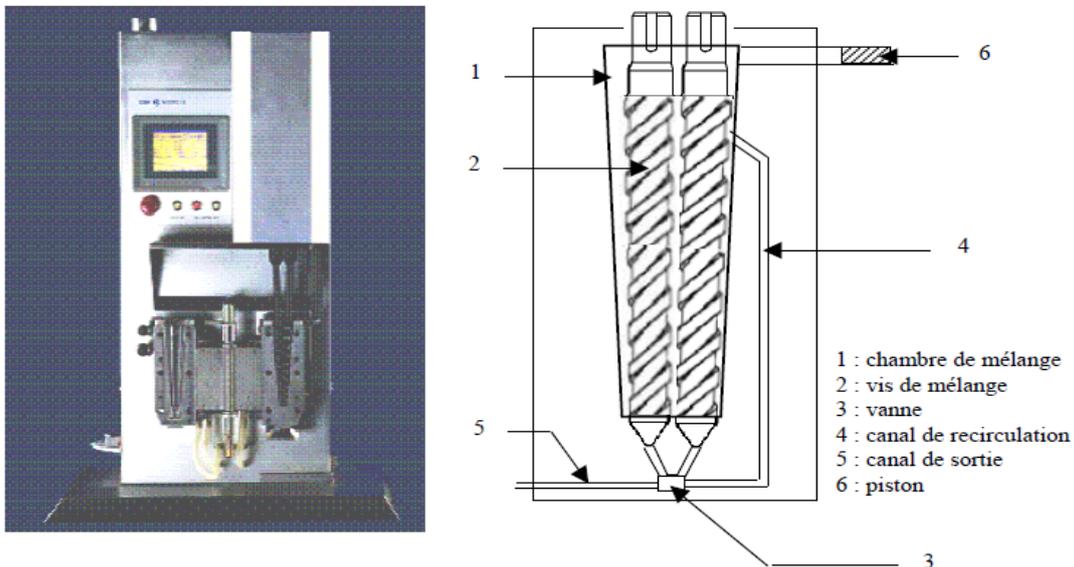


Figure 2.1: Microcompoundeur DSM Xplore et sa chambre de mélange

2.2 Presse à injecter

La mini presse à injecter de DSM (figure 2.2) a pour vocation l'injection de petites quantités de polymères. Elle permet notamment d'accélérer la mise au point de nouveaux polymères en permettant de réaliser très rapidement des éprouvettes. Le polymère à l'état fondu est introduit dans un moule froid pour prendre sa forme. Le fourreau de la presse à injecter peut être alimenté directement à partir du microcompoundeur évoqué précédemment, de façon à injecter des éprouvettes à partir du polymère fondu.

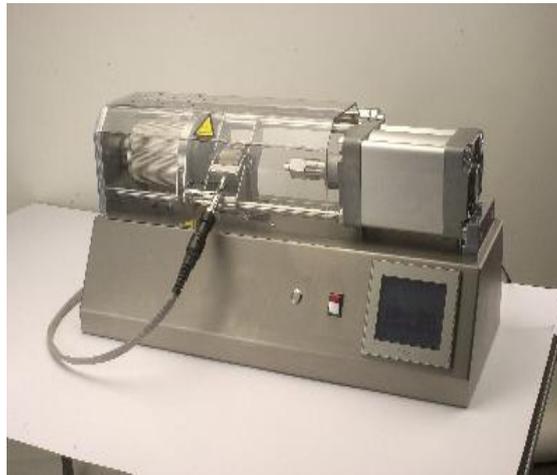


Figure 2.2: Presse à injecter

Principe de fonctionnement: après ouverture de la vanne située sur la filière, le polymère fondu sort en continu du microcompoundeur et vient remplir un cylindre thermostaté muni d'un piston. Ce cylindre rempli de matière fondue est ensuite placé sur un support métallique dans la mini presse à injecter. Un piston à air comprimé pousse le polymère fondu à l'intérieur du moule pour former une éprouvette. Il est possible de définir la pression et la durée d'injection, mais également la pression et la durée de maintien de la matière dans le moule. Ainsi, un cycle d'injection complet peut être paramétré. La pression utilisée dans ce travail est de 6 bars pour une durée de maintien de 10 secondes. La température du cylindre thermostaté a été fixée à la température de mise en œuvre en sortie du microcompoundeur. La température du moule est de 55° C.

3. Méthodes d'évaluation

3.1 Evaluation de la plastification et le mélange des polymères

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées au cours de ce travail pour la caractérisation de l'amidon thermoplastique ainsi que des mélanges d'amidon thermoplastique et de poly (acide lactique). Ces différentes techniques sont présentées dans les paragraphes suivants.

3.1.1 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les transitions thermiques de l'amidon thermoplastique ainsi que celles des mélanges entre l'amidon thermoplastique et le PLA sont détectées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC). Le principe de la DSC repose sur la mesure de la différence entre l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser et celle apportée à une capsule vide (référence) pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Cette différence de comportement, induite par les propriétés thermiques de l'échantillon, permet de déterminer les températures de fusion (T_f), de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_{cr}), ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_{cr}) du composé en question. L'appareil utilisé dans ce travail est un calorimètre à compensation de flux de chaleur (DSC Pyris1, Perkin Elmer).

3.1.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie de perméation de gel (SEC) permet de déterminer les masses molaires moyennes du polymère. L'influence de l'extrusion et l'ajout de l'acide citrique comme plastifiant sur la masse molaire du PLA est étudiée à l'aide de la SEC. Cette chromatographie est une méthode analytique qui permet de séparer les molécules en fonction de leur volume hydrodynamique en solution. Une solution diluée d'un échantillon polymoléculaire est éluée dans une colonne contenant, comme phase stationnaire, des grains de gel réticulé présentant une structure poreuse. Ces grains sont plus ou moins gonflés par le solvant du polymère qui sert d'éluant. La séparation est basée sur la différence de pénétration des molécules à l'intérieur des pores du gel. Les macromolécules de masses molaires élevées sont éluées les premières, leur taille étant supérieure à celle des pores. Les macromolécules, dont la taille est

inférieure à la taille des pores, cheminent à l'intérieur de ces derniers suivant leur volume hydrodynamique et présentent dès lors des temps d'élution (ou volume d'élution (V_e)) plus ou moins élevés. L'étalonnage des colonnes est effectué à l'aide de fractions homomoléculaires de polystyrène de masses molaires différentes et connues. Dès lors, il est obtenu une courbe de type M (masse molaire) en fonction de V_e . Le graphique obtenu représente la quantité de molécules, déterminée à l'aide d'un réfractomètre différentiel, en fonction du volume d'élution. A partir de ce dernier, les masses molaires moyennes en nombre et en masse peuvent être calculées.

Le dispositif de chromatographie d'exclusion stérique comprend un dégazeur, une pompe (Waters 510, Millipore), un injecteur (U6K, Millipore), une précolonne, un four permettant de réguler la température des colonnes et deux colonnes en série garnies de polystyrène-divinylbenzène (Ultra Styragel linéaire). En sortie de colonnes sont placés deux détecteurs, un photodiffusiomètre multi-angles ainsi qu'un réfractomètre différentiel. Le photodiffusiomètre multi-angles (Dawn DSP-F) est constitué d'une source laser Hélium-Néon polarisée et d'un détecteur muni de 18 photodiodes orientées entre 19° et 146° . Le réfractomètre différentiel (Waters 410, Millipore) est composé d'une source lumineuse, d'une cellule de référence contenant du solvant et d'une cellule de mesure. Les analyses sont enregistrées et traitées avec le logiciel Astra 4.70 de Wyatt Technology.

Les conditions de mesure sont les suivantes:

- Solvant : tétrahydrofurane (THF) filtré sur membrane (porosité $0.2 \mu\text{m}$),
- Débit de solvant : 1 ml/min,
- Température des colonnes: 35°C ,
- Volume d'échantillon injecté: $25 \mu\text{l}$,
- Concentration de l'échantillon : 1 g de polymère sec / l.

Avant de préparer les échantillons, le solvant est filtré sur une membrane (porosité : $0.2 \mu\text{m}$). Les solutions de polymère sont agitées pendant au moins 12 heures et filtrées sur un filtre Nylon (porosité : $0.45 \mu\text{m}$) avant l'injection.

3.1.3 Microscopie

La disparition de la forme granulaire de l'amidon pendant la plastification ainsi que la morphologie des mélanges amidon thermoplastique et PLA sont observées en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage (MEB).

- **Microscopie optique à lumière polarisée**

Le microscope utilisé dans ce travail est de marque Zeiss. Les images sont traitées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (Visilog version 5.2). Le microscope est muni d'un filtre polarisant qui nous permet de détecter la biréfringence due à la semi cristallinité du polymère.

- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser l'aspect de surface des particules et d'évaluer la distribution de leurs tailles. L'image de l'échantillon est formée par les électrons secondaires (électrons de faible énergie) générés par l'interaction de la couche superficielle de l'échantillon avec les électrons émis par un filament de tungstène (appareillage).

Mode opératoire et appareillage: les échantillons sont placés sur des plots à l'aide d'adhésif double face. L'observation de la surface des échantillons implique que ces derniers soient rendus au préalable conducteurs en les recouvrant d'une fine couche d'alliage d'or et de palladium. Tout d'abord, le vide est effectué sur les échantillons pendant 5 minutes. Puis, ces derniers sont métallisés (la tension étant de 1,2 kV et l'intensité de 5 mA pendant 5 min).

Le microscope électronique à balayage est composé d'une enceinte à vide, d'une colonne optique, d'un ensemble de détecteurs et d'un dispositif porte échantillons. Le microscope utilisé est un modèle JSM-T330A de marque JEOL®. Une fois que les plots sont placés dans le MEB, le vide est réalisé. Pendant l'expérience, la tension d'accélération des électrons est de 8kV et 15 kV, la pression est de 7.10^{-4} Pa.

Préparation des échantillons: afin d'effectuer des analyses reflétant réellement la morphologie du mélange fabriqué, il est nécessaire que la surface analysée n'ait pas subi de contraintes pouvant entraîner une modification de la morphologie lors de sa préparation. C'est pourquoi la technique de la cryofracturation est très généralement employée, lorsqu'il s'agit de préparer des échantillons pour une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

La matière qui sort du canal de sortie de microcompoundeur est sous forme cylindrique avec un diamètre compris entre 2 et 3 mm. Le cylindre est plongé dans l'azote liquide pendant quelques minutes, puis un coup brutal lui est appliqué afin de le fracturer en deux, dans le plan de l'encoche. La surface à analyser est ainsi créée. La cryofracturation se révèle nécessaire car l'amidon plastifié, selon sa composition, peut avoir une température de

transition vitreuse (Tg) proche de la température ambiante. L'azote liquide, en refroidissant à cœur, permet d'abaisser sa température de telle sorte que l'état vitreux soit obtenu. La morphologie n'est donc pas affectée par la cryofracturation.

Extraction de la phase dispersée:

- ***Extraction de l'amidon*** : l'extraction de l'amidon s'effectue par sonification à l'aide d'un appareil à ultrason pendant 5 minutes dans une solution 1 Normal de HCl. La surface de l'échantillon est ensuite lavée avec de l'eau distillée afin d'enlever tout dépôt d'amidon sur la surface.
- ***Extraction de PLA*** : l'échantillon est agité pendant 24h dans du chloroforme. La surface de l'échantillon est lavée avec du chloroforme afin d'enlever les dépôts à la surface.

3.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de suivre la dégradation thermique d'un produit en fonction de la température dans une atmosphère donnée. L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer au cours du temps la masse d'un échantillon soumis à une variation de température. Une nacelle contenant l'échantillon est placée dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz vecteur de composition et de débit total contrôlés. A partir des mesures de poids de l'échantillon à chaque instant, les thermogrammes sont tracés. L'allure générale d'un du thermogramme est schématisée sur la figure 2.3. En effet, avant le début de la dégradation, la masse de l'échantillon est constante. Puis, lorsque le produit se dégrade, la masse diminue. Enfin, cette dernière se stabilise vers la valeur zéro ou non selon si il reste un résidu du produit analysé ou non.

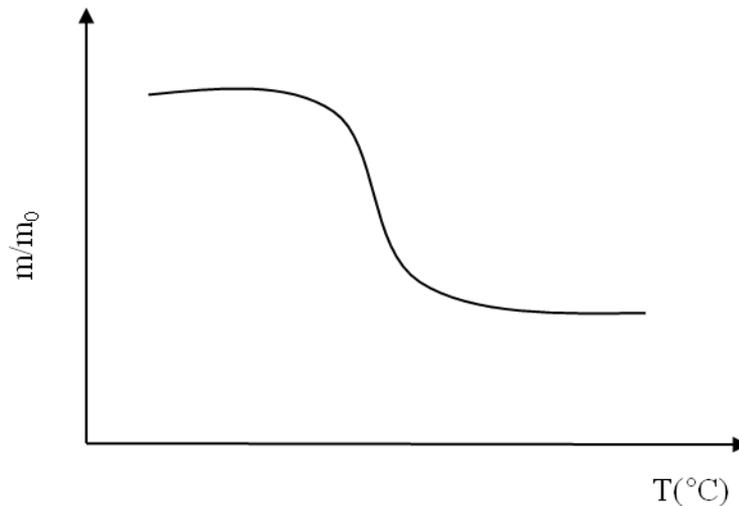


Figure 2.12: Allure général d'un thermogramme obtenu en ATG

3.1.5 Tension interfaciale

La notion de surface est dédiée à l'épaisseur de la couche superficielle où les propriétés sont différentes des propriétés massiques des constituants au sein de chacune des phases. Il se forme ainsi au voisinage des interfaces une zone de structure particulière et différente des deux milieux en contact mais toutefois dépendante de ceux-ci. D'une épaisseur pouvant aller de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, cette zone assure la continuité des phases et conditionne toute sorte de transfert entre les phases continues et dispersées. Une telle zone, définie cette fois dans un espace tridimensionnel, est appelée interphase.

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

- composition chimique
- nature des phases
- orientation cristalline

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

Relation énergie de surface - tension interfaciale:

Les méthodes qui sont généralement utilisées pour estimer la tension interfaciale des mélanges de polymères à l'état solide sont basées sur les énergies de surface des constituants du mélange (Owen, 1996) (Wu, 1982). L'énergie de surface d'un polymère γ est la somme de la composante polaire γ^p et de la composante dispersive γ^d .

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad \text{Équation 2.1}$$

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

Le modèle d'Owens et Wendt (Wu, 1982) (Équation 2.2) établit la relation entre les composantes de l'énergie de surface et les angles de contact mesurés.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p} \quad \text{Équation 2.2}$$

Ces composantes servent ensuite à déterminer la tension interfaciale du mélange. Plusieurs méthodes existent. Une des plus simples est la règle d'Antonov (Wu, 1982), qui relie l'énergie de surface des constituants (γ_1 et γ_2) à la tension interfaciale du mélange (γ_{12}) (Équation 2.3).

$$\gamma_{12} = |\gamma_1 - \gamma_2| \quad \text{Équation 2.3}$$

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

Une autre approche introduit les composantes polaires et dispersives des constituants du mélange. Dans cette approche, γ_{12} est calculée en utilisant soit l'équation de la moyenne géométrique (Equation 2.4), soit l'équation de la moyenne harmonique (Équation 2.5).

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p} \quad \text{Équation 2.4}$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d\gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p\gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad \text{Équation 2.5}$$

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

Théorie du mouillage - Adhésion

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

- La tension solide-liquide γ_{SL}
- La tension solide-vapeur γ_{SV}
- La tension liquide-vapeur γ_{LV}

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young (1805) (Équation 2.6).

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad \text{Équation 2.6}$$

La combinaison du modèle d'Owens et Wendt, de l'équation de la moyenne harmonique et de l'équation d'Young permet alors d'accéder d'abord aux valeurs des différentes composantes dispersives et polaires, puis à la tension interfaciale. Pour accéder aux composantes dispersives et polaires, il faut judicieusement choisir les " liquides-tests " . La théorie de Fowkes qui fait appel à la notion de moment dipolaire suggère l'utilisation de deux liquides-tests : un de nature polaire, l'autre apolaire. Dans ce travail, l'eau distillée et le diiodométhane sont utilisées comme les liquides-tests polaire et apolaire.

Une fois déterminée la tension interfaciale du mélange, on détermine le travail théorique d'adhésion. Le travail théorique d'adhésion entre matériaux à l'état solide W_{12} est le travail réversible nécessaire pour séparer deux milieux et s'exprime par les équations 2.7 et 2.8.

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Équation 2.7}$$

$$W_{12} = \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad \text{Équation 2.8}$$

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

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

La tension interfaciale de l'amidon plastifié avec différents types de plastifiants est mesurée à l'aide d'un goniomètre. La détermination de l'énergie de surface d'un matériau s'effectue indirectement par des mesures dynamiques des angles de contact. Plusieurs techniques existent pour déterminer ces angles de contact. Cependant, la méthode de la goutte posée reste la plus classique. Cette technique est rapide et économique.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact θ (figure 2.4). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide et dépend des interactions entre le liquide et le solide.

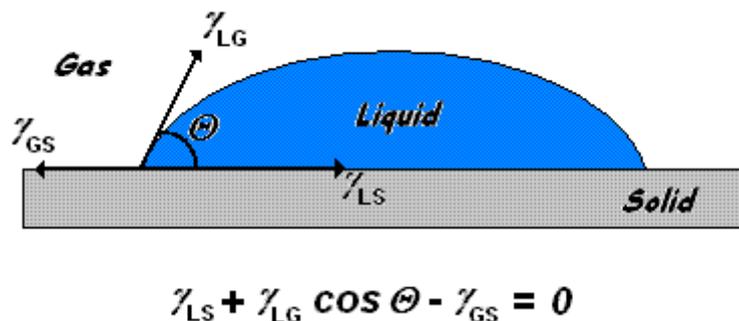


Figure 2.4: Angle de contact sur une surface solide

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

- l'utilisation de plusieurs liquides de références différentes nous permet d'accéder à l'énergie libre de surface tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires.
- si on utilise l'eau comme liquide test, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle et faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle et grande énergie de surface).

Les mesures d'angles de contact ont été effectuées avec un goniomètre OCA 15 (figure 2.5). Une goutte de liquide-test de volume fixe (10 μ l) est déposée à la surface de l'échantillon.

L'évolution de la forme de la goutte est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD pendant 80 secondes. Un logiciel d'analyse d'images calcule l'angle de contact θ entre la surface de l'échantillon et la goutte de liquide-test pour chaque seconde. Cinq gouttes de liquide-test sont déposées. Les liquides-tests utilisés sont l'eau distillée et le diiodométhane (Aldrich, France) de polarité décroissante. Les composantes polaires et dispersives de ces liquides-tests sont fournies dans le tableau 2.3.

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

Tableau 2.3: Valeurs des composantes polaires et dispersives des différents liquides-tests utilisés



Figure 2.5: Goniomètre OCA 15

3.1.6 Analyse par spectroscopie Infra rouges (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés en transmission et effectués sur des pastilles contenant l'échantillon à analyser. Celle-ci ont été préparées à l'aide d'une presse hydraulique. L'appareil IR utilisé dans ce travail est un spectromètre Bruker Tensor 27 avec 64 scans entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel OPUS 4.0.

3.1.7 Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Les matériaux polymères présentent, sur une large gamme de températures un comportement viscoélastique. On entend par là que leur réponse à une sollicitation mécanique est intermédiaire entre celle d'un solide élastique parfait et visqueux parfait. L'analyse thermomécanique dynamique (Dynamical Mechanical Thermal Analysis ou DMTA) d'un matériau polymère a pour but de déterminer les composantes élastiques et visqueuses du matériau lorsqu'il est soumis à une déformation sinusoïdale, à une fréquence et une température données.

Principe de la méthode: Les échantillons sont soumis à une contrainte sinusoïdale (σ^*) de faible amplitude. La déformation résultante (ε^*) est également sinusoïdale mais présente un déphasage (δ) avec la contrainte. Le déphasage δ , entre la contrainte et la déformation, caractérise précisément l'importance du caractère visqueux du matériau. Sa valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$: pour un matériau purement élastique ($\delta=0$), et lorsque le matériau est purement visqueux ($\delta=\pi/2$).

Suivant la loi de Hooke, nous pouvons écrire:

$$\varepsilon^* = E^* \cdot \sigma^* \quad \text{Équation 2.9}$$

où E^* représente le module d'élasticité complexe (Par convention : $E^* = E' + iE''$)

Le module de conservation E' caractérise la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique et par conséquent restituable. En revanche, le module de perte E'' caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau.

L'apparition d'une mobilité moléculaire dans le matériau (dépendant de la fréquence de sollicitation et de la température) se manifeste par un phénomène d'absorption qualifié de relaxation mécanique. Le stockage d'énergie s'accompagne d'une augmentation du déphasage entre contrainte et déformation.

$$\tan \delta = E''/E' \quad \text{Équation 2.10}$$

Deux grands types de relaxations mécaniques liées à la structure intrinsèque des chaînes macromoléculaires sont essentiellement mises en évidence dans les matériaux polymères :

- Les relaxations secondaires qualifiées de sous-vitreuses qui correspondent à des mouvements simples et localisés de segments de chaînes macromoléculaires.

- La relaxation principale associée à la transition vitreuse du polymère et relative à des mouvements impliquant de longs segments de chaînes macromoléculaires. Dans le cas où le polymère est semi-cristallin, cette transition est suivie par une autre relaxation qui correspond à la fusion des segments.

Appareillage: Les analyses sont réalisées avec le dispositif DMTA V de la société Rheometric Scientific. Cet appareil est couplé à un ordinateur muni du logiciel Orchestrator. Il fonctionne aussi bien à basse qu'à haute température.

Préparation des échantillons et méthode: Des échantillons rectangulaires de 20 mm de longueur, 13 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur ont été réalisés à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. Les conditions d'essai thermomécanique sont les suivantes : Déformation de type flexion trois points, fréquence de 10 Hz, déformation constante (0.1%), gamme de température de -80°C à 150°C et vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹.

3.1.8 Essai de traction

Il s'agit d'un essai classique pour les polymères, qui permet de déterminer la loi de comportement " contrainte-déformation" dans une direction donnée. Les caractéristiques habituelles que l'on en déduit sont le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture.

Appareillage: Les essais de traction sont réalisés sur deux appareils avec deux différentes dimensions d'éprouvettes :

- les premiers essais sur des éprouvettes-perpendiculaires injectées ont été réalisés avec une Machine de vidéo-traction APOLLOR (France). Les éprouvettes sont soumises à une vitesse de déformation de 10mm/min à température ambiante avec un capteur de 5kN. Cinq échantillons de chaque mélange de compositions différentes sont testés après une semaine de conditionnement. Le module d'Young, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture sont déterminés. Les éprouvettes utilisées ont une épaisseur de 6mm, une largeur de 6mm et 35 mm de longueur comme le montre la figure 2.6.

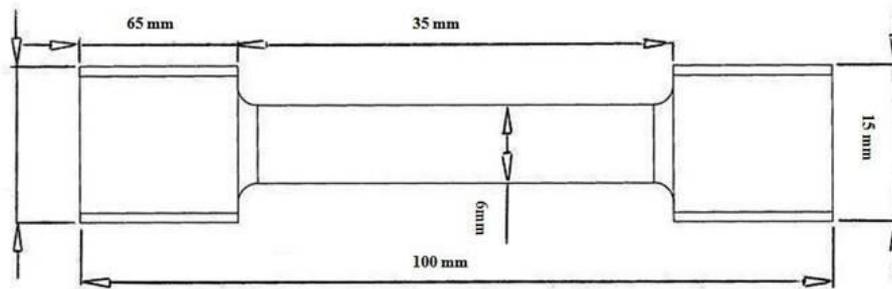


Figure 2.6: Dimensions des éprouvettes utilisées

- la deuxième série d'essai est effectuée sur une machine de traction universelle hydraulique MTS 810. Le dispositif d'extensiométrie est une déclinaison du système VidéoTractionTM élaboré par Gsell et al. (G'Sell, 1992). L'évolution de sept tâches portées par l'éprouvette est suivie en temps réel par une caméra (Figure 2.a). Un système informatique assure le traitement des données. Le logiciel d'analyse d'images repère les tâches par les coordonnées de leurs barycentres. Les variations de distance entre les tâches donnent ainsi accès aux déformations. La déformation volumique est obtenue en sommant les déformations dans les trois directions.

Un générateur de fonction programmable permet de contrôler la machine d'essai et maintenir la vitesse de déformation constante pendant l'essai. Le dispositif est représenté de manière schématique sur la figure 2.b. Le logiciel est capable de traiter plus de 50 images par seconde avec une précision d'environ 10^{-3} sur la variation de volume.

Préparation des échantillons et méthode: Les éprouvettes sont obtenues par injection à l'aide de la presse à injecter DSM Xplore décrite précédemment.

Un fraisage dans la partie médiane est réalisé afin de localiser la striction au centre de celle-ci et éviter les risques de formation des bandes de cisaillement macroscopiques lors de la traction. Les dimensions de la partie utile de l'éprouvette sont 30, 4, et 8 mm respectivement. Sept tâches d'encre noire indélébile sont appliquées sur la plus grande face de l'éprouvette. Cinq de ces tâches sont alignées selon la direction axiale x_3 de l'éprouvette, les deux autres étant alignées avec la tâche centrale de l'ensemble précédent selon la direction transversale x_1 . Tous les essais sont effectués à température ambiante avec une vitesse de déformation vraie constante $d\varepsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

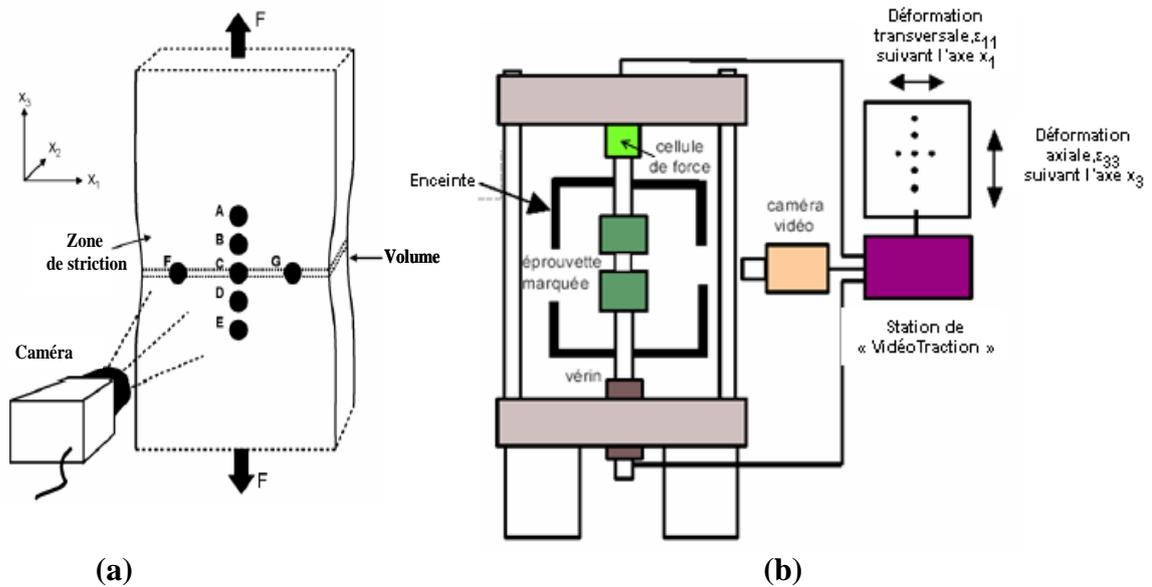


Figure 2.7: a) Epreuve de traction marquée de sept taches; b) Dispositif expérimental.

Principe de la méthode: la figure 2.8 (a) et (b) présente une série d'images issues d'un essai mécanique de traction, ainsi que la courbe d'évolution de la force en fonction du temps.

Le logiciel de traitement de données analyse et enregistre en permanence:

- la force axiale appliquée à l'éprouvette,
- la durée,
- la position médiane de la distance qui sépare le barycentre de deux taches verticales voisines (A-B, B-C, C-D, D-E) ainsi que la position moyenne des barycentres des trois taches transversales (F C et G) (figure 2.8 (c)),
- les déformations axiales relatives aux zones AB, BC, CD, DE.

Les valeurs locales de la déformation axiale s'écrivent selon le formalisme lagrangien réactualisé de la manière suivante :

$$\varepsilon_{33}^{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_0B_0}\right) \quad \varepsilon_{33}^{BC} = \ln\left(\frac{BC}{B_0C_0}\right) \quad \varepsilon_{33}^{CD} = \ln\left(\frac{CD}{C_0D_0}\right) \quad \varepsilon_{33}^{DE} = \ln\left(\frac{DE}{D_0E_0}\right) \quad \text{Équation 2.11}$$

où A, B, C, D, E repèrent les positions après étirage des points initiaux A_0, B_0, C_0, D_0, E_0 .

- La déformation axiale au niveau de zone FCG située à proximité du centre de la partie utile de l'éprouvette (Figure 2. 2.8 (c)) calculée à partir des données précédentes par interpolation polynomiale de degré 5, deux points supplémentaires de déformation nulle supposés à l'infini, sont ajoutés de part et d'autre des quatre points mesurés,

nous obtenons ainsi la déformation axiale au niveau de la zone FCG, par la suite, cette déformation sera appelée déformation vraie,

$$\varepsilon_{33} = \left[\text{interpolation de } 0, \varepsilon_{33}^{AB}, \varepsilon_{33}^{BC}, \varepsilon_{33}^{CD}, \varepsilon_{33}^{DE}, 0 \right]_{x_3(FCG)} \quad \text{Équation 2.12}$$

- La déformation transversale dans la zone FCG. En supposant l'isotropie transverse, deux déformations vraies transverses sont déterminées dans la zone FCG par :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{FC}{F_0 C_0} \right) + \ln \left(\frac{CG}{C_0 G_0} \right) \right) \quad \text{Équation 2.13}$$

- La déformation volumique dans la tranche FCG est déduite des trois composantes de la déformation : $\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$. Compte tenu des définitions lagrangiennes des déformations, la déformation volumique ε_v est reliée à la dilatation d'un élément de matière sous l'effet de la déformation appliquée : $\varepsilon_v = \ln(V/V_0)$ où V et V_0 représentent les valeurs des volumes courant et initial de l'élément de matière considéré.

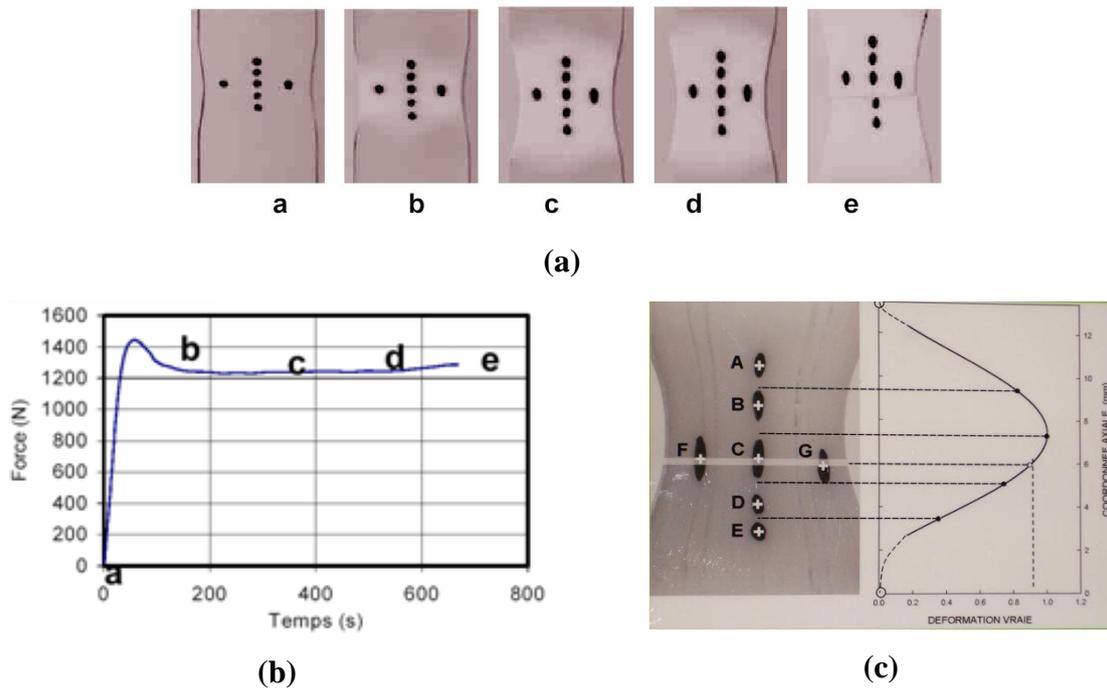


Figure 2.8: (a) Correspondance images axiale/temps; (b) courbe force/temps; (c) Interprétation schématique de la méthode de sept taches

Les grandeurs ainsi déterminées permettent d'obtenir facilement la contrainte vraie axiale (contrainte de Cauchy) par la relation : $\sigma_{33} = \left(\frac{F}{S_0} \right) \exp(-\varepsilon_{11}) \exp(-\varepsilon_{22})$ où S_0 est la section initiale de l'éprouvette, mesurée avant le début de l'essai de traction.

3.1.9 Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre de marque Rigaku de type miniflex II. Nous avons imposé une vitesse de balayage de $2\theta/\text{min}$ avec une tension du champ d'accélération du 30kV et un chauffage de filament de tungstène sous une intensité de 45mA.

Ce diffractomètre (figure 2.9) est composé principalement:

- d'un générateur de rayons X, dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha_1$ du cuivre : $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$;
- d'un goniomètre qui permet la rotation θ de l'échantillon et 2θ du détecteur (les deux mouvements sont solidaires : le détecteur tourne deux fois plus vite que l'échantillon) ;
- d'un détecteur qui mesure le flux de photons apparaissant dans la direction 2θ ;
- d'un enregistreur, qui trace en fonction de 2θ , les variations de l'intensité diffractée.

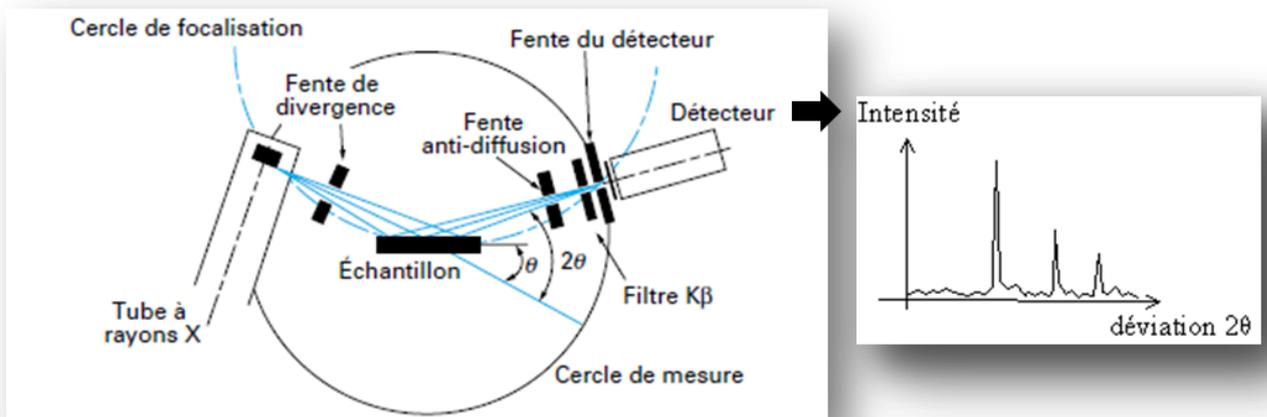


Figure 2.9 : Schéma d'un diffractomètre en montage « θ - 2θ » (à gauche) et d'un diffractogramme (à droite)

L'expérience consiste à :

- 1) placer sur le porte-échantillon une petite quantité de la poudre à analyser ;
- 2) enregistrer le diffractogramme du composé ($I = f(2\theta)$) ;

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son « empreinte » caractéristique.

Les structures cristallines diffractent les rayons X selon la loi de Bragg, $2d\sin\theta=n\lambda$, où d est la distance entre deux plans de diffraction, θ l'angle incident du rayon et λ sa longueur d'onde.

Cette technique nous permet de suivre la cristallinité de l'amidon thermoplastique après la mise en forme et pendant le stockage.

L'amidon en forme de poudre est préalablement conditionné à 57% d'humidité relative puis placé dans l'axe de la source de rayons X sur un support adéquat. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu indique l'angle de diffraction 2θ en abscisse et l'énergie diffractée en ordonnée.

3.2 Evaluation de la structure de copolymère Amylose-g-PLA

Deux techniques de caractérisation sont largement utilisées afin d'évaluer l'efficacité des trois étapes de la synthèse de copolymère Amylose-g-PLA. Le taux de silylation de l'amylose dans la première étape de synthèse a été évalué par la résonance magnétique nucléaire. La technique et la méthode de calcul sont expliquées par la suite. La deuxième étape de synthèse consiste à polymériser les greffons de PLA sur les sites hydroxyle non protégés de l'amylose. La masse molaire des greffons est calculée à l'aide des spectres RMN. Le copolymère protégé, après purification, est analysé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Après les lavages répétitifs du copolymère, le monomère qui n'a pas réagi ainsi que l'homopolymère du PLA sont extraits du milieu. La présence d'une seule population sur les spectres SEC relève l'efficacité de la purification ainsi que du greffage efficace des chaînes de PLA sur les sites hydroxyle de l'amylose.

3.2.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Afin de déterminer la structure chimique du copolymère, des analyses par RMN ont été effectuées sur le copolymère Amylose-g-PLA. La RMN est une méthode spectroscopique qui permet une analyse structurale et une analyse quantitative des molécules.

Comme toute méthode spectroscopique, la RMN repose sur des transitions entre niveaux d'énergie différentes. Pour induire ces transitions, il est appliqué un champ magnétique \vec{B} , associé à une onde électromagnétique de fréquence ν . Ce champ est perpendiculaire à un champ extérieur \vec{B}_0 fixe. Lorsque la fréquence du champ \vec{B} est telle qu'elle permet la transition entre deux niveaux d'énergie, il y a résonance, ce qui provoque le retournement du spin nucléaire. Après avoir été excités, les noyaux se relaxent et retournent à leur état de spin d'origine. Lors de la résonance, on assiste à un phénomène continu d'excitations et de relaxations. Le retournement de spin induit un courant électrique qui est mesuré par l'appareil. Le graphique obtenu représente le courant décrit précédemment en fonction du déplacement chimique qui est proportionnel à la fréquence d'excitation (ν). Les différentes fréquences où se produisent des résonances sont caractéristiques du type d'atome résonant (hydrogène, carbone,...) dans un environnement donné. La multiplicité d'un pic est caractéristique aussi de l'environnement de l'atome considéré. L'intégration du pic quant à elle permet d'obtenir des informations sur la quantité des atomes résonants mis en jeu.

Les spectres RMN ont été réalisés avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300 MHz pour les spectres protons et 75 MHz. Les spectres ont ensuite été traités par le logiciel XWINNMR 3.0.

3.2.2 Caractérisation par SEC

Des échantillons d'amylose silylée ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La détermination des masses molaires a été effectuée au moyen d'un système de chromatographie d'exclusion stérique (SEC-MALLS) constitué d'une pompe Merck 6200 (débit : 0,7 mL/min), d'un dégazeur, d'une boucle d'injection de 100 μ L, d'un système by-pass et deux colonnes PLgel (5 μ m, 100 Å, 300*7.5mm) et PLgel (5 μ m, 10^E3 Å, 300*7.5mm). Un photodiffractomètre de modèle miniDawn (Wyatt Technologie Corporation) ($\lambda=690$ nm) est situé en sortie de la colonne. Trois photodiodes mesurent l'intensité diffusée à 45°, 90° et 140°. Un réfractomètre différentiel Waters 410 est également installé en série. Les valeurs des dn/dc ont été estimées à l'aide du logiciel ASTRA (0.087 pour l'amylose silylée dans du THF).

3.2.3 Méthodes de calculs

3.2.3.1 Silylation

Les spectres RMN H de l'amylose partiellement silylée réalisés dans du CDCl_3 permettent le calcul du taux de silylation de la manière suivante:

$$\text{Taux de silylation}(\%) = \frac{A_{\text{OSiMe}_3}}{A_{\text{Hanomérique}}} * \frac{100}{27} \quad \text{Équation 2.3}$$

Le degré de substitution peut alors être calculé:

$$\text{Degré de substitution} = \frac{3 * \text{taux de silylation}(\%) |}{100} \quad \text{Équation 2.4}$$

Une méthode indirecte, par réaction des fonctions hydroxyle résiduelles avec un isocyanate, permet également d'obtenir le taux de silylation.

La grande réactivité du trichloroacétylisocyanate autorise la transformation de la totalité des alcools résiduels de la molécule en fonctions uréthane (figure 2.10). Le pic caractéristique de ces fonctions est centré vers 9 ppm (8,5-9,5 ppm) (figure 2.11) (NH).

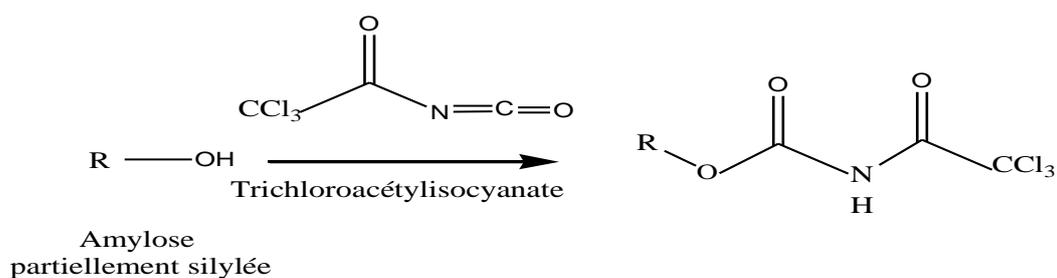


Figure 2.10. Transformation des fonctions hydroxyle de l'amylose partiellement silylée en fonctions uréthane

On peut également noter la présence de deux pics à 5,8 et 6,6 ppm caractéristiques de la fonction amide obtenue lors de la réaction entre l'isocyanate et les traces d'eau présente dans le milieu (figure 2.11).

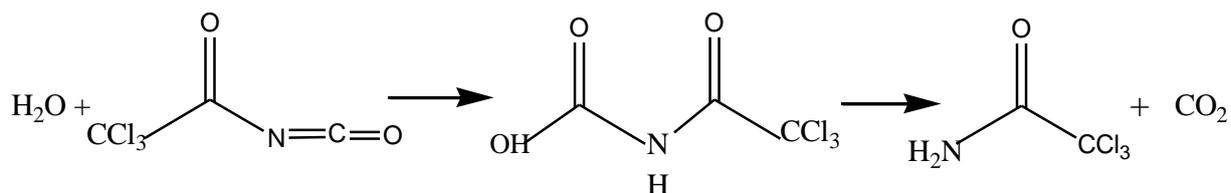
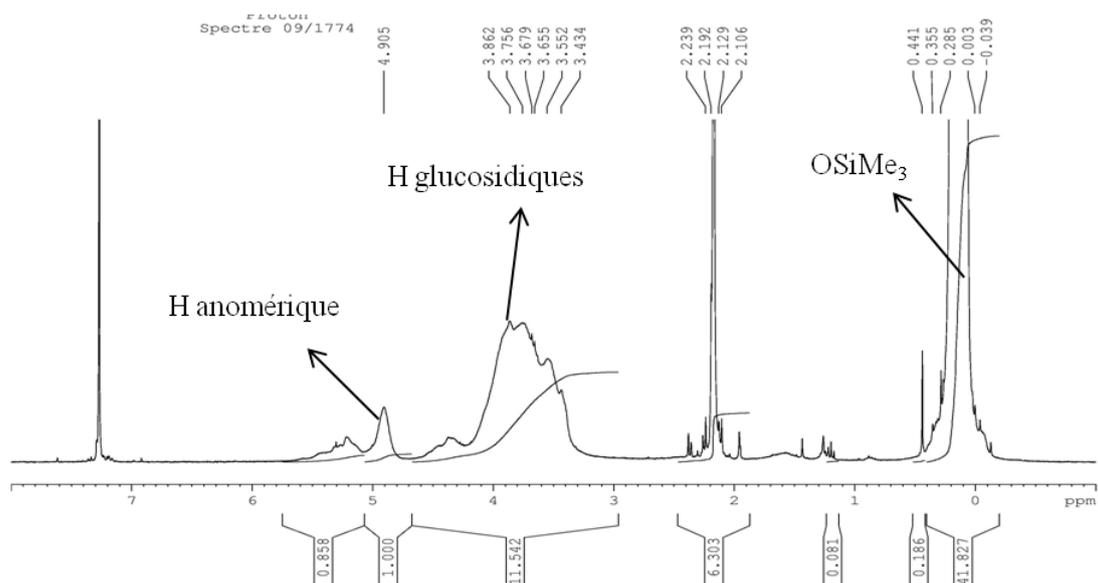


Figure 2.11. Réaction entre le trichloroacétylisocyanate et l'eau

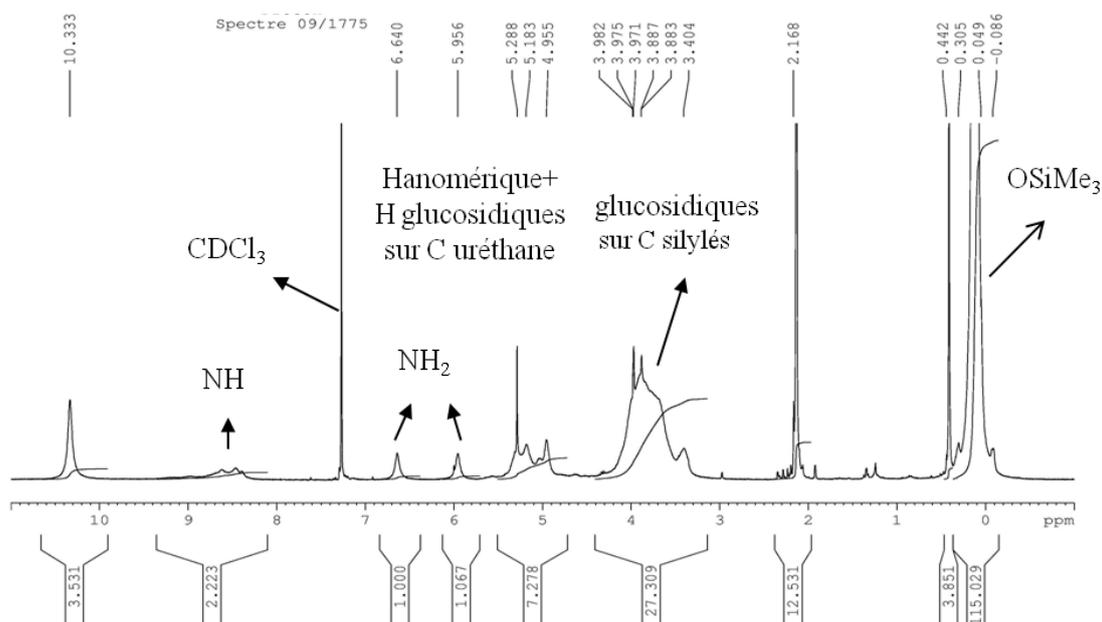
On note enfin une modification des pics représentatifs des hydrogènes glucosidiques et anomériques de la chaîne d'amylose. Le taux de silylation par la méthode de modification des fonctions alcool peut alors être calculé de la manière suivante:

$$\text{Taux de de silylation}(\%) = 100 - \frac{A_{\text{NH}}}{(A_{\text{Hanomérique}} + A_{\text{Hglucosidiques}})} * \frac{7 * 100}{3} \quad \text{Équation 2.5}$$

Les taux de silylation obtenus par cette méthode confirment, aux erreurs expérimentales près, ceux calculés par la méthode directe. Cependant, la détermination du nombre de groupement alcool présents en faible quantité (tout au plus quelques pourcents) permet un calcul du taux de silylation de manière plus précise que la détermination du nombre de groupements silyléthers présents en très grande quantité. Ces deux méthodes ont donc en général été utilisées lors de cette étude afin de permettre un calcul plus juste des quantités d'amorceur et de lactide à introduire par la suite pour la synthèse du copolymère.



a)



b)

Figure 2.12. (a) Spectre RMN ^1H de l'amylose silylée et (b) l'amylose silylée après la réaction avec le trichloroacétylisocyanate (solvant CDCl_3)

3.2.3.2 Copolymères protégés

De la même manière que les échantillons d'amylose hautement silylée, les différents copolymères ont été caractérisés par RMN ^1H dans du chloroforme deutéré afin de connaître

d'une part la fraction en PLA que comporte le copolymère protégé et d'autre part la longueur des chaînes d'acide polylactique. Notons qu'il est impossible, à l'aide de cette méthode, d'établir si les chaînes du polyester sont bel et bien greffées sur le polysaccharide ou s'il s'agit d'homo-PLA de chaînes libres mélangées avec de l'amylose silylée.

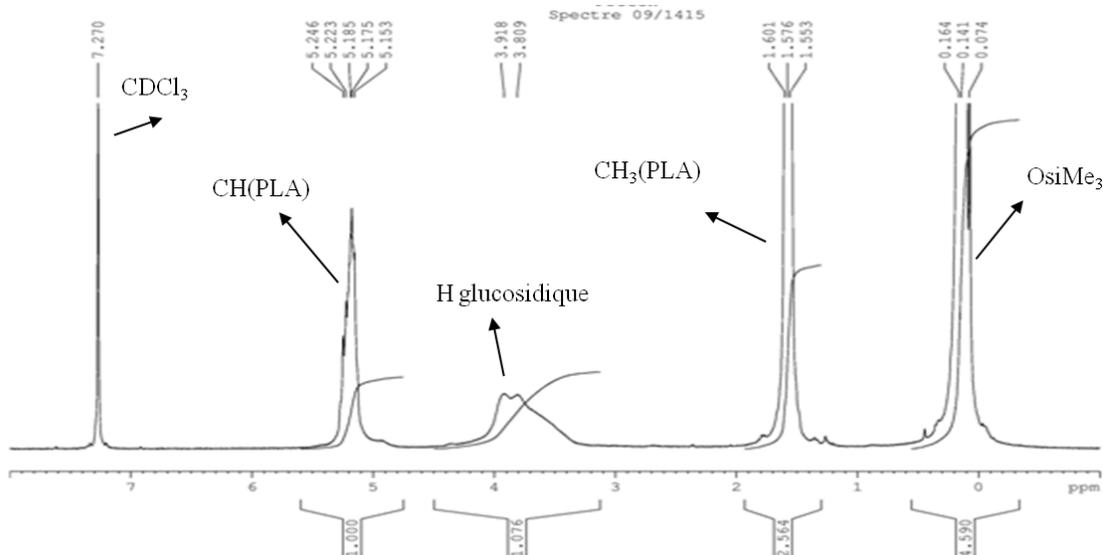


Figure 2.13. Spectre RMN1H d'un échantillon de copolymère silylé dans du CDCl3

Dans le cas d'un échantillon caractérisé par une seule population en SEC, le calcul de degré de polymérisation (\overline{DP}_n) peut alors être fait comme suit:

$$\overline{DP}_n \text{ greffons} = \frac{A_{CH_3PLA}}{A_{H \text{ glucosidiques}}} * \frac{7}{3 * (1 - t/100)} \quad \text{Équation 2.17}$$

$$\overline{DP}_n \text{ greffons} = \frac{A_{CH_3PLA}}{A_{OSiMe_3}} * \frac{3 * (t/100)}{1 - t/100} \quad \text{Équation 2.18}$$

Les fractions massiques de PLA contenu dans l'échantillon sont calculées en supposant que toutes les chaînes du polyester sont «accrochées» à la dorsale de l'amylose. On utilise cette formule pour le calcul de la fraction massique (F_w) de PLA contenu dans le copolymère silylé :

$$F_w^{PLA} = \frac{\text{masse de PLA}}{\text{masse de PLA} + \text{masse de l'amylose}} \quad \text{Équation 2.19}$$

$$F_W^{PLA} = \frac{A_{CH_3(PLA)} * 72}{A_{CH_3(PLA)} * 72 + \frac{A_{H\text{ glucosidiques}}}{2} * 162} \quad \text{Équation 2.20}$$

72 et 162 sont respectivement les masses molaires de l'unité lactyle et de l'unité glucosidiques.

3.2.3.3 Copolymère déprotégé

L'efficacité de l'étape de déprotection du copolymère peut être vérifiée par l'analyse du spectre RMN 1H dans le DMSO-d₆. L'absence de pic Osime₃ à 0.1 ppm indique que le copolymère a été entièrement déprotégé.

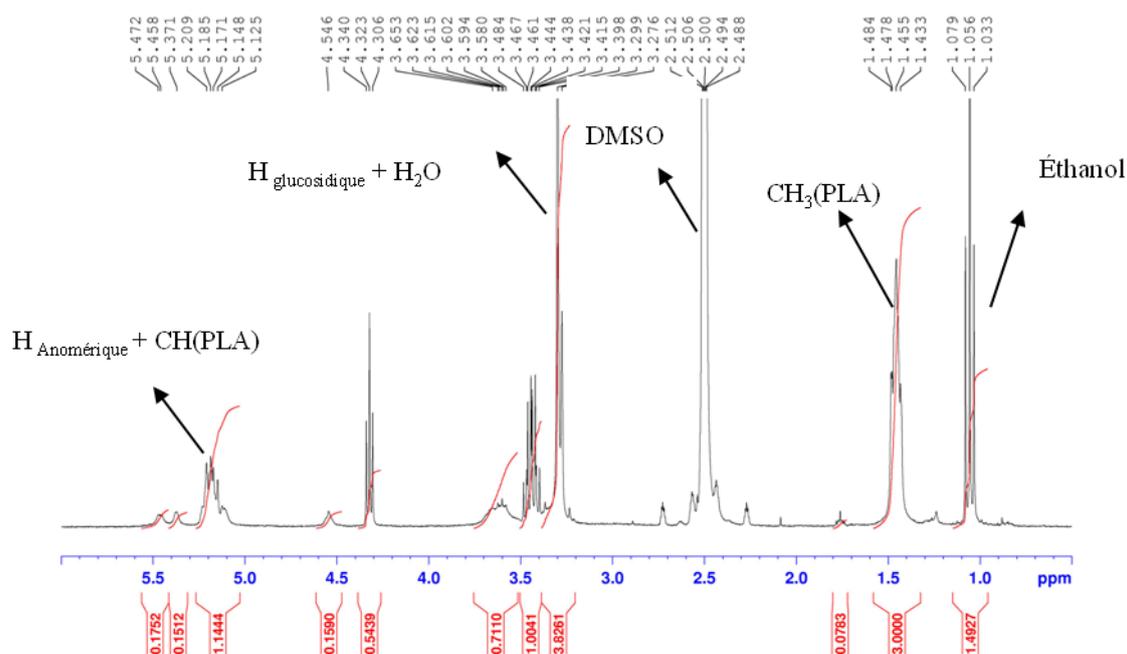


Figure 2.14. Spectre de RMN1 H d'un échantillon d'Amylose-g-PLA après la déprotection (solvant DMSO d₆)

Chapitre 3

Plastification de l'amidon

1. Introduction	104
2. Critères de choix du plastifiant.....	104
2.1. Quantité de plastifiant.....	104
2.2. Nature du plastifiant	105
2.3. Protocole de plastification	105
3. Influence de l'étape de pré-extrusion sur l'amidon.....	106
4. Extrusion de l'amidon	110
5. Influence des paramètres d'extrusion sur la plastification de l'amidon.....	112
5.1. Observation des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB)	112
5.2. Observation des échantillons par DRX	114
5.3. Observation des échantillons par microscopie optique	116
5.4. Caractérisation de la plastification par infra rouge.....	118
5.5. Stabilité thermique.....	121
5.6. Propriétés mécaniques	123
6. Etude de l'influence de la vitesse de rotation des vis sur la plastification	125
7. Conclusion	128

1. Introduction

Dès 1858, le botaniste suisse Carl von Nägeli eu une brillante intuition lorsqu'il déclara : "Le grain d'amidon ouvre la voie à la mise en place d'une nouvelle discipline, le mécanisme moléculaire régissant les composés organisés". Il serait sans aucun doute surpris de voir que, plus de 150 ans plus tard, nous sommes toujours en train de nous battre pour comprendre l'architecture complexe de l'amidon. Malgré les incertitudes sur sa structure, son utilisation est de plus en plus prometteuse pour le remplacement des polymères synthétiques.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la plastification de l'amidon.

2. Critères de choix du plastifiant

2.1. Quantité de plastifiant

Le choix de la quantité de plastifiant est basé sur les critères suivants:

- **Saturation** : Une saturation des sites hydroxyle de l'amidon est observée pour des concentrations en plastifiant supérieures à 30 %. Taguet et al. (2009) ont considéré la présence d'une couche fine de glycérol d'une épaisseur de 10-20 nm autour de la phase dispersée d'amidon dans les mélanges Polyéthylène/TPS lorsque des quantités élevées de glycérol sont utilisées. Ainsi l'interface des polymères et le processus de compatibilisation peuvent être influencés par la saturation de l'amidon. Comme l'amidon, une fois plastifié, va être mélangé au poly(acide lactique) et que la compatibilité des deux polymères sera étudiée, la saturation est un critère de choix. La possibilité de la présence de zones riches en plastifiant ou la migration de plastifiant à l'interface a des conséquences sur l'efficacité du compatibilisant. Donc, une teneur en plastifiant de 30 % doit permettre une plastification efficace de l'amidon tout en empêchant sa dégradation thermique ainsi que la saturation des sites hydroxyle de l'amidon thermoplastique.
- **Contrôle de la viscosité** : La quantité de plastifiant, ajoutée à l'amidon, permet de contrôler la viscosité du système lors de l'extrusion. L'utilisation d'une faible quantité de plastifiant ne modifie pas assez la viscosité de l'amidon. Or, en microcompoundeur, l'extrusion est limitée par la force maximale de 10000 N. Cette limite est d'ailleurs

facilement atteinte lorsque la teneur en plastifiant est inférieure à 20%. L'extrusion est toujours possible en mettant moins de matière dans le microcompoundeur. Cependant, en diminuant la quantité de matière, le taux de remplissage de l'extrudeuse diminue et le cisaillement, exercé sur les granules, diminue par la même occasion.

D'après ces critères, on optera une teneur en plastifiant de 30% dans cette étude.

2.2. Nature du plastifiant

Les compositions des formulations utilisées dans ce travail sont regroupées dans le tableau 3.1:

Plastifiant Référence	Eau (%)	Glycérol (%)	Acide Citrique (%)	Sorbitol (%)
TPS1	12	18	--	--
TPS2	12	18	3	--
TPS3	--	30	--	--
TPS4	--	15	--	15
TPS5	--	--	--	30

Tableau 3.1 : Teneur en plastifiants des différents échantillons d'amidon thermoplastique

L'eau, le glycérol, le sorbitol et l'acide citrique sont utilisés pour la plastification de l'amidon. Ces plastifiants ne sont pas toxiques et leur utilisation est approuvée par les normes internationales dans le domaine des emballages alimentaires.

2.3. Protocole de plastification

L'amidon et le glycérol sont mélangés à température ambiante à l'aide d'un broyeur IKA. Le mélange est ensuite chauffé à 165°C dans un four ventilé pendant 45 minutes (Avérous, 2000). Le chauffage du mélange permet l'évaporation de l'eau absorbée naturellement par l'amidon ($\approx 12\%$) et la diffusion du glycérol dans l'amidon. L'eau, le sorbitol et l'acide citrique sont ensuite ajoutés selon la formulation (tableau 3.1).

3. Influence de l'étape de pré-extrusion sur l'amidon

L'influence des différentes étapes de plastification et mélange de l'amidon avant extrusion a été étudié par microscopie optique à lumière polarisée. L'amidon est composé de granules circulaires d'un diamètre variant entre 5 et 30 μm (figure 3.1).

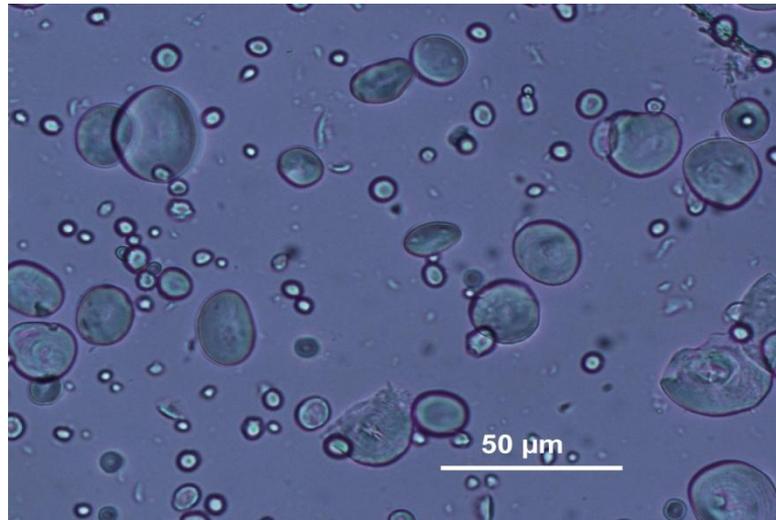


Figure 3.1 : Observation au microscope de granules d'amidon de blé

Sous la lumière polarisée, la croix de Malte, révélant le caractère semi cristallin de l'amidon est perceptible (figure 3.2).

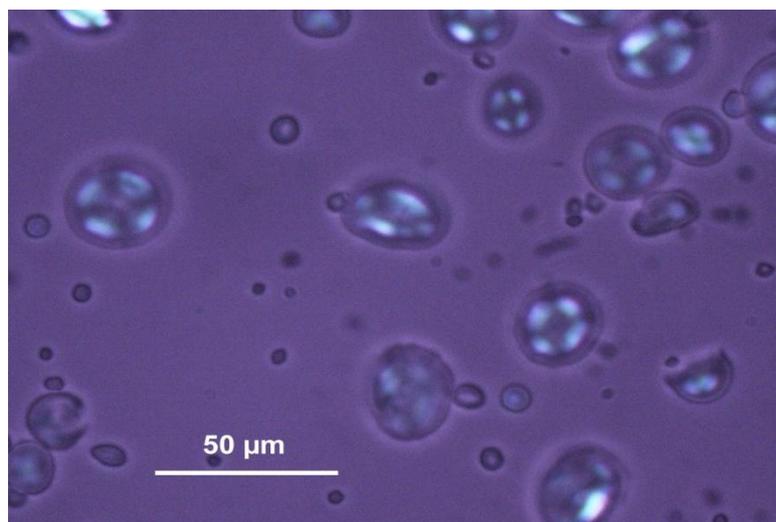


Figure 3.2 : Croix de Malte de l'amidon natif

L'amidon est ensuite mélangé avec 30% de glycérol (TPS3). L'échantillon est stocké pendant 2 jours à une humidité relative constante de 57%.

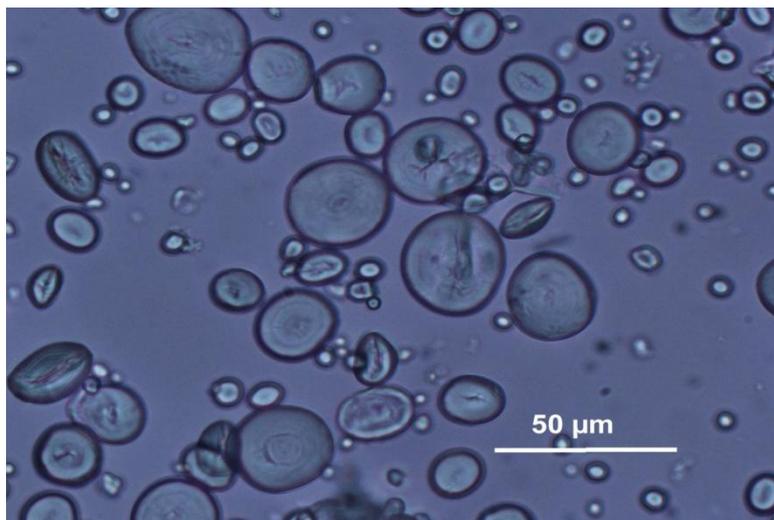


Figure 3.3 : Mélange d'amidon natif avec 30% en masse de glycérol, conservé 2 jours à avec une humidité relative de 57%

La figure 3.3 indique que la forme des granules ne semble pas avoir été modifiée après mélangeage avec le glycérol. Cependant, on constate en moyenne une augmentation des diamètres. Le glycérol serait absorbé par la partie amorphe de l'amidon et le gonflement de ces zones provoquerait l'augmentation du diamètre.

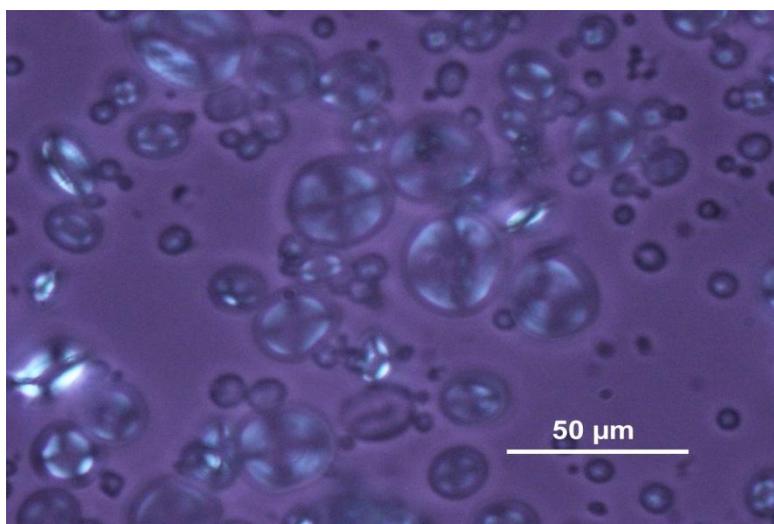


Figure 3.4 : Observation sous la lumière polarisée du mélange d'amidon avec 30% en masse de glycérol, conservé 2 jours à l'humidité relative de 57%

Malgré l'augmentation des diamètres, l'ordre cristallin reste intact (figure 3.4). En effet, la diminution de cristallinité de l'amidon est observable lorsque la température de gélatinisation est atteinte (autour de 50 à 80°C). La croix de Malte de l'amidon est belle et bien présente après le mélange avec le glycérol et le stockage pendant 2 jours à l'humidité relative de 57%.

On a ensuite mélangé le système amidon /glycérol pendant 45 minutes à 165°C dans un four ventilé. La forme des granules reste inchangée (figure 3.5). L'amidon garde sa forme granulaire et les anneaux de croissance sont encore observables par microscopie optique. On constate sur la figure 3.8 une disparition partielle de la croix de Malte.

D'après la littérature, pendant la gélatinisation, les chaînes d'amylose diffusent vers l'extérieur du grain. Lorsque la gélatinisation se déroule en excès d'eau, on note une suspension de macromolécule d'amylose sortie à l'extérieur du grain et un gonflement des grains d'amidon constitués d'amylopectine. L'influence de la gélatinisation sur l'amidon est schématisée par Yu (2005) sur la figure 3.7. Les chaînes d'amylose se dissocient du grain. Le plastifiant augmente l'espace entre les chaînes d'amylopectine et permettent le dépliement des doubles hélices des chaînes extérieures. Les chaînes courtes préservent leurs organisations (Yu , 2005). Selon ces considérations, le volume du granule augmente (figure 3.7).

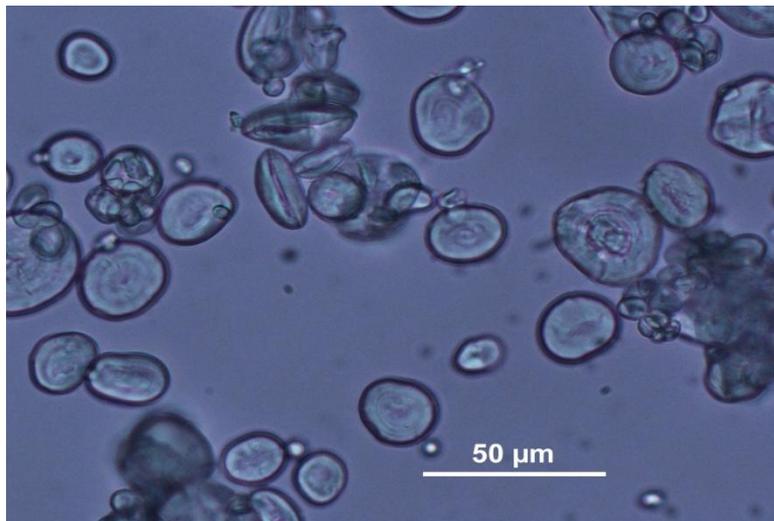


Figure 3.5 : Mélange de l'amidon avec 30% de glycérol, après 45 mn de chauffage à 165°C dans un four

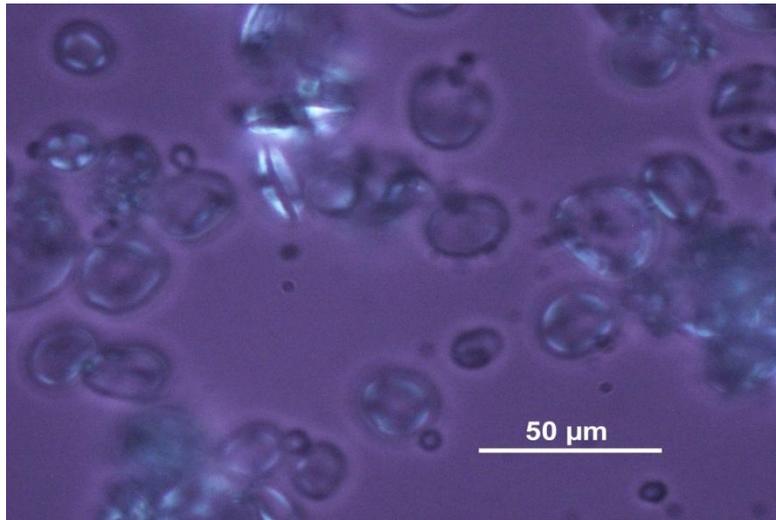


Figure 3.6 : Observation sous la lumière polarisée de l'influence de l'étape de chauffage d'un mélange d'amidon-glycérol sur la cristallinité de l'amidon

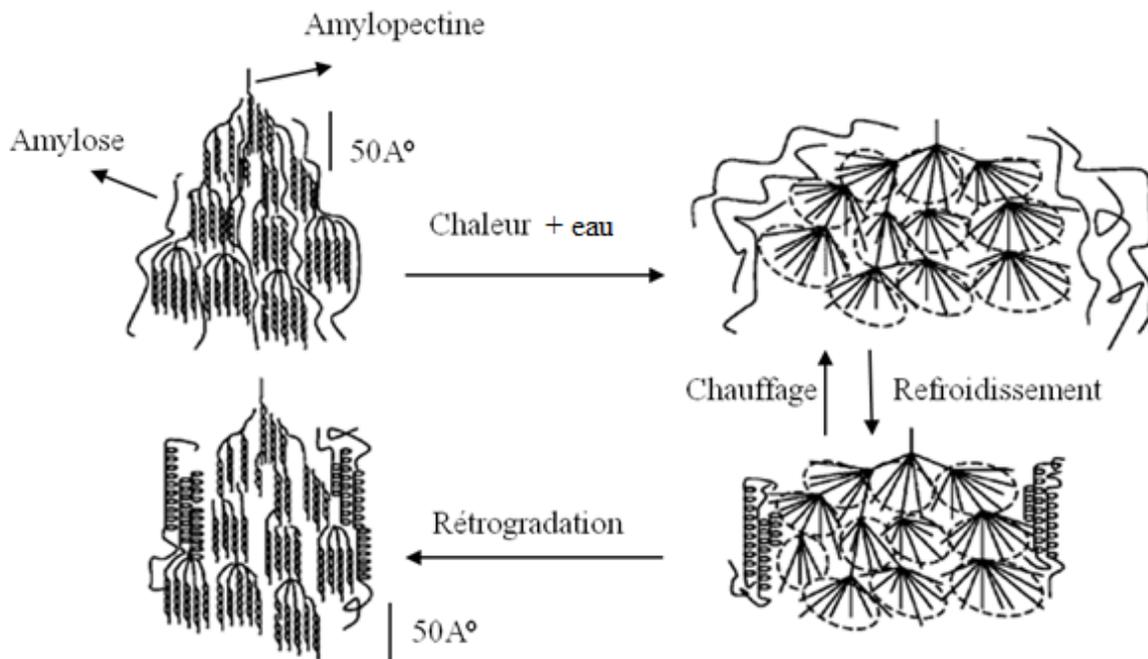


Figure 3.7 : Représentation schématique de la transition de phase de l'amidon pendant la gélatinisation et la rétrogradation (Yu, 2005)

Cette étape de pré-gélatinisation est nécessaire pour éviter l'hydrolyse de l'amidon pendant l'extrusion ultérieure. Par ailleurs, cette étape réduit la température de fusion de l'amidon et facilite l'extrusion.

4. Extrusion de l'amidon

L'extrusion de l'amidon a été réalisée à l'aide d'un microcompoundeur. La vitesse de rotation a été fixée à 60 tours par minute (rpm). Le temps de séjour de l'amidon est de 5 minutes à 165°C. Dans ces conditions, l'extrusion peut mener à la dégradation thermique qui se traduit par des coupures des chaînes. La température de dégradation thermique de l'amidon est de 180°C (Van Soest, 1996). Cette dépolymérisation s'accompagne d'une diminution de la viscosité. Le produit de dégradation est le « Laevoglucosan » qui contient des unités de 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (Van Soest, 1996). En présence d'eau et d'un catalyseur acide, l'hydrolyse acide peut se produire par l'action de la solvataion des protons (Van Soest, 1996). Une dégradation partielle de l'amidon diminue la température de transition vitreuse par introduction de ces saccharides de faibles masses molaires qui jouent alors le rôle de plastifiant (Van Soest, 1996). L'extrusion provoque donc des changements structuraux de l'amidon. Funke et al. (1998) ont mesuré la diminution de la masse molaire par SEC. Sur la figure 3.8. On peut constater une augmentation de l'intensité du pic du volume d'élution correspondant aux masses molaires des chaînes d'amylose après extrusion de l'amidon. Ce résultat indique que l'amylopectine est plus sensible à la dégradation thermique que l'amylose.

On peut constater sur la figure 3.9, l'influence du type de plastifiant sur la force nécessaire à l'extrusion de 6 grammes de matière. La force, qui est une indication de la viscosité, est quasiment constante après de 3 minutes de chauffage. Une durée d'extrusion plus élevée de 5 minutes peut alors provoquer la dégradation thermique de l'amidon. Cet effet cause un changement de couleur. Le TPS1 constitué de d'amidon et d'un mélange de glycérol/eau a la viscosité la plus élevée pendant l'extrusion (force comprise entre 6000 à 8000 N). On constate que l'eau ajoutée à l'amidon est entièrement évaporée pendant l'extrusion, ce qui diminue la teneur en plastifiant de TPS1 à 18%. L'amidon thermoplastique a donc une viscosité à l'état fondu très élevée. Dans ces conditions, l'extrusion ou l'injection s'avère très difficile.

TPS2 constitué d'amidon et d'un mélange de glycérol/eau/acide citrique a la viscosité la plus faible. L'addition de 3% d'acide citrique en plus de 12% d'eau et 18% de glycérol a une influence considérable sur la fusion de l'amidon. L'acidité du milieu favorise aussi la fragmentation et la dissolution de l'amidon. Par ailleurs, la possibilité d'une hydrolyse acide

des chaînes n'est pas à écarter pour Yu et al. (2005) qui ont travaillé sur la plastification de l'amidon avec l'acide citrique.

La viscosité élevée du TPS5 constitué d'amidon et de sorbitol peut être expliquée par le volume hydrodynamique élevé du sorbitol par rapport au glycérol. La taille des molécules de plastifiant est en effet un critère important du pouvoir de plastification. La présence des interactions fortes entre l'amidon et le sorbitol par rapport aux autres plastifiants a été l'explication donnée par beaucoup d'auteurs (Gaudin., 2000) pour :

- i) le pouvoir de plastification du sorbitol
- ii) l'influence de sorbitol sur la diminution de l'absorption d'eau et de l'imperméabilité à l'oxygène de l'amidon.

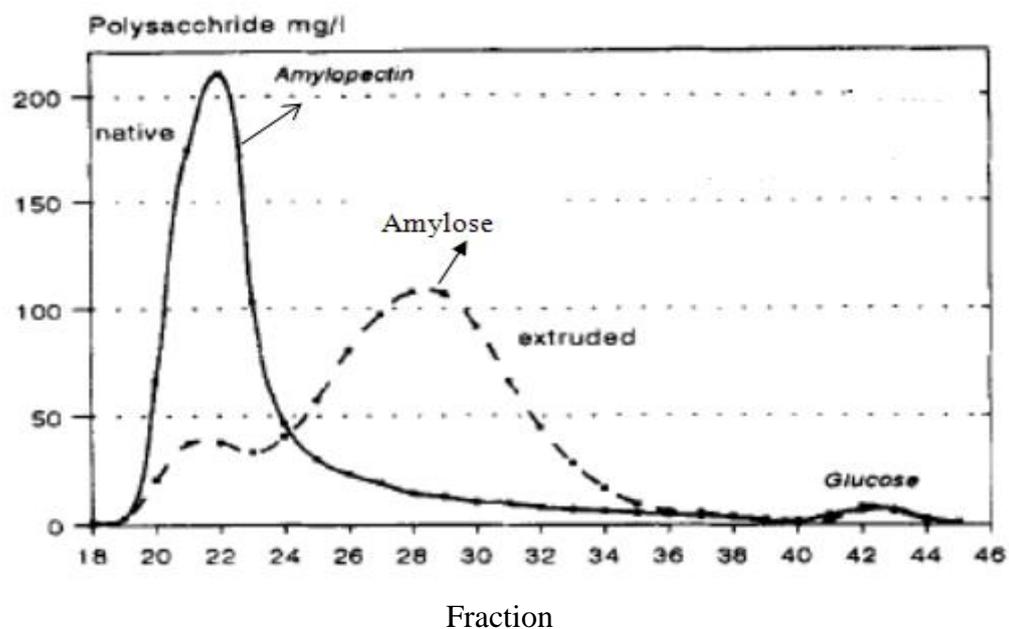


Figure 3.8 : Volume d'élution de l'amidon natif et l'amidon extrudé (Funke, 1998)

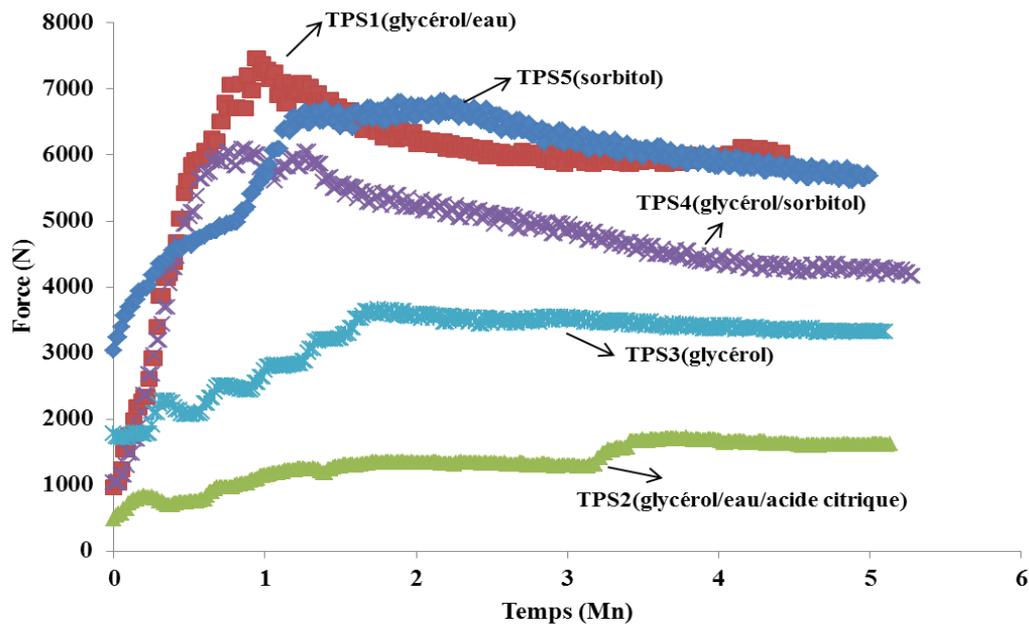


Figure 3.9: Force nécessaire pour l'extrusion de 6 g de mélange d'amidon et de plastifiant

5. Influence des paramètres d'extrusion sur la plastification de l'amidon

5.1. Observation des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Comme on peut le constater sur les photos obtenues au MEB sur les différents TPS (figure 3.10), il n'y a pas de trace de granule d'amidon sur la surface de l'échantillon. Cependant, l'observation des TPS par microscopie optique montre la présence de la forme granulaire de l'amidon (§5.3). En raison de la nature biologique et non électriquement conductible de l'amidon, son observation par MEB est limitée en terme de la résolution d'image. Le MEB peut être rarement utilisé avec son potentiel maximal en raison des dommages créés sur la surface de l'amidon par les électrons.

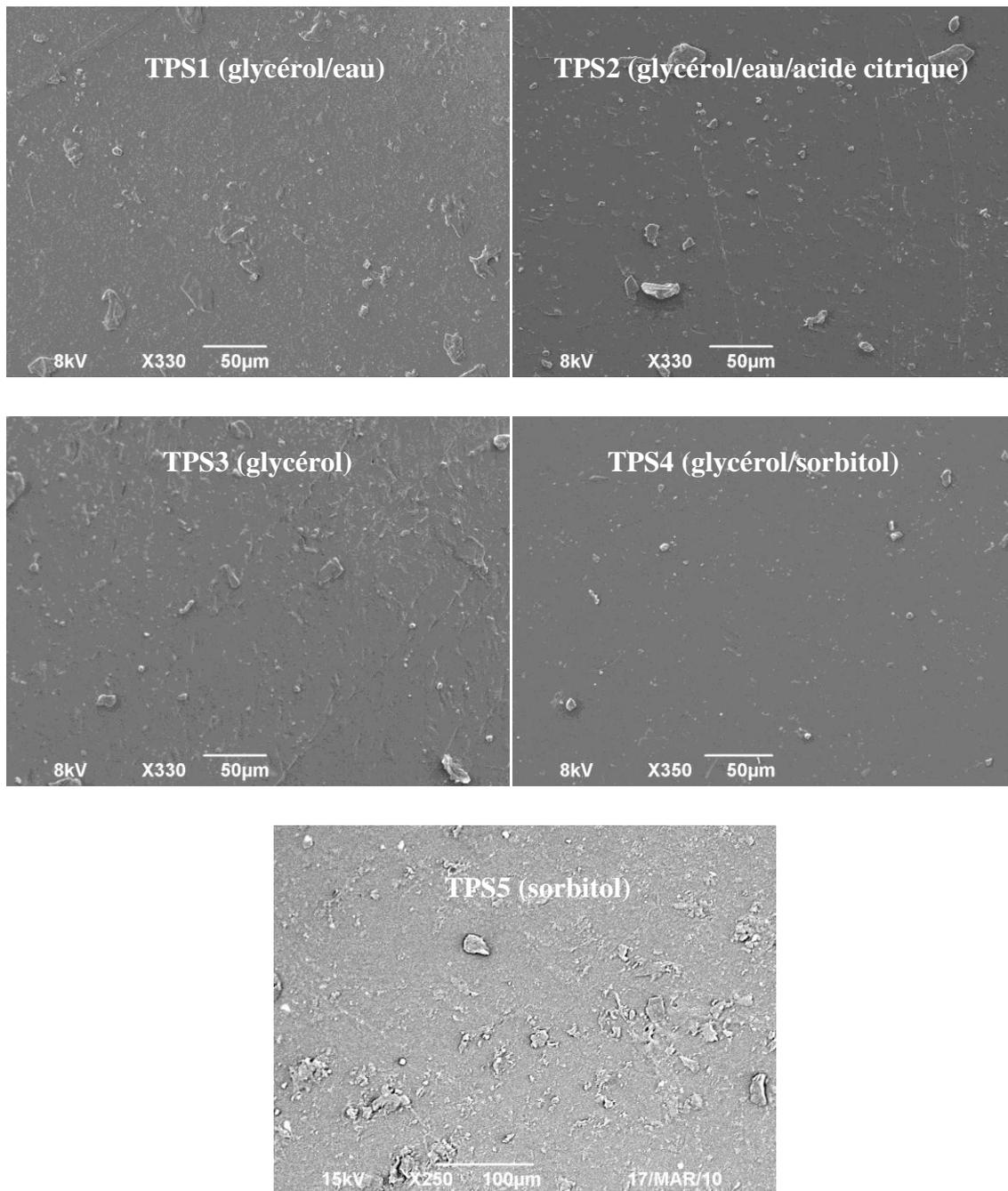


Figure 3.10 : Observation au MEB de la surface des différents TPS

5.2. Observation des échantillons par DRX

Les spectres de DRX permettent de démontrer l'efficacité du traitement thermomécanique sur l'amidon. Sur la figure 3.11, on note l'absence des pics caractéristiques de l'amidon natif de type A et B qui correspondent à une perte de cristallinité et qui prouve l'efficacité du traitement thermomécanique (Van Soest, 1996; Cooke, 1992).

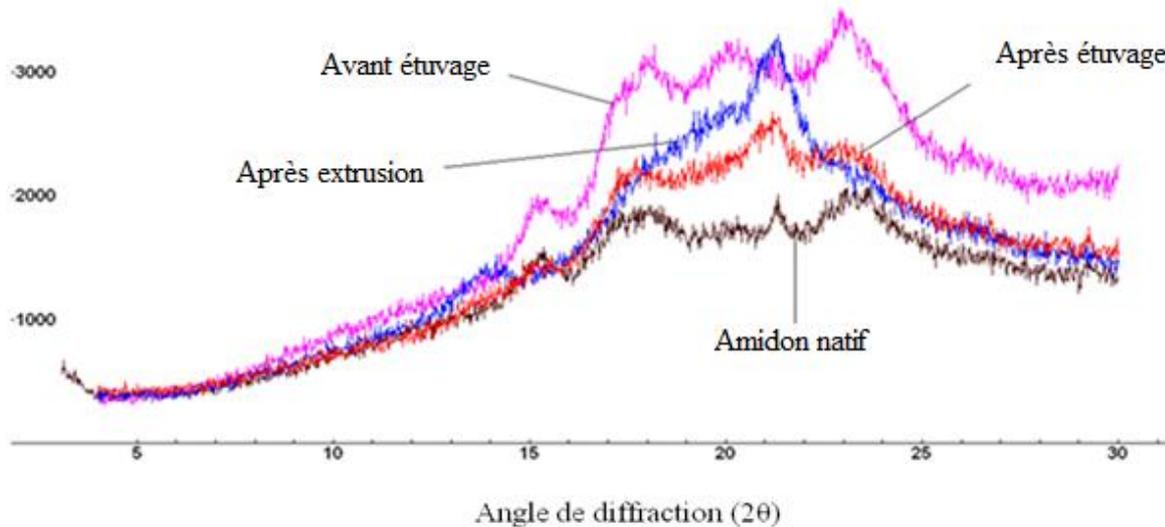


Figure 3.11: Influence de différentes étapes de la plastification d'amidon sur la cristallinité d'amidon (TPS3 (glycérol))

On note aussi que l'amidon garde sa cristallinité après l'étape de pré-gélatinisation. Par contre, on observe des pics de type V caractéristiques de la cristallinité induite par l'extrusion. Cette cristallinité provient de la formation des complexes d'amylose et de lipide (Van Soest, 1996) (Sarko, 1978)

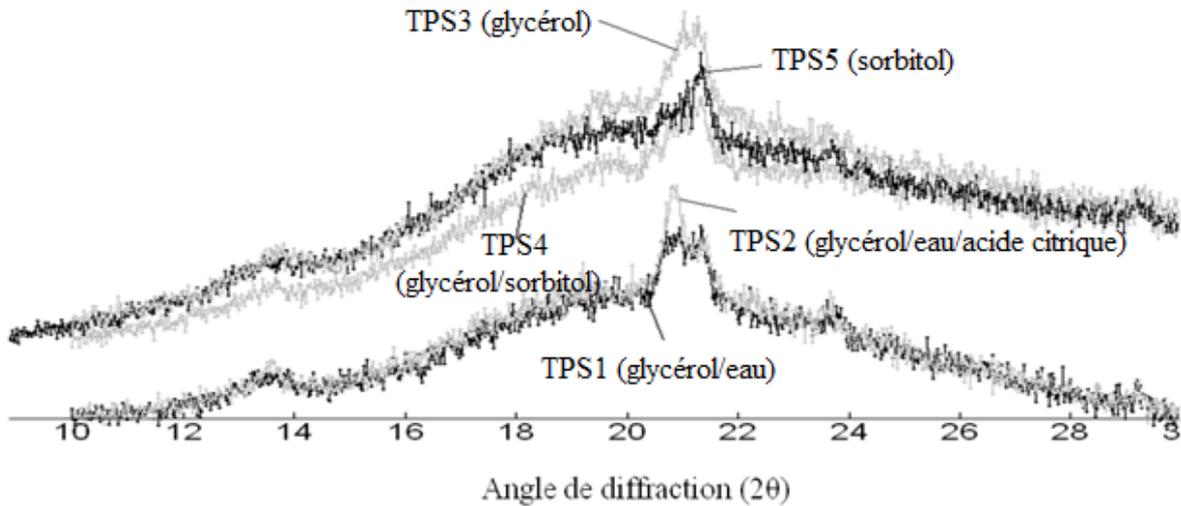


Figure 3.12 : Influence des plastifiants sur la cristallinité des différents TPS

On constate la même tendance pour les différents TPS (figure 3.12). Néanmoins, l'intensité des deux pics à $2\theta = 20,8^\circ$ et $21,3^\circ$ semble changée selon la nature du plastifiant. L'acide citrique augmente l'intensité du pic à $20,8^\circ$.

Le pic caractéristique de la cristallinité de type B de l'amidon de blé natif observable à un angle de diffraction de $2\theta = 17^\circ$ n'existe plus sur les différents TPS. L'énergie mécanique exercée sur l'amidon pendant la mise en œuvre est suffisante pour faire perdre entièrement la cristallinité initiale de l'amidon.

Nous avons constaté sur la figure 3.12 que le TPS2 (glycérol/eau/acide citrique) montre des pics caractéristiques de cristallinité de type V. Tandis que Yu et al. (2005) (figure 3.13) ont constaté que l'utilisation de faibles quantités d'acide citrique empêche la cristallisation induite par l'extrusion ou le conditionnement.

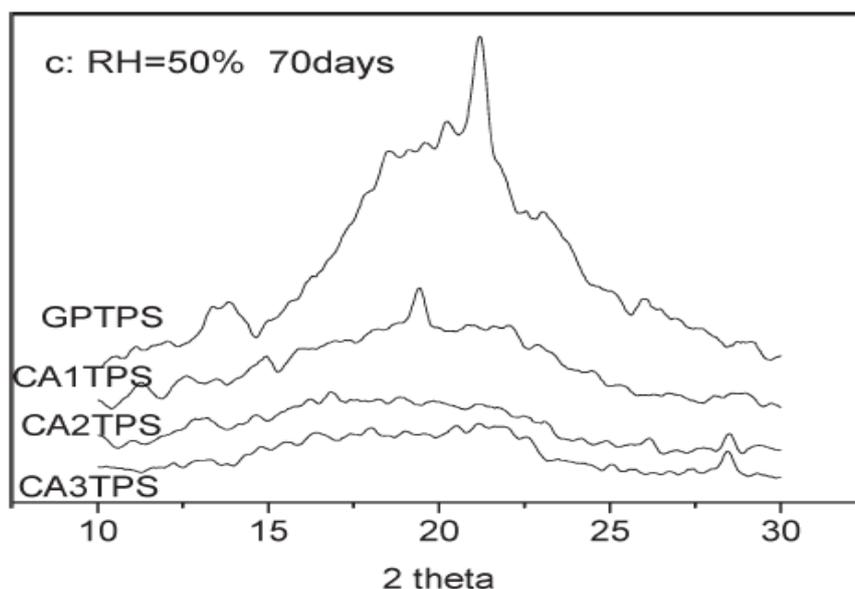


Figure 3.13 : Influence de l'acide citrique sur la cristallinité de type V d'amidon thermoplastique GPTPS (amidon + 30% glycérol), CA1, 2 et 3TPS (amidon + 30% Glycérol + 1, 2 et 3% Acide citrique) (Yu, 2005)

5.3. Observation des échantillons par microscopie optique

Le microscope optique utilisé fonctionne en mode transmission. Les extrudats, sous forme de rubans, sont épais et opaques. Ils ne peuvent donc pas être observés au microscope. Après un passage à la presse, les échantillons sont plus fins mais ont subi un traitement thermomécanique supplémentaire qui peut influencer la morphologie de l'amidon. Donc, des morceaux d'amidon thermoplastique ont été posés sur un verre avec quelques gouttes d'eau déminéralisée. L'amidon se dissout progressivement dans l'eau et nous permet une observation de sa surface. La vitesse de diffusion de l'eau et la masse de l'amidon déposée étant différentes d'un échantillon à l'autre, une comparaison quantitative des échantillons n'est pas réalisable.

Sur le fond, la présence de granules semble ne pas dépendre du type de plastifiant choisi. Les amidons plastifiés avec les différents types de plastifiants ont une grande quantité de granules résiduelles (figure 3.14 et 3.15). Sur la forme, le type de plastifiant semble jouer un rôle. Les TPS1 (glycérol/eau) et TPS2 (glycérol/eau/acide citrique) ont des formes de granule circulaires alors que les TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol) ont des formes plus allongées. On constate que malgré l'absence de granules sur les images de surface obtenues par MEB, la plastification ne permet pas une disparition complète de la forme granulaire de

l'amidon. A la place de la formation d'un réseau de polysaccharides homogènes et non granulaires, les contacts inter et intra moléculaires dans les granules partiellement déstructurées ou dans le reste des granules semblent exister.

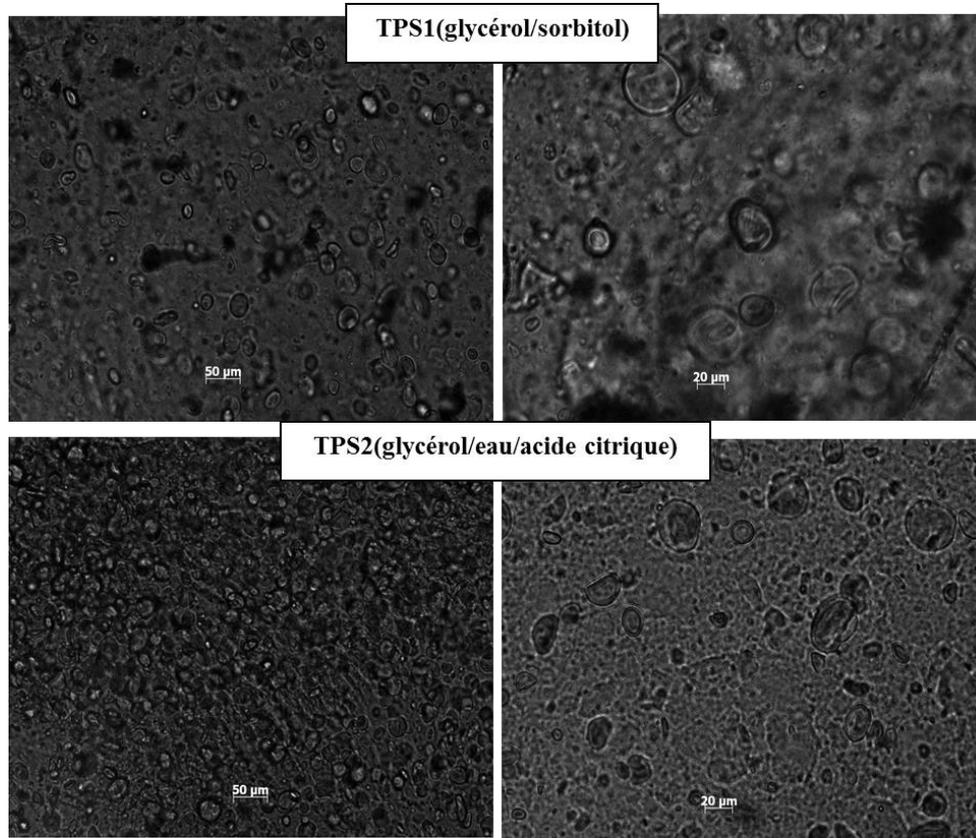


Figure 3.14 : Observations des échantillons de TPS par microscopie optique

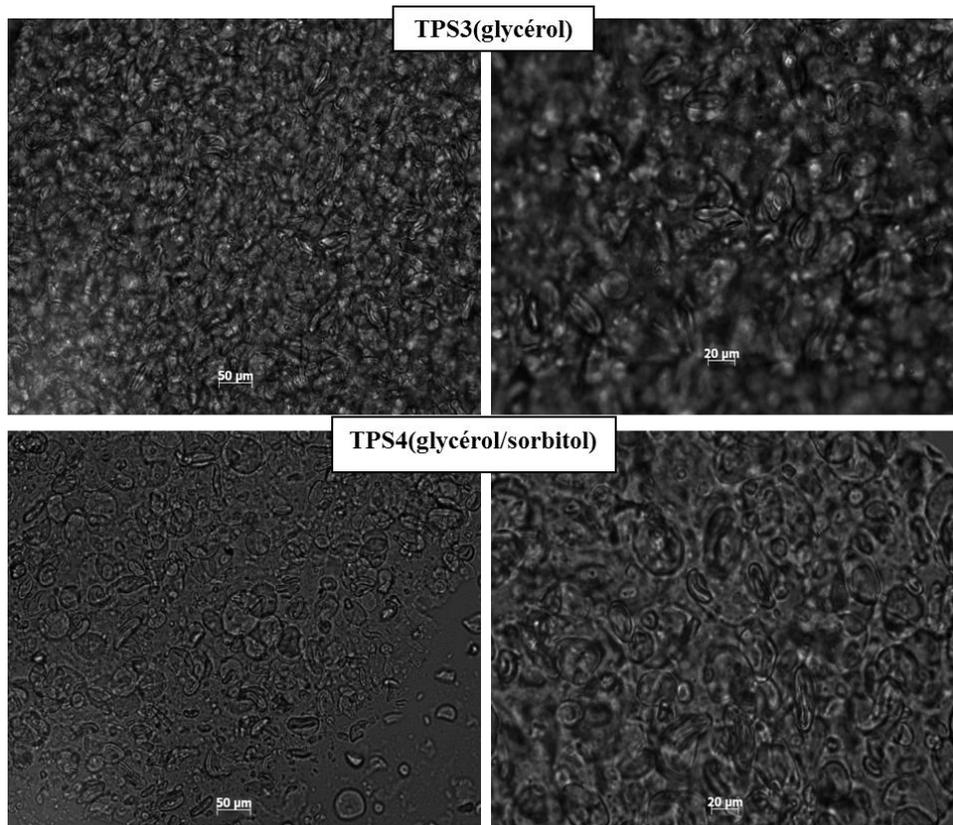


Figure 3.15 : Observations des échantillons de TPS par microscopie optique

5.4. Caractérisation de la plastification par infra rouge

L'infrarouge en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) a été utilisée pour la caractérisation de l'amidon à l'échelle moléculaire. Pendant la mesure, le faisceau pénètre dans l'échantillon et excite les molécules. L'intensité de l'absorption dépend premièrement, du bon contact entre l'échantillon et le prisme, et deuxièmement de la profondeur de pénétration du faisceau. La profondeur de pénétration est calculée grâce à l'équation ci-dessous :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \text{Équation 3.1}$$

θ_i est l'angle d'incidence à l'arrière du prisme, n_1 est l'indice de réfraction du prisme (en diamant), et n_2 est l'indice de réfraction de l'échantillon. En considérant $\theta_i=45^\circ$, $n_1=2,4$ pour le diamant et $n_2\sim 1,5$, la relation peut être simplifiée à $d_p\sim 0,2 \lambda$. Donc, la profondeur de pénétration dépend de la longueur d'onde. Les polysaccharides comme l'amidon absorbent

dans le domaine des longueurs d'onde de $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Dans ce domaine, la profondeur moyenne de pénétration des ondes est d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur est plus faible que la taille moyenne des particules d'amidon. La taille des anneaux cristallins et amorphes de l'amidon est de l'ordre de $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Donc, cette méthode peut donner les informations sur plusieurs anneaux de croissance à l'extrémité de la particule d'amidon. En effet, les parties amorphes de l'amidon sont plus sensibles à l'hydrolyse acide. La disparition de la bande à 1022 cm^{-1} après l'hydrolyse acide a permis l'attribution de cette bande à la partie amorphe de l'amidon. La bande à 1047 cm^{-1} n'est pas sensible à l'hydrolyse acide. Elle correspond donc à la partie cristalline de l'amidon (figure 3.16). Le rapport entre ces deux pics peut donner des informations sur le taux de cristallinité de l'amidon (Sevenou, 2002 ; Van soest, 1995).

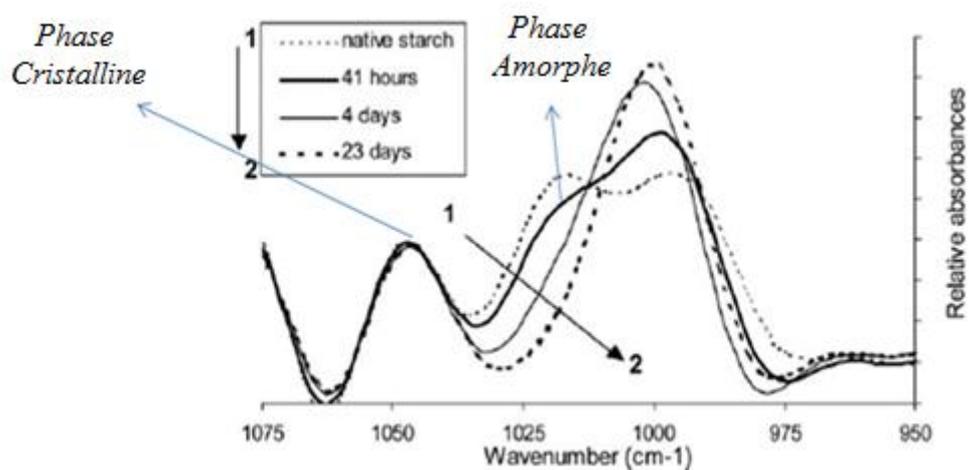


Figure 3.16 : Evolution des spectres FTIR de l'amidon de blé lorsqu'il subit un hydrolyse acide (2,2 M HCl, 35°C) (Sevenou, 2002)

L'influence des différents plastifiants sur la structure des granules a été comparée par analyse infra rouge.

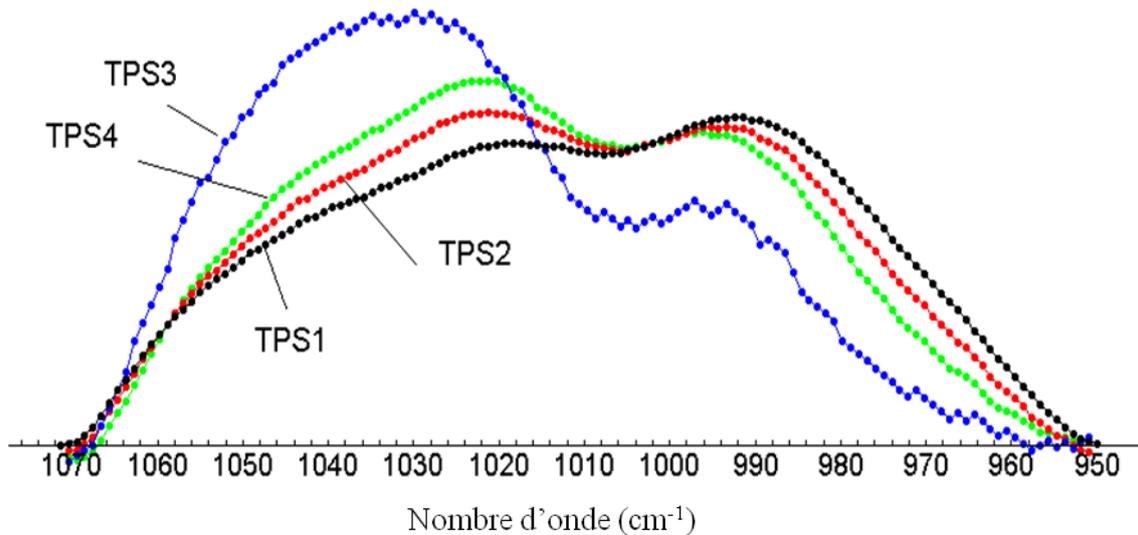


Figure 3.17 : Influence des différents types de plastifiant sur l'ordre des particules d'amidon

Comme on peut le constater sur la figure 3.17, l'amidon plastifié avec le glycérol (TPS3) montre un ordre granulaire plus élevé que les autres échantillons. Plus la viscosité est élevée, et plus l'ordre des granules est faible. Or, le TPS3 a la viscosité la plus faible en extrusion. Par conséquent, la structure cristalline de l'amidon natif est moins touchée par le traitement thermomécanique. L'addition de l'acide citrique engendre des réactions d'hydrolyse qui influencent la cristallinité du granule, en plus du cisaillement.

Yu et al. (2005) ont négligé les réactions d'estérification entre les groupes carboxyle de l'acide citrique et les groupes hydroxyle de l'amidon en raison de la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Or, pendant l'extrusion de l'amidon dans notre étude, on suppose que l'eau contenue au sein de l'amidon s'est évaporée à l'entrée du microcompoundeur, à cause de la température élevée. L'étude du TPS2 par IR révèle toute de même la présence de réaction d'estérification par la présence du pic caractéristique d'une liaison ester à 1740 cm^{-1} dans l'échantillon TPS2 (figure 3.18).

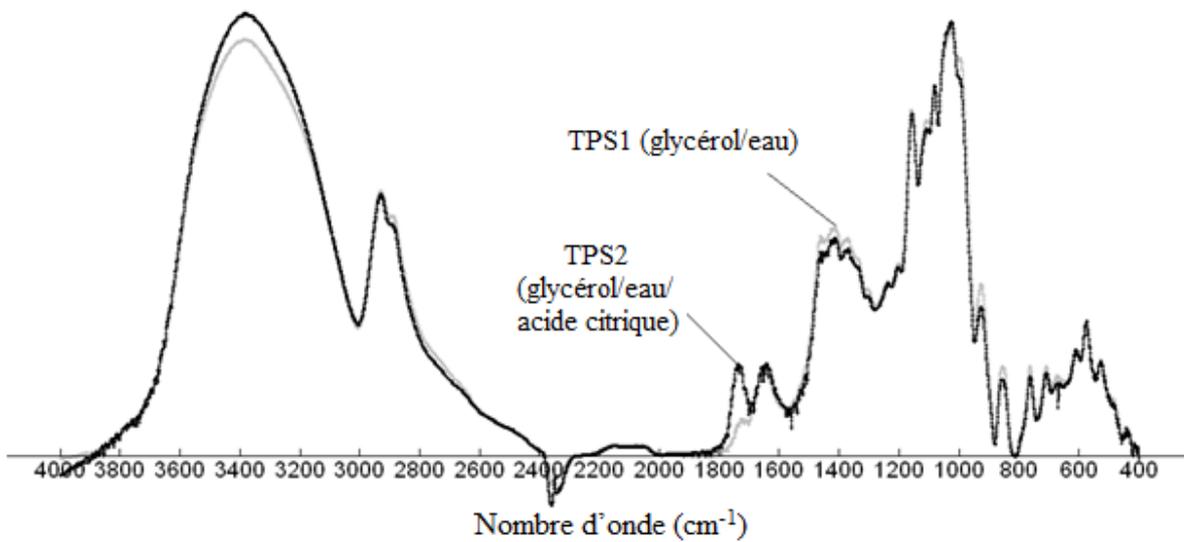


Figure 3.18 : Comparaison entre les spectres infra rouge de TPS1 (glycérol/eau) et TPS2 (glycérol/eau/acide citrique) et l'observation de pic caractéristique d'une liaison ester à 1740 cm⁻¹

5.5. Stabilité thermique

La stabilité thermique des différents TPS a été comparée sur la figure 3.19.

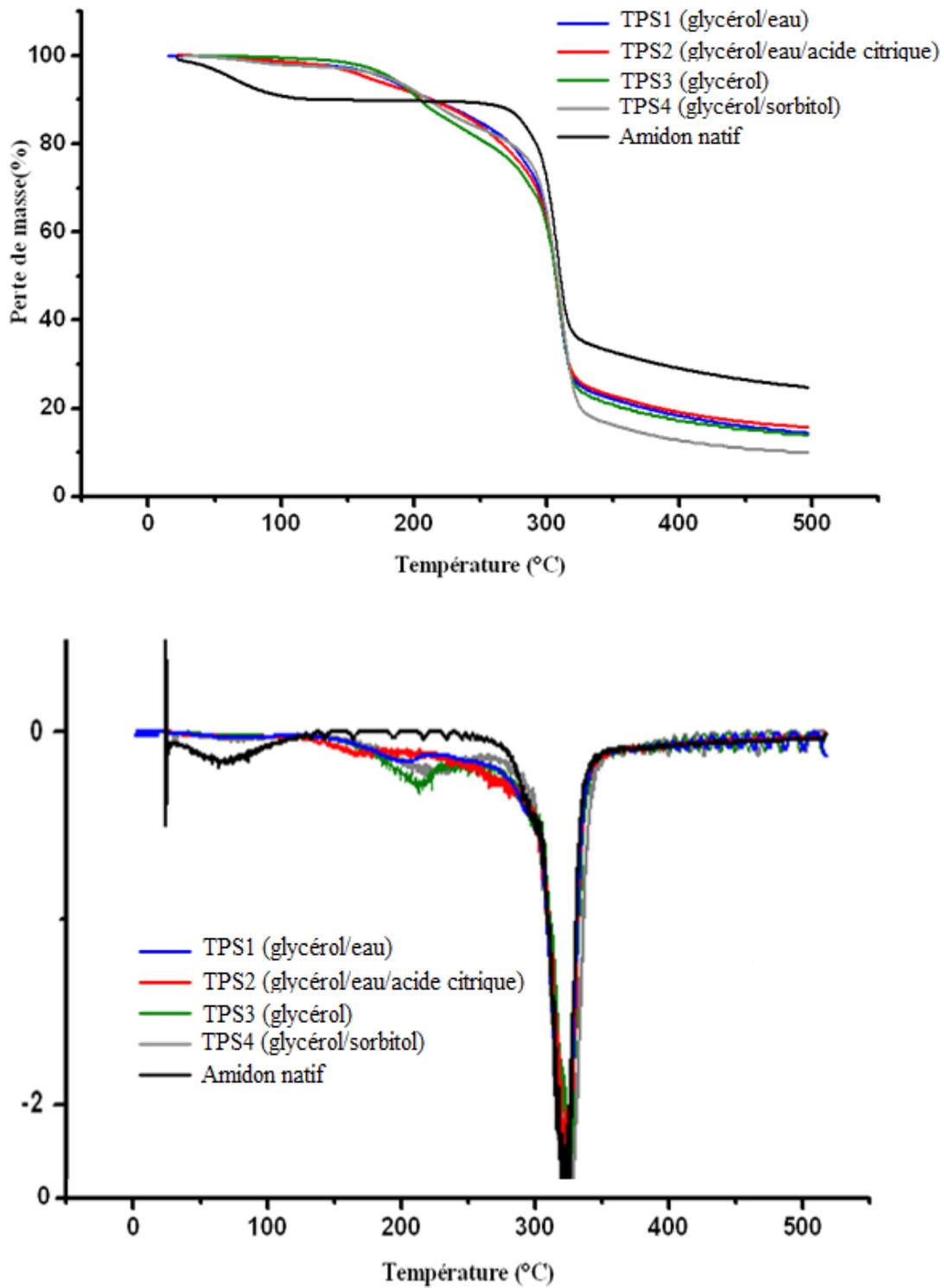


Figure 3.19 : Influence des différents plastifiants sur l'ATG de l'amidon thermoplastique

Yu et al (2005) ont constaté une plus grande résistance thermique de l'amidon thermoplastique contenant 30% de glycérol, 10% d'eau et 3% d'acide citrique que l'amidon thermoplastique contenant 30% de glycérol (figure 3.20). Dans notre étude, on constate le

contraire (TPS2). Le TPS2 contient 12% d'eau avant mise en œuvre. L'eau est ensuite évaporée à l'entrée de l'extrudeuse. La force mécanique exercée sur l'amidon étant plus forte et la dégradation thermique de l'amidon étant facilitée en milieu acide, des coupures de chaînes peuvent apparaître et diminuer la stabilité thermique de l'échantillon. Cette instabilité pourrait être compensée par les liaisons ester créées entre l'amidon et l'acide citrique qui augmentent la stabilité thermique de l'échantillon.

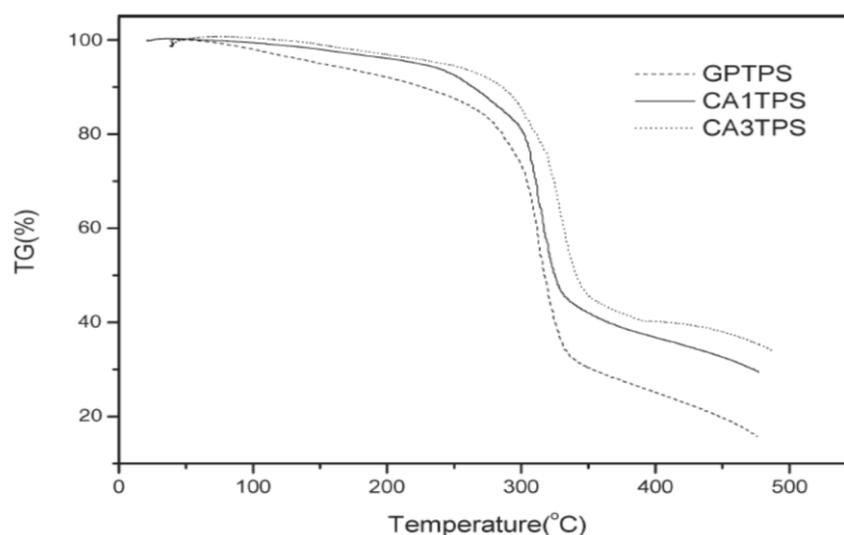


Figure 3.20 : Influence de l'acide citrique sur l'amidon, GPTPS (amidon + 30% glycérol), CA1 et CA3 (amidon + 30% glycérol +1 et 3% Acide citrique) (Yu, 2005)

Parmi les TPS testés, c'est le TPS4 (glycérol/sorbitol) qui a la température de dégradation la plus élevée. Le remplacement de 15% de glycérol dans TPS3 (glycérol) par le sorbitol améliore donc sa résistance thermique. Cependant, la masse résiduelle de TPS4 (glycérol/sorbitol) semble être plus faible que les autres échantillons. Ceci peut être dû à la résistance plus faible du sorbitol à la dégradation thermique. Birta et al. (2008) ont montré par ATG que le sorbitol a une perte de masse seulement à partir de 250 °C. Cette perte de masse est due à la formation de l'isosorbabide dont la température d'ébullition est de 160°C.

5.6. Propriétés mécaniques

L'influence des différents plastifiants, utilisés dans ce travail, sur les propriétés mécaniques de l'amidon a été comparée sur la figure 3.22. Les tests de tractions ont été effectués dans la direction de l'injection. Pendant l'injection, les chaînes de l'amidon sont alignées dans la

direction de l'injection. La cristallisation des chaînes d'amylopectine en forme d'hélice entraîne une diminution de la longueur et une augmentation de la largeur des éprouvettes (de Graaf, 2003). Cette diminution de taille est aussi observée par Van Soest (1996), elle est liée à une orientation préférentielle des macromolécules dans la direction du flux lors de l'extrusion pour un taux faible en eau. Si la température de conditionnement est proche de celle de la transition vitreuse, le matériau se contracte par relaxation d'orientation. Les tests sont effectués une semaine après l'extrusion puisque avant cette période, la cristallinité évolue en fonction de temps (figure 3.21).

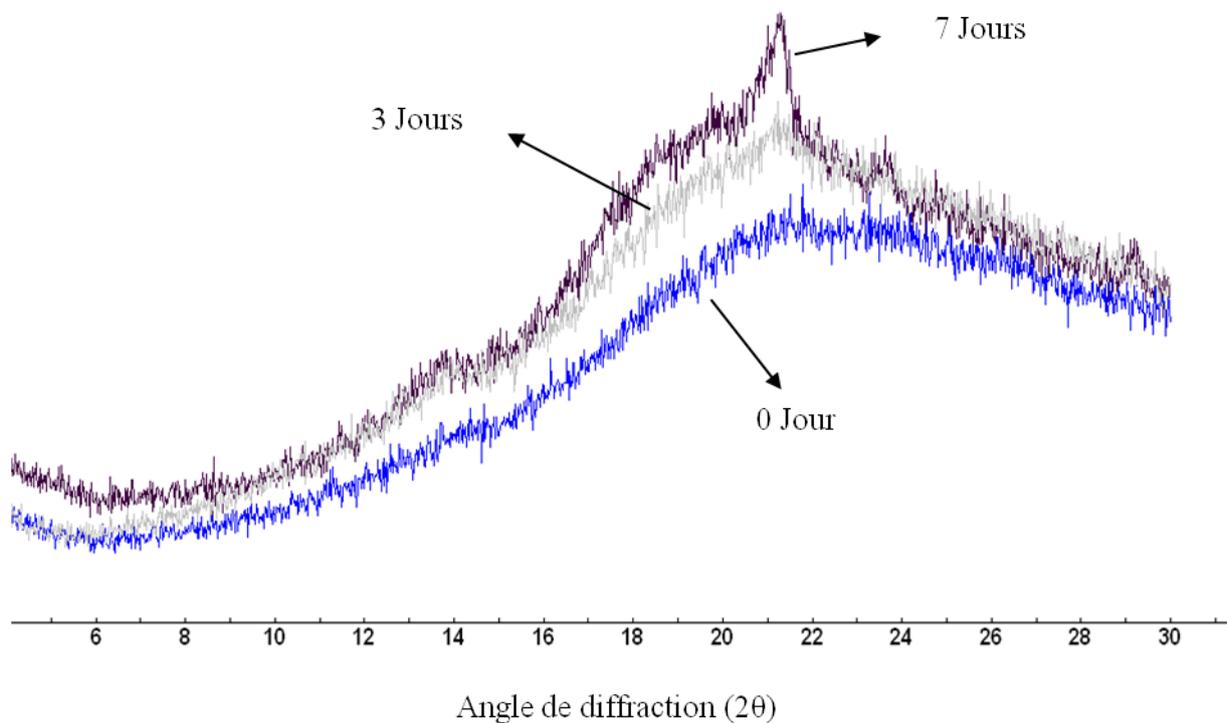


Figure 3.21 : Évolution de la cristallinité de l'échantillon TPS4 (glycérol/sorbitol) après extrusion et pendant le stockage à 23°C, 50% HR

On note sur la figure 3.22 que la résistance à la traction et l'élongation à la rupture de l'amidon plastifié évoluent avec différents nature de plastifiants. Les échantillons TPS1 (glycérol/eau) et TPS2 (glycérol/eau/acide citrique) ont les résistances les plus élevées (entre 10 et 12 MPa). En raison de l'évaporation d'eau pendant l'extrusion, ces échantillons contiennent moins de plastifiants. Les résistances deviennent alors plus élevées et l'élongation plus faible. Le TPS2, possède la résistance mécanique la plus élevée. Cette amélioration de la résistance à la traction est due à l'acide citrique ajouté en tant que plastifiant. Ceci peut avoir trois explications. Une première explication possible est la disparition plus efficace de la structure granulaire de l'amidon et donc une augmentation de la cohérence entre les chaînes

d'amylose et d'amylopectine. La deuxième explication est la présence de liaisons fortes entre les groupes hydroxyle de l'amidon et l'acide citrique. Et enfin, l'extrusion de l'amidon en milieu acide affecte de façon préférentielle les chaînes d'amylopectine et peut donc augmenter le taux des chaînes linéaires d'amylose. Les chaînes linéaires d'amylose s'enchevêtrent plus facilement et forment les réticulations physiques majoritairement par les liaisons hydrogène et la cristallisation. Ainsi la rigidité de l'amidon augmente. TPS3 a l'élongation à la rupture la plus élevée. Ceci s'explique par le fait que le glycérol permet une meilleure mobilité des chaînes en raison de sa petite taille.

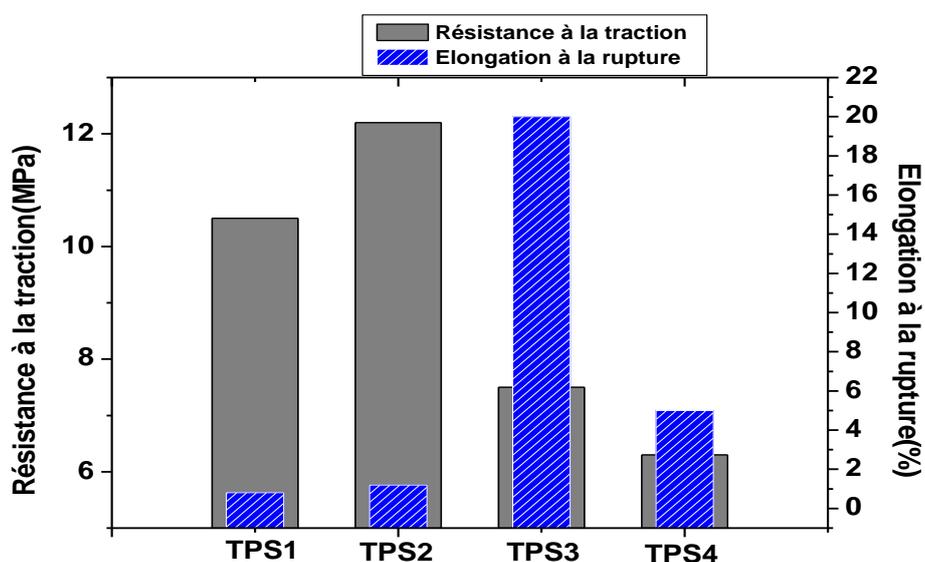


Figure 3.22 : Comparaison de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture des différents échantillons TPS (TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol))

6. Etude de l'influence de la vitesse de rotation des vis sur la plastification

L'influence de la durée d'extrusion et de la vitesse de rotation des vis sur la disparition de la forme granulaire du TPS4 est présentée sur la figure 3.23. Comme expliqué en §5.3, une durée d'extrusion de 5 minutes à la vitesse de rotation de 60 tours par minute, ne semble pas fournir l'énergie mécanique suffisante pour faire disparaître complètement la forme granulaire de l'amidon. Les images à droite sont obtenues après une diffusion plus longue de l'eau dans

l'échantillon afin de mieux observer la forme des granules. Les granules sont plus sensibles à la vitesse de rotation qu'à la durée d'extrusion.

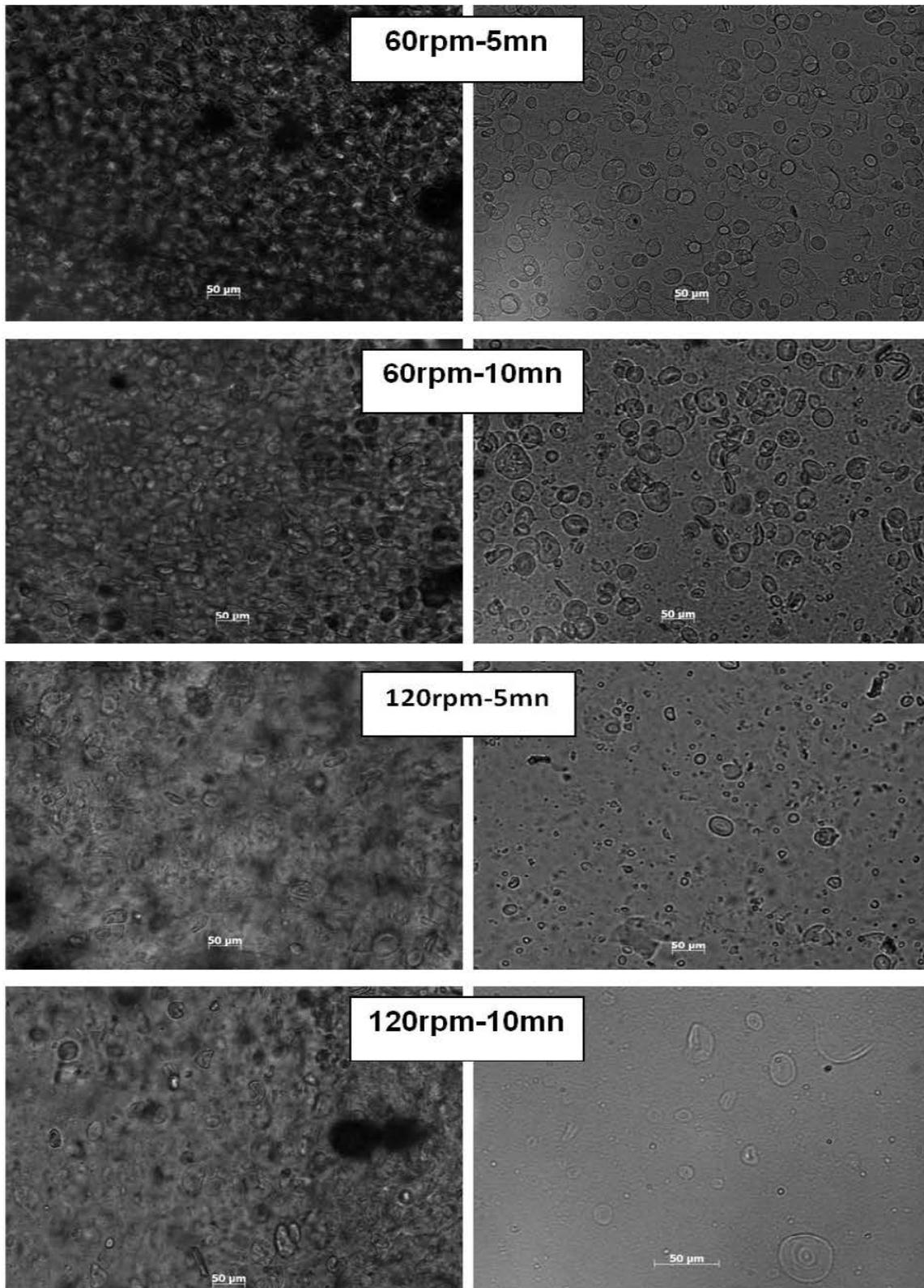


Figure 3.23 : Influence de la vitesse de rotation des vises et la durée d'extrusion sur le TPS4 (glycérol/sorbitol) Images obtenues au microscopie optique

Sur la figure 3.24, on peut constater un décalage du pic caractéristique de la cristallinité de l'amidon thermoplastique ($2\theta=21^\circ$ à $21,3^\circ$). Pour expliquer ce phénomène, une étude plus approfondie sur les mailles cristallines de l'amidon a été effectuée (annexe 1).

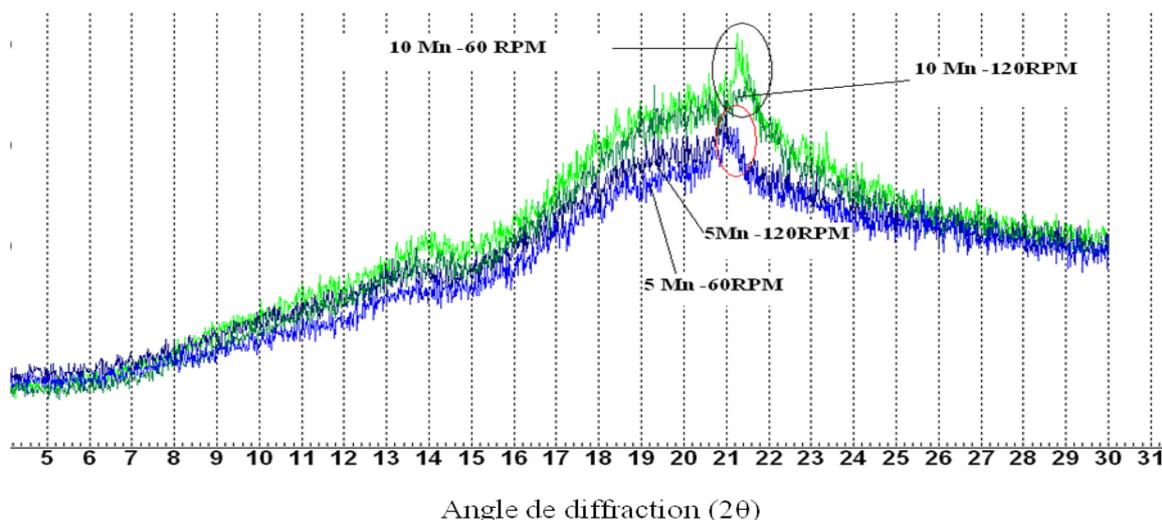


Figure 3.24 : Influence de la durée d'extrusion et de la vitesse de rotation des vis sur le TPS4 (glycérol/sorbitol)

La structure V_A se distingue de la structure V_H par son réseau d'amylose plus contracté, qui contient moins d'eau que le réseau V_H (Winter, 1974). C'est pour cela que les paramètres de la famille de plans (h , k et l) de cristallinité de type V_H sont aussi calculés afin de mieux choisir les paramètres qui correspondent à l'angle de diffraction observé dans notre échantillon. V_H a une maille orthorhombique avec les paramètres de maille $a=13,65$, $b=23,70$ et $c=8,05$ Å (groupe d'espace $P2_12_12_1$) (Rappenecker, 1981). Entre $2\theta=20$ et 21° , l'intensité la plus élevée de la diffraction selon les calculs correspond aux indices $h=3$, $k=1$ et $l=0$. Donc ce pic devrait correspondre à une famille de plan de $h=3$, $k=1$ et $l=0$ puis que ce sont les indices identiques des deux types de structures V_A et V_H .

Le décalage des pics vers les angles plus élevés signifie la diminution de la distance réticulaire d_{hkl} selon l'équation de Bragg et donc une diminution du paramètre de maille a ou b ou une diminution de a et b en même temps. L'augmentation de l'angle de diffraction des pics quand la durée d'extrusion augmente (figure 3.24) signifie une contraction du réseau cristallin.

7. Conclusion

La transformation de l'amidon natif en amidon plastifié est possible par extrusion en utilisant des plastifiants du type polyols. L'eau, outre son caractère déstructurant, est le plastifiant naturel de l'amidon mais elle est très volatile et c'est pour cette raison qu'un deuxième plastifiant est souvent ajouté. Les propriétés finales de l'amidon plastifié sont contrôlées par les conditions opératoires de transformation comme la température, le temps de séjour, la vitesse de rotation, la nature et la teneur en plastifiant. En fonction de la formulation utilisée, des matériaux de comportement souple et flexible à rigide et cassant peuvent être obtenus.

Pour concurrencer les matériaux plastiques synthétiques, une stratégie consiste à mélanger différents polymères afin de combiner les propriétés de chacun des constituants mis en jeu (Utracki, 1989). Notre stratégie va être basée sur l'association de l'amidon plastifié précédent à un polyester biodégradable (PLA). Le but est d'obtenir un matériau compétitif.

Chapitre 4

Mélanges PLA/Amidon plastifié

1. Introduction.....	134
2. Préparation des mélanges PLA/amidon plastifié.....	134
3. Evaluation de la compatibilité des systèmes PLA/amidon plastifié.....	135
3.1. Calcul du travail d'adhésion des mélanges amidon PLA/amidon plastifié.....	135
4. Morphologie des mélanges PLA/amidon plastifié	138
5. Propriétés mécaniques.....	141
6. Transitions thermique des mélanges	144
7. Influence de la plastification d'amidon sur les propriétés des mélanges PLA/amidon plastifié.....	146
8. Comparaison du sorbitol et du glycérol comme plastifiant dans les mélanges PLA/amidon plastifié	148
9. Conclusion.....	154

1. Introduction

Afin de réduire l'utilisation des matériaux d'origine fossiles, différents travaux ont été menés afin d'élaborer des biomatériaux à base d'amidon. Cependant, la mise en œuvre de ces matériaux est difficile. En effet, ces matériaux souffrent de deux problèmes majeurs: une extrême sensibilité à l'eau et de faibles performances mécaniques.

Pour contourner ces problèmes, une des stratégies consiste à associer l'amidon natif ou plastifié à un polymère biodégradable et hydrophobe. Celui-ci permet, entre autre, d'améliorer les propriétés mécaniques de l'amidon et de réduire le caractère hydrophile de l'amidon tout en préservant la biodégradabilité de matériau final.

Dans ce chapitre, les amidons plastifiés du chapitre précédent (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4, TPS5) seront mélangés au PLA avec différents teneurs. Les propriétés mécaniques et interfaciales seront comparées. Les surfaces des échantillons seront observées au microscope électronique à balayage. Enfin, nous étudierons l'influence de la plastification de l'amidon sur la morphologie des mélanges amidon plastifié/ PLA.

2. Préparation des mélanges PLA/amidon plastifié

La préparation des mélanges amidon plastifié/ PLA a été réalisée dans un microcompounder. L'incorporation des plastifiants, de l'amidon et du PLA en même temps ne permet pas une plastification efficace de l'amidon. Après extraction du PLA de ce premier mélange grâce au chloroforme, on constate la présence d'un réseau dense constitué de granules résiduels (figure 4.1). Par contre, sur l'échantillon TPS/PLA préparé avec deux étapes distinctes c'est-à-dire une plastification de l'amidon au préalable puis addition du PLA dans le microcompounder, la forme granulaire de l'amidon a disparu (figure 4.2). En raison de la faible viscosité du PLA par rapport à l'amidon, le cisaillement exercé sur l'amidon est affaibli par la fluidité du PLA. C'est pourquoi la plastification efficace de l'amidon ne peut pas avoir lieu par le mélange en une seule étape.

La procédure choisie pour préparer les mélanges TPS/PLA sera donc la suivante: l'amidon est d'abord plastifié, comme expliqué dans le chapitre précédent, puis broyé sous forme de poudre et enfin introduit avec le PLA dans le microcompounder. Au préalable, le PLA est séché

pendant 5 heures à 40 °C dans une étuve sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau susceptible de causer l'hydrolyse des chaînes pendant l'extrusion. L'extrusion se déroule à 165 °C pendant 5 minutes avec une vitesse de rotation des vis de 60 tours par minutes.

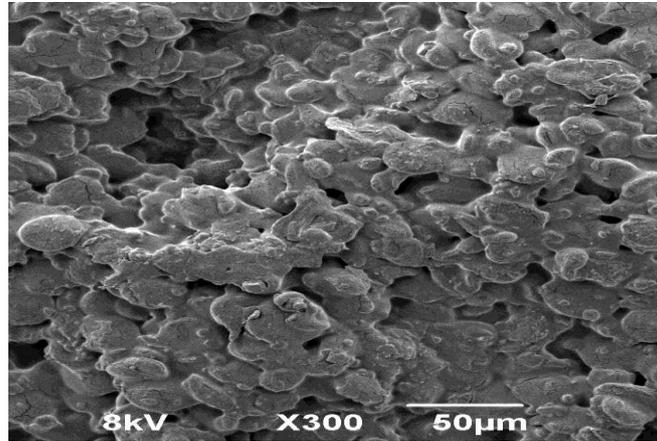


Figure 4.1: Mélange TPS1/PLA (50/50) préparé en une seule étape (Image MEB)

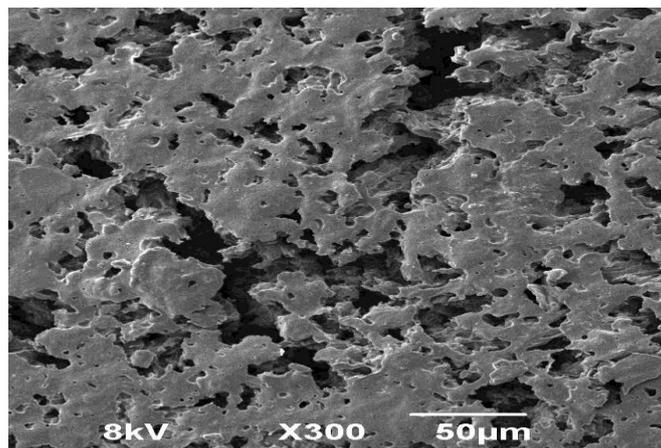


Figure 4.2: Mélange TPS1/PLA (50/50) préparé en deux étapes distinctes (Images MEB)

3. Evaluation de la compatibilité des systèmes PLA/amidon plastifié

3.1. Calcul du travail d'adhésion des mélanges amidon PLA/amidon plastifié

- *Détermination des angles de contact*

La première étape consiste à mesurer l'angle de contact θ entre la goutte de liquide-test et la surface de l'échantillon.

L'angle de contact relevé est l'angle de contact initial, c'est-à-dire l'angle de contact obtenu dès que la goutte est déposée. Cinq mesures ont été effectuées pour chaque liquide-test. On n'en a déduit alors un angle de contact moyen. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.1.

		PLA	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4
θ Moyen (°)	Eau distillée	67,5 (5)	68,6 (5)	41,5 (2)	71,5 (3)	45,5 (1)
	Diodométhane	21,1 (2)	28,7 (3)	30 (2)	44 (4)	20 (3)

Tableau 4.1: Angles de contact moyens (écarts-types sont donnés entre parenthèses), TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

L'angle de contact de l'amidon thermoplastique avec l'eau est plus étalé dans le sens $TPS3 < TPS1 < TPS4 < TPS2$. C'est-à-dire que l'angle de contact avec le TPS3 est le plus élevé. Le nombre de groupes hydroxyle présent dans l'échantillon en considérant l'évaporation totale de l'eau pendant l'extrusion va dans le sens: $TPS4 > TPS3 > TPS2 > TPS1$. On peut constater qu'il n'y a pas de rapport direct entre le nombre des groupes hydroxyle et l'hydrophobicité de l'amidon. Le glycérol présent dans l'amidon plastifié diminue les interactions polaires TPS/eau et augmente l'hydrophobicité de l'amidon. En revanche, l'acide citrique, même à faible concentration (TPS2), augmente le caractère hydrophile du TPS.

- **Détermination des tensions de surface**

A partir des valeurs d'angle de contact, on peut estimer les énergies de surface des différents polymères. On détermine la composante dispersive γ^d et la composante polaire γ^p . L'énergie de surface totale d'un solide est la somme de ces composantes dispersive et polaire (Cf. Chapitre 2 §3.1.5). Les différentes valeurs sont données dans le tableau 4.2.

	PLA	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4
γ^d (mJ.m ⁻²)	42.6 (2)	39,7 (4)	32,5 (1)	32 (3)	37 (1)
γ^p (mJ.m ⁻²)	6.8 (2)	13,6(2)	26,7 (1)	8,1 (2)	22 (1)
γ (mJ.m ⁻²)	49.5 (3)	48,3(2)	59,2 (1)	40,1 (2)	59 (1)

Tableau 4.2: Tensions de surface des matériaux étudiés (écarts-types entre parenthèses), TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

Les observations faites sur l'étalement des gouttes d'eau trouvent leurs explications dans les énergies de surface. En effet, la composante polaire est plus faible pour l'amidon plastifié par 30% de glycérol (TPS3). Nous avons constaté au chapitre précédent, à travers la caractérisation par infrarouge ainsi que par l'observation de la surface de l'amidon thermoplastique par microscopie optique, que l'ordre granulaire est moins affecté dans cet échantillon en comparaison avec les autres TPS. La quantité plus élevée des granules résiduelles signifie une diminution du nombre de groupes hydroxyle libres et par conséquent une diminution de la polarité de l'échantillon. La polarité la plus élevée de l'échantillon TPS2 peut être expliquée par l'efficacité de l'acide citrique sur la disparition de l'ordre granulaire de l'amidon, augmentant ainsi le nombre de groupes hydroxyle ainsi que la polarité de l'amidon thermoplastique TPS2. Cependant, l'ajout de 3% (en masse) de l'acide citrique augmente la composante polaire (γ^p) du TPS2 comparée au TPS1. Le sorbitol est un polyol contenant six groupes hydroxyle. Le remplacement de 15% (en masse) du glycérol de TPS3 par le sorbitol (TPS4) augmente la polarité de l'amidon. Ceci peut être du soit au nombre plus élevé des groupes hydroxyle du sorbitol, soit en raison d'une plastification plus efficace de l'amidon avec le sorbitol.

- *Calcul du travail théorique d'adhésion et de la tension interfaciale*

Les paramètres de tension de surface de chaque composé ont été utilisés pour estimer la tension interfaciale puis le travail théorique d'adhésion W_{12} grâce à la méthode de Wu (Wu, 1982). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.3.

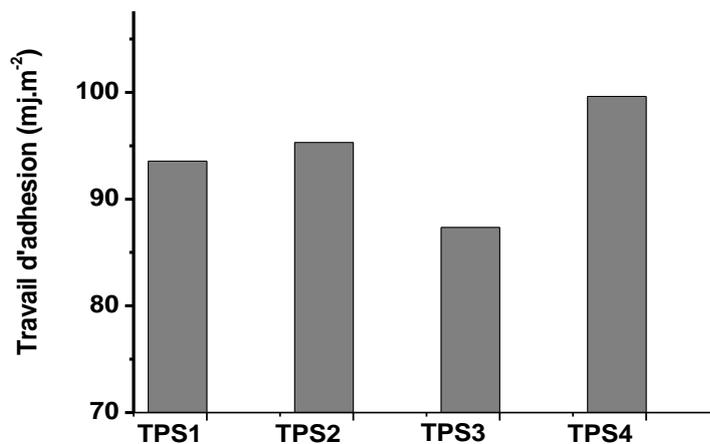


Figure 4.3 : Travail théorique d'adhésion et énergie interfaciale

Il apparaît que les travaux théoriques d'adhésion des systèmes Amidon/PLA augmentent dans le sens : $TPS3 < TPS1 < TPS2 < TPS4$. On sait que plus les matériaux sont compatibles, plus leur tension interfaciale est faible et plus le travail théorique d'adhésion est important. D'après ces résultats, il semble que le TPS4 soit le plus adapté aux mélanges TPS/ PLA.

La méthode, que nous avons développée, est une méthode prédictive et rapide permettant d'évaluer la compatibilité des composants. Elle reste sensible à l'état de surface de l'échantillon et notamment la rugosité. Elle permet de classer les mélanges de polymères du moins compatible au plus compatible.

4. Morphologie des mélanges PLA/amidon plastifié

La surface des mélanges TPS/ PLA a été observée par microscopie électronique à balayage après extraction du PLA. Selon Schwach et Avérous (2004), pour des concentrations en PLA de 60 à 80% dans les mélanges TPS/ PLA, la continuité totale du PLA est assurée. Lorsque la concentration de la phase dispersée est très faible, une taille minimale de particules peut être atteinte (Favis, 1990) (Sundararaj, 1995). Les morphologies obtenues sont généralement peu sensibles à la coalescence. Pour des concentrations plus élevées, la taille de la phase dispersée est plus élevée et la morphologie est instable.

Les mélanges de TPS/PLA dans notre cas révèlent les caractéristiques du système de type II (Cf. chapitre 1. §4.2). La forme de la phase dispersée dans les mélanges entre TPS et PLA est plus en forme de gouttelette qu'en forme de fibre et la taille de la phase dispersée semble évoluer en fonction des teneurs dans le mélange. La plastification efficace de l'amidon peut déplacer la zone de co-continuité du mélange vers les teneurs plus faibles de la phase dispersée en améliorant la compatibilité entre les deux polymères. Des variations de propriétés interfaciales de TPS en fonction de la quantité et du type de plastifiant ont été observées grâce aux mesures d'angle de contact. La disparition de la forme granulaire et la libération des chaînes de l'amidon diminuent la viscosité de TPS. Sur la figure 4.8, on a comparé la morphologie des mélanges TPS/ PLA dans la zone de co-continuité des phases (40 à 60%) pour différents types de TPS.

L'observation de la morphologie du mélange PLA et le TPS2 (Glycérol/eau/acide citrique) n'était pas possible. Pendant l'extraction du PLA dans le chloroforme, l'amidon plastifié avec l'acide citrique se désagrège et le produit obtenu perd de sa consistance après séchage.

Comme on peut le constater sur la figure 4.4, les zones de co-continuité sont présentes sur les trois échantillons TPS1 (glycérol/eau), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol), pour 40% en masse d'amidon thermoplastique. Pour le TPS1, on reste dans le domaine de co-continuité même pour 60 % en masse d'amidon alors que pour le TPS3 et TPS4, on constate une amélioration de la dispersion pour les mélanges contenant 50 et 60 % (en masse) d'amidon thermoplastique. La variation de la morphologie, en fonction de la plastification de l'amidon, peut s'expliquer par les rapports de viscosités différents de ces échantillons. Sur la Figure 4, la force nécessaire pour l'extrusion des différents échantillons du TPS/PLA.

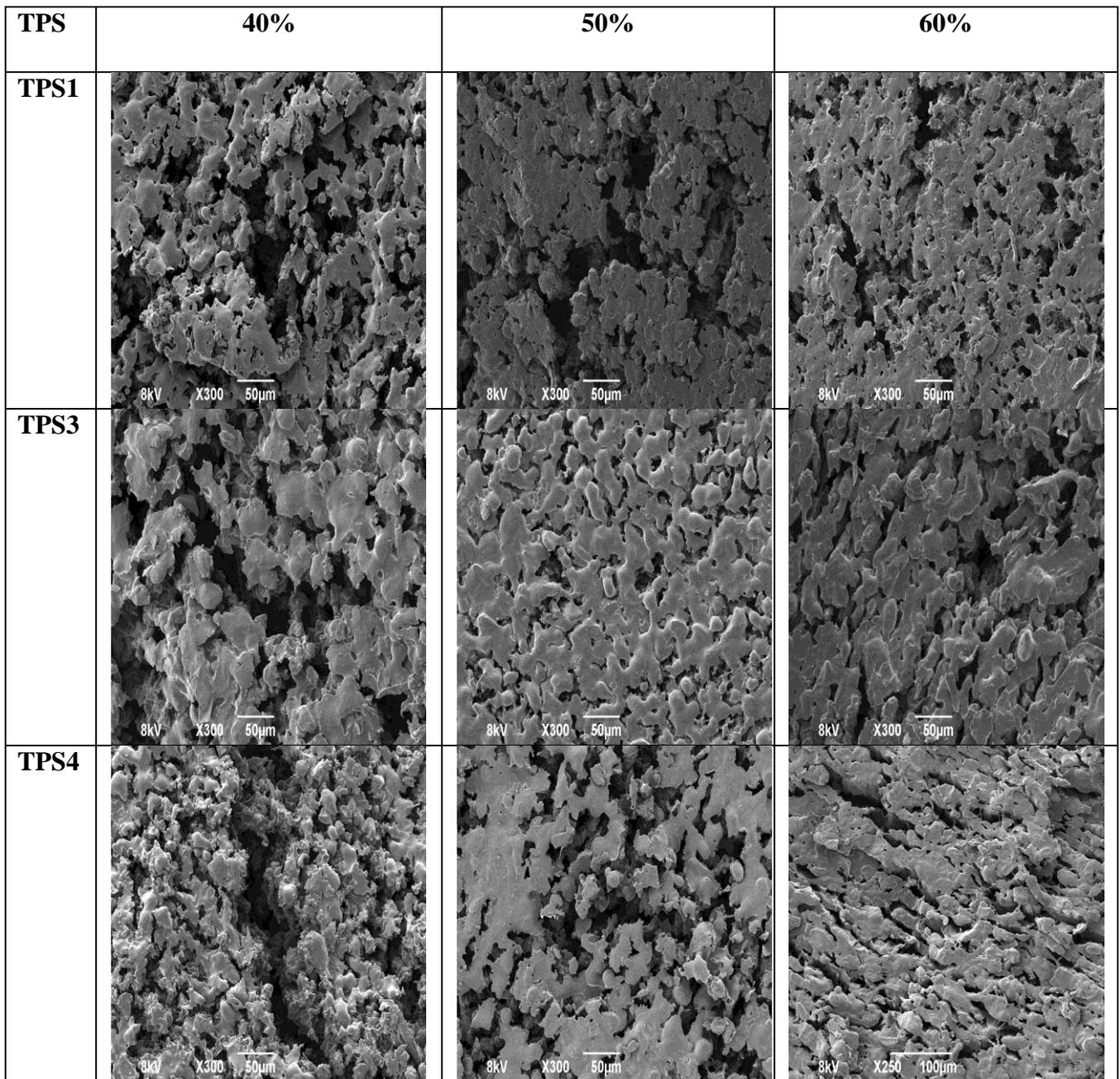


Figure 4.4: Comparaison de la morphologie des mélanges amidon plastifié/ PLA après extraction du PLA par le chloroforme ; TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

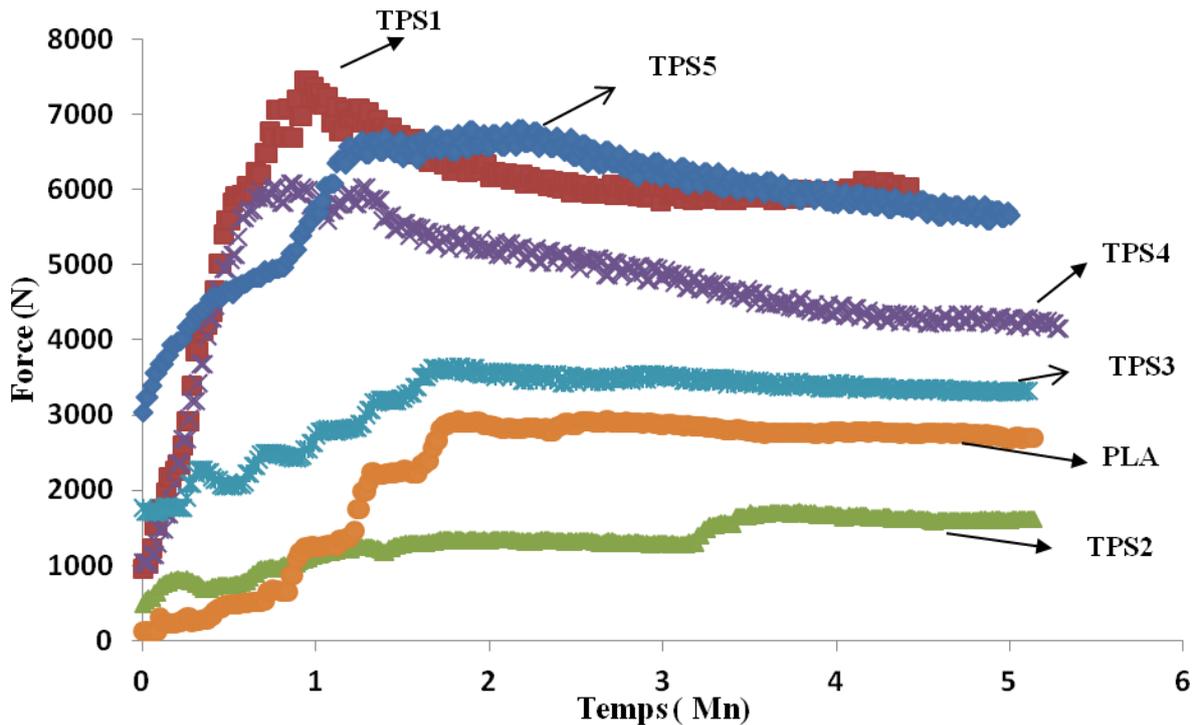


Figure 4.5 Comparaison de la viscosité à l'état fondu des différents TPS

D'après le paragraphe précédent, la rupture entre deux phases se déroule plus facilement lorsque le rapport des viscosités diminue. Or, les TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol) ont des viscosités proches de celles du PLA. Ainsi, les phénomènes de rupture se dérouleront plus facilement dans le mélange TPS3/PLA et TPS4/PLA et la dispersion devrait être améliorée dans ces deux cas.

5. Propriétés mécaniques des mélanges

- *Caractéristiques mécaniques des mélanges*

L'évolution du module d'Young, de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture des différents mélanges amidon plastifié et PLA est illustrée sur les figures 4.6, 4.7 et 4.8.

L'analyse des graphiques nous permet de faire les remarques suivantes :

- Les mélanges PLA et TPS2 (eau/glycérol/acide citrique) ou TPS1 (eau/glycérol) ont les modules d'Young les plus élevés. Cependant, pour la résistance à la traction, on observe une amélioration lorsque le sorbitol est utilisé (TPS4 (glycérol/sorbitol)).

L'acide citrique a donc pour effet d'augmenter le module d'Young et de diminuer la résistance à la traction et l'allongement à la rupture pour les pourcentages élevés de TPS.

- Les mélanges avec TPS4 (glycérol/sorbitol) ont des modules d'Young proches et des résistances à la traction plus élevées qu'avec TPS3 (glycérol) pour les différents pourcentages de TPS utilisés. On constate une augmentation de l'allongement à la rupture pour un taux de 40 % (en masse) de TPS3 dans le mélange.

Le sorbitol a donc pour effet d'élever la résistance à la traction et n'a pas d'effet remarquable sur le module d'Young des mélanges amidon/PLA comparé au glycérol seul.

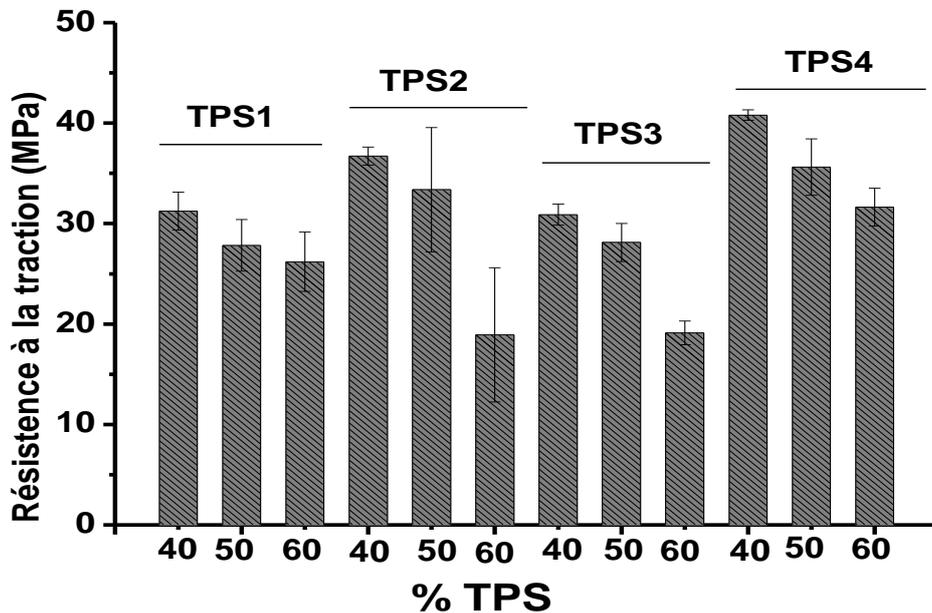


Figure 4.6 : Résistance à la traction des différents types et concentrations de TPS/PLA ; TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

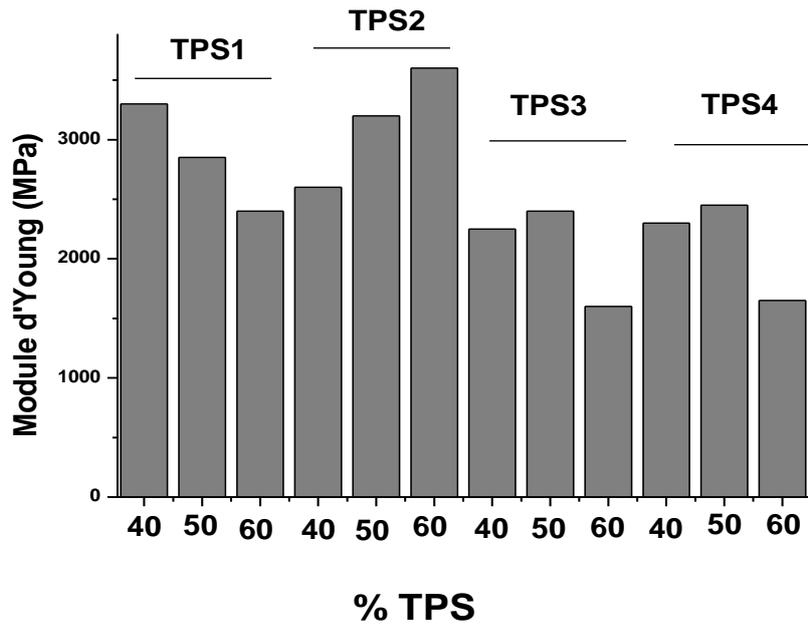


Figure 4.7 : Module d'Young (MPa) des mélanges TPS/PLA , TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

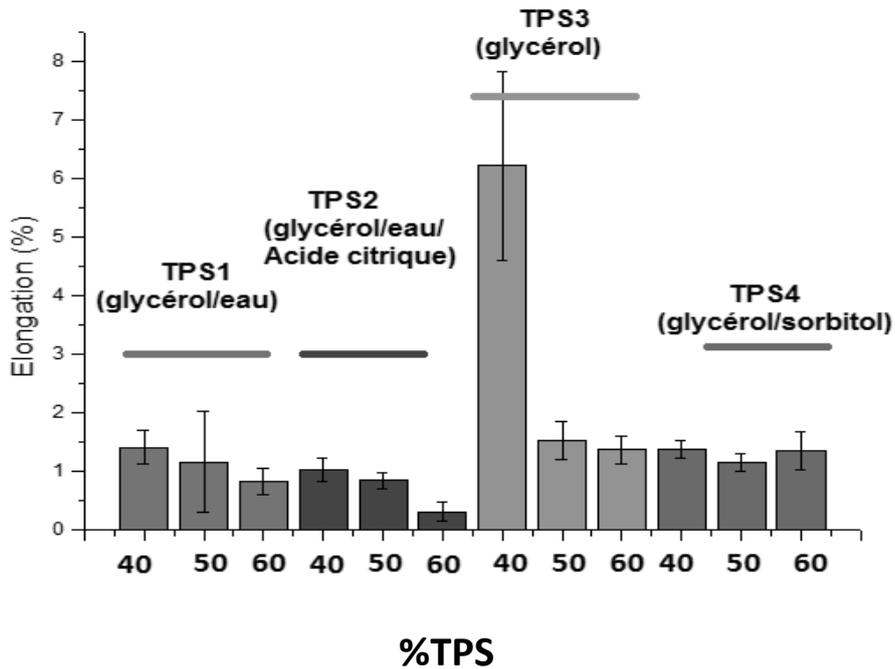


Figure 4.8 Elongation des différents types et concentrations de TPS/PLA ; TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

6. Transitions thermique des mélanges

Le PLA est un polymère semi cristallin avec une température de transition vitreuse de 60°C et une température de fusion de 151°C (mesure DSC 10°C/min) (figure 4.9). La cinétique de cristallisation du PLA est très faible. Un refroidissement de 10°C par minute ne donne pas le temps nécessaire aux chaînes pour cristalliser. Martin et al. (2001) ont montré qu'une cristallinité maximale est atteinte pour une isotherme à 110°C et pendant une durée de 30 minutes.

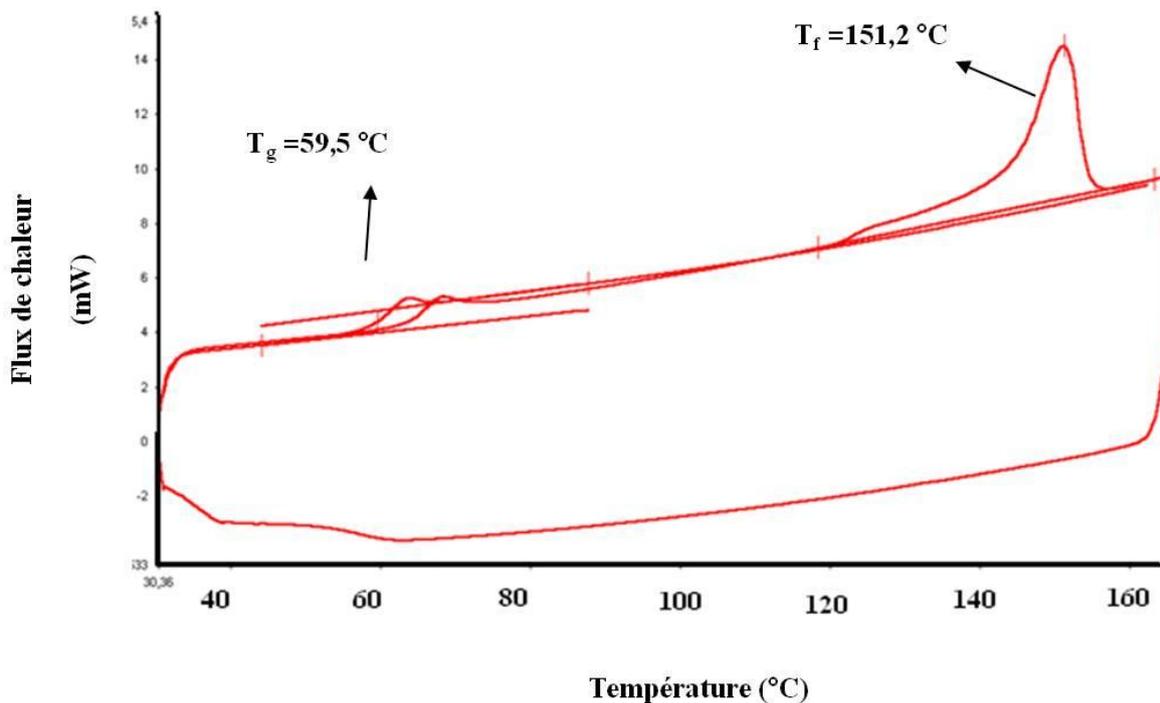


Figure 4.9 : Thermogramme du PLA (DSC, 10°C/min)

L'amidon, après plastification, est majoritairement amorphe. La température de transition vitreuse de l'amidon n'est pas détectable à l'aide de la DSC (figure 4.10).

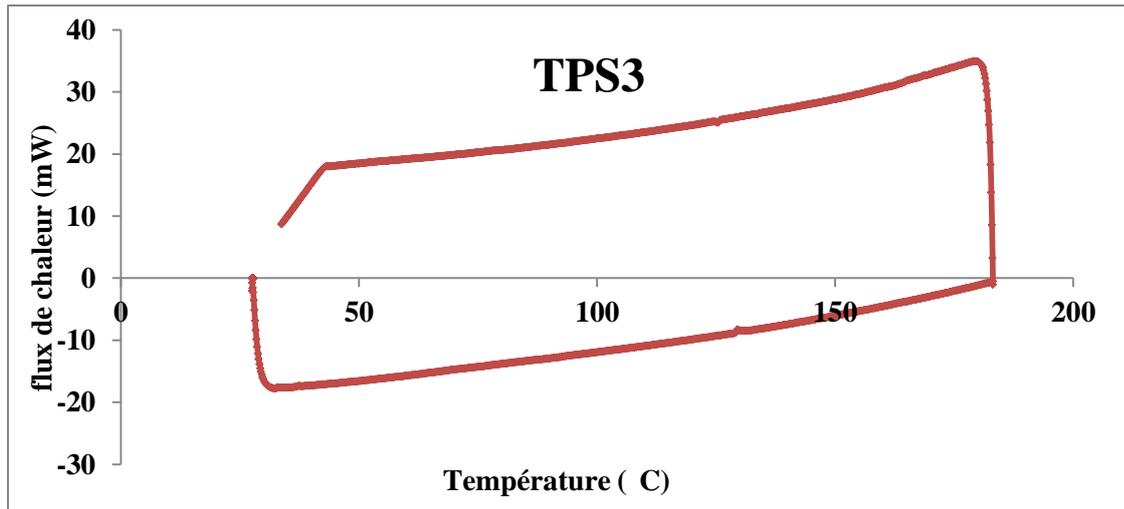


Figure 4.10 : Thermogramme DSC de TPS3

Les mélanges PLA et TPS ont été analysés en DSC. On peut distinguer un seul pic caractéristique de la température de transition vitreuse du mélange. Les températures de transition vitreuse des différents mélanges sont comparées dans le tableau 4.3. L'augmentation de la concentration de l'amidon thermoplastique abaisse la température de transition vitreuse de PLA de 1 à 4 degrés mais ces résultats ne permettent pas de comparer la compatibilité du PLA avec les TPS.

Echantillon	Tg (°C)
PLA	60
60% TPS1/40% PLA	56
50% TPS1/50% PLA	57
40% TPS1/60% PLA	59
60% TPS2/40% PLA	56
50% TPS2/50% PLA	57
40% TPS2/60% PLA	58
60% TPS3/40% PLA	55
50% TPS3/50% PLA	57
40% TPS3/60% PLA	59
60% TPS4/40% PLA	56
50% TPS4/50% PLA	56
40% TPS4/60% PLA	59

Tableau 4.3 : Température de transition vitreuse des différents échantillons

7. Influence de la plastification d'amidon sur les propriétés des mélanges PLA/amidon plastifié

L'étude réalisée dans ce chapitre sur les propriétés des mélanges PLA et amidons thermoplastiques, nous permet de comparer et d'étudier l'influence de la plastification de l'amidon sur les propriétés du mélange. Le TPS1 (glycérol/eau), en raison de l'évaporation de l'eau pendant l'extrusion, contient moins de plastifiant et donc a une viscosité plus élevée à l'état fondu. Ce rapport élevé de viscosité entre les deux phases entraîne des difficultés pour disperser une phase dans l'autre. Comme on l'a constaté sur les images de microscopie électronique à balayage, les mélanges TPS1 et PLA ont une morphologie grossière où les deux phases sont en mode co-continue. La résistance à la traction de l'amidon thermoplastique TPS1 étant élevée, la résistance à la traction du mélange est améliorée. Ce type de plastification ne donne pas la mobilité adéquate aux chaînes de l'amidon pour la réalisation d'un mélange avec une morphologie contrôlée.

L'utilisation de 3% d'acide citrique pendant l'extrusion diminue considérablement la viscosité de l'amidon thermoplastique. La résistance à la traction et le module d'Young du mélange sont améliorés. L'acide citrique réagit avec l'amidon en créant des liaisons ester, ce qui améliore la compatibilité du TPS2 (glycérol/eau/acide citrique) avec le PLA. L'acide citrique résiduel n'ayant pas réagi avec l'amidon peut entraîner une dégradation des chaînes de PLA comme cela a été montré par chromatographie sur gel perméable (GPC) (figure 4.11). L'extrusion du PLA entraîne une diminution de la masse molaire. L'extrusion en présence d'acide citrique diminue encore plus la masse molaire. En raison des coupures des chaînes, la force nécessaire pour l'extrusion du PLA, en présence d'acide citrique, est aussi diminuée (figure 4.12). Le rapport de viscosité des deux phases amidon thermoplastique et PLA s'approche de l'unité avec une fluidité améliorée (figure 4.5) permettant d'obtenir une dispersion plus fine. La diminution de la longueur des chaînes ainsi que la dispersion fine des deux phases, expliquent le manque de consistance à l'extraction des mélanges (pendant l'étape de préparation pour observation MEB).

L'objectif final de ce travail est l'étude de l'influence de l'addition de compatibilisant Amylose-g-PLA dans le mélange amidon thermoplastique et PLA. La présence éventuelle d'acide citrique à l'interface peut entraîner des changements structuraux sur les greffons de copolymères Amylose-g-PLA. L'acide citrique change les propriétés interfaciales de l'amidon

et du PLA comme cela a été montré par les mesures d'angle de contact. C'est pour ces deux raisons que le TPS2 ne semble pas être un bon choix pour la plastification de l'amidon dans notre étude.

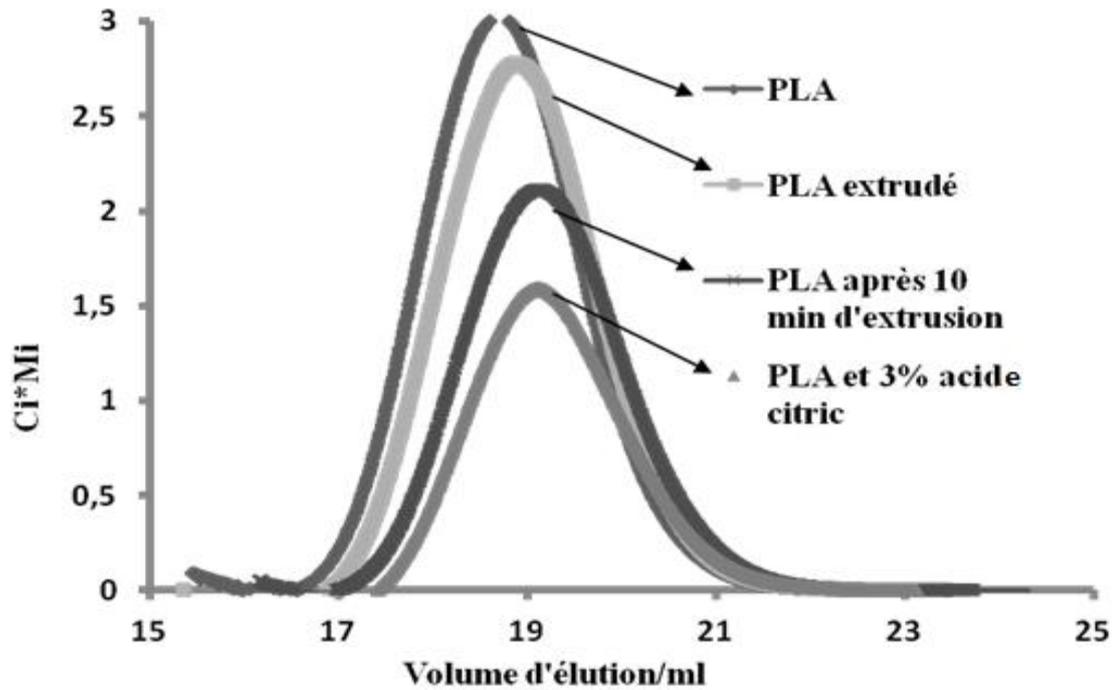


Figure 4.11 : Influence de l'extrusion et de l'addition d'acide citrique sur le PLA

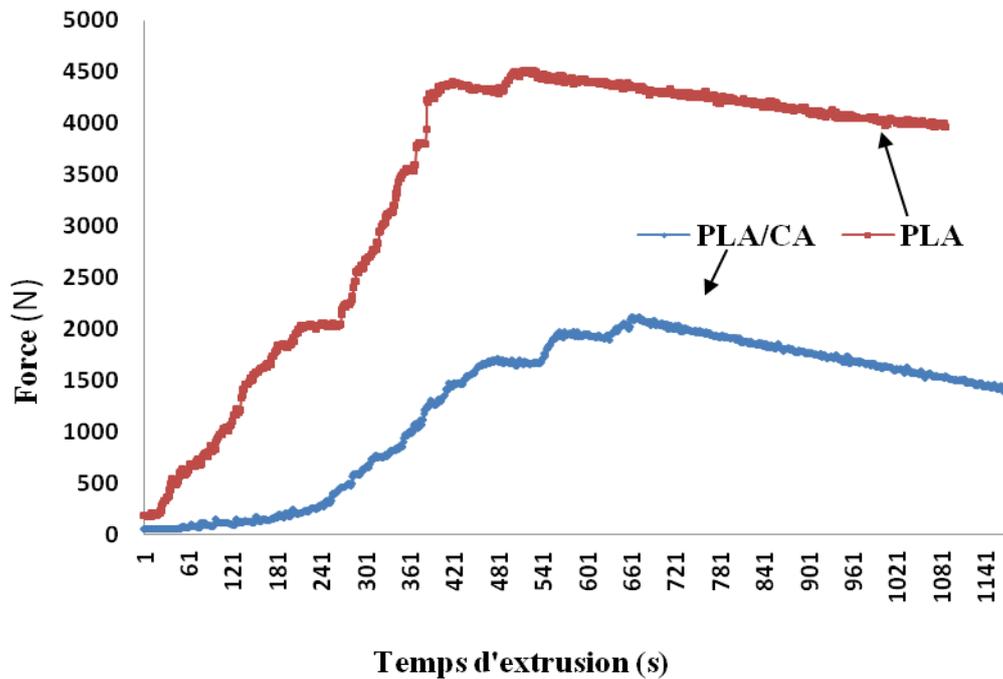


Figure 4.12 : Influence de 3 % d'acide citrique sur la force nécessaire pour l'extrusion de PLA

Afin d'étudier l'influence de l'addition d'un comptabilisant sur la morphologie de la phase dispersée, les mélanges PLA et TPS avec un teneur de 80 % (en masse) de PLA et de 20 % (en masse) de l'amidon thermoplastique ont été préparés. L'amidon thermoplastique est en mode co-continue pour une concentration de 40 % de TPS comme on a pu l'observer au MEB (figure 4.8). En utilisant 20 % (en masse) d'amidon thermoplastique dans le mélange, on est certain de rester dans le domaine de la dispersion de l'amidon thermoplastique dans le PLA. La morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges PLA/TPS3, TPS4 et TPS5 ont été comparées dans les prochains paragraphes.

8. Comparaison du sorbitol et du glycérol comme plastifiant dans les mélanges PLA/amidon plastifié

Nous avons constaté une augmentation du travail d'adhésion ainsi que de la résistance à la traction du mélange PLA et amidon thermoplastique lorsque le sorbitol est utilisé comme plastifiant. L'augmentation du travail théorique d'adhésion signifie l'amélioration de la compatibilité entre ces phases. Les mélanges de 80/20 de PLA/TPS ont été préparés et leurs morphologies comparées (figure 4.14). On peut constater une nette amélioration de la dispersion pour les échantillons TPS4 et TPS5. La phase dispersée a une forme circulaire avec une distribution de taille étroite et homogène. L'échantillon TPS5, qui contient 30% de sorbitol, a la dispersion la plus fine et homogène. Ceci montre l'influence considérable du sorbitol sur la morphologie du mélange.

Cette influence inattendue du sorbitol sur l'amélioration de la dispersion de l'amidon thermoplastique dans la matrice PLA a été aussi observée par Li et Huneault, (2011). L'analyse de la rhéologie des mélanges TPS/PLA (27/73) plastifié avec différents teneurs en sorbitol et en glycérol, montre la réduction de la viscosité du mélange lorsque 36% de glycérol a été utilisé pour la plastification de l'amidon (figure 4.13). Puisque la viscosité d'un mélange avec une dispersion nodulaire est contrôlée par la viscosité de la matrice, les auteurs ont expliqué cette diminution de la viscosité en présence de glycérol par le transfert du glycérol vers le PLA ainsi que par son effet plastifiant sur ce dernier. L'amidon thermoplastique contient moins de plastifiant dans ce cas et donc sa viscosité augment. Un rapport plus élevé de la viscosité entre les deux phases est obtenue et par conséquent la

rupture de la phase dispersée se déroule plus difficilement. Le transfert de sorbitol vers la matrice PLA est considéré comme négligeable.

Martin et Avérous, (2001) ont étudié l'influence des différents plastifiants sur le PLA. La température de transition vitreuse du PLA est diminuée d'environ 5 °C lorsque 20 % (en masse) de glycérol est mélangé avec le PLA. Ils ont considéré que le glycérol n'est pas un plastifiant du PLA.

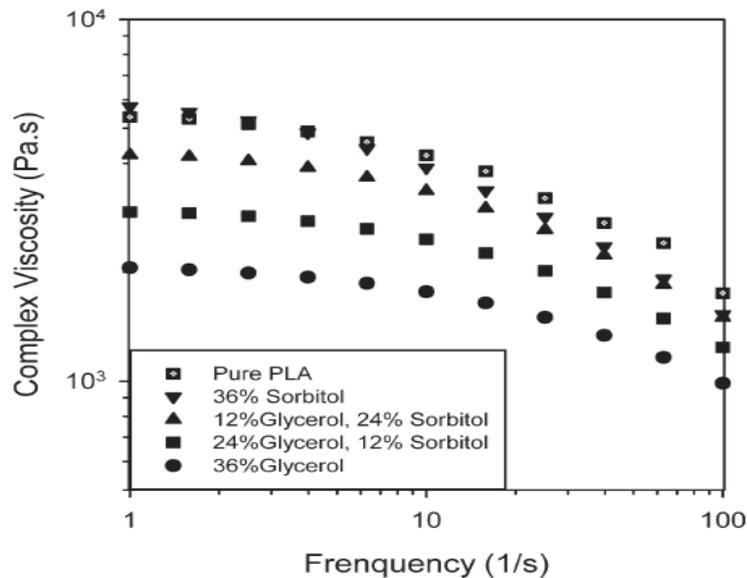


Figure 4.13 : Viscosité complexe du mélange 27/73 TPS/PLA avec différents rapports de sorbitol/glycérol en fonction de la fréquence d'oscillation (Li, 2011)

Ke. et al. (2001) ont aussi comparé l'efficacité du glycérol et du sorbitol comme plastifiants dans les mélanges 40/60 amidon/PLA. La température de transition vitreuse (T_g) des mélanges n'est pas influencée par la teneur en plastifiant. Les auteurs ont considéré l'immiscibilité du sorbitol avec le PLA. Ils ont donc négligé son influence sur la mobilité des chaînes de PLA. L'incorporation de 5 à 25 % (en masse) de sorbitol semble ne pas influencer la température de transition vitreuse du mélange. Les mélanges ont été préparés en une seule étape (introduction simultanée des composants dans l'extrudeuse) et donc la destruction de la structure granulaire de l'amidon pourrait ne pas se dérouler comme on l'a constaté dans notre étude. La taille de la phase dispersée de l'amidon est de l'ordre de 20 μm , ce qui renforce l'hypothèse de la présence des granules dans leurs tailles et formes initiales.

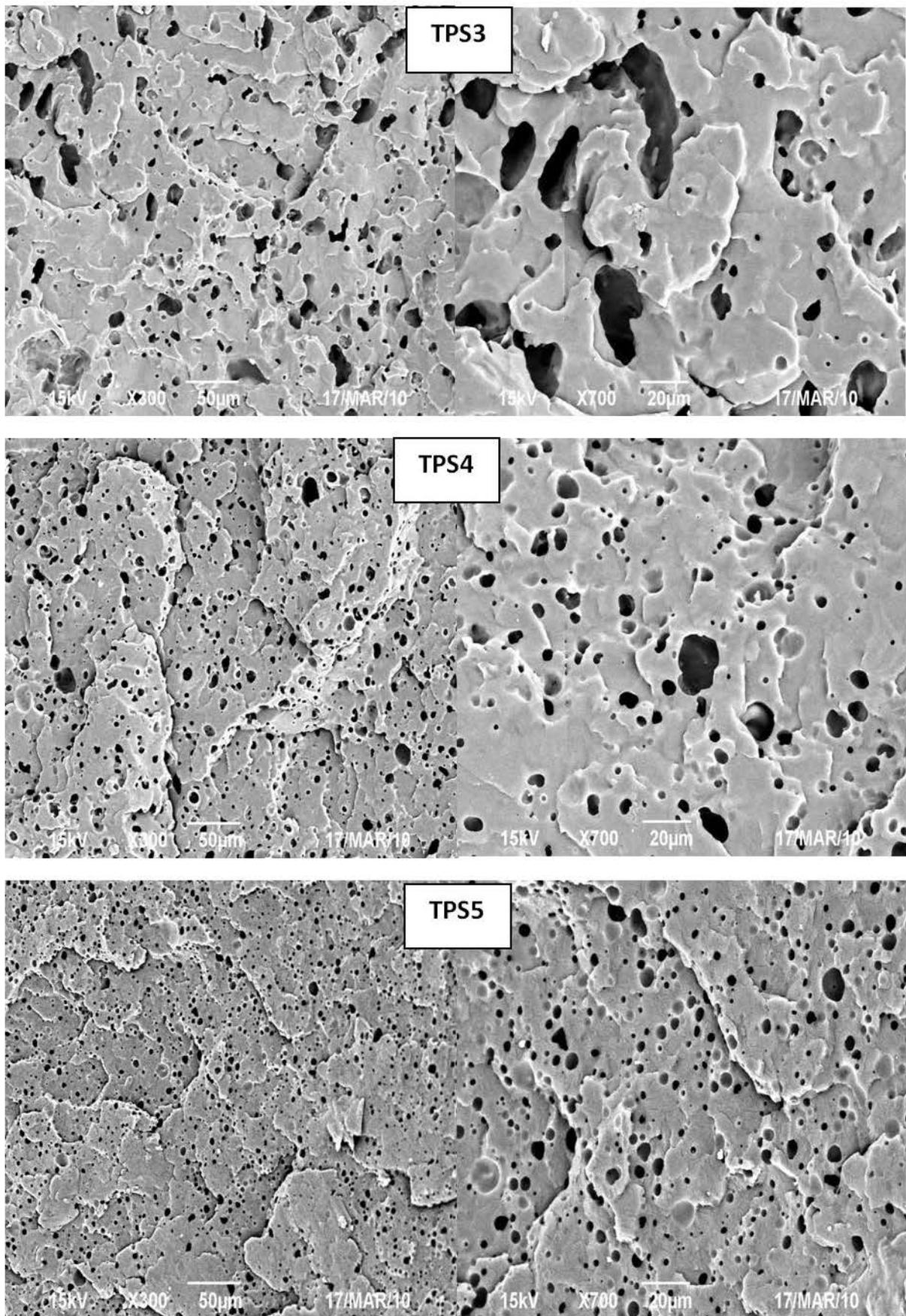


Figure 4.14 : Mélanges 80/20 de PLA/TPS

Les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique TPS3, TPS4 et TPS5 et du PLA ont été comparées sur la figure 4.15. On constate l'augmentation de la résistance à la traction des mélanges lorsque l'amidon est plastifié avec le sorbitol. La résistance du mélange est très proche de celle du PLA pur. L'allongement à la rupture est affaibli pour le TPS4 (glycérol/sorbitol) et le TPS5 (sorbitol) par rapport à celui du TPS3. La taille plus petite du glycérol en comparaison avec celle du sorbitol facilite les mouvements des chaînes et donc augmente l'allongement à la rupture.

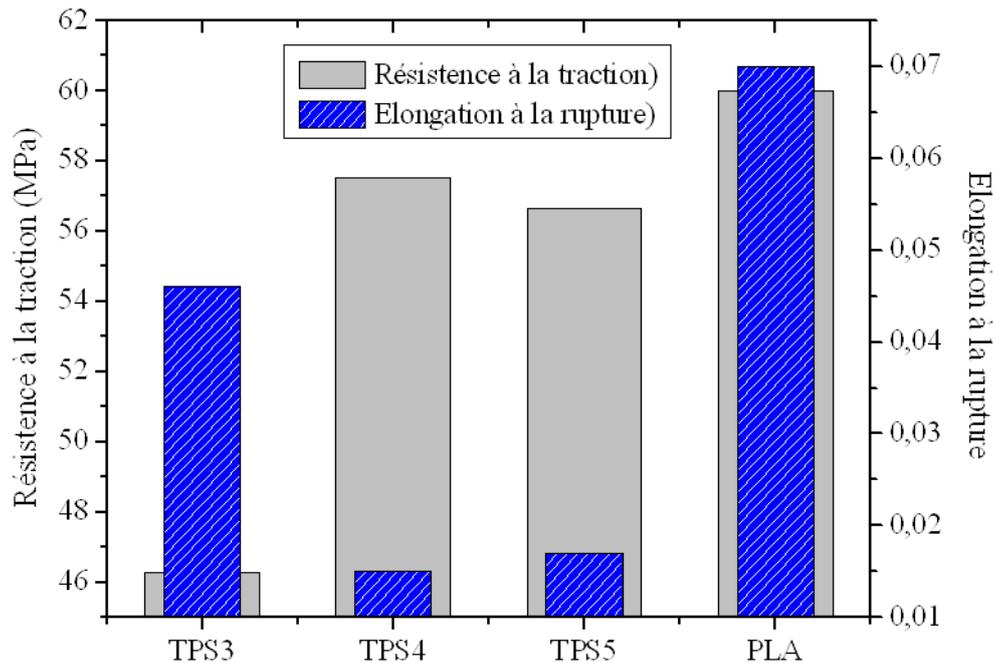


Figure 4.15 : Résistance à la traction et l'élongation à la rupture des mélanges 80/20 de PLA et du TPS3 (glycérol), TPS4 (glycérol/sorbitol) et TPS5 (sorbitol)

L'analyse de ces échantillons par DMTA permet de comparer les modules d'élasticité et les températures de relaxation des échantillons (figure 4.16). TPS4 (glycérol/sorbitol) et TPS5 (sorbitol) qui contiennent du sorbitol ont un module élastique plus élevé que le TPS3 (glycérol). Ces résultats sont donc en accord avec les résistances à la traction plus élevées de ces échantillons. On constate une légère diminution de la température de relaxation pour les mélanges de 80% (en masse) de PLA et lorsque le glycérol est utilisé pour la plastification de l'amidon, ce qui montre la mobilité plus élevée des chaînes en présence de glycérol.

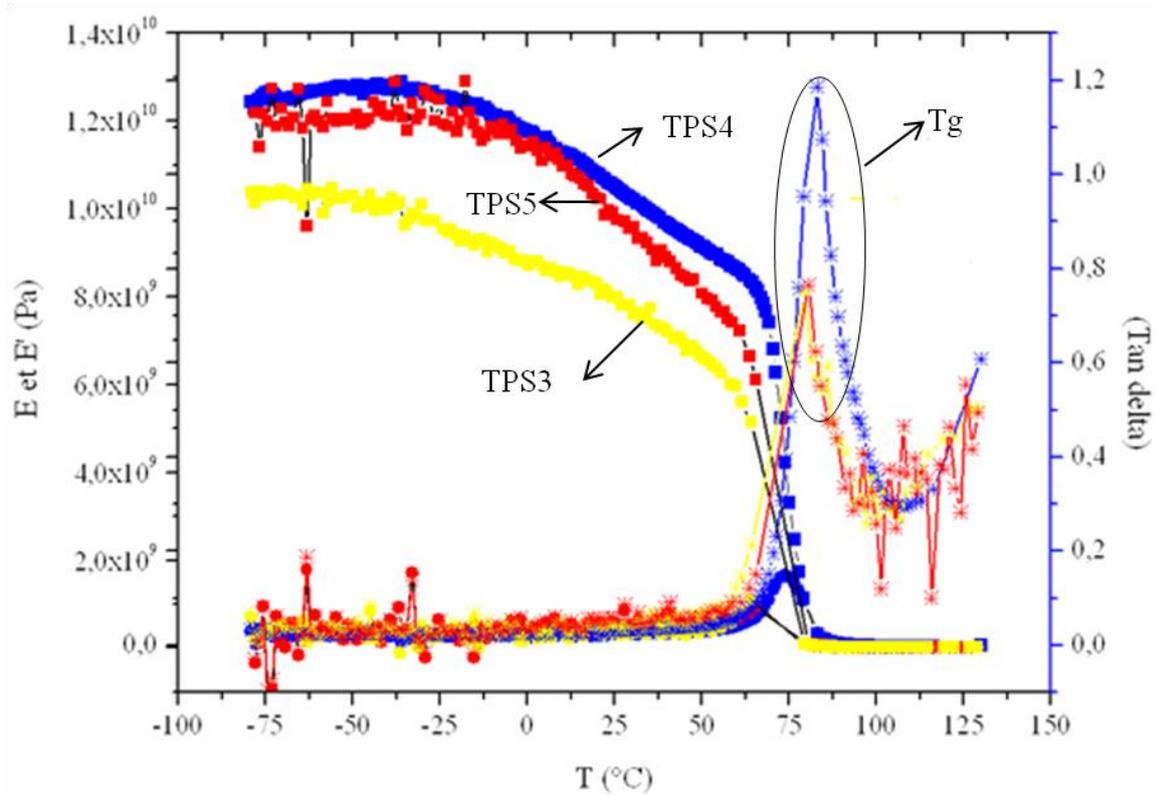


Figure 4.16 : DMTA des échantillons 80/20 PLA/TPS

Afin de mieux étudier l'influence du sorbitol sur le PLA, un mélange de PLA et 15% de sorbitol a été préparé dans les mêmes conditions que les mélanges PLA/TPS. Le comportement mécanique de l'amidon extrudé avec le sorbitol a ensuite été testé (figure 4.17).

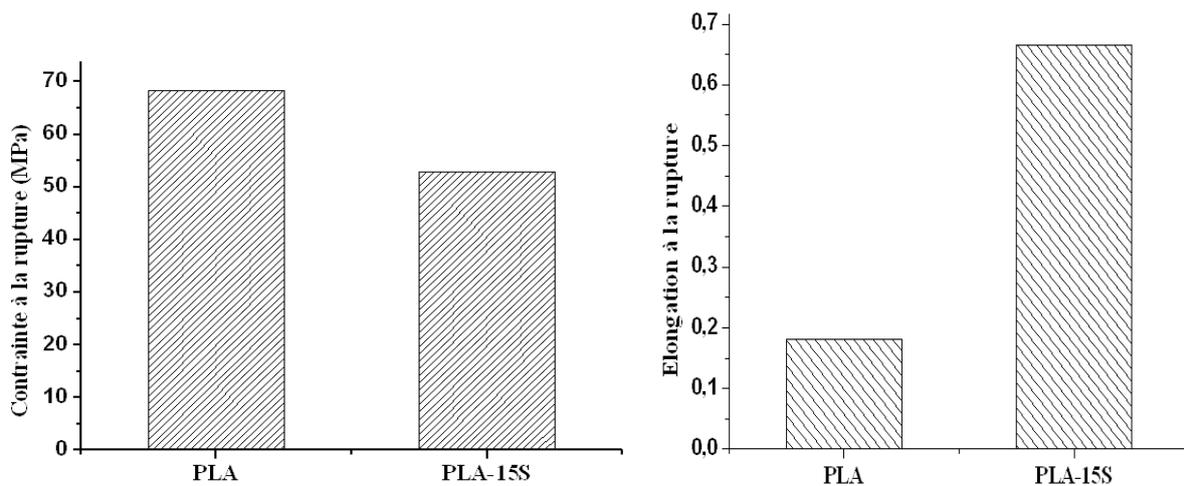


Figure 4.17 : Influence de 15 % (en masse) de sorbitol sur le PLA

On constate une diminution de la résistance à la traction et une augmentation significative de l'élongation à la rupture. L'influence considérable du sorbitol sur l'augmentation de l'élongation à la rupture du PLA est plus une indication de la miscibilité du sorbitol avec le PLA que de son immiscibilité. Les mélanges PLA et différentes fractions volumiques de sorbitol ou glycérol ont été préparés dans le microcompoundeur. La température de transition vitreuse de ces mélanges a été déterminée par DSC (figure 4.18 et figure 4.19).

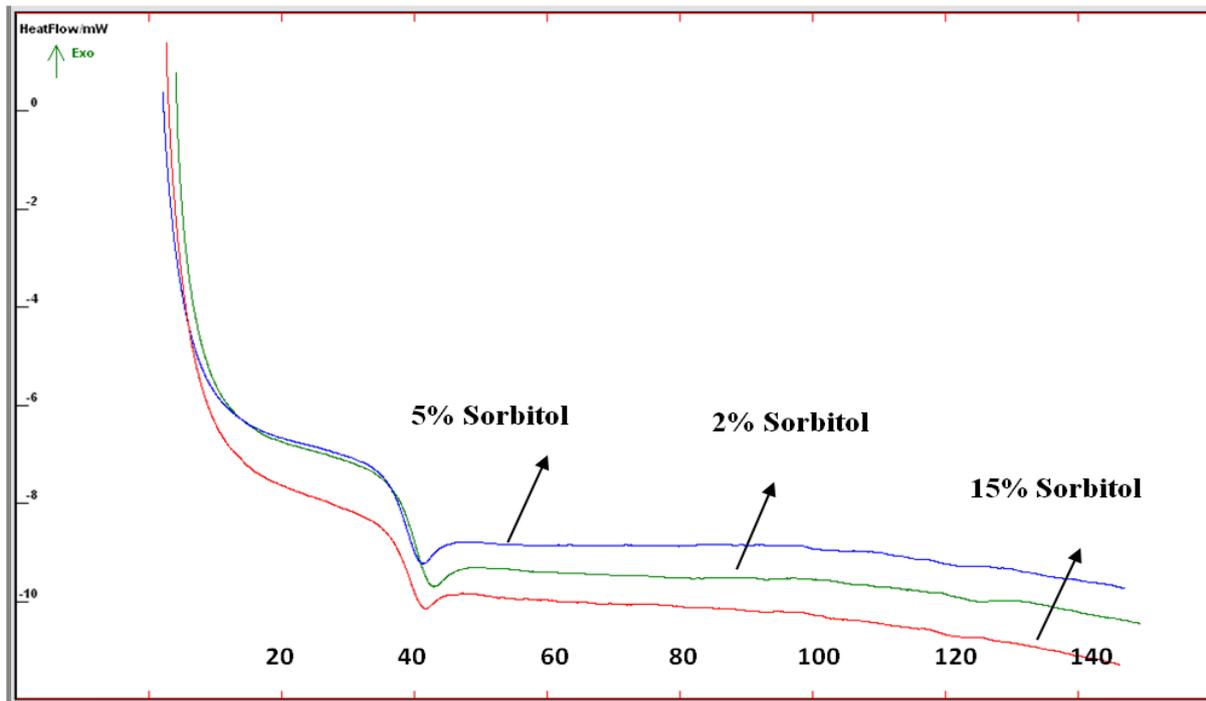


Figure 4.18: Influence du sorbitol sur la température de transition vitreuse de PLA

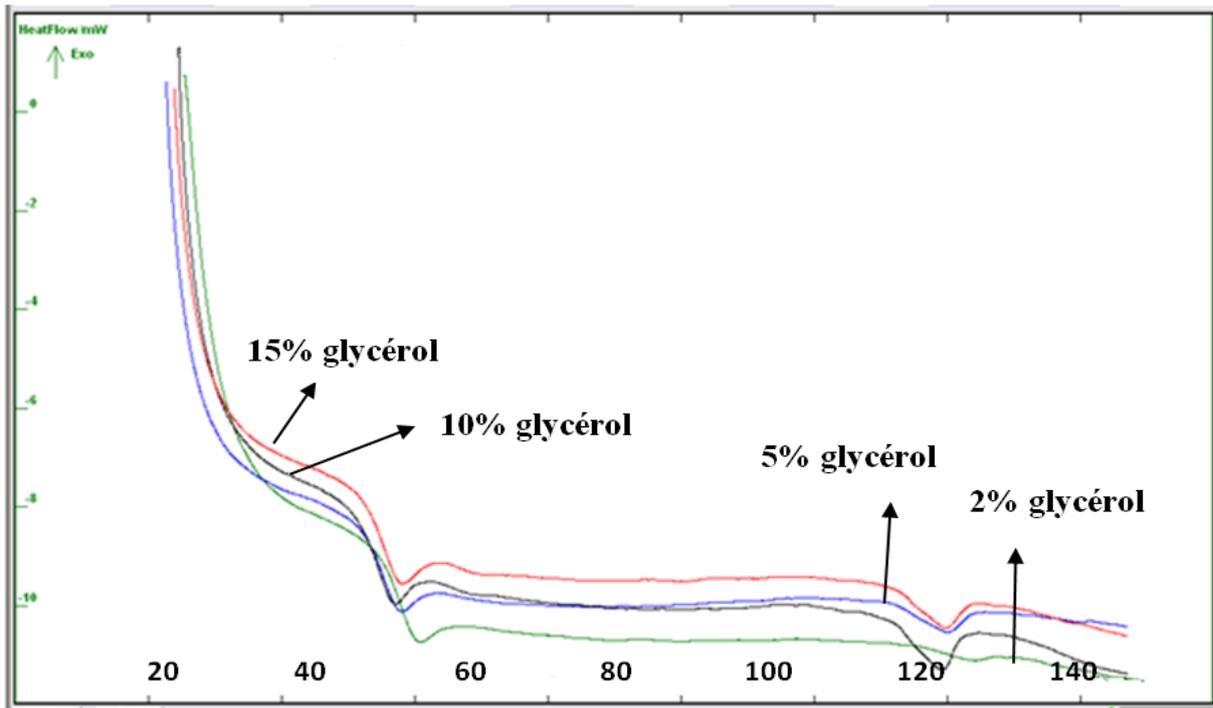


Figure 4.19: Influence du glycérol sur la température de transition vitreuse de PLA

La température de transition vitreuse du PLA est de 58°C. Le PLA mélangé avec 15% de glycérol a une température de transition vitreuse de 55 °C. Le sorbitol quant à lui ne semble pas influencer la température de transition vitreuse du PLA. Ainsi, l'hypothèse d'une miscibilité éventuelle entre sorbitol et PLA est difficile à défendre. On peut constater une augmentation de l'enthalpie de fusion de PLA due à l'augmentation de la cristallinité de PLA lorsque le glycérol est ajouté au PLA.

9. Conclusion

Nous avons étudié l'influence de la plastification de l'amidon sur les mélanges PLA/ amidon plastifié. Les mélanges ont été préparés en deux étapes et leurs comportements mécaniques, interfaciales et thermiques ont été comparés. La plastification de l'amidon avec le sorbitol permet d'améliorer la dispersion de l'amidon thermoplastique dans la matrice PLA. Cette influence considérable du sorbitol sur la morphologie et la résistance à la traction de mélange est en accord avec la valeur élevée du travail théorique d'adhésion calculé par les mesures d'angle de contact des deux polymères.

Les échantillons plastifiés avec 30 % de sorbitol (TPS5) montrent un dépôt blanchâtre de sorbitol à leur surface. Ainsi, la plastification de l'amidon avec 15 % de glycérol et 15% de sorbitol semble être le meilleur choix pour la suite du travail.

Chapitre 5

Synthèse de copolymère Amylose-g-PLA

1.	Introduction	159
1.1.	Amidon-g-PLA.....	159
1.2.	Amylose-g-PLA.....	161
2.	Etape de protection des fonctions hydroxyle: la silylation	164
2.1.	Critères de sélection de la méthode de protection	164
2.2.	Choix de l'agent silylant.....	164
2.3.	Méthode de protection des fonctions hydroxyles	167
2.4.	Ordre de réactivité des fonctions OH de l'amylose.....	168
3.	POC du D, L- lactide à partir de l'amylose silylée	168
3.1.	Co-amorçage de la réaction par l'octoate d'étain	168
3.2.	Procédure de polymérisation	171
4.	Déprotection du copolymère silylé	172
5.	Conclusion.....	173

1. Introduction

Dans la littérature, différents copolymères à base d'amidon ont été synthétisés. Les copolymères greffés du type amidon-g-poly (acide acrylique) (St-g-PAA) (Athawale, 1998), l'amidon-g-polystyrène (St-g-PS) (Cho, 2002) et l'amidon-g-alcool polyvinylique (St-g-PVA) (Zhai, 2002) ont été élaborés afin d'améliorer les propriétés de l'amidon. Les isocyanates ont aussi été utilisés comme extenseur des chaînes dans les copolymères greffés de l'amidon avec les polyesters biodégradables comme le polycaprolactone (PCL) (Mani, 1998) et le poly (acide lactique) (PLA) (Wang, 2002). Le greffage de l'amidon sur le PLA a aussi été effectué avec l'anhydride maléique (MA) (Zhang, 2004). Dubois et al. (Dubois, 1999) ont quand à eux réalisé la polymérisation du greffage de l' ϵ -caprolactone par ouverture de cycle (POC) sans l'utilisation de solvant sur l'amidon.

Une comparaison entre les méthodes utilisées dans la littérature pour la synthèse de copolymère amidon-g-PLA ou Amylose-g-PLA est réalisée par la suite.

1.1. Amidon-g-PLA

L'amidon-g-PLA a été synthétisé par Chen et al. (Chen, 2005). Ils ont modifié la surface des granules d'amidon avec l'acide lactique dans un premier temps. Dans un second temps, l'amidon aussi modifié a été utilisé comme amorceur de la polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide. La réaction de l'amidon avec l'acide lactique se déroule dans du THF à 60°C pendant une demi-heure. L'eau présente dans l'amidon natif ainsi que l'eau produite par la réaction de l'amidon avec l'acide lactique est entièrement retirée par la distillation " azéotropique" du toluène. Différents degrés de greffage de l'acide lactique peuvent être obtenus en variant les quantités d'acide lactique ajoutées. La polymérisation du lactide sur les groupes hydroxyle en surface de l'amidon modifié se déroulent à 130° C avec le Sn(Oct)₂ comme catalyseur. La modification de l'amidon avec l'acide lactique crée des sites hydroxyle à la surface de l'amidon plus réactifs et permettent d'augmenter l'efficacité du greffage. Un taux maximal de greffage de 64% a été obtenu dans cette étude. L'utilisation de quantités plus élevées de Sn(Oct)₂ ou/et l'augmentation du temps de réaction favorisent les réactions de transestérifications qui diminuent l'efficacité du greffage. Aucune étude sur le degré de polymérisation des greffons de PLA n'a été effectuée. La surface des granules, après le

greffage, est observée par microscopie optique. Une augmentation du diamètre des particules est constatée pour des quantités élevées d'acide lactique (Chen, 2005).

Gong et al. (Gong, 2006) ont utilisé l'eau présente dans l'amidon natif et dans la solution aqueuse de l'acide lactique pour la gélatinisation du granule d'amidon. Le mélange de l'amidon de maïs et de l'acide lactique est ainsi chauffé à 75°C afin de permettre la gélatinisation de l'amidon. Ensuite, Sn(Oct)₂ est ajouté et la réaction de polymérisation est menée à 90°C sous vide. Une étude de la microstructure du copolymère a été effectuée par spectroscopie RMN en une et en deux dimensions. Une comparaison de la réactivité des différents sites hydroxyle de l'amidon ainsi que le calcul du degré moyen de polymérisation des greffons de poly (acide lactique) ont été réalisés. Le degré de polymérisation des greffons de PLA dans cette étude est très faible et varie entre 1,25 pour le carbone C₃ à 2,27 pour le C₂. La réactivité plus faible de C₂ diminue les réactions de transesterification. Les auteurs ont constaté un ordre de la réactivité C₆ > C₃ > C₂.

L'idée de pré-gélatinisation de l'amidon avec l'eau et le monomère avant la réaction de greffage a été proposée par Choi et al. (Choi, 1999) pour la synthèse de l'amidon-g-polycaprolactone (PCL). Aussi l' ϵ -caprolactone et l'eau sont ajoutés à l'amidon sous agitation mécanique à 80°C pendant 16h. Ensuite, le Sn(Oct)₂ est ajouté pour démarrer la polymérisation à 100°C et pendant 20h. Il a été montré dans cette étude qu'une augmentation de la quantité d'eau utilisée pour la gélatinisation augmente le taux de greffage de l' ϵ -caprolactone sur l'amidon. L'eau permet la gélatinisation de l'amidon et par conséquent, elle augmente le nombre de groupes hydroxyle (site d'amorçage de la polymérisation). Un nombre total de greffons de PCL de 25 pour 100 unités glucopyranosiques d'amidon a été atteint mais les degrés de polymérisations des chaînes de PCL ne dépassent pas 5 unités monomères.

Aucune étude sur le degré de gélatinisation de l'amidon dans les conditions opératoires de synthèse n'a été effectuée dans les travaux décrits précédemment. Il est donc possible qu'il y ait la présence de granules résiduels dans leurs formes initiales. Ce qui influence la réaction de greffage. L'eau présente dans le milieu diminue l'efficacité de la réaction de greffage des polyesters (PLA, PCL) et des réactions de transesterification se produisent et conduisent à une polymolécularité élevée des greffons ainsi que la formation d'homopolyester. La caractérisation et le contrôle de la structure du copolymère alors obtenu dans ces conditions semblent difficiles et peu précises.

Le greffage de PLA sur les chaînes linaires de l'amylose permet de pallier ces difficultés.

1.2. Amylose-g-PLA

Ohya et al. (Ohya, 1998) ont été les premiers à étudier la synthèse d'un copolymère Amylose-g-PLA. En raison de la solubilité réduite de l'amylose dans les solvants organiques et du nombre élevé des groupes hydroxyle susceptibles d'amorcer la polymérisation par ouverture de cycle de lactide, le degré de polymérisation des greffons obtenus est très faible. Afin de contrôler le nombre de greffons de lactide et améliorer la solubilité de l'amylose dans les solvants organiques, une étape de protection de l'amylose par le chlorure de triméthylsilyle (TMSCI) a été envisagée. La réaction de silylation se déroule dans la pyridine pendant trois heures. Lorsque le TMSCI est utilisé comme agent « silylant », un milieu basique est nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique (HCl) généré pendant la réaction. C'est pour cette raison que la pyridine est utilisée comme solvant. La protection des groupes hydroxyle est quantifiée à l'aide de la RMN. Un taux de silylation de 80 et 90% a été atteint. L'amylose, de faibles masses molaires a été utilisé dans ce travail. Car l'amylose de haute masse molaire risque de ne pas être soluble dans le mélange pyridine/ triméthylsilyl (TMS). Ensuite, la polymérisation du lactide se déroule dans un milieu homogène en présence du tétrahydrofurane (THF) et pour différentes durées de réaction (5 à 90 minutes) ce qui permet d'obtenir des degrés de polymérisation plus ou moins élevés. La réaction des groupes hydroxyle résiduels de l'amylose protégée par le *tert*-butaoxide potassium (*t*-BuOK) permet la conversion de ces sites en alcoolates qui amorcent la polymérisation du lactide. Le contrôle de la quantité de *t*-BuOK permet de contrôler le nombre de greffage de PLA.

Le greffage du PLA sur les polysaccharides avec une masse molaire plus élevée a été réalisé par Ouchi et al. (Ouchi, 2003) avec l'hexaméthylidisilazane comme agent silylant et le formamide comme solvant du dextrane. Un taux de silylation de 80% est atteint après 2 heures de réaction à 80°C. Des degrés de polymérisation de l'acide lactique de l'ordre de 50 à 90 ont été obtenus par polymérisation par ouverture de cycle de lactide amorcé par le *t*-BuOK. Les fractions massiques du PLA dans ces copolymères sont d'environ 90%.

Le copolymère Amylose-g-PLA a aussi été préparé et testé dans les mélanges amidon thermoplastique/PLA par Schwach et al. (Schwach, 2008). Une solution de D,L-lactide est ajoutée sous azote à l'amylose séché. La polymérisation est amorcée par l'addition de l'octoate d'étain (SnOct₂) et se déroule dans un milieu hétérogène à 100°C pendant 20h. Le copolymère obtenu est caractérisé par RMN. L'identification des pics caractéristiques des

trois groupes hydroxyle portés par les atomes de carbones en position C₂, C₃ et C₆ de l'amylose et la comparaison de l'aire des pics avant et après polymérisation permet de constater une réduction d'intensité des pics des groupes hydroxyle attachés au C₆. Les auteurs ont considéré que le greffage du PLA a été effectué sur ce carbone. Ils ont alors calculé 12 greffons de PLA pour 100 unités glucosidiques d'amylose. La masse moléculaire moyenne des chaînes PLA greffées est de 1200 g/mole et la fraction massique du PLA dans le copolymère final est de 34%.

Dans ce travail, nous allons utiliser le savoir-faire du laboratoire de chimie physique macromoléculaire (LCPM-Nancy) sur la synthèse des polysaccharides-g-PLA. La synthèse contrôlée en trois étapes du dextrane-g-PLA a été étudiée par Nouvel et al. (Nouvel, 2004). Une réaction de greffage en trois étapes permet de contrôler la structure du copolymère. Ouhib et al. (Ouhib, 2009) ont ensuite étudié la synthèse de l'Amylose-g-PLA. Les compétences de cette équipe sur ces copolymères nous permettront de synthétiser les copolymères avec une architecture contrôlée.

Comme nous l'avons constaté dans la littérature, le contrôle des paramètres macromoléculaires tels que la taille et le nombre de greffons du PLA par motif mono saccharidique du copolymère n'est pas facilement réalisable si on utilise l'amidon. L'amidon dans sa forme native contient deux homopolymères ; l'amylose et l'amylopectine sous forme granulaire. La caractérisation des copolymères obtenus ne peut pas être très précise. En raison de la présence de l'eau dans les granules, les réactions d'homopolymérisation des esters cycliques comme le PLA et le PCL sont favorisées et les chaînes longues de greffons sont difficilement atteintes. L'amylose a été choisie en raison de la linéarité de ces chaînes. Une stratégie en trois étapes peut permettre d'obtenir le copolymère Amylose-g-PLA avec une structure contrôlée (figure 5.1).

- Une protection partielle des fonctions hydroxyle du polysaccharide permet de limiter le nombre de fonctions alcool et par la suite de contrôler la densité de greffons polyester dans le copolymère final. Cette étape rend possible la solubilisation de l'amylose dans les solvants organique.
- Les fonctions hydroxyle sont utilisées pour amorcer la polymérisation par ouverture du D,L-lactide en milieu organique.

- Le copolymère obtenu est finalement déprotégé de manière à ce que ni la dorsale polysaccharide ni les greffons polyester ne soient dégradés.

Ces différentes étapes de synthèse du copolymère Amylose-g-PLA, schématisées sur la figure 5.1, seront expliquées par la suite.

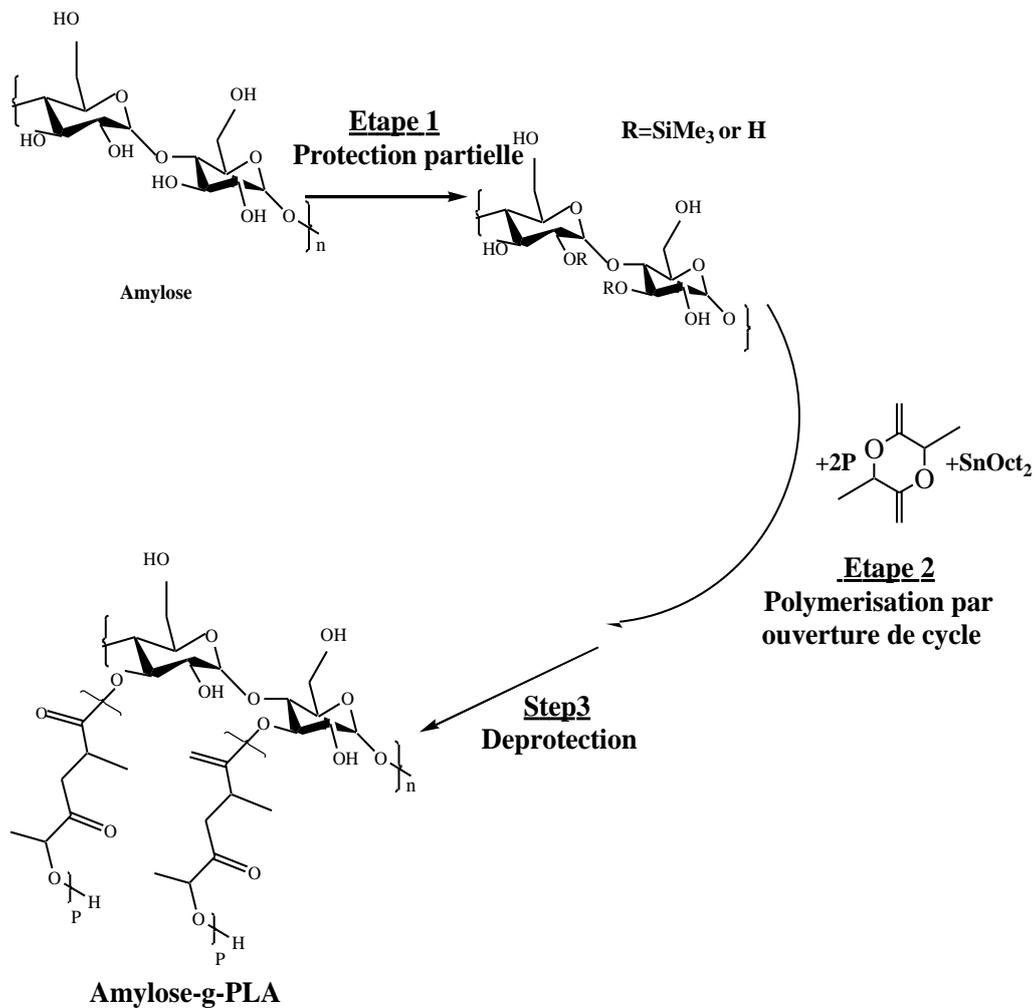


Figure 5.1: Trois étapes de la polymérisation de l'Amylose-g-PLA

2. Etape de protection des fonctions hydroxyle: la silylation

2.1. Critères de sélection de la méthode de protection

Diverses méthodes de protection des fonctions hydroxyle existent à ce jour. Cette première étape essentielle au contrôle des paramètres macromoléculaires du copolymère doit répondre à plusieurs critères déterminants pour sa sélection (Nouvel, 2002):

- le polysaccharide doit pouvoir être modifié sans être dégradé de manière significative par les conditions imposées par la réaction de protection.
- la « déprotection » du copolymère doit pouvoir être effectuée dans des conditions assez «douces» pour ne pas dégrader le copolymère final, tant au niveau de la dorsale polysaccharide qu'au niveau des greffons polyester.
- les groupements protecteurs doivent être peu polaires afin de permettre la solubilisation du polysaccharide en milieu organique peu polaire et rendre ainsi possible la polymérisation du lactide.
- la déprotection des fonctions hydroxyle ne doit pas avoir lieu durant la polymérisation du lactide, *id* les groupements protecteurs doivent être assez stables pour ne pas être affectés lors de la polymérisation pseudo-anionique catalysée par des sels métalliques tels que l'octoate d'étain.

2.2. Choix de l'agent silylant

Parmi les différents groupes fonctionnels (les acétals, les fonctions esters et les éthers), ce sont les éthers silylés qui répondent le mieux à la protection réversible des fonctions alcool de l'amylose. Ils sont stables en milieu peu basique, facilement labiles en milieu acide et peu réactifs en présence d'organométallique. Il existe une grande variété d'agents silylants permettant ce type de protection. On peut citer le chlorotriméthylsilazane (TMSCl), 1,1,1,3,3,3-hexaméthylidisilazane (HMDS) et N,O-bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA) (figure 5.2.). La BSA est l'agent silylant le plus efficace qui a été utilisé au cours de cette étude (Ouhib, 2009). C'est la silylamide la plus employée et c'est un des agents de silylation les

plus puissants. De plus, elle est de plus approuvée par la Food and Drug Administration car elle ne génère que des sous produits neutres et inoffensifs lors de la réaction.

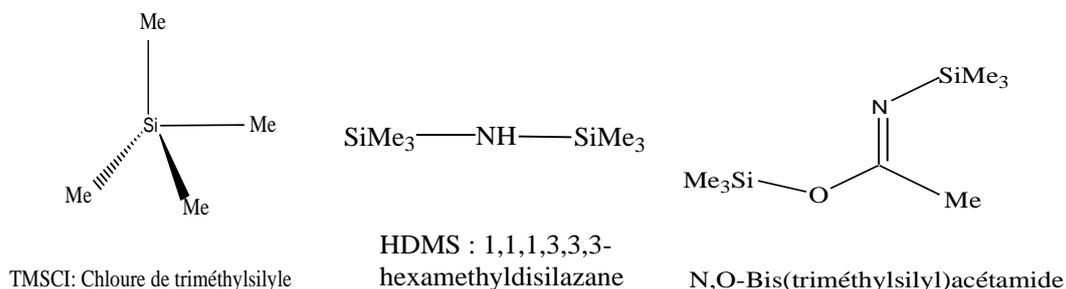


Figure 5.2: Principaux agents silylants utilisés lors des études précédentes

Compte tenu de ces avantages (grande réactivité, aucune réaction secondaire avec le DMSO et sous-produit formés non toxiques), c'est la BSA qui a été choisie pour notre étude afin de silyler l'amylose. Cet agent silylant étant amphotère, c'est-à-dire qu'il possède à la fois les propriétés d'un acide et d'une base, il réagit avec les sites nucléophiles du polysaccharide (figure 5.3).

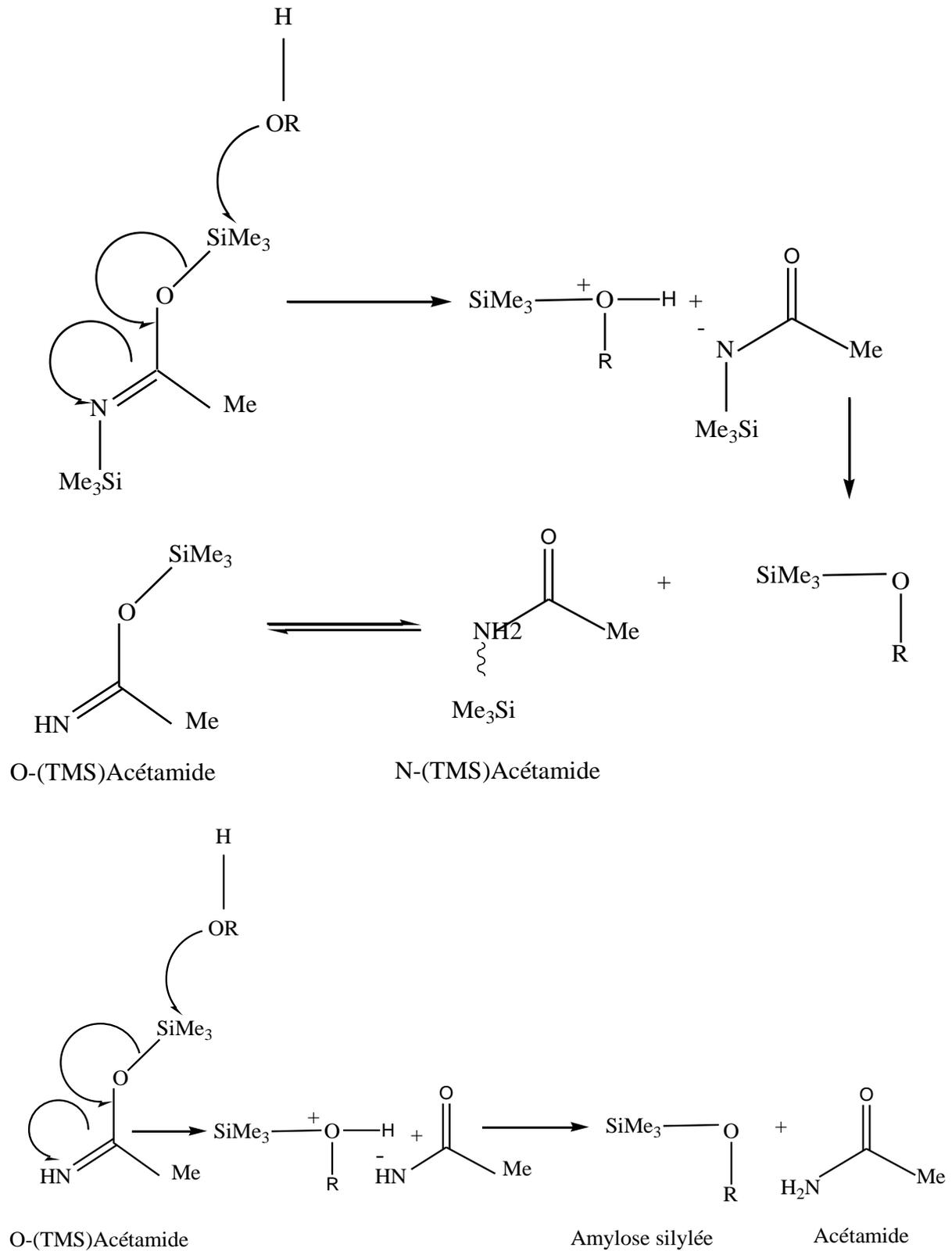


Figure 5.3: Réaction entre la BSA et l'amylose

Le tableau 5.1, décrit l'influence de la quantité d'agent silylant sur le taux de silylation de l'amylose (Ouhib, 2009):

rapport molaire agent silylant/OH	taux de silylation(%)	degré de substitution
0	0	0
0,1	31	0,9
0,25	45	1,3
0,5	83	2,5
1,5	90	2,7
2	97	2,9

Tableau 5.1: Rapport entre le taux de silylation et le rapport molaire de l'agent silylant sur le nombre de mole d'OH disponible (Ouhib, 2009)

Il a donc été observé que deux moles de BSA par mole de fonction OH sont nécessaires afin d'atteindre des taux de silylation proches de 100%. Il s'est malgré tout avéré très difficile de contrôler ces taux avec une précision supérieure à 5%.

2.3. Méthode de protection des fonctions hydroxyles

Avant la silylation, l'amylose est lyophilisée puis séchée sur rampe sous vide à une température de 100°C durant douze heures. 40 ml de DMSO (stocké sur CaH₂ et fraîchement distillé sur paroi froide) par gramme d'amylose sont ensuite transférés sous azote sur le polysaccharide par canule préalablement flambée. L'amylose est solubilisée pendant quatre heures à 50°C. Au cours de la réaction de silylation, la polarité des chaînes d'amylose change radicalement au fur et à mesure que les fonctions hydroxyle sont protégées. L'utilisation d'un co-solvant a été envisagé afin d'améliorer la solubilité d'amylose silylée. 4 ml de toluène (par gramme d'amylose) fraîchement distillé sous paroi froide sont ajoutés à l'aide d'une canule flambée et sous azote. Une quantité de BSA correspondant à un nombre équivalent d'agent silylant par mole de fonction hydroxyle est alors ajoutée sous azote par seringue préflambée. La réaction de silylation est effectuée à 50°C pendant vingt heures. Cependant, dès la première heure, un gel se forme au cœur du réacteur et son aspect semble peu évoluer par la suite. Aucune étude cinétique n'a malheureusement été faite afin d'optimiser la réaction mais il est probable que les degrés de substitution atteints dans les premières heures de la réaction soient les mêmes que ceux observés à la fin de l'expérience. Au terme de la réaction, un mélange constitué d'un gel jaune représentant la majeure partie de l'amylose silylée et d'un

liquide contenant peu de polysaccharide modifié est obtenu. Seul le gel est récupéré, solubilisé dans du THF (10 mL/ 1g de l'amylose), précipité dans l'éthanol froid et filtré puis lavé (solubilisé, précipité puis filtré à nouveau dans les conditions décrites précédemment) avant d'être séché sous vide dynamique durant 48 heures.

2.4. Ordre de réactivité des fonctions OH de l'amylose

La détermination du taux de silylation des différents échantillons d'amylose protégée se fait à la lecture des spectres RMN H. Des spectres RMN 1H d'amylose faiblement silylée, à différents taux de silylation ont été réalisés par Ouhib et al. (Ouhib, 2009) et ont permis de déterminer, comme cela avait été fait au paravent par C. Nouvel (Nouvel, 2002) pour le dextrane, les ordres de réactivité des différents groupes hydroxyle de la molécule. Ces travaux ont permis de montrer la réactivité supérieure des C₂ (expliquée par la présence d'une liaison hydrogène avec C₆ qui rend alors le C₂ plus acide et donc plus réactif que les autres) et la plus faible réactivité des C₃. L'ordre de réactivité suivant a donc été reporté : C₂>C₆>C₃. A fort taux de silylation, les fonctions hydroxyle restantes seront donc des C₆ et des C₃. Les C₂ seront tous protégées à priori.

3. POC du D, L- lactide à partir de l'amylose silylé

3.1. Co-amorçage de la réaction par l'octoate d'étain

L'octoate d'étain (2-éthylhexanoate d'étain II, SnOct₂) a été choisi afin d'amorcer la polymérisation du D,L-lactide à partir des fonctions hydroxyle libres des chaînes d'amylose partiellement silylées. Le mécanisme de cette polymérisation n'est pas encore connu avec certitude à ce jour et plusieurs hypothèses exposées en détail dans la thèse de C. Nouvel (Nouvel, 2002) ont été proposées. Seul sera donc exposé ici le mécanisme qui semble être le plus probable, le mécanisme de polymérisation par coordination-insertion (figure 5.4).

Les différents travaux menés jusqu'à ce jour laissent ainsi supposer que le mécanisme se déroule de la manière suivante: des alcoolates d'étain sont tout d'abord formés *in situ* par une réaction entre les groupes hydroxyle présents dans le milieu et l'octoate d'étain. Cette réaction préliminaire engendre la formation d'un acide carboxylique, l'acide 2-éthylhexanoïque, et d'un alcoolate d'étain lequel se coordine par le métal, sur le lactide. Il s'en suit l'ouverture et

l'insertion du lactide dans la liaison O-Sn. Il est encore impossible de dire si durant l'étape préliminaire, une molécule d'octoate d'étain donne lieu à la formation d'une ou deux molécules d'acide carboxylique. Notons que ce mécanisme permet d'expliquer les réactions de transfert réversible entre chaînes en croissance et espèces « dormante », réactions qui tendent à faire baisser l'indice de polymolécularité.

3.2. Procédure de polymérisation

La procédure de polymérisation a été adaptée à partir de celle du dextrane-g-PLA (Nouvel, 2004). La polymérisation est effectuée sous azote. L'amylose silylée est introduite dans un ballon préflambé, séchée douze heures sur rampe, subit ensuite deux distillations azéotropiques, à l'aide du toluène (coloré par une faible quantité de polystyryl-lithium). La décoloration du toluène au cours de ces distillations successives permet de mettre en évidence toute trace d'eau éliminée qui aurait été susceptible d'influencer la polymérisation. Au même moment, la quantité nécessaire de lactide est recristallisée dans du toluène afin d'éliminer les impuretés présentes dans celui-ci, séchée sous vide dynamique puis solubilisée dans du toluène préalablement cryodistillé. La polymérisation se déroule dans du toluène. La quantité de solvant est fixée à 8mL par grammes de lactide+d'amylose silylée. L'amylose silylée et solubilisée dans le toluène est ensuite transférée par canule sous azote statique sur le lactide recristallisé. Le mélange est alors porté à 100°C avant d'introduire la quantité d'octoate d'étain voulue (3% molaires par sites réactifs). La réaction se déroule pendant 30 heures. Quelques gouttes d'un mélange éthanol/ acide acétique sont ensuite introduites en fin de polymérisation. Le polymère est enfin précipité dans de l'éthanol froid puis séché en étuve sous vide à 60°C pendant douze heures. Le polysaccharide modifié est ensuite solubilisé et précipité une deuxième fois afin d'être lavé de toute trace de solvant et d'éliminer le lactide non polymérisé.

Il a par ailleurs été constaté lors de certaines polymérisations que tout le lactide introduit ne polymérisait pas. L'échantillon est dans ce cas solubilisé puis précipité autant de fois qu'il est nécessaire afin d'éliminer toute trace de monomère au sein du copolymère. Ces lavages successifs permettent également de mieux séparer le copolymère de l'homo-PLA (du moins d'éliminer les chaînes PLA de faibles masses molaires) qu'il serait susceptible de contenir, bien que cela ne soit pas visible en spectroscopie par résonance magnétique. Afin de s'assurer de l'absence des homopolymères de PLA, les copolymères purifiés sont caractérisés par SEC. A ce stade de la synthèse, le copolymère, encore silylé, est hydrophobe et peut donc être caractérisé en SEC sans aucun problème lié à la solubilisation de la macromolécule. Cette caractérisation complémentaire de RMN 1H permet de mettre en évidence le PLA non greffé lors de la polymérisation. Aussi, à l'issue de la polymérisation des échantillons, aucune trace de monomère n'a été mise en évidence par RMN 1H.

4. Déprotection du copolymère silylé

La déprotection des copolymères-g-lactide a déjà fait l'objet d'une étude par C. Nouvel (Nouvel, 2002). L'hydrolyse des groupements silyéther peut être effectuée classiquement par l'eau ou l'alcool en présence d'un acide ou d'une base de Brønsted tel que l'acide chlorhydrique mais aussi par des acides de Lewis. Quant à la dégradation du PLA, elle se fait préférentiellement en milieu basique et n'est réalisable que dans des conditions relativement rudes en milieu acide. La dégradation de l'amylose est de ce fait le facteur le plus préoccupant lors de la déprotection du copolymère. La concentration intrinsèque du catalyseur en milieu aqueux ainsi que sa quantité introduite lors de la réaction sont des paramètres qui ont été changés afin d'optimiser la déprotection du copolymère. Des essais de dégradation de l'amylose native et de déprotection de l'amylose silylée ont été réalisés sous différentes conditions et ont permis de choisir les conditions suivantes:

1 g de copolymère est dissous dans 20ml de THF. La quantité nécessaire d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M) à raison de 0,1 mole par groupement OSiMe₃ est ajoutée. Cette réaction se déroule pendant 24 heures. Au cours du temps, la macromolécule devient amphiphile et précipite donc plus ou moins facilement selon la fraction de PLA contenue. L'échantillon est malgré tout précipité par l'éthanol froid afin d'être lavé de toute trace d'acide avant d'être séché une nuit sous vide à 60°C. Les différents copolymères déprotégés selon ce mode opératoire ont été caractérisés par RMN 1H. Il apparaît clairement sur les spectres une absence totale de pics caractéristiques des groupements OSiMe₃ situés à environ 0,13 ppm qui montre la déprotection satisfaisante de la macromolécule.

5. Conclusion

Le protocole de synthèse du copolymère Amylose-g-PLA utilisé dans ce travail, nous a permis de synthétiser des copolymères avec des nombres et des tailles de greffons variables. Le taux de silylation, le degré de polymérisation des greffons, la fraction massique de PLA et la masse molaire des greffons sont calculés à l'aide des spectres RMN ^1H et sont présentés dans le tableau 5.2.

Copolymère	Taux de silylation (%)	Nombre des greffons par 100 unités glucosidiques Y	Degré moyen de polymérisation des greffons de PLA estimé par RMN ^1H DP_n	Masse molaire moyenne en nombre des greffons de PLA $Mn_{\text{greffé}}$	Fraction massique de PLA attendue dans le copolymère déprotégé (F^{PLA})(%)
39y12DPn	87	39	12	864	68
30y28DPn	90	30	28	2016	79
12y35DPn	96	12	35	2520	66
18y55DPn	94	18	54,5	3924	82

Tableau 5.2: Caractérisation par RMN ^1H des différents échantillons de copolymères obtenus

Ces copolymères seront testés dans les mélanges PLA/Amidon plastifié en tant qu'agent comptabilisant.

Chapitre 6

Influence de la structure de copolymères Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges PLA/Amidon Plastifié

1. Introduction	179
2. Influence de l'architecture du copolymère Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges.....	179
3. Amélioration de la diffusion du copolymère vers l'interface	189
3.1. Effet de la durée de l'extrusion	189
3.2. Effet de la vitesse de cisaillement	191
4. Conclusion.....	192

1. Introduction

L'introduction d'un copolymère peut conduire à une morphologie plus fine, car:

- L'addition de copolymère diminue la tension interfaciale et facilite donc la déformation des larges domaines. Le mécanisme de rupture est ainsi amélioré et donc la morphologie obtenue est plus fine.
- La présence d'un copolymère stabilise l'interface et inhibe la coalescence des particules au cours du mélange.

Leibler (1988) a examiné l'emulsification par l'addition d'une petite quantité d'un copolymère au mélange de deux polymères immiscibles. Cette théorie prévoit une réduction du coefficient de tension interfaciale, ν_{12} , causée par l'équilibre d'adsorption du copolymère à l'interface. Si la composition et la masse molaire du copolymère sont bien choisies, une faible valeur de ν_{12} est attendue. Ceci offre la possibilité d'une phase thermodynamiquement contrôlée dans laquelle les gouttes de la phase dispersée sont protégées par un film de copolymère. La distribution de la taille de la phase dispersée dépend de la rigidité et du rayon de courbure du film « interfacial » qui peut être contrôlé par la structure moléculaire du copolymère.

2. Influence de l'architecture du copolymère Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges

Ajji et al. (1990) ont montré que l'efficacité d'un agent compatibilisant de type à blocs est maximale lorsque la fraction massique d'un bloc dans le copolymère (f) est située entre $1/3 < f < 2/3$. Logiquement, cette limite de fraction massique devrait être valable pour les copolymères de types greffés. C'est pour cela qu'il a été choisi dans notre étude de ne pas dépasser une fraction massique en PLA de 75%.

Deux copolymères de structures différentes ont été synthétisés et testés (tableau 6.1).

1. Nombre élevé de greffons de faible masse molaire
2. Nombre faible des greffons de haute masse molaire

La synthèse des greffons longs de PLA du copolymère, pour assurer leur enchevêtrement avec la phase PLA, tout en gardant la fraction massique de PLA dans le copolymère final inférieure à 75% est seulement possible en limitant le nombre de greffon. Ce qui demande un taux de protections très élevée de l'amylose (taux de silylation de 96%).

	Référence	t (%)	Y	DPn	Mn _{greffé}	F _{PLA} (%)
<i>Nombre élevé de greffons de petite taille</i>	<i>39y12Dpn</i>	87	39	12	864	68
<i>Nombre faible de greffons de grande taille</i>	<i>12y35Dpn</i>	96	12	35	2520	66

Tableau 6.1: Caractéristiques des copolymères testés dans le mélange.

t: Taux de silylation,

Y: Nombre des greffons de PLA par 100 unités glucosidiques,

DPn: Degré moyen de polymérisation de PLA,

Mn greffé: Masse molaire moyenne en nombre des greffons de PLA,

F_{PLA}: Fraction massique de PLA dans le copolymère

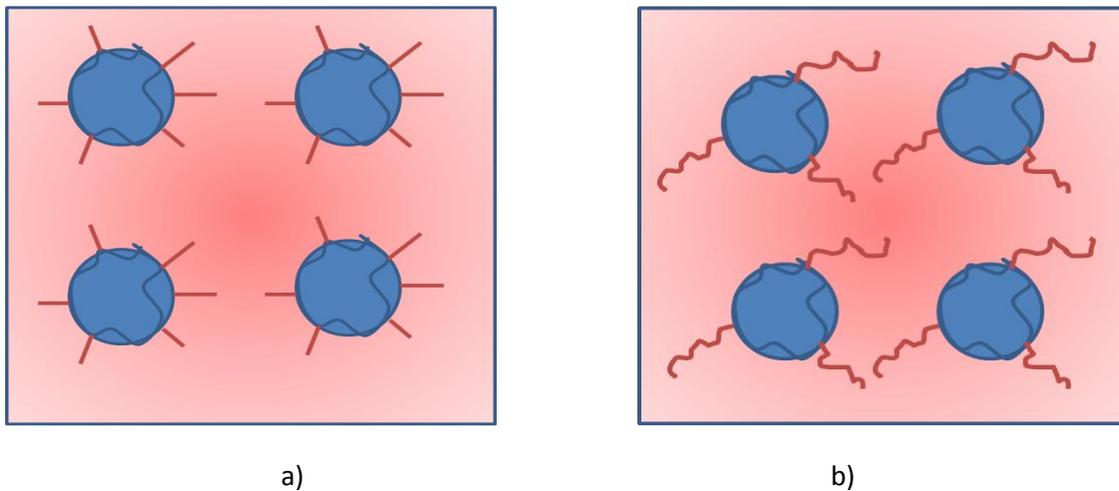


Figure 6.1 : Représentation des deux type de copolymères à l'interface de PLA/Amidon a) nombre élevé de greffons de faible masse molaire et b) nombre faible des greffons de haute masse molaire

L'amylose est d'abord plastifié avec 15% de sorbitol et 15% de glycérol (TPS4) comme expliqué en chapitre 3 (plastification de l'amylose). Il est ensuite broyé à la sortie du microcompoundeur. Le PLA est séché dans une étuve sous vide pendant 5 heures à 50°C afin d'éliminer toute trace d'humidité dans les granules. Enfin, l'amylose plastifié est mélangé avec le copolymère Amylose-g-PLA et le PLA. Une fraction massique de l'amylose plastifié de 20% a été choisie pour s'assurer de ne pas être dans le cas où la co-continuité des phases devient importante. Le mélange est extrudé pendant 5 minutes à 165°C et avec une vitesse de rotation des vis de 60 tours par minute.

Différentes concentrations de copolymère Amylose-g-PLA allant de 2 à 20% (en poids par rapport à l'amidon plastifié) ont été testées dans le mélange 80/20 PLA/TPS4. La taille des pores après extraction du TPS est observée sur la figure 6.2. On constate une diminution de la taille de la phase dispersée lorsqu'on augmente la concentration en copolymère de 5 à 20 %. Toutefois, cette diminution de la taille de la phase dispersée semble être moins marquante pour le copolymère à greffons longs. Ainsi, il est possible que la concentration critique micellaire soit atteinte des 10 % pour ce copolymère. Nous avons évoqué précédemment la diminution de la concentration critique micellaire (CMC) lorsque la masse molaire d'un copolymère à blocs augmente. Ce copolymère contient 12 greffons d'un degré moyen de polymérisation de 35 pour 100 unités glucosidique. Donc, si l'on compare avec le copolymère à greffons courts, ce copolymère pourrait atteindre la CMC pour les concentrations plus faibles en copolymère puisque les greffons ont une masse molaire plus élevée.

Une teneur en compatibilisant de 10% semble être suffisante pour permettre la saturation de la surface de la phase dispersée par le copolymère. On peut constater une dispersion fine et homogène. La taille de la phase dispersée semble peu changée pour une concentration de 20% de copolymère. L'observation de la surface des mélanges compatibilisés avec les deux copolymères différents montre une diminution plus accentuée de la taille de la phase dispersée pour le copolymère à greffons courts (39y12Dpn) comparée au copolymère à greffons longs (12y35Dpn). Selon la littérature, on s'attend à une stabilisation de la particule et une suppression de la coalescence plus efficaces lorsque les greffons du copolymère ont une masse molaire élevée puisqu'ils peuvent établir des interactions avec la matrice par l'enchevêtrement. Nous avons au contraire remarqué que le copolymère ayant des chaînes plus petites mais contenant plus de greffons a une efficacité supérieure par rapport au copolymère avec moins de greffons mais de longueurs plus importantes.

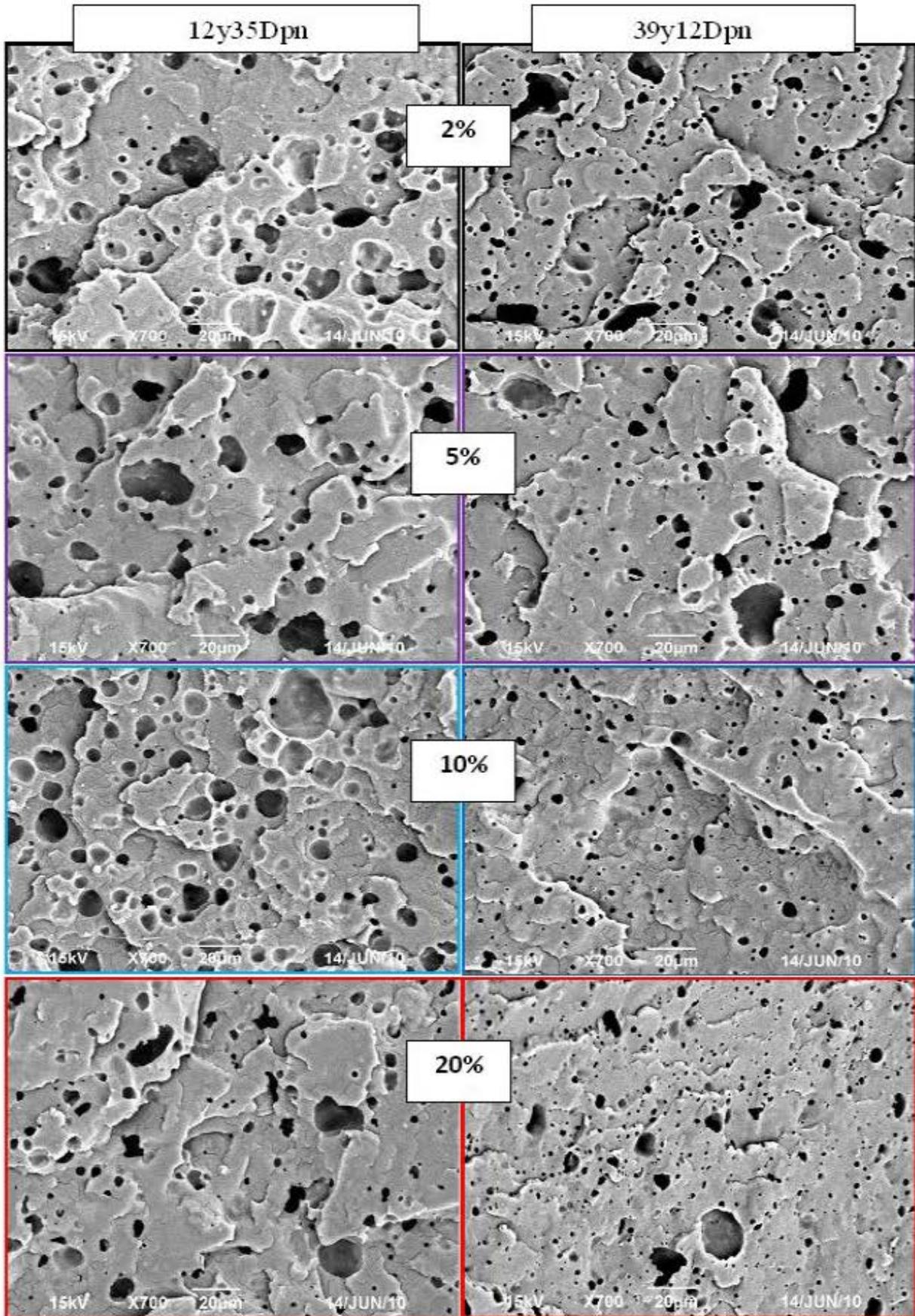


Figure 6.2: Influence de la concentration des deux types de comptabilisant (12y35Dpn et 39y12Dpn) sur la morphologie de mélange

Les propriétés mécaniques des mélanges de PLA/TPS (80/20) avec et sans 10% de copolymère ont été comparées (figure 6.3). L'addition du comptabilisant diminue la tension interfaciale dans la phase fondue et permet d'obtenir une dispersion plus fine. L'adhésion interfaciale à l'état solide est ainsi améliorée. Par conséquent, la résistance mécanique et l'élongation à la rupture augmentent.

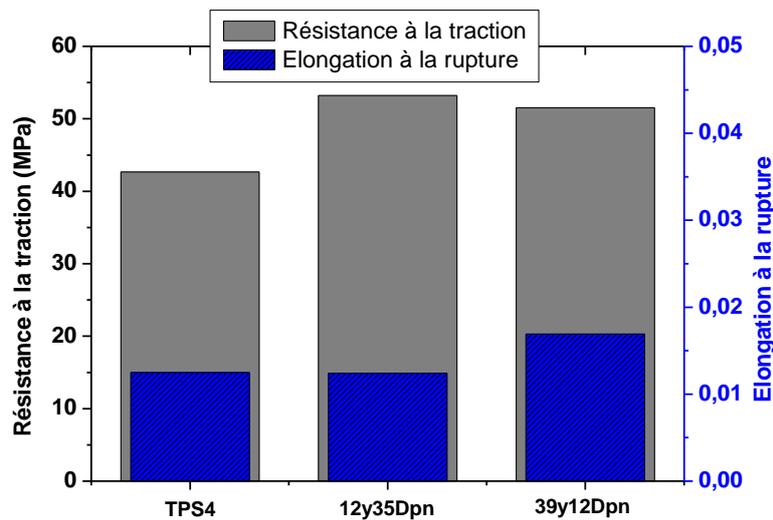


Figure 6.3 : Résistance à la traction et l'élongation à la rupture des mélanges de PLA/TPS4 sans ou avec 10% de compatibilisant

La résistance à la traction des mélanges avec le compatibilisant est améliorée mais l'élongation à la rupture reste constante avec une légère augmentation pour le copolymère à greffons court. Cette augmentation de l'élongation à la rupture avec le copolymère est en accord avec la morphologie plus fine observée au MEB.

Ces deux essais ne suffisent pas à confirmer d'une manière certaine l'efficacité plus élevée du copolymère avec un nombre élevé de greffons de faible masse molaire. Afin de s'assurer de l'efficacité plus élevée du copolymère contenant des chaînes courtes en nombre élevé en comparaison avec le copolymère avec des chaînes longues en nombre limité, une nouvelle série de copolymères a été produite et ils seront testés dans le mélange PLA/amidon plastifié.

La taille et le nombre des greffons de ces copolymères synthétisés sont détaillés dans le tableau 6.2.

Influence de la structure de copolymère sur la compatibilité des mélanges

	copolymère	t (%)	Y	DPn	Mn _{greffé}	(F ^{PLA})(%)
<i>Nombre élevé de greffons</i>	39y12DPn	87	39	12	864	68
	30y28DPn	90	30	28	2016	79
<i>Nombre faible de greffons</i>	12y35DPn	96	12	35	2520	66
	18y55DPn	94	18	54,5	3924	82

Tableau 6.2 : Caractéristiques des différents copolymères synthétisés

t: Taux de silylation,

Y : Nombre des greffons de PLA par 100 unités glucosidiques,

DPn: Degré moyen de polymérisation de PLA,

Mn greffé= Masse molaire moyenne en nombre des greffons de PLA,

F_{PLA}= Fraction massique de PLA dans le copolymère

L'efficacité des compatibilisants de différentes structures est testée dans les mélange 80/20 PLA/TPS4. Un teneur de 10% en copolymère est choisi dans tous ces mélanges.

Sur la figures 6.4 et 6.5, on peut constater que tous les copolymères synthétisés améliorent la dispersion de TPS dans le PLA. Une comparasion entre la taille des pores obtenus après extraction de la phase dispersée confirme l'efficacité plus élevée des copolymères ayant un nombre élevé de chaînes courtes. Les mélanges de polymère, compatibilisés avec les copolymères12y35Dpn et 18y55Dpn ont les morphologies les plus grossières. Alors que les deux copolymères avec un nombres plus élevé de greffons diminuent considerablement la taille de la phase dispersée.

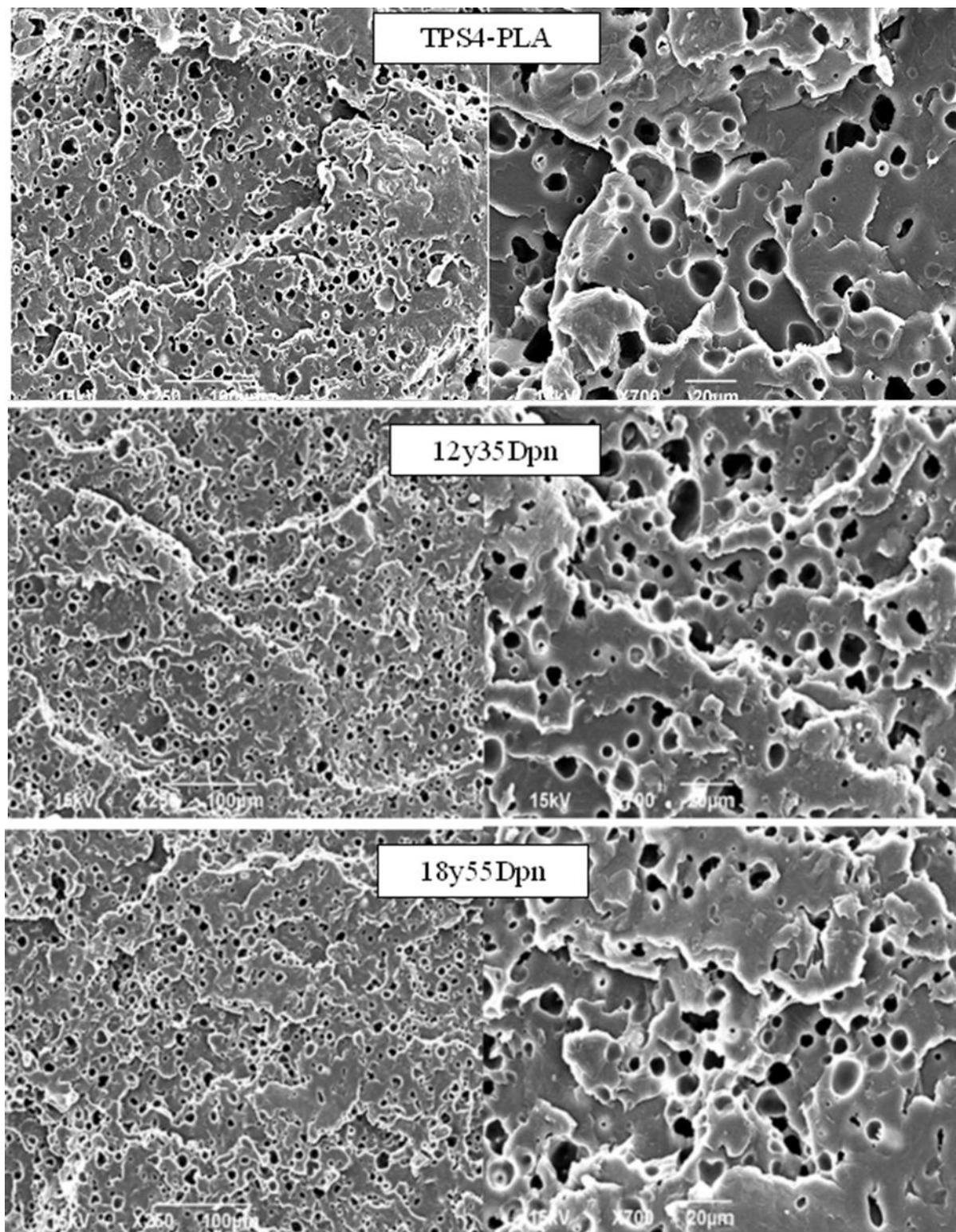


Figure 6.4 : Comparaison de la morphologie des mélanges de PLA/TPS4 avec des compatibilisants de structures différentes (greffons longs)

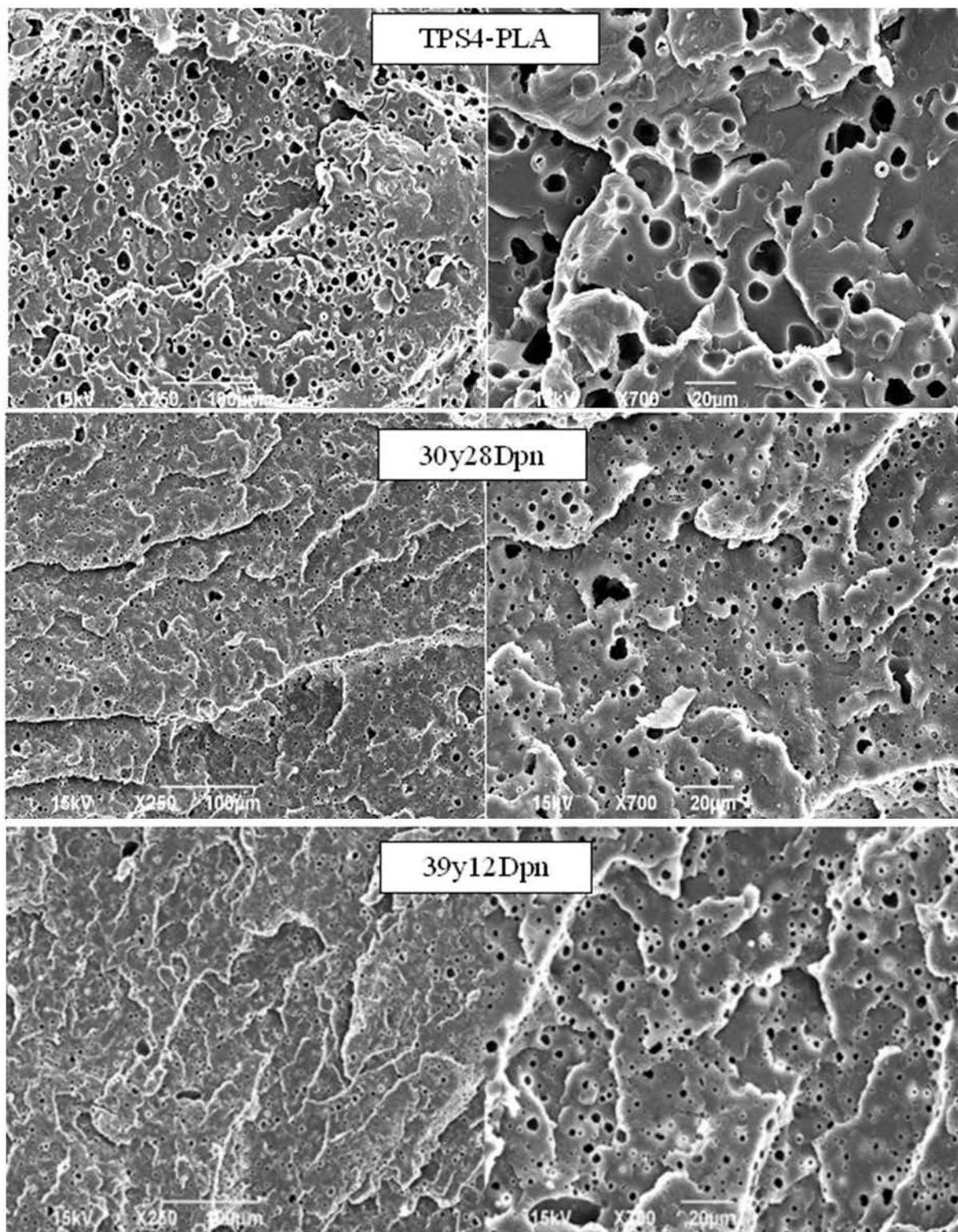


Figure 6.5 : Comparaison de la morphologie des mélanges de PLA/TPS4 avec des compatibilisants de structures différentes (greffons courts)

Le comportement mécanique de ces mélanges compatibilisés face à la contrainte est comparé sur la figure 6.6.

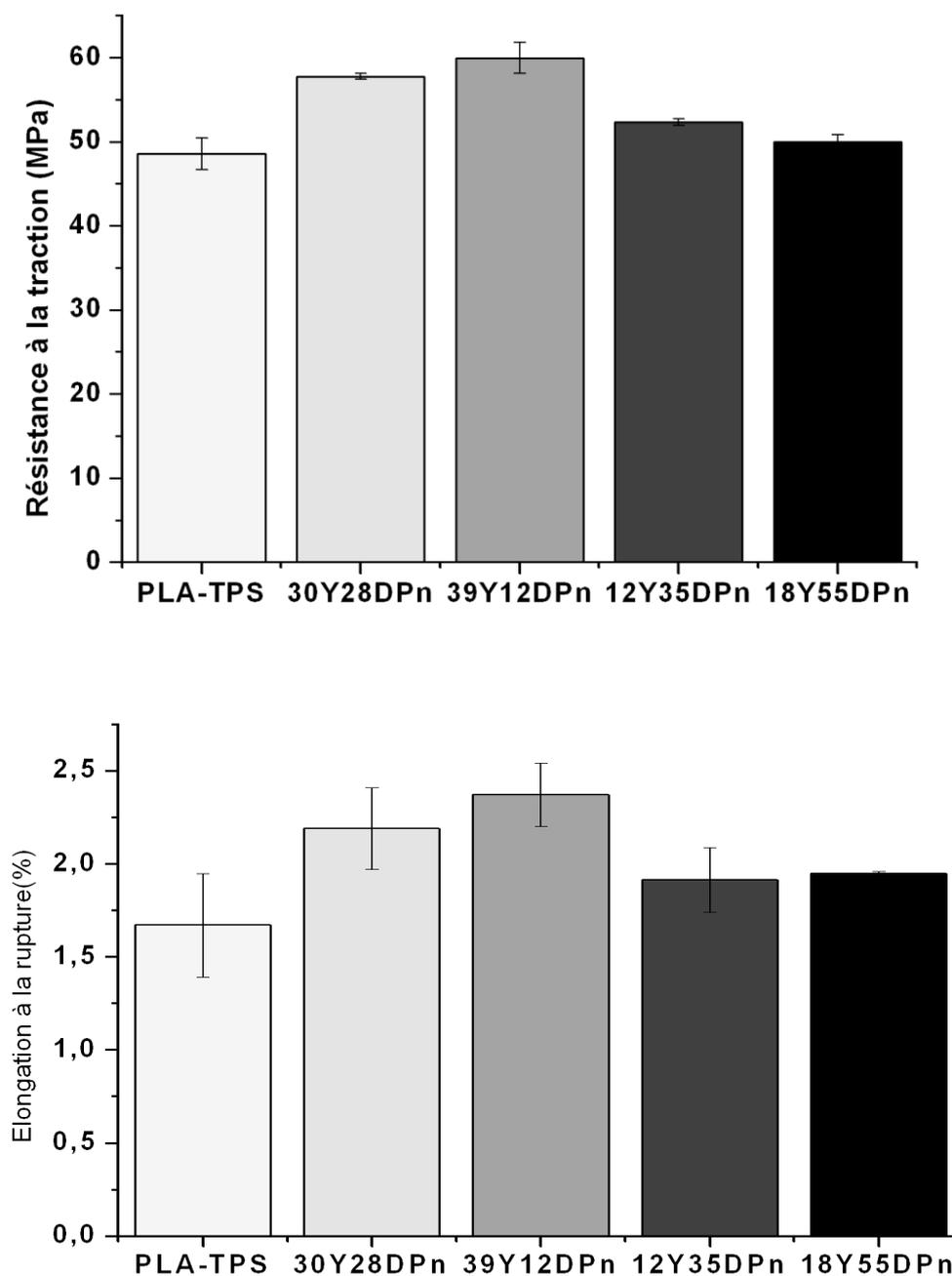


Figure 6.6 : Contrainte et l'élongation à la rupture des mélanges 80/20 PLA/TPS4 compatibilisé avec différents copolymères

Une faible interaction entre deux polymères produit un mélange de polymère très fragile. Les différents compatibilisants utilisés et étudiés ici améliorent la résistance à la traction mais l'élongation à la rupture reste faible et inférieure à celle du PLA pur (figure 6.7).

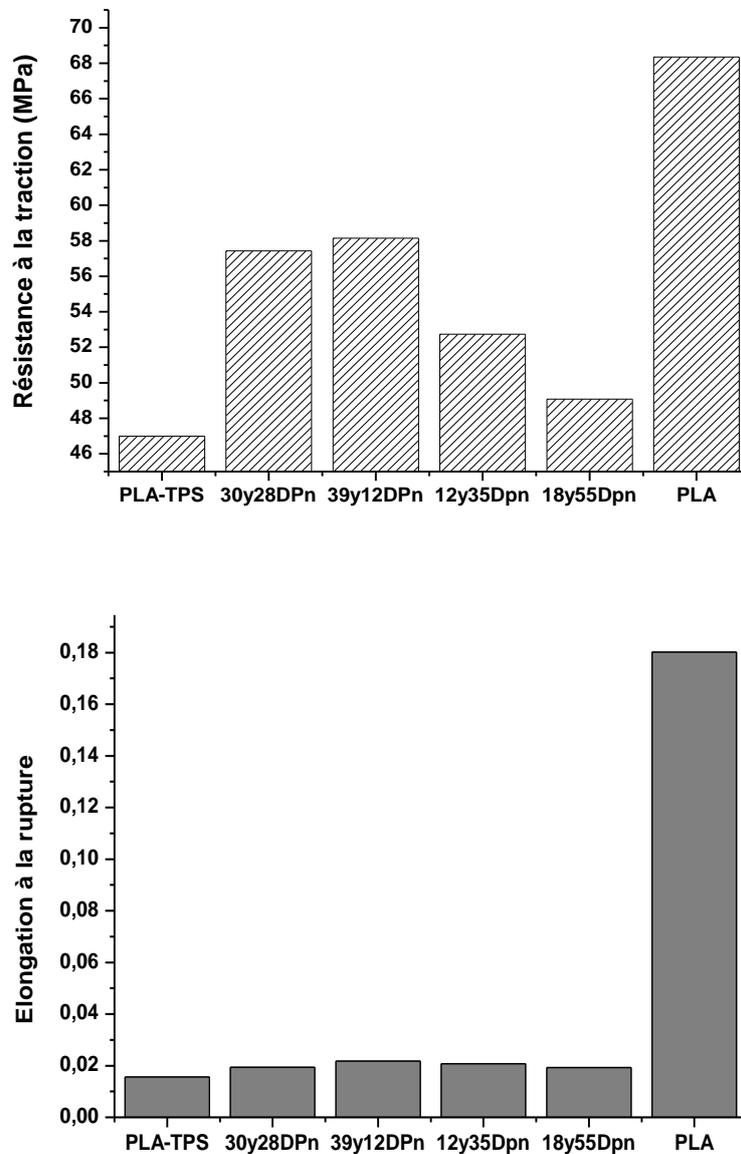


Figure 6.7 : Contrainte et l'élongation à la rupture des mélanges 80/20 PLA/TPS4 compatibilisé avec copolymères de structure différentes

Rutot et al. (Rutot, 2001) ont synthétisé les copolymères « dextrane-g-PCL » par une réaction en trois étapes comme cela a été fait dans notre travail. Ils ont remarqué que pour une fraction massique donnée de PCL dans le copolymère « dextrane-g-PCL » ($F_{PCL}=0,9$), le copolymère avec le nombre plus élevé de greffons de petites tailles est plus efficace en tant que compatibilisant dans les mélanges PCL/amidon natif (tableau 6.3).

Copolymère greffé			Propriétés mécaniques			
Réf	F _{PCL}	DP _{nPCL}	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Module d'Young (MPa)	σ_y (MPa)
/	/	/	12,1	360	265	9,0
PGD2	0,6	13	13,6	420	310	10,5
PGD3	0,9	15	14,1	430	340	10,5
PGD4	0,9	20	13,2	400	290	10,5

Tableau 6.3 : Propriétés mécaniques du PCL/amidon natif (60/40) avec 5% (m%) de dextrane-g-PCL, σ_b = contrainte à la rupture, ϵ_b = élongation à la rupture, F_{PLA}= fraction massique de PCL dans le copolymère, DP_n : degré moyen de polymérisation de PCL, (Rutot, 2001)

Pour un même degré de polymérisation de greffon de PCL (Dpn=13 pour le PGD2 et Dpn=15 pour le PGD3), l'augmentation de la fraction massique de PCL de 0,6 à 0,9, ce qui signifie l'augmentation de nombre de greffons, améliore les propriétés mécaniques du mélange. Les auteurs ont expliqué l'efficacité plus élevée du copolymère contenant un nombre élevé de greffons de faibles tailles, par la facilité d'approchement des greffons à la matrice de PCL lorsque les liaisons hydrogènes maintiennent le dextrane proche de l'amidon (Rutot, 2001). Ces résultats sont en accord avec ce que nous avons constaté.

3. Amélioration de la diffusion du copolymère vers l'interface

3.1. Effet de la durée de l'extrusion

Nous avons constaté une dispersion plus fine du TPS dans le PLA, lorsqu'un copolymère d'Amylose-g-PLA avec un nombre élevé de greffons de faible masse molaire est utilisé. Selon la littérature, la stabilisation des particules et la suppression de la coalescence est améliorée lorsque les greffons du PLA du copolymère sont assez longs pour assurer l'enchevêtrement avec le PLA. Nous avons observé un effet inverse. Cette efficacité plus élevée de copolymère avec des greffons de courte taille peut être expliquée par une meilleure diffusion du copolymère vers l'interface de TPS et du PLA.

Les morphologies du mélange PLA/TPS4 pour deux concentrations de 5% et 10% de la phase dispersée (TPS4) et pour des durées d'extrusion de 5 et 10 minutes sont comparées sur la figure 6.8. On peut constater qu'il n'y a pas de changement de la morphologie lorsque le temps de mélange augmente de 5 à 10 minutes pour un mélange PLA/TPS4 (80/20).

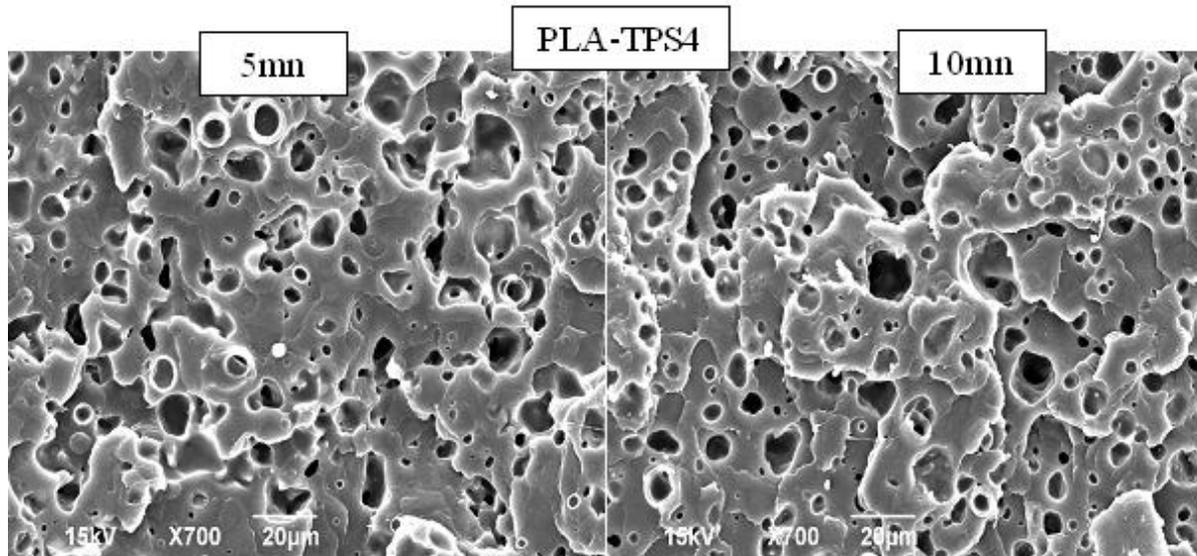


Figure 6.8: Influence de la durée de l'extrusion sur les mélanges PLA/TPS4 sans compatibilisant

Pour améliorer la diffusion du copolymère vers l'interface, les mélanges ont été préparés avec une durée plus élevée d'extrusion variant de 5 et 10 minutes dans le microcompoundeur (Figure 6.9).

Une durée d'extrusion plus longue ne semble pas améliorer la dispersion des mélanges mais la concentration plus élevée de copolymère diminue légèrement la taille de la phase dispersée comme on peut le constater sur la figure 6.9, les diamètres moyens en nombre et en volume de la phase dispersée sont comparés sur dans le tableau 6.3.

Concentration (%)	Temps de mélange (mn)	d_n (μm)	d_v (μm)
5	5	7,6	10,1
5	10	7,3	10,6
10	5	5,3	9,4
10	10	5,1	9,9

Tableau 6.3 : Influence de la concentration en copolymère (18y55Dpn) et de la durée de l'extrusion sur la taille de la phase dispersée (d_n est la diamètre moyenne arithmétique en nombre et d_v est la diamètre moyenne arithmétique en volume)

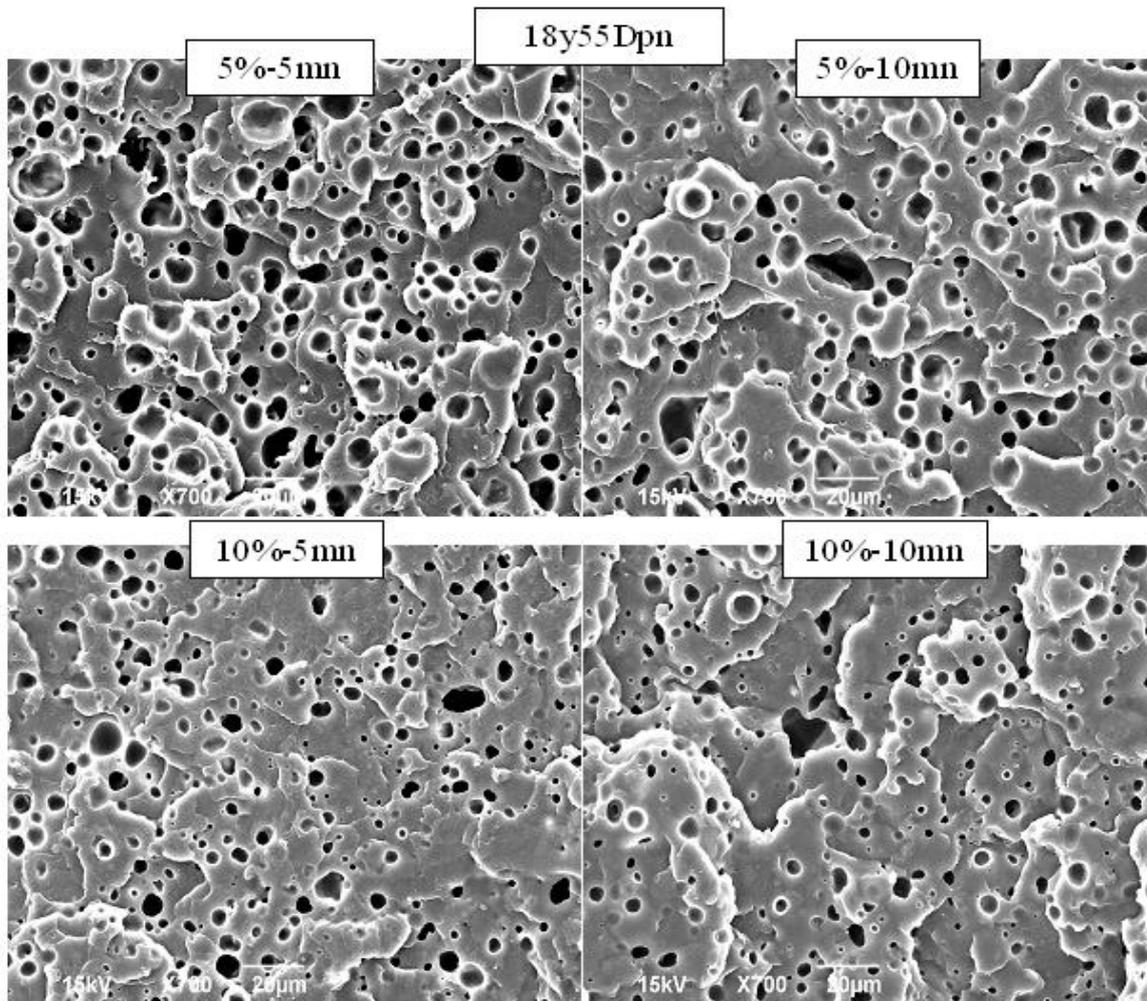


Figure 6.9 : Influence de la concentration de comptabilisant (18y55Dpn) et la durée de l'extrusion sur la morphologie des mélanges PLA/TPS4 (80/20)

Selon Favis et al. (1990) la morphologie est stabilisée pendant les premières minutes de l'extrusion. Nous avons observé que la morphologie ne change pas en augmentant la durée d'extrusion. Néanmoins, une augmentation du temps d'extrusion pourrait avoir des conséquences sur la viscosité et la masse molaire du PLA comme il a été montré au chapitre 4. La diminution de la viscosité de la matrice pourrait faciliter la diffusion du copolymère vers l'interface.

3.2. Effet de la vitesse de cisaillement

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de la phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente (Taylor, 1934). Expérimentalement, plusieurs auteurs ont observé que le diamètre des particules de la phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente (Plochocki,

1990) (Favis, 1987) (Sundararaj, 1995). Ce phénomène résulte des effets superposés de la coalescence et de la viscoélasticité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente :

- la vitesse des particules augmente, la collision est donc plus marquée, mais parallèlement, le temps de contact est diminué;
- la viscosité de la matrice diminue, le film interfacial séparant deux particules peut donc s'évacuer plus rapidement lors de la coalescence.

Donc, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis modifie les mécanismes de rupture et la coalescence du mélange. Ainsi, il est difficile de comparer la morphologie des mélanges préparés avec différentes vitesses de rotation des vis.

4. Conclusion

L'efficacité des copolymères Amylose-g-PLA avec des greffons de taille différente a été comparée dans les mélanges de PLA/TPS. Nous avons comparé deux types de structure :

- i) Nombre limité de greffons de hautes masses molaires ;
- ii) Nombre élevé de greffons de faibles masses molaires.

L'observation de la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges PLA/amidon plastifié avec ces différents copolymères montre une efficacité plus élevée des copolymères de type ii. En effet, l'Amylose-g-PLA contenant plus de greffons est plus efficace en tant qu'agent compatibilisant dans les mélanges PLA/amidon plastifié. L'efficacité plus élevée de ce copolymère peut être due à une diffusion plus rapide de ce copolymère vers l'interface. Afin d'améliorer la diffusion du copolymère vers l'interface, des mélanges avec une durée d'extrusion deux fois plus longue ont été préparés. L'augmentation de la durée d'extrusion de 5 à 10 minutes n'influence pas la morphologie de la phase dispersée.

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était l'élaboration et la compatibilisation de mélanges de matériaux biosourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) (PLA).

L'état de l'art existant sur les matériaux amylicés a permis dans la première partie du *chapitre 1* d'appréhender les problématiques principales liées à l'élaboration de ces matériaux, à savoir la complexité de sa structure cristalline et sa difficulté de mise en œuvre. Cette étude a mis en évidence le rôle primordial de la transformation de l'amidon avant la mise en œuvre. La plastification de l'amidon et les différentes techniques de compatibilisation de PLA et l'amidon plastifié ou non, présentées dans la littérature, ont été comparées.

L'eau est connue comme le plastifiant naturel de l'amidon. Cependant, son évaporation au cours de l'extrusion et le stockage limite son utilisation. Pour résoudre ce problème, la solution consiste à additionner des plastifiants non volatiles. Les plastifiants étudiés dans ce travail sont le glycérol, le sorbitol et l'acide citrique. Une teneur en plastifiant de 30% a été choisie afin de limiter la saturation de l'amidon. La présence des zones riches en plastifiant ou la migration de plastifiant à l'interface compliquerait l'étude des mélanges. L'étude qui a été faite dans ce chapitre porte sur l'influence des conditions opératoires (le pré traitement du mélange amidon/ plastifiant, le type et la quantité de plastifiant, la durée de l'extrusion et la vitesse de rotation des vis) sur la plastification de l'amidon. La plastification de l'amidon a conduit à une perte de la cristallinité native de l'amidon observable par la diffraction des rayons X. Néanmoins, nous avons constaté la présence résiduelle de la forme granulaire.

Les mélanges de PLA/ amidon plastifié ont été préparés et caractérisés dans Le *chapitre 4*. En raison de la faible compatibilité de ces deux polymères, même avec un faible taux d'incorporation de l'amidon, les propriétés mécaniques de mélange de PLA/amidon plastifié restent faibles. Néanmoins, parmi les plastifiants testés dans ce travail, le sorbitol et l'acide citrique ont favorisé l'adhésion interfaciale des mélanges.

Afin d'améliorer, d'une manière plus significative, l'adhésion interfaciale entre ces deux polymères, une méthode de compatibilisation a été envisagée. L'introduction d'un copolymère (Amylose-g-PLA), contenant des parties miscibles avec les deux phases d'un mélange binaire de polymère immiscible, est une méthode efficace de compatibilisation des mélanges de polymères. L'amylose, la dorsale de copolymère, peut établir des interactions

avec l'amidon et les greffons de PLA interagissent avec la matrice de PLA. Ainsi, la tension interfaciale est diminuée permettant d'obtenir une dispersion plus fine de la phase dispersée.

La maîtrise de la synthèse de ce copolymère est un élément déterminant pour le contrôle de sa structure. La synthèse de copolymère Amylose-g-PLA a été présentée dans le *chapitre 5*. Une synthèse en trois étapes a permis de contrôler la taille et le nombre de greffons du copolymère. Ainsi, deux types de copolymère ont été préparés : le type 1 contenant un nombre élevé de greffons de faible masse molaire et le type 2 contenant un nombre limité de greffons de haute masse molaire.

Le *chapitre 6* a été dédié à l'étude de l'influence de la structure du copolymère sur la compatibilisation des mélanges de PLA/ amidon plastifié. La comparaison entre la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges préparées avec ces différents copolymères, nous révèle l'efficacité plus élevée de copolymère de type 1 (contenant un nombre élevé de greffons de faible masse molaire). En effet, pour que les greffons d'un copolymère puissent établir des interactions physiques avec la matrice et donc améliorer l'adhésion interphasial, leurs masses molaires doivent être plus élevées que la masse molaire critique d'enchevêtrement. Cependant, c'est le contraire que nous avons constaté. Malgré la faible masse molaire des greffons des copolymères de type 2, ils se montrent plus performants en tant qu'agent compatibilisant.

L'efficacité plus élevée des copolymères avec le nombre plus élevé de greffons de PLA peut s'expliquer par une facilité de diffusion de ces greffons vers l'interface. Tandis que lorsque les greffons ont une masse molaire élevée, des micelles pourraient se former compliquant leur accès à l'interface.

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

- La conformation en forme de l'hélice de l'amylose, différencie les différents groupes hydroxyles de l'amylose sur leurs positions à l'intérieur ou l'extérieur de l'hélice. La position des greffons à l'intérieur ou à l'extérieure de l'hélice peut changer la disponibilité des chaînes de PLA pour établir des liaisons de type physique (enchevêtrement) avec la matrice de PLA. Une simulation moléculaire de l'amylose permet de situer au niveau énergétique les greffons de PLA et de démontrer leurs présences éventuelles à l'intérieur des hélices de l'amylose.

- La synthèse de copolymère Amylose-g-PLA avec des longueurs de chaînes similaires et des nombres variés de greffons PLA pour démontrer d'une manière plus précise l'influence de nombre de greffons.
- L'étude du degré de destruction de l'amidon lors de l'extrusion et de son influence sur les propriétés mécaniques et rhéologiques de l'amidon plastifié et de son mélange avec le PLA.
- La réalisation des expériences à une plus grande échelle, sur une extrudeuse baxis corotative modulaire et l'étude de l'influence de temps de séjour, du taux de cisaillement, et de remplissage sur les propriétés finales du matériau.

Références bibliographiques

Ajji A. Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer [Section] // Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology / auteur du livre Utracki L.A.. - Munich : Hanser GmbH & Company, 1990.

Amass A.J., N'Goala K.L., Tighe B.J., Schué F. Polylactic acids produced from L-and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects [Revue] // Polymer. - 1999. - Vol. 40. - pp. 5073-5078.

Athawale V.D., Lele k. Graft copolymerization onto starch. II. grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 1998. - Vol. 35. - pp. 21-27.

Averous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science.* -2004- vol. 44 (3).- pp. 231-274.

Avérous L. Etude de systèmes polymères multiphasés: approche des relations matériaux-procédés-propriétés [Rapport] : Habilitation à diriger des recherches. - [s.l.] : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002. - p. 46.

Averous L., Moro L., Dole P., Fringant C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone [Revue] // Polymer. - 2000. - Vol. 41. - pp. 4157-4167.

Banks W. Starch and its components.-1975

Belard L. Nouvelles stratégie d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié [Rapport]. - [s.l.] : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.

Bentley B.J. et Leal L.G. A computer controlled four roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two dimensional linear shear flows [Revue] // Journal of Fluid Mechanics. - 1986. - Vol. 167. - pp. 219-240.

Biresaw G., Carriere C.J. Correlation between Mechanical Adhesion and Interfacial Properties of Starch/Biodegradable Polyester Blend [Revue] // Journal of Polymer Science. - 2001. - Vol. 39. - pp. 920-930.

Birta N., Doca N., Vlase G., Vlase T. Kinetic of sorbitol decomposition under non-isothermal conditions [Revue] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2008. - 2 : Vol. 92. - pp. 635-638.

Brisson J., Chanzy H., Winter W.T. The crystal and molecular structure of Vh amylose: An electron diffraction analysis [Revue] // International Journal of Biological Macromolecules. - 1991. - Vol. 13. - pp. 31-39.

Bizot H., Le Bail P., Leroux B., Davy J., Roger P., Buleon A. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. [Revue] //Carbohydrate Polymers.-1997.-pp. 32, 33-50.

Buléon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. Starch granules: Structure and biosynthesis [Revue] // International Journal of Biological Macromolecules. - 1998. - Vol. 23. - pp. 85-112.

Buléon A., Delage M.M., Brisson J., Chanzy H. The crystal and molecular structure of Vh amylose electron diffraction analysis [Revue] // Internation Journal of Biological Macromolecules. - 1990. - Vol. 12. - pp. 25-33.

- Carlson D., Nie L., Nayaran R., Dubois P.** Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. -1999.- Vol. 72.- 4. -pp. 477-485.
- Chandra R., Rustgi R.** Biodegradation of maleated linear low density polyethylene and starch blends [Revue] // Polymer Degradation Stability. - 1997. - Vol. 56. - p. 185.
- Chen L., Qiu X., Deng M., Hong Z., Luo R., Chen X., Jing X.** The starch grafted poly(L-lactide) and the physical properties of its blending composites [Revue] // Polymer. - 2005. - Vol. 46. - pp. 5723-5729.
- Chesters A.K.** The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding [Revue] // Chemical Engineering Research and design. - 1991. - Vol. 69. - pp. 259-270.
- Cho C.G., Lee K.** Preparation of starch-g-polystyrene copolymer by emulsion polymerisation [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2002. - 2 : Vol. 48. - pp. 125-30.
- Choi E.J., Kim C. H., Park J. K.** Synthesis and characterization of Starch-g-Polycaprolactone copolymer [Revue] // Macromolecules. - 1999. - Vol. 32. - pp. 7402-7408.
- Colonna P.** La chimie verte. -2006.-Lavoisier.
- Cooke D., Gidely M.J.** Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition [Revue] // Carbohydrate Research. - 1992. - Vol. 227. - p. 103.
- Cooper B E et Westall S** New silylating agents: trimethylsilyl trimethylsilylamidesulphonate [Revue]. - [s.l.] : Organomet.chem, J., 1976. - Vol. 118. - p. 135.
- Da Roz A.D., Carvalho, A.J.F., Gandini, A., Curvelo, A.A.S.** The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2006. - Vol. 63. - pp. 417-424.
- de Graaf R.A., Karmen, A.P., Janssen, L.P.B.** Material properties and glass transition temperature of different thermoplastic starches after extrusion processing [Revue] // Starch/ Stärke. - 2003. - Vol. 55. - pp. 80-86.
- Dubois P., Krishnan, M., Narayan, R.** Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring opening polymerisation [Revue] // Polymer. - 1999. - Vol. 40. - pp. 3091-3100.
- Elmendorf J.J., Van der Vegt, A.K.** [Revue] // Polymer Engineering Science. - 1986. - Vol. 30. - p. 553.
- Favis B.D.** The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 1990. - 2 : Vol. 39. - pp. 285-300.
- Favis B.D.** The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend [Revue]. - 1990. - 2 : Vol. 39. - p. 285. - 10.1002/app.1990.070390207.
- Favis B.D., Chalifoux, J.P.** The effect of viscosity ratio on the morphology of propylene/polycarbonate blends during processing [Revue] // Polymer Engineering and Science. - 1987. - 21 : Vol. 27. - pp. 1591-600.

Follain N., Joly C., Dole P., Bliard C. Mechanical properties of starch-based materials. I. short review and complementary experimental analysis. [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*.-2005. - Vol. 97.- pp. 1783-1794.

Forsell P.M., Mikkilä, J.M., Moates, G.K., Parker, R. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch [Revue] // *Carbohydrate Polymers*. - 1997. - Vol. 34. - pp. 275-282.

French D. dans: *Starch Chemistry and Technology*. par BeMiller J. et Whistler R.L.-1984.- (R. P. Whistler, Éd.) New York: Academic Press.

Fringant N., Desbrières J., Milas M., Rinaudo M., Joly C., Escoubes M. Characterisation of sorbed water molecules on neutral and ionic polysaccharides. [Revue] // *International Journal of Biological Macromolecules*. -1996.-Vol. 18. -4. -pp. 281-286.

Funke U., Bergthaller, W., Lindhauer, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch [Revue] // *Polymer Degradation and Stability*. - 1998. - Vol. 59. - pp. 293-293.

Gang I., Favis B. D. Morphology development and interfacial interactions in polycaprolactone/thermoplastic-starch Blends. [Revue] // *Macromolecular journals*. -2010.-pp. 321-333.

Gaudin S., Lourdin, D., Forsell, P., Colonna, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films [Revue] // *Carbohydrate polymers*. - 2000. - Vol. 43. - pp. 33-37.

Gaudin S., Lourdin, D., Forsell, P.M., Colonna, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch sorbitol films [Revue] // *Carbohydrate polymers*. - 2000. - 1 : Vol. 43. - pp. 33-37.

Gaudin S., Lourdin, D., Le Botlan, D., Ilari, J.L., Colonna, P. Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films [Revue] // *Journal of Cereal Science*. - 1999. - Vol. 29. - pp. 273-284.

Gong Q., Wang, L. Q., Tu, K. In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization [Revue] // *Carbohydrate Polymers*. - 2006. - Vol. 64. - pp. 501-509.

Grace H.P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems [Revue] // *Chemical Engineering communication*. - 1982. - Vol. 14. - pp. 225-277.

G'Sell C., Hiver, J., Dahoun, A., Souahi, A. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point [Revue] // *Journal of materials Science*. - 1992. - Vol. 27. - pp. 5031-5039.

Guilbot A., Mercier, C. *Starch* [Ouvrage]. - New York : Academic Press, 1985.

Helfand E., Tagami Y. Theory of interface between immiscible polymers. - 1972. [Revue] // *Journal of chemical physics*. -Vol. 56. -pp. 3592.

Helfand E., Tagami Y. Theory of interface between immiscible polymers. - 1972. [Revue] // *Journal of chemical physics*. -Vol. 57. -pp. 1812.

- Helfand E. , Sapse A. M.** Theory of unsymmetric polymer–polymer interfaces. [Revue] // Journal of Chemical Physics. -1975. -Vol. 62. -pp. 1327.
- Hu Guo-Hua** Titres et travaux [Rapport]. - 2002.
- Hu Y.T., Pine D.J., Gary Leal, L.** Drop deformation breakup and coalescence with compatibilizer [Revue] // Physics of Fluids. - 2000. - Vol. 12. - pp. 484-489.
- Huneault M. A., Li H.** Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. [Revue] // *Polymer*. -2007. -Vol. 48. -pp. 270-280.
- Hulleman S.H.D., Janssen, F.H.P., Feil, H.** the role of water during plasticization of native starches [Revue] // *Polymer*. - 1998. - 10 : Vol. 39. - pp. 2043-2048.
- Imberty A. Buléon A., Tran V., Pérez S.** Recent advances in knowledge of starch structure. [Revue] // *Starch*. 1991.-Vol. 43. pp. 375-384.
- Jacobsen S., Fritz, G.** Filling of Poly (Lactic Acid) With Native Starch [Revue]// *Polymer Engineering and Science*. - 1996. - 22 : Vol. 36. - pp. 2799-2804.
- Jordhamo G.M., Mansen, J.A., Sperling, L.H.** Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks [Revue]// *Polymer Engineering and Science*. - 1986. - Vol. 26. - p. 517.
- Ke T., Sun, X.** Thermal and Mechanical Properties of poly(Lactic Acid) and starch blends with various plasticizers [Revue] // *Transactions of the ASAE*. - 2001. - 4 : Vol. 44. - pp. 945-953.
- Krogars K. Heinamaki, J., Karjalainen, M., Niskanen, A., Leskela, M., Yliruusi, J.** Enhanced stability of rubbery amylose-rich maize starch films plasticized with a combination of sorbitol and glycerol [Revue] // *International Journal of Pharmaceutics*. - 2003. - 1-2 : Vol. 251. - pp. 205-208.
- Leibler L.** Block copolymers at interfaces [Revue] // *Physica A*. - 1991. - Vol. 175. - pp. 258-268.
- Leibler L.** Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends [Revue] // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* - 1998. - Vol. 16. - pp. 1-17.
- Li H., Huneault, A.** Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2011. - Vol. 119. - pp. 2439-2488.
- Li H., Huneault, M.A.** Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid) [Revue] // *Polymer*. - 2007. - Vol. 48. - pp. 6855-6866.
- Li J., Ma, P., Favis, B.D.** [Revue] // *Macromolecules*. - 2002. - Vol. 35. - p. 2005.
- Liu Z. Q. , Yi X.S., Feng Y.** Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. [Revue] // *Journal of Material Science*. -2001. -Vol.36. -pp.1809-1053.
- Lourdin D. ,Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P.** Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials [Revue] // *polymer*. - 1997. - 21 : Vol. 38. - pp. 5401-5406.
- Lourdin D., Bizot, H., Colonna, P.** "Antiplasticization" in starch -glycerol Films? [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1997. - Vol. 63. - pp. 1047-1053.

Ma X.F., Yu, J.G. the plasticizers containing amid groups for thermoplastic starch [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2004. - Vol. 57. - pp. 197-203.

Macosko C.W., Guegan, P., Khandpur, A., Nakayama, A., Marechal, P., Inoue, T Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers [Revue] // Macromolecules. - 1996. - Vol. 29. - pp. 5590-5598.

Mani R., Tang, J., Bhattacharya, M. Synthese and characterization of starch-graft-polycaprolactone as compatibilizer for starch/polycaprolactone blends [Revue] // Macromolecular Rapid Communications. - 1998. - Vol. 19. - pp. 283-286.

Martin O., Avérous, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems [Revue] // Polymer. - 2001. - Vol. 42. - pp. 6209-6219.

Mechbal N. Evolution de la morphologie des mélanges de polymères non miscibles en écoulement élongationnel et en cisaillement [Rapport] : Rapport de thèse. - Québec : Université Laval, 2008.

Milliken W.J., Stone, H.A., Leal, L.G. The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops [Revue] // Journal of Physics of Fluids A. - 1993. - Vol. 5. - p. 69.

Myllarinen P., Partanen R., Seppala J., Forssell P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectine films. [Revue] // Carbohydrate polymers. -2002. -Vol. 50. -pp. 355-361.

Nizar M. Evolution de la morphologies des mélanges de polymères non miscibles en écoulement élongationnel et en cisaillement [Rapport] : Rapport de thèse. - Québec : Université Laval, 2008.

Nouvel C., Dubois, P., Dellacherie, E., Six, J.L. Controlled synthesis of amphiphilic biodegradable polylactide-grafted dextran copolymers [Revue] // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. - 2004. - Vol. 42. - pp. 2577-2588.

Nouvel Cecile Synthèse contrôlée de copolymères dextrane-g-polylactide: de leur utilisation comme surfactifs biodegradables à la mise en oeuvre de système de vectorisation particulières [Rapport]. - [s.l.] : INPL, 2002.

Ohya Y., Maruhashi, S., Ouchi, T. Preparation of poly(lactic acid)-grafted amylose through the trimethylsilyl protection method and its biodegradation [Revue] // Macromolecular chemistry and physics. - 1998. - Vol. 199. - pp. 2017-2022.

Ouchi T., Kontani, T., Ohya, Y. Modification of polylactide upon physical properties by solution-cast blends from polylactide and polylactide-grafted dextran [Revue] // Polymer. - 2003. - Vol. 44. - pp. 3927-3933.

Ouhib R., Renault, B., Mouaziz, H., Nouvel, C., Dellacherie, E., Six, J.L. Biodegradable amylose-g-PLA glycopolymers from renewable resources [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2009. - Vol. 77. - pp. 32-40.

Owen M. J. Physical Properties of polymers Handbook [Ouvrage] / éd. Physics American Institute of. - New York : Mark, J.E., 1996. - pp. 669-676.

Owens D.K., Wendt, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 1969. - Vol. 19. - pp. 1741-1747.

- Paul R. D., Newman S.** Polymer Blends. -1978.- New York: Academic Press.
- Perry P. A., Donald A.M.** The role of plasticization in starch granule assembly. [Revue] // Biomacromolecules. -2000. -Vol. 1. -pp. 424-33.
- Plackett, D.** Biopolymers-New Materials for sustainable Films and Coatings. -2011. John Wiley and sons,Ltd.
- Planchot V.** De nouveaux amidons à l'horizon [Revue] // biofutur. - 1999. - Vol. 192. - pp. 40-43.
- Plochocki A.P., Dagli, S.S., Andrews,R.D.** The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: effects of industrial mixing processes and of coalescence [Revue] // Polymer Engineering and Science. - 1990. - 12 : Vol. 30. - pp. 741-52.
- Puyvelde P.V., Veankar, S., Moldenaers, P.** Rheology and morphology of compatibilized polymer blends [Revue] // Current Opinion in Colloid & Interface Science. - 2001. - Vol. 6. - pp. 457-463.
- Quentin, J.** (s.d.). Polycondensation des polyesters saturés. Technique de l'ingénieur .
- Radley J.A.** Starch and its Derivatives.-1968.- (Radley, Éd.) Chapman and Hall.
- Rappenecker G., Zugenmaier, P.** Detailed refinement of the crystal structure of Vh-amylose [Revue] // Carbohydrate Research. - 1981. - Vol. 89. - pp. 11-19.
- Ravati S., Favis, B.D.** Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting [Revue] // Polymer. - 2010. - Vol. 51. - pp. 4574-4561.
- Ring S. G., J'Ansen K.J., Morris V.** Static and Dynamic High Scattering Studies of Amylose Solutions. [Revue] // Macromolecules.- 1985.- vol. 18. -pp. 182-188.
- Rindlav-Westling A., Stading, M., Hermansson, A. M., Gatenholm, P.** Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectine films [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 1998. - 2/3 : Vol. 36. - pp. 217-224.
- Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay, B.A., Favis, B.D.** High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene [Revue] // Polymer. - 2003. - 5 : Vol. 44. - pp. 1517-1526. - 10.1016/S0032-3861(02)00907-2.
- Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay, B.A., Favis,B.D.** Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2004. - Vol. 58. - pp. 139-147.
- Roland C.M., Bohm, G.G.A.** Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systemes. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements [Revue] // Journal of Polymer Science, Polymer physics Edition. - 1984. - Vol. 22. - pp. 79-93.
- Rubio A.L., Gilbert E.** Structural characterisation of resistant starch fractions from extruded maize. [Scientific highlights] // Australian Nuclear Science and Technology Organisation (Ansto)-2007
- Rutot D., Duquesne, E., Ydens, I., Degée, P., Dubois, P** Aliphatic polyester-based biodegradable materials: new amphiphilic graft copolymers [Revue] // Polymer Degradation and Stability. - 2001. - Vol. 73. - pp. 561-566.

Sarko A, Wu H.-C. H. the double helical molecular structure of crystalline B-Amylose. [Revue] //carbohydrate research , -1978. -Vol. 61,- pp27-40.

Schwach E., Avérous, L. Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties [Revue] // Polymer International. - 2004. - Vol. 53. - pp. 2115-2124.

Schwach E., Six, J.L., Avérous, L. Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilisation [Revue] // Journal of polymer Environnement. - 2008. - Vol. 16. - pp. 286-297. - 10.1007/s10924-008-0107-6.

Sevenou O., Hill, S.E., Farhat, I.A., Mitchell, J.R. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy [Revue] // International Journal of Biological Macromolecules. - 2002. - Vol. 31. - pp. 79-85.

Shi R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending [Revue] // Carbohydrate Polymer. - 2007. - Vol. 69. - pp. 748-755.

Schwach E., Avérous L. Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. [Revue] // Polymer International. -2004. -Vol. 53,. -pp. 2115-2124.

Shorgen R.L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of corn starch [Revue] // Carbohydrate Polymer. - 1992. - Vol. 19. - pp. 83-90.

Stone H.A., Leal, L.G. The effects of surfactants on drop deformation and breakup [Revue] // Journal of Fluid Mechanics. - 1990. - Vol. 220. - pp. 161-168.

Sun X. S., Acioli-Moura, R., Li, W. Effects of starch types on mechanical properties of Poly (lactic acid)/ Starch composites [Revue] // International Polymer Processing XXII. - 2007. - Vol. 5. - pp. 410-417.

Sundararaj U., Macosko, C.W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilisation [Revue] // Macromolecules. - 1995. - 8 : Vol. 28. - pp. 2647-57.

Sundararaj U., Macosko, C.W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization [Revue] // Macromolecules. - 1995. - Vol. 28. - pp. 2647-2657.

Tan I., Wee C.C., Sopade P.A. Halley P.J.. Investigation of starch gelatinisation phenomena in water-glycerol systems: APPLICATION OF MODULATED DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY. [Revue] //Carbohydrate Polymer , - 2004.-2. -Vol. 58, -pp. 191-204.

Thomas S., Coerge A. Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from blends polypropylene with copolymers of ethylene with vinyl acetate. [Revue] //European Polymer Journal , - 1992.-Vol. 28, -pp. 1451-1458.

Utracki, L. Introduction to Polymer Blends. Dans L. Utracki, -1990.-Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. [Ouvrage] //Munich: Hanser GmbH & Company.

Utracki, L. Thermodynamics of polymer blends. Kluwer Academic Pub.

Utracki, L. Thermodynamics of Polymer Blends. Dans L. Utracki, -1990.-Polymer Blends and Alloys:Thermodynamics and Rheology. [Revue] // Munich: Hanser GmbH & Company.

- Utracki L; Shi Z.H. (1992).** Development of polymer blend morphology during compounding in twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence—a review [Revue] // Polymer Engineering Science. -1992.-Vol. 32. -pp-824.
- Taguet A., Huneault, M.A., Favis, B.D.** Interface/morphology relationship in polymer blends with thermoplastic starch [Revue] // Polymer. - 2009. - Vol. 50. - pp. 5733-5743.
- Taylor G.I.** The formation of emulsions in definable fields of flow [Revue] // Proceedings of the Royal Society of London. - 1934. - Vol. A146. - pp. 501-523.
- Taylor G.I.** The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid [Revue] // Proceedings of the Royal Society of London. - 1932. - Vol. A138. - pp. 41-48.
- Utracki L.A., Shi, Z.H.** [Revue] // Polymer Engineering Science. - 1992. - Vol. 32. - p. 824.
- Van soest J. J. G., Tournois, H., Wit, D. , Vliegenthart, J., F. G.** Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated reflectance Fourier infrared spectroscopy [Revue] // Carbohydrate Research. - 1995. - Vol. 279. - pp. 201-214.
- Van Soest J.J.G.** Starch plastics: structure-property relationship [Rapport] : PhD thesis. - [s.l.] : University of Utrecht (Netherlands), 1996.
- Van Soest J.J.G., De Wit, D., Vleigenthart, J. F. G.** Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 1996. - 11 : Vol. 61. - pp. 1927-1937.
- Van Soest J.J.G., Hulleman, S.H.D., De Wit, D., Vleigenthart, J. F. G.** Crystallinity in starch bioplastics [Revue] // Industrial Crops and Products. - 1996. - Vol. 5. - pp. 11-22.
- Van soest J.J.G., Vleigenthart, J.F.G.** Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties [Revue] // TIBTECH. - 1997. - Vol. 15. - pp. 208-213.
- Van Der Burgt, M. C., Van Der Woude M.E., Janssen L.P.B.M.** The Influence of Plasticizer on Extruded Thermoplastic Starch. [Revue] // Journal of Vinyl and Additive Technology. -1996. -Vol. 2 - 2. -pp. 170-174.
- Verdu J.** Vieillissement des plastiques [Ouvrage]. - Paris : Association française de normalisation, 1984.
- Waigh T.A., Gidley M.J., Komanshek B.U. , Donald A.M.** The phase transition in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach. [Revue] // Carbohydrate Research. -2000. -Vol. 328, -PP. 165-176.
- Wang H., Sun, X.Z., Seib, P.** Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate [Revue] // Journal of Polymers and the Environment. - 2002. - 4 : Vol. 10. - pp. 133-138.
- Wang N., Yu, J., Chang, P. R., Ma, X.** Influence of Citric Acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/Poly (Lactic acid) blends [Revue] // Starch/Stärke. - 2007. - Vol. 59. - pp. 409-417.
- Whistler R. L. , BeMiller J.N., Paschall E.F.** Molecular Structure of Starch in Starch Chemistry and Technology. [Ouvrage] -1984.- Orlando: Academic Press .

- Radley J.A.** Starch and its Derivatives [Ouvrage].-1968.- (Radley, Éd.) Chapman and Hall.
- Winter W.T., Sarko, A.** Crystal and molecular structure of V-anhydrouse amylose [Revue] // Biopolymers. - 1974. - Vol. 13. - pp. 1447-1460.
- Winter W.T., Sarko, A.** Crystal and Molecular Structure of V-Anhydrouse Amylose [Revue] // Biopolymers. - 1974. - Vol. 13. - pp. 1447-1460.
- Wu Chin-San** Improving Polylactide/Starch Biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid- Characterization and Biodegradability Assessment [Revue] // Macromolecular Bioscience. - 2005. - Vol. 5. - pp. 352-361.
- Wu S.** Polymer Interface and Adhesion [Ouvrage]. - New York : Marcel Dekker, 1982. - pp. 67-132.
- Yamashita Y., Monobe, K.** Single crystals of amylose V complexes. III. Crystals with 8-1 helical configuration [Revue] // Journal of Polymer Science. - 1971. - Vol. 9. - pp. 1471-1481.
- Yu Jiugao., Wang, Ning., Ma, Xiaofei** The effects of c itric acid on the properties of thermoplastiq starch plasticized by Glycerol [Revue] // Starch/Stärke. - 2005. - Vol. 57. - pp. 494-504.
- Yu L., Christie, G.** Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches [Revue] // Journal of Materials Science. - 2005. - Vol. 40. - pp. 111-116.
- Zhai M., Yoshii, F., Kume, T., Hashim, K.** Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2002. - 3 : Vol. 50. - pp. 295-303.
- Zhang J.F., Sun, X.Z.** Mechanical properties of poly(lactic acid) /starch composites compatibilized by maleic anhydride [Revue] // Biomacromolecules. - 2004. - 4 : Vol. 5. - pp. 1446-1451.
- Zhang J.F., Sun, X.Z.** Physical characterization of coupled poly(lactic acid)/starch/maleic anhydride blends plasticized by acetyl triethyl citrate [Revue] // Macromolecular Bioscience. -2004. - vol. 4. -pp. 1053-1060.
- Zobel H.F., French, A.D., Hinckle, M.E.** X-ray diffraction of oriented amylose fibers. II. Structure of V amylose [Revue] // Biopolymers. - 1967. - Vol. 5. - pp. 837-845.

Listes des figures et tableaux

Listes des figures

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Figure 1.1: Formule chimique du glucose

Figure 1.2: Structure de l'amylose

Figure 1.3: Complexe d'amylose-iodine

Figure 1.4: Structure de l'amylopectine

Figure 1.5: Image MET d'une granule d'amidon- représentation de la succession des lamelles cristallines et amorphes

Figure 1.6: Représentation schématique de la structure d'une granule d'amidon

Figure 1.7: Les polymorphes A et B de l'amylose

Figure 1.8: Cristal hexagonal de type B

Figure 1.9: Cristal monoclinique de type A

Figure 1.10: Diffractogrammes obtenus par DRX des structures cristallines A, B de l'amidon

Figure 1.11: Différents états de l'amidon

Figure 1.12: Variation de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative en fonction de la teneur en glycérol; (□) Tg déterminée par DMTA; (●) Tg déterminée par DSC (Lourdin, 1997)

Figure 1.13: Variation de la température de transition vitreuse d'amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau, à diverses concentrations en glycérol (Lourdin, 1997)

Figure 1.14: Représentation d'isotherme de sorption de l'eau (teneur en eau) en fonction du pourcentage en glycérol à différents taux d'humidité relative (de bas en haut: 11%, 33%, 44%, 58%, 68% et 80% d'humidité relative) (Godbillot, 2006)

Figure 1.15: Diagrammes de diffraction des trois structures cristallines de type V de l'amidon thermoplastique (Van Soest, 1996)

Figure 1.16: Evolution de la contrainte maximale (○) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C (Lourdin et al.1997)

Figure 1.17: Phénomène d'antiplastification avec le sorbitol (Da Roz, 2006)

Figure 1.18: Structure d'acide lactique

Figure 1.19: Structure du lactide

Figure 1.20: a) Structure du L-acide lactique et b) Structure du D-acide lactique

Figure 1.21: Evolution de la morphologie en fonction de la composition des polymères dans le mélange dans le cas de polymères non miscibles

Figure 1.22: a) Représentation schématique de l'évolution de la morphologie dans un mélange binaire, b) Morphologie de type matrice/phase dispersée, et c) Morphologie co-continue (Ravati, 2010)

Figure 1.23: Description du mécanisme de coalescence

Figure 1.24: Influence du compatibilisant sur la déformation de la particule dans un écoulement élongationnel. L'écoulement entraîne le compatibilisant vers les extrémités de la particule et crée un gradient de tension interfaciale à la surface de la particule

Figure 1.25: Influence du compatibilisant sur la déformation de la particule dans un écoulement de cisaillement simple. Les effets sont combinés avec une rotation de la particule (Puyvelde, 2001)

Figure 1.26: Deux théories proposées pour expliquer la suppression de la coalescence dans les mélanges de polymères comptabilisés (Puyvelde, 2001).

Figure 1.27: Résistance à la traction des mélanges Amidon natif/PLA (Wu, 2005)

Figure 1.28: Propriétés mécaniques des mélanges d'amidon plastifié par différents plastifiants (poly(éthylène glycol) (PEG), poly(propylène glycol) (PPG), citrate d'acétyl-triéthyle (AC) et citrate triéthyle (TC)) et du PLA (PLA/Amidon 60/40) (Ke, 2001)

Figure 1.29: Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié (TPS) (30% glycérol) et des mélanges amidon plastifié/PLA à différent % en acide citrique (1, 3 et 5%) (Wang et al.2007)

Figure 1.30: Travaux théoriques d'adhésion entre les polyesters (Polycaprolactone (PCL), Poly (butylèneadipatetéréphthalate (PBAT), poly (butylènesuccinateadipate) (PBSA), Poly (acide lactique) (PLA) et poly (ester amide) (PEA) biodégradables et l'amidon plastifié avec 35% de glycérol

Chapitre 2: Matériaux et Méthodes

Figure 2.1: Microcompoundeur DSM Xplore et sa chambre de mélange

Figure 2.2: Presse à injecter

Figure 2.3: Allure général d'un thermogramme obtenu en ATG

Figure 2.4: Angle de contact sur une surface solide

Figure 2.5: Goniomètre OCA 15

Figure 2.6: Dimensions des éprouvettes utilisées

Figure 2.7: a) Eprouvette de traction marquée de sept taches; b) Dispositif expérimental.

Figure 2.8: (a) Correspondance images axiale/temps; (b) courbe force/temps; (c) Interprétation schématique de la méthode de sept taches

Figure 2.9: Schéma d'un diffractomètre en montage « θ - 2θ » (à gauche) et d'un diffractogramme (à droite)

Figure 2.10. Transformation des fonctions hydroxyle de l'amylose partiellement silylée en fonctions uréthane

Figure 2.11. Réaction entre le trichloroacétylisocyanate et l'eau

Figure 2.12. (a) Spectre RMN 1H de l'amylose silylée et (b) l'amylose silylée après la réaction avec le trichloroacétylisocyanate (solvant CDCl₃)

Figure 2.13: Spectre RMN1H d'un échantillon de copolymère silylée dans du CDCl₃

Figure 2.14. Spectre de RMN1 H d'un échantillon d'Amylose-g-PLA après la déprotection (solvant DMSO d₆)

Chapitre 3: Plastification de l'amidon

Figure 3.1 : Observation au microscope de granules d'amidon de blé

Figure 3.2 : Croix de Malte de l'amidon natif

Figure 3.3 : Mélange d'amidon natif avec 30% en masse de glycérol, conservé 2 jours à avec une humidité relative de 57%

Figure 3.4 : Observation sous la lumière polarisée du mélange d'amidon avec 30% en masse de glycérol, conservé 2 jours à l'humidité relative de 57%

Figure 3.5 : Mélange de l'amidon avec 30% de glycérol, après 45 mn de chauffage à 165°C dans un four

Figure 3.6 : Observation sous la lumière polarisée de l'influence de l'étape de chauffage d'un mélange d'amidon-glycérol sur la cristallinité de l'amidon

Figure 3.7 : Représentation schématique de la transition de phase de l'amidon pendant la gélatinisation et la rétrogradation (Yu, 2005)

Figure 3.8 : Volume d'élution de l'amidon natif et l'amidon extrudé (Funke, 1998)

Figure 3.9: Force nécessaire pour l'extrusion de 6 g de mélange d'amidon et de plastifiant

Figure 3.10 : Observation au MEB de la surface des différents TPS

Figure 3.11: Influence de différentes étapes de la plastification d'amidon sur la cristallinité d'amidon (TPS3 (glycérol))

Figure 3.12 : Influence des plastifiants sur la cristallinité des différents TPS

Figure 3.13 : Influence de l'acide citrique sur la cristallinité de type V d'amidon thermoplastique GPTPS (amidon + 30% glycérol), CA1, 2 et 3TPS (amidon + 30% Glycérol +1, 2 et 3% Acide citrique) (Yu, 2005)

Figure 3.14 : Observations des échantillons de TPS par microscopie optique

Figure 3.15 : Observations des échantillons de TPS par microscopie optique

Figure 3.16 : Evolution des spectres FTIR de l'amidon de blé lorsqu'il subit un hydrolyse acide (2,2 M HCl, 35°C) (Sevenou, 2002)

Figure 3.17 : Influence des différents types de plastifiant sur l'ordre des particules d'amidon

Figure 3.18 : Comparaison entre les spectres infra rouge de TPS1 (glycérol/eau) et TPS2 (glycérol/eau/acide citrique) et l'observation de pic caractéristique d'une liaison ester à 1740 cm^{-1}

Figure 3.19 : Influence des différents plastifiants sur l'ATG de l'amidon thermoplastique

Figure 3.20 : Influence de l'acide citrique sur l'amidon, GPTPS (amidon + 30% glycérol), CA1 et CA3 (amidon + 30% glycérol +1 et 3% Acide citrique) (Yu, 2005)

Figure 3.21 : Évolution de la cristallinité de l'échantillon TPS4 (glycérol/sorbitol) après extrusion et pendant le stockage à 23°C, 50% HR

Figure 3.22 : Comparaison de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture des différents échantillons TPS (TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol))

Figure 3.23 : Influence de la vitesse de rotation des vises et la durée d'extrusion sur le TPS4 (glycérol/sorbitol) Images obtenues au microscopie optique

Figure 3.24 : Influence de la durée d'extrusion et de la vitesse de rotation des vis sur le TPS4 (glycérol/sorbitol)

Chapitre 4: Mélanges PLA/Amidon plastifié

Figure 4.1: Mélange TPS1/PLA (50/50) préparé en une seule étape (Image MEB)

Figure 4.2: Mélange TPS1/PLA (50/50) préparé en deux étapes distinctes (Images MEB)

Figure 4.3 : Travail théorique d'adhésion et énergie interfaciale

Figure 4.4: Comparaison de la morphologie des mélanges amidon plastifié/ PLA après extraction du PLA par le chloroforme ; TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

Figure 4.5: Comparaison de la viscosité à l'état fondu des différents TPS

Figure 4.6 : Résistance à la traction des différents types et concentrations de TPS/PLA ; TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

Figure 4.7 : Module d'Young (MPa) des mélanges TPS/PLA

Figure 4.8 : Allongement à la rupture des différents types et concentrations de TPS/PLA ; TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

Figure 4.9 : Thermogramme du PLA (DSC, 10°C/min)

Figure 4.10 : Thermogramme DSC de TPS3

Figure 4.11 : Influence de l'extrusion et de l'addition d'acide citrique sur le PLA

Figure 4.12 : Influence de 3 % d'acide citrique sur la force nécessaire pour l'extrusion de PLA

Figure 4.13 : Viscosité complexe du mélange 27/73 TPS/PLA avec différents rapports de sorbitol/glycérol en fonction de la fréquence d'oscillation (Li, 2011)

Figure 4.14 : Mélanges 80/20 de PLA/TPS

Figure 4.15 : Résistance à la traction et l'élongation à la rupture des mélanges 80/20 de PLA et du TPS3 (glycérol), TPS4 (glycérol/sorbitol) et TPS5 (sorbitol)

Figure 4.16 : DMTA des échantillons 80/20 PLA/TPS

Figure 4.17 : Influence de 15 % (en masse) de sorbitol sur le PLA

Figure 4.18: Influence du sorbitol sur la température de transition vitreuse de PLA

Figure 4.19: Influence du glycérol sur la température de transition vitreuse de PLA

Chapitre 5: Synthèse de copolymère Amylose-g-PLA

Figure 5.1: Trois étapes de la polymérisation de l'Amylose-g-PLA

Figure 5.2: Principaux agents silylants utilisés lors des études précédentes

Figure 5.3: Réaction entre la BSA et l'amylose

Figure 5.4: Réaction entre un alcool et du lactide, mécanisme de coordination-insertion en présence d'octoate d'étain

Chapitre 6: Influence de la structure de copolymères Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges PLA/Amidon plastifié

Figure 6.1: Représentation des deux type de copolymères à l'interface de PLA/Amidon a) nombre élevé de greffons de faible masse molaire et b) nombre faible des greffons de haute masse molaire

Figure 6.2: Influence de la concentration des deux types de comptabilisant (12y35Dpn et 39y12Dpn) sur la morphologie de mélange

Figure 6.3: Résistance à la traction et l'élongation à la rupture des mélanges de PLA/TPS4 sans ou avec 10% de compatibilisant

Figure 6.4: Comparaison de la morphologie des mélanges de PLA/ amidon plastifié avec des compatibilisants de structures différentes (greffons longs)

Figure 6.5: Comparaison de la morphologie des mélanges de TPS4/PLA avec des compatibilisants de structures différentes (greffons courts)

Figure 6.6: Contrainte et l'élongation à la rupture des mélanges 80/20 PLA/TPS4 compatibilisé avec différents copolymères

Figure 6.7: Contrainte et l'élongation à la rupture des mélanges 80/20 PLA/TPS4 compatibilisé avec copolymères de structure différentes

Figure 6.8: Influence de la durée de l'extrusion sur les mélanges PLA/TPS4 sans compatibilisant

Figure 6.9: Influence de la concentration de comptabilisant (18y55Dpn) et la durée de l'extrusion sur la morphologie des mélanges PLA/TPS4 (80/20)

Liste des tableaux

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Tableau 1.1: Caractéristiques de l'amidon provenant de différentes origines botaniques (Planchot, 1999)

Tableau 1.2: Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques (Guilbot, 1985)

Tableau 1.3: Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol (stockage : 23°C, 50%HR) (Averous, 2000)

Tableau 1.4: Principales propriétés physiques du PLA (Cargill Dow, 2000)

Tableau 1.5: Energie interfaciale et travail d'adhésion (mJ/m^2) calculés pour des systèmes amidon natif/polymère à $22\pm 1^\circ\text{C}$ (Biresaw et Carriere, 2001)

Chapitre 2: Matériaux et Méthodes

Tableau 2.1: Propriétés physiques du PLA (Natureplast-PLA005)

Tableau 2.2: Caractéristiques des plastifiants utilisés

Tableau 2.3: Valeurs des composantes polaires et dispersives des différents liquides-tests utilisés

Chapitre 3: Plastification de l'amidon

Tableau 3.1: Teneur en plastifiants des différents échantillons d'amidon thermoplastique

Chapitre 4: Mélanges PLA/Amidon plastifié

Tableau 4.1: Angles de contact moyens (écarts-types sont donnés entre parenthèses), TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

Tableau 4.2: Tensions de surface des matériaux étudiés (écarts-types entre parenthèses), TPS1 (glycérol/eau), TPS2 (glycérol/eau/acide citrique), TPS3 (glycérol) et TPS4 (glycérol/sorbitol)

Tableau 4.3: Température de transition vitreuse des différents échantillons

Chapitre 5: Synthèse de copolymère Amylose-g-PLA

Tableau 5.1: Rapport entre le taux de silylation et le rapport molaire de l'agent silylant sur le nombre de mole d'OH disponible (Ouhib, 2009)

Tableau 5.2: Caractérisation par RMN 1H des différents échantillons de copolymères obtenus

Chapitre 6: Influence de la structure de copolymères Amylose-g-PLA sur la compatibilité des mélanges PLA/Amidon plastifié

Tableau 6.1: Caractéristiques des copolymères testés dans le mélange.

Tableau 6.2: Caractéristiques des différents copolymères synthétisées

Tableau 6.3: Propriétés mécaniques du PCL/amidon natif (60/40) avec 5% (m%) de dextrane-g-PCL,

Tableau 6.4: Influence de la concentration en copolymère (18y55Dpn) et de la durée de l'extrusion sur la taille de la phase dispersée

Annexe

Une maille élémentaire est le plus petit volume contenant le motif atomique géométrique le plus simple, qui se répète à l'identique indéfiniment par des translations entières, définies à partir des vecteurs de base, dans tout l'espace pour décrire l'ensemble du cristal. La maille élémentaire est définie par les trois vecteurs de base (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}). En fonction des valeurs des paramètres a , b , c et l'angle entre ces vecteurs, les solides peuvent cristalliser dans un des sept systèmes cristallins. Le système orthorhombique est un de ces 7 systèmes cristallins, il est montré sur la figure 1.

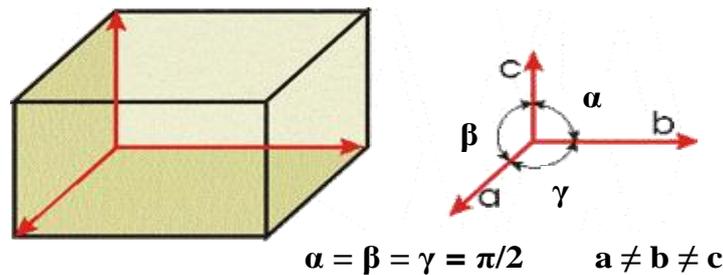


Figure 1 : Système orthorhombique

Dans l'espace, l'équation d'une famille de plans parallèles est de la forme $m.x + n.y + p.z = q$. Miller a inventé une notation simple pour repérer les plans cristallographiques, en introduisant des indices $(h \ k \ l)$ tels que h , k , l appartiennent aux nombres entiers positifs, négatifs ou nuls (Z) et vérifient l'équation de la famille de plans : $h.x + k.y + l.z = Q$. Dans un système orthorhombique, il existe une relation simplifiée reliant la distance réticulaire d_{hkl} , qui correspond à l'équidistance entre deux plans d'une famille de plans parallèles, aux paramètres de maille a , b et c (Equation 1).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Équation 1}$$

Une famille de plan $(h \ k \ l)$ peut diffracter un faisceau de rayons-X monochromatique, en présentant un angle d'incidence θ par rapport au faisceau incident selon l'équation Bragg:

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

λ est la longueur monochromatique du faisceau (1,5405 Å pour le cuivre).

Les valeurs a , b et c des différents structure de type V de l'amidon thermoplastique sont données dans la littérature. A l'aide de l'équation de Bragg reliant l'angle de diffraction à la distance réticulaire, on peut théoriquement trouver toutes les angles de diffraction possible en faisant varier h , k et l . L'intensité des pics est une fonctionne des coordonnées (x_j, y_j, z_j) des atomes dans la maille élémentaire.

Pour la structure de V_A , une maille orthorhombique avec les paramètres de maille $a=13,0$, $b=22,5$ et $c=7,9 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $P2_12_12_1$) a été identifiée (Winter, 1974). Tous les angles de diffractions possibles pour ce type de structure sont calculés et les valeurs des indices h , k et l correspondants au pic situé vers 21° (figure 3.28) sont identifiés (tableau 1).

h	k	l	2θ
3	1	0	20,7914406
2	4	0	20,7996891
1	5	0	20,8046366

Tableau 1 : Les paramètres h , k et l de la structure V_A calculés selon les paramètres de maille donnés par Winter et Sarko (1974)

Résumé

Ces travaux de recherche ont porté sur l'élaboration et la compatibilisation de mélanges de matériaux biosourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique).

La transformation de l'amidon natif en amidon plastifié est réalisable par extrusion en utilisant des plastifiants. Dans notre étude, les propriétés finales de l'amidon plastifié ont été contrôlées en faisant varier les conditions du procédé (température, temps de séjour, vitesse de rotation des vis) et du matériau (nature et teneur en plastifiant). La plastification de l'amidon par l'eau, le glycérol, le sorbitol et l'acide citrique a ainsi été étudiée. Les mélanges d'amidon plastifié et le poly (acide lactique) (PLA) ont été préparés et caractérisés dans la deuxième partie du travail.

Afin d'améliorer la compatibilité de ces polymères, une voie consiste à incorporer un copolymère dans le mélange. Dans ce travail, le copolymère utilisé est un copolymère (Amylose-g-PLA) constitué d'une dorsale amylose et de greffons poly (acide lactique). Une polymérisation en trois étapes a été utilisée pour la synthèse du copolymère dans le but de contrôler la taille et le nombre de greffons de PLA. Deux types de copolymère ont été préparés : le type 1 contenant un nombre élevé de greffons de faible masse molaire et le type 2 contenant un nombre limité de greffons de haute masse molaire. L'efficacité de l'addition de ces copolymères Amylose-g-PLA dans les mélanges (PLA et amidon plastifié) est étudiée dans la dernière partie de ce travail. Une comparaison entre la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges préparées avec ces différents copolymères révèle l'efficacité plus élevée du copolymère de type 1.

MOTS CLEFS : Biopolymère, Mélange, Extrusion, Amidon plastifié, Poly (acide lactique) (PLA), Compatibilisation, Amylose-g-PLA

Abstract

This study dealt with the development and the compatibilization of the blends of plasticized starch and polylactic acid.

The transformation of native to plasticized starch is possible by extrusion in the presence of plasticizers. In this work, the final properties of plasticized starch are controlled by changing process parameters (temperature, extrusion time, screw's rotation speed) and nature and quantity of plasticizers. Plasticization of starch by water, glycerol, sorbitol and citric acid is studied. The blends of plasticized starch and poly (lactic acid) (PLA) are prepared and characterized in the second part of this work.

To improve the compatibility of the blend, one way is the addition of a copolymer to the mixture to stabilize the dispersed phase in the matrix. The copolymer used in this work (Amylose-g-PLA) is constituted of amylose backbone and poly (lactic acid) (PLA) grafts. The number and the size of the grafted chains of PLA have been controlled by a three step process polymerization. Two copolymer structures have been prepared: type1, containing high numbers of low molar weight PLA grafts and type 2, lower numbers of high molar weight PLA grafts. In the final part, efficiency of these copolymers (Amylose-g-PLA) in these blends is studied. The comparison between morphology and mechanical properties of blends prepared with these copolymers, demonstrate the higher efficiency of type 1 copolymer.

KEY WORDS: Biopolymer, Blend, Extrusion, Starch, Poly (lactic Acid), Compatibilization, Amylose-g-PLA

