

# Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon

Fabien Teyssandier

▶ **To cite this version:**

Fabien Teyssandier. Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0125 . tel-00708484

**HAL Id: tel-00708484**

**https://theses.hal.science/tel-00708484**

Submitted on 15 Jun 2012

**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.

N° d'ordre 2011ISAL0125
Année 2011

Thèse

# Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Spécialité
Matériaux polymères et composites

École doctorale
École doctorale materiaux de Lyon

Par
Fabien Teyssandier
(Ingénieur)

Soutenue le 06 décembre 2011 devant la Commission d'examen

Jury MM.

| | | |
|---|---|---|
| M. P. Cassagnau | Professeur (Université Lyon1), | Directeur de thèse |
| M. J. F. Gérard | Professeur (INSA de Lyon), | Co-directeur de thèse |
| Mme N. Mignard | Maitre de conférences (Université Jean Monnet), | Co-encadrante de thèse |
| M. C. Carrot | Professeur (Université Jean Monnet), | Président du jury |

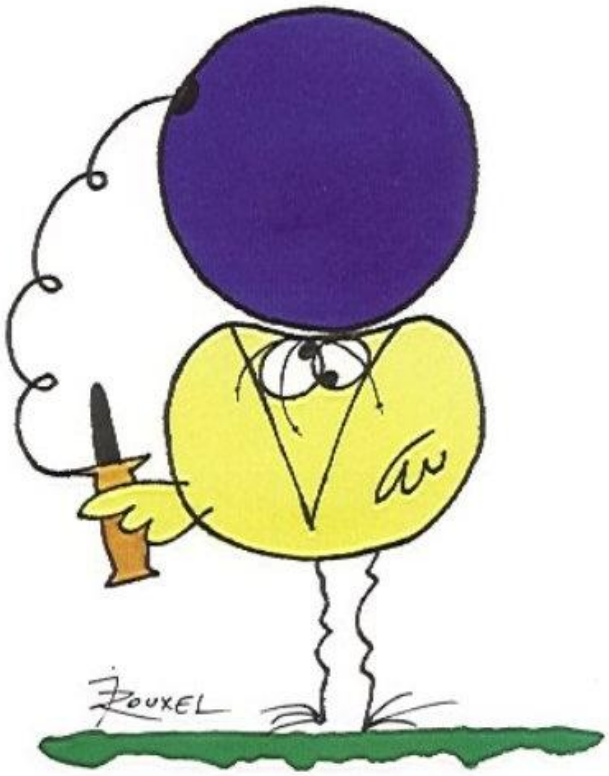
Rapporteurs

| | |
|---|---|
| M. T. Aubry | Professeur (Université de Bretagne Occidentale) |
| M. D. Lourdin | Directeur de recherche (INRA de Nantes) |

Laboratoire de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères – IMP@UCBL

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




EN ESSAYANT CONTINUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

**… Largement vérifié au cours de cette thèse …**



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ce travail a été réalisé au sein de l'UMR 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) à Villeurbanne, dirigée par Monsieur Philippe Cassagnau, professeur à l'IMP.

Je tiens dans un premier temps à grandement remercier mon directeur de thèse, **Monsieur Philippe Cassagnau**, pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces trois années de thèse. Son excellent encadrement et son dévouement m'ont permis de mener ces travaux de thèse à terme sans retard. Je le remercie pour sa patience et son humour toujours présents même lors des différentes péripéties rencontrées lors de nos voyages pour assister aux comités de pilotage. Je lui dois enfin la culture scientifique que j'ai pu acquérir durant ces travaux de thèse.

Je voudrais également remercier **Monsieur Jean-François Gérard**, professeur à l'IMP@INSA et co-directeur de cette thèse, pour m'avoir encadré pendant trois ans. Ses conseils et son aide à des moments clés de ma thèse, m'ont permis de débloquer des situations ou l'avancement de mes travaux stagné quelque peu.

Mes remerciements s'adressent également à **Mme Nathalie Mignard**, maître de conférences à l'IMP@UJM et co-encadrante de thèse, qui m'a également énormément apporté par sa présence tant sur le plan humain que scientifique. Son humour, sa gentillesse et ses nombreux conseils m'ont été très utiles.

Je souhaiterais ensuite remercier mon jury de thèse, en débutant par **Monsieur Thierry Aubry**, professeur à l'université de Bretagne Occidentale, et **Monsieur Denis Lourdin**, directeur de recherche à l'INRA de Nantes qui ont eu l'amabilité d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie **Monsieur Christian Carrot**, professeur à l'IMP@UJM, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie tous les **partenaires industriels** du projet MATORIA pour les discussions scientifiques que l'ont a pu avoir lors des différents comités de pilotage aux quatre coins de la France.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Je tiens à remercier l'ensemble des permanents du laboratoire et notamment : **René Fulchiron, Olivier Gain, A. Crépet, F. Mélis, G. Martignago, P. Alcouffe, T. Tamet** pour leur aide, leur soutien technique et les discussions scientifiques très utiles pour ces travaux de thèse. Je remercie également **I. Polo et S. Novat** pour avoir géré à la perfection tous mes déplacements professionnels.

Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues doctorants, post-doctorants ou stagiaires en master et tout particulièrement à l'ensemble du bureau 326 : **Walid, Benoît, Mohammad, Marine et Élodie** ; à l'ensemble du bureau 327 (mon second bureau) : **Nico, Anthony, Roland, Florence, Brice, Charlène** ; et également à **Séb, Laura, Emilie-Marie, Marie-Claire, Amélie, Mickael, Sofiane, Samir, Ludo, Christelle, Denis, Florianne, Mylène, Kevin, Julien, Romina, Johan, Rémi** and so on … Merci pour tous ces moments géniaux que l'ont a passé ensemble…Je ne vous oublierai pas !

Je voudrais enfin remercier ma famille qui m'a soutenu tout au long de ces trois années. Je remercie donc **mon frère, ma sœur et surtout mes parents**. Cette thèse vous est dédiée…



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# TABLE DES MATIERES

**TABLE DES MATIERES** ..... **- 7 -**

**ABREVIATIONS** ..... **- 9 -**

**INTRODUCTION** ..... **- 11 -**

**A- BIBLIOGRAPHIE** ..... **- 15 -**

A-1 L'amidon ..... - 15 -
A-1.1 L'amidon natif ..... - 15 -
A-1.2 La plastification de l'amidon ..... - 23 -
A-1.3 Modifications chimiques de l'amidon ..... - 36 -
A-1.4 Conclusion ..... - 36 -
A-2. Les mélanges de polymères : Généralités ..... - 37 -
A-2.1 Thermodynamique des mélanges de polymères ..... - 37 -
A-2.2 Développement de la morphologie. ..... - 41 -
A-2.3 Stratégie de compatibilisation de mélange de polymères. ..... - 50 -
A-2.4 Mélanges à base d'amidon ..... - 54 -
A-2.5 Conclusion ..... - 63 -
A-3. Conclusions ..... - 64 -
A-4. Références ..... - 66 -

**B- Matériels et Méthodes** ..... **75**

B-1 Matières premières ..... 75
B-1.1 L'amidon ..... 75
B-1.2 Le polyamide 12 ..... 78
B-1.3 Le polyamide Rilsan® XD ..... 81
B-1.4 Le Gaialène LAB4270 ..... 85
B-1.5 Agents de couplage ..... 88
B-2 Procédés de mise en œuvre des mélanges de polymères ..... 90
B-2.1 Mélangeur interne ..... 90
B-2.2 Extrusion ..... 91
B-2.3 Injection des éprouvettes ..... 93
B-3 Outils de caractérisation des formulations ..... 93
B-3.1 Caractérisation rhéologique ..... 93
B-3.2 Caractérisation morphologique ..... 94
B-3.3 Caractérisation mécanique ..... 95
B-3.4 Caractérisation thermique ..... 95
B-3.5 Tests au choc ..... 95
B-3 Références ..... 96



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

**Chapitre C - Sol-Gel Transition and Gelatinization Kinetics of Wheat Starch .....- 99 -**

C-1 Introduction .....- 101 -
C-2 Experimental section .....- 104 -
C-3 Results and discussion .....- 105 -
C-4 Conclusion .....- 118 -
References .....- 120 -
Abstract .....- 122 -

**Chapitre D – In situ Compatibilization of PA12/Plasticized Starch Blends: Towards Improved Mechanical Properties .....- 125 -**

D-1 Introduction .....- 127 -
D-2 Experimental .....- 129 -
D-3 Results and discussion .....- 133 -
D-4 Conclusion .....- 148 -
References .....- 150 -
Abstract .....- 152 -

**Chapitre E – Morphology and Mechanical Properties of PA12/Plasticized Starch Blends Prepared by High-Shear Extrusion .....- 155 -**

E-1 Introduction .....- 157 -
E-2 Experimental .....- 159 -
E-3 Morphology predictions of polymer blends .....- 163 -
E-4 Results and discussion .....- 166 -
E-5 Conclusion .....- 179 -
References .....- 181 -
Abstract .....- 184 -

**Chapitre F – Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Bio-sourced Polyamide/Plasticized Starch/Polypropylene Ternary Polymer Blends .....- 187 -**

F-1 Introduction .....- 189 -
F-2 Experimental .....- 191 -
F-3 Results and discussion .....- 194 -
F.4 Conclusion .....- 204 -
References .....- 206 -
Abstract .....- 208 -

**CONCLUSION GENERALE .....- 209 -**



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# ABREVIATIONS

| | |
|---|---|
| AM | Anhydride Maléique |
| DSC | Calorimétrie Différentielle à Balayage |
| DMA | Analyse Mécanique Dynamique |
| DMSO | DiMéthylSulfOxyde |
| LDPE | Low Density PolyEthylene – PolyÉthylène Basse Densité |
| MEB | Microscopie Électronique à Balayage |
| PA12 | Polyamide 12 |
| PCL | Polycaprolactone |
| PE | PolyÉthylène |
| PE-g-MA | PolyÉthylène greffé Anhydride Maléique |
| PHA | Poly(HydroxyAlcanoates) |
| PHBV | Poly(HydroxyButyrate-co-HydroxyValérate) |
| PLA | Poly(Lactid Acid) – Acide PolyLactic |
| PP | PolyPropylène |
| PP-g-MA | PolyPropylène greffé Anhydride Maléique |
| PS | PolyStyrène |
| PU | PolyUréthane |
| TEM | Microscope Électronique à Transmission |
| $T_f$ | Température de fusion |
| $T_g$ | Température de transition vitreuse |
| TPS | ThermoPlastic Starch – Amidon ThermoPlastique |
| | |
| $\eta^*$ | Viscosité complexe |
| G' | Module de conservation |
| G'' | Module de perte |



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# INTRODUCTION

Compte tenu des nouvelles réglementations relatives aux émissions de $CO_2$, telles que celles émanant du grenelle de l'environnement français (vignette auto verte, réduction des vitesses autorisées…), les véhicules émettant plus de 140 grammes de $CO_2$ par kilomètre sont de plus en plus pénalisés au profit des voitures plus propres et plus sobres. Pour contrer l'alourdissement des voitures d'environ quinze kilogrammes par an, les matières plastiques offrent un atout précieux d'allègement et donc de réduction de la consommation et du $CO_2$. Ces matières plastiques se trouvent en quantité croissante dans nos véhicules. Elles sont constituées pour près de 50% de polypropylène et représentent actuellement 12% en moyenne du poids de nos véhicules.

Au vu de la conjoncture actuelle, la hausse régulière des prix ces dernières années des matières plastiques issues de la pétrochimie devrait se poursuivre. En effet le contexte économique mondial influence grandement les prix et exerce une pression considérable sur l'industrie. C'est pour cela, que l'on assiste ces dernières années à une forte croissance des matières plastiques d'origine naturelle. Il y a une vingtaine d'années, des matériaux à base de Polyalcanoates et d'amidon ont été introduits sur le marché, mais de par le contexte politique et économique non favorable ainsi que leurs trop faibles propriétés, ils n'ont pas réussi à s'établir à l'échelle commerciale. Ces matériaux ont constitué une première génération de bioplastiques. La deuxième génération date de la fin des années 90, et a vu l'incorporation de matériaux d'origine naturelle pour des applications dans l'emballage plastique avec la mise en avant de la biodégradabilité et la compostabilité de ces matières plastiques. Cette deuxième génération laissera place dans les années futures à une troisième génération qui concernera des secteurs d'activité tels que la construction, l'électronique ou encore l'automobile. Celle-ci se concentrera également sur l'exploitation de matériaux d'origine renouvelable mais cette fois-ci pour des applications durables mettant en avant le recyclage en fin de vie.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

C'est donc dans un contexte de maîtrise de l'impact environnemental de l'industrie automobile, et de raréfaction du pétrole, que PSA Peugeot Citroën, grand constructeur automobile français et européen, a décidé en 2007 de lancer le projet **MATORIA* (***voir description en fin d'introduction)* : **MAT**ériaux d'**O**rigine **R**enouvelable **I**nnovants pour l'**A**utomobile. Ce projet a pour principal objectif le développement de nouveaux matériaux plastiques injectables issus de ressources renouvelables et répondant aux exigences techniques automobiles.

La plupart des matériaux d'origine naturelle existant actuellement, ont de manière générale, des propriétés limitées, et nécessitent soit d'être chimiquement modifiés, soit d'être mélangés avec d'autres matériaux polymères afin d'améliorer par exemple les propriétés mécaniques ou encore de réduire la sensibilité à l'humidité. Ces bioplastiques comprennent plusieurs familles : la famille des polyesters, la famille des matériaux à base d'amidon et les matériaux biosourcés. Les polyesters regroupent un grand nombre de polymères d'origine renouvelables et biodégradables tels que l'Acide PolyLactique (PLA) ou bien toute la gamme des PolyHydroxyAlcanoates (PHA) dont les plus connus sur le marché sont le PolyHydroxyButyrate (PHB) ou le Poly(HydroxyButyrate-co-Valérate) (PHBV). La famille des matériaux à base d'amidon, regroupe l'amidon thermoplastique provenant de l'amidon natif après plastification de celui-ci à l'aide d'un plastifiant et de traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques et les mélanges à base d'amidon avec des ressources renouvelables. Enfin la gamme des matériaux biosourcés quant à elle réunit des polymères, biodégradables ou non, synthétisés totalement ou en partie à partir de ressources naturelles. On peut citer par exemple le polyamide 11 synthétisé à partir de l'huile de ricin ou le PolyÉthylène synthétisé à partir d'éthanol.

Cette thèse intervient dans la partie « biopolymères et alliages de polymères biosourcés » du projet MATORIA. Dans cet axe de travail, il est prévu d'étudier entre autres la formulation des mélanges, l'étude à l'interface de l'alliage ou du compound, l'étude de la compatibilisation et de la nécessité d'agents de couplage et la caractérisation physico-chimique de ces mélanges. Les bioplastiques employés pour les mélanges sont à base d'amidon et de polyamide biosourcé.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le premier chapitre (A) de cette thèse est l'étude bibliographique portant sur l'amidon et les mélanges de polymères à base d'amidon. Ce polymère d'origine naturelle n'est pas un polymère conventionnel mais plutôt complexe et nécessite une bonne compréhension de celui-ci. Ainsi cette étude sera dédiée premièrement à l'amidon natif et aux transformations de l'amidon afin d'obtenir un amidon thermoplastique. La deuxième partie de cette bibliographie portera sur les mélanges de polymères, allant du développement de la morphologie d'un mélange, aux stratégies de compatibilisation et jusqu'aux propriétés des mélanges de polymères à base d'amidon.

Le deuxième chapitre (C) a pour objectif d'étudier les phénomènes se déroulant pendant l'étape de plastification d'un amidon de blé et plus particulièrement le phénomène de gélatinisation. Ce phénomène sera caractérisé grâce à deux techniques usuelles de caractérisation de polymères, à savoir la rhéologie et la microscopie optique. Cette étape étant cruciale pour l'obtention d'un amidon thermoplastique (TPS) à partir de l'amidon natif, elle doit être suffisamment comprise et maîtrisée.

Le troisième chapitre (D) sera consacré à des mélanges polyamide 12/TPS, formulés en mélangeur interne. De plus, deux agents compatibilisants seront évalués : la DGEBA (Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A) et le Lotader 3410 (terpolymères d'esters d'éthylène-acrylique et d'anhydride maléique). Le polyamide 12 et l'amidon thermoplastique serviront de « matériaux modèles » en vue de futurs mélanges avec les matériaux fournis par les chimistes du projet. Les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques seront caractérisées et amèneront une discussion sur le réel effet de ces deux compatibilisants réactifs, à savoir s'ils jouent le rôle de compatibilisant comme espéré ou bien s'ils agissent d'avantage en tant qu'agent d'extension de chaînes.

Par la suite, le quatrième chapitre (E) sera dédié à la mise en œuvre de ces mêmes mélanges par extrusion. Nous verrons qu'en intervenant sur les paramètres de process, une morphologie fine et stable peut être obtenue, sans même l'utilisation de compatibilisants. Nous verrons également que des propriétés mécaniques très proches de celles de la matrice peuvent être obtenues.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Enfin la dernière partie (chapitre F) sera dédiée à la formulation de mélanges ternaires à partir des matériaux fournis par les chimistes du projet (Roquette Frères et Arkema) pour une application dans l'industrie automobile. Ces mélanges sont très majoritairement d'origine renouvelable puisqu'ils font intervenir un mélange compatibilisé polypropylène/amidon thermoplastique ainsi qu'un polyamide biosourcé. Une résine epoxy solide sera utilisée en tant qu'agent compatibilisant et nous observerons que les propriétés globales des mélanges seront considérablement améliorées.

Il est important de mentionner que les chapitres C à F de cette thèse sont rédigés dans la langue anglaise, puisqu'ils sont rédigés à partir de publications scientifiques que l'on a soumis à différents journaux scientifiques.

---

***** Le projet **MATORIA** est un projet FUI (Fonds Unique Interministériel) qui a été labellisé par trois pôles de compétitivité : Plastipolis, Axelera et Mov'eo. Il réunit des acteurs majeurs issus de quatre domaines complémentaires : la recherche, la chimie, la plasturgie et l'automobile. La recherche regroupe les partenaires scientifiques tels que : L'IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères), le Pole Européen de Plasturgie (PEP), l'Institut Supérieur de Plasturgie d'Alençon (ISPA), ARMINES et l'ENSAM. Le domaine de la chimie réunit : Les sociétés Roquette Frères et Arkéma. Les équipementiers intervenant dans ce projet sont : Valeo, Mécaplast, Visteon et Plastic Omnium (PO). Les compounders regroupent : Dehondt et PolyOne. Enfin le projet est piloté par la société PSA Peugeot Citroën. Tous ces partenaires sont donc amenés à collaborer au travers d'un plan d'action structuré afin d'orienter et de promouvoir une recherche de matériaux provenant de ressources naturelles tournée vers des objectifs techniques et industriels.

Ce projet regroupe six lots allant de la définition des spécifications jusqu'à la validation de la faisabilité industrielle. Parmi ces derniers, un lot est dédié à la formulation et l'optimisation de polymères biosourcés qui est lui-même découpé en plusieurs axes afin de permettre le développement d'une large gamme de nouveaux matériaux. Ces axes sont les suivants :

- Biopolymères et alliages de polymères biosourcés.
- Polymère biosourcé + matière recyclée.
- Polymère biosourcé + fibres naturelles.
- Polymère biosourcé + nano charges.

---



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# A- BIBLIOGRAPHIE

## A-1 L'amidon

### A-1.1 L'amidon natif

Parmi la famille des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique. On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes et est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. L'amidon se trouve dans les organes des plantes sous forme de granules relativement denses, insolubles dans l'eau froide et ayant une taille variant de 1 à 100 µm selon l'origine botanique. Le tableau A.1 ci-dessous rassemble les différentes formes et tailles des granules en fonction de l'origine botanique de l'amidon. La forme du granule d'amidon peut être sphérique, ovale, polygonale etc.

| Starch Sources | Granule Size (µm) | Granule Shape |
|---|---|---|
| Cereals | | |
| Maize[b] | 5–25 | Round, polygonal |
| High amylose[a] | ~15 | Round, filamentous |
| Waxy maize[b] | 5–25 | Round, oval indentations |
| Wheat[a] | 2–38 | Round, lenticular |
| Oats[a] | 5–15 | Round |
| Barley[a] | 2–5 | Round, lenticular |
| Sorghum[a] | 4–24 | Round, polygonal |
| Millet[a] | 4–12 | Round, polygonal |
| Rye[a] | 12–40 | Lenticular |
| Rice[a] | 3–8 | Polygonal |
| Pulses | | |
| Horsebean[a] | 17–31 | Spherical |
| Smooth pea[a] | 5–10 | Reniform (simple) |
| Wrinkled pea[a] | 30–40 | Reniform |
| Roots and Tubers | | |
| Potato[b] | 15–100 | Voluminous, oval, oyster |
| Waxy potato[c] | 14–44 | Round, oval |
| Sweet potato[c] | 2–42 | Round, oval and polygonal |
| Tapioca (cassava)[b] | 5–35 | Round-oval, truncated on side |

*Source:* From [a]Blanshard, 1987;[40] [b]Pomeranz, 1985;[38] [c]Hoover, 2001.[41]

*Tab. A.1 Taille et forme des granules d'amidon en fonction de la source de l'amidon [1].*

La variation des structures et des propriétés de l'amidon est associée à la différence d'espèce, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes. Les morphologies de granules d'amidon provenant de pomme de terre, de maïs, de riz et de blé sont illustrées dans la figure A.1 et montrent des variations significatives de taille et de forme.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

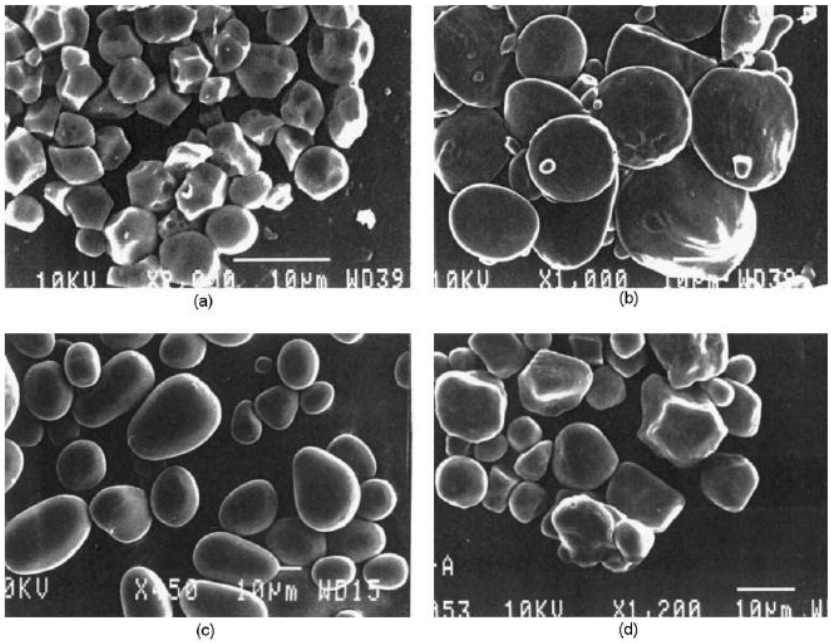



*Fig. A.1 Clichés MEB (Microscope Électronique à Balayage) de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs [2].*

L'amidon a de nombreuses applications en tant que matériau brut dans l'industrie. Dans sa forme granulaire native, l'amidon a des applications relativement limitées. Cependant grâce à des modifications physiques ou chimiques, l'amidon trouve des applications très diverses dans de nombreux produits industriels, tels que les textiles, dans les ingrédients alimentaires ou encore les bioplastiques. Dans le tableau B.2 ci-dessous, sont résumées les différentes applications de l'amidon dans divers secteurs d'activité.

Industrial Uses of Starch

| Industry | Use of Starch/Modified Starch |
|---|---|
| Food | Viscosity modifier, edible film, glazing agent |
| Adhesive | Binding |
| Paper and board | Binding, sizing, coating |
| Textile | Sizing, finishing, and printing |
| Pharmaceuticals | Diluent, binder, drug delivery (encapsulation) |
| Oil drilling | Viscosity modifier |
| Detergent | Surfactants, suspending agent, bleaching agents and bleaching activators |
| Agrochemical | Mulches, pesticide delivery, seed coatings |
| Plastics | Food packaging, biodegradable filler |
| Cosmetics | Face and talcum powders |
| Purification | Flocculant |
| Medical | Plasma extender/replacers, transplant organ preservation (scaffold), absorbent sanitary products |

*Tab. B.2 Les utilisations de l'amidon dans l'industrie [3].*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une fois extrait des cellules végétales, l'amidon se retrouve sous la forme d'un mélange de deux homopolymères d'unités de α-D-glucopyranosyle et d'une faible quantité de constituants non carbohydrates tels que des lipides, des protéines ou des phosphores. Ces deux homopolymères sont l'amylose et l'amylopectine.

### A-1.1.1 L'amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire composée d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons α-(1,4) (Figure A.2). On trouve cependant des chaînes faiblement ramifiées en α-(1-6) (< 1%). Elle possède une masse molaire comprise entre $10^5$ et $10^6$ $g.mol^{-1}$, dépendant de son origine botanique. Le degré de polymérisation (DP) varie entre 100 et 10000. Chaque macromolécule est terminée par une unité réductrice et une non réductrice.

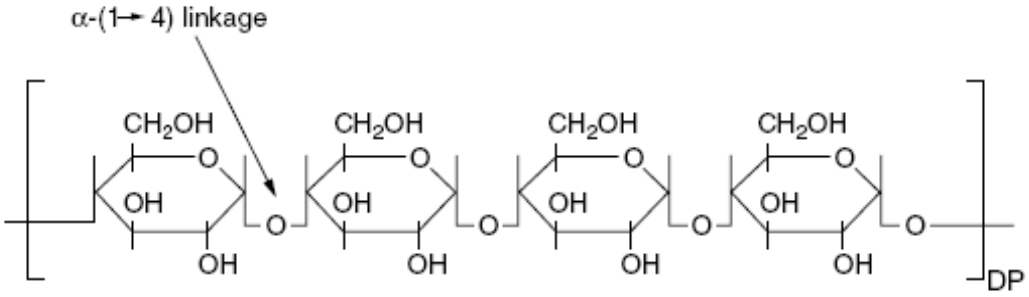



*Fig. A.2 Structure de l'amylose.*

Les chaînes d'amylose adoptent une conformation en simple ou double hélice parallèle à enroulement sénestre par rotation autour de la liaison α-(1,4). L'hélice est formée de six motifs glucosidiques par tour, de 2.14 nm de pas et est vraisemblablement stabilisée grâce à des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles situés en C2 du premier cycle et C3 du deuxième cycle. La structure en hélice est détaillée dans la figure A.3 ci-dessous. On peut trouver plusieurs formes cristallines de l'amylose (A, B et C) qui ne diffèrent que par la densité de l'empaquetage des hélices.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

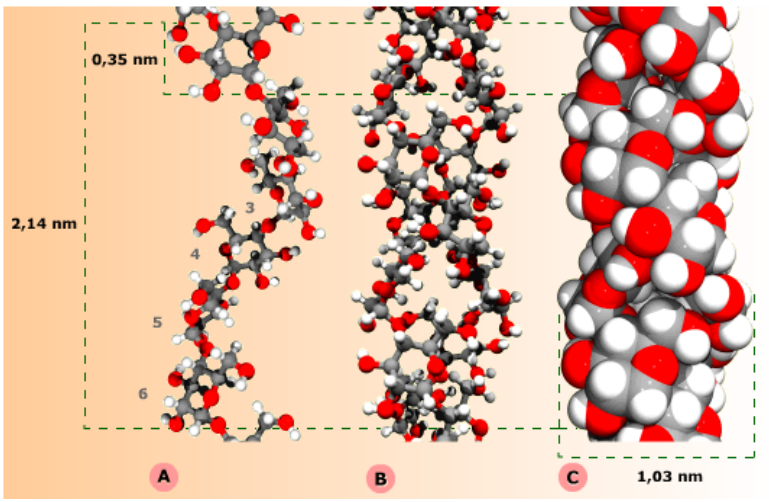



*Fig. A.3 Conformation en hélice d'une chaîne d'amylose : (a) un brin isolé, (b) hélice double, (c) hélice double en modèle compact.*

Les propriétés physico-chimiques de l'amidon sont grandement influencées par la proportion, la masse moléculaire, et la distribution de masses molaires de l'amylose. Pour la détermination de la proportion d'amylose dans l'amidon, la réaction de complexation de l'amylose par l'iode a été la plus utilisée puisqu'elle est spécifique, sensitive, et aisément analysable qualitativement et quantitativement. Ainsi, comme on peut le voir dans le tableau A.3 ci-dessous, la proportion apparente d'amylose varie de 17 à 67% selon l'origine botanique de l'amidon.

| Starch | Iodine Affinity | Amylose content (%) Apparent | Absolute |
|---|---|---|---|
| Rice (Japonica) | 4.00 | 20.0 | 17.5 |
| Wheat (Asw) | 4.86 | 24.3 | 21.7 |
| Barley (Bomi) | 6.08 | 30.4 | 27.5 |
| Maize (Normal) | 5.18 | 25.9 | 21.5 |
| Maize (Hylon 7) | 13.4 | 67.0 | 58.6 |
| Water Chestnut | 4.94 | 24.7 | 23.3 |
| Chestnut | 4.32 | 21.6 | 19.6 |
| Sago | 5.16 | 25.8 | 24.3 |
| Lotus | 3.37 | 16.9 | 15.9 |
| Kuzu | 4.06 | 20.3 | 21.0 |
| Sweet Potato | 4.18 | 20.7 | 18.9 |
| Yam | 4.29 | 21.5 | 22.0 |
| Lentil* | 6.97-9.09 | 29-45.5 | — |
| Tapioca | 3.41 | 17.1 | 16.7 |
| Arrowhead | 5.20 | 26.0 | 25.6 |
| Edible Canna | 4.80 | 24.0 | 22.2 |
| Potato | 4.44 | 22.2 | 21.0 |

*Tab. A.3 Proportion en amylose d'amidon provenant de différentes sources botaniques [1].*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### A-1.1.2 L'amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule relativement similaire à l'amylose. On y retrouve en effet les unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons $\alpha$-(1,4), mais auxquelles viennent s'ajouter des chaînes reliées en $\alpha$-(1,6) tous les 20 à 25 unités de D-glucose en moyenne [4] et entraînant de ce fait une ramification. La structure de la macromolécule d'amylopectine est présentée sur la figure A.4 ci-dessous :

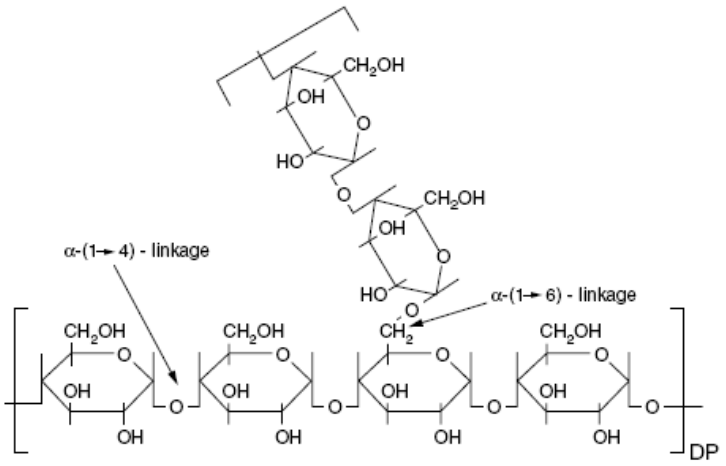



*Fig. A.4 Structure de l'amylopectine.*

La masse molaire de l'amylopectine varie de $10^6$ à $10^9$ g.mol$^{-1}$, selon l'origine botanique de l'amidon. Les chaînes d'amylopectine peuvent être classées en trois catégories selon leurs tailles et leurs points de branchement :

- Les chaînes de type A (DP ~ 15) : chaînes de type courtes ne comportant pas de branchements. Elles forment les arborescences terminales.

- Les chaînes de type B (DP ~ 45): chaînes branchées par des chaînes de type A et par d'autres chaînes de type B (B2, B3…). Elles forment l'ossature de la molécule.

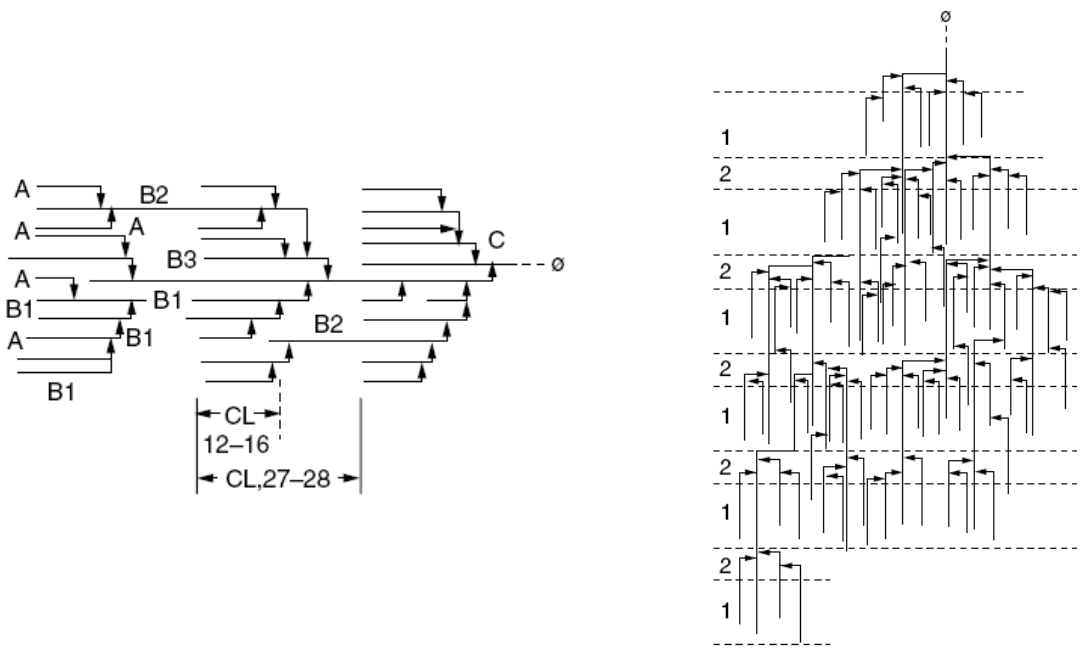
- Les chaînes de type C (DP ~ 60) : chaînes initialement bio-synthétisées et portent une extrémité réductrice.

L'organisation de ces chaînes est illustrée sur le schéma de la figure A.5a (CL représente la longueur des chaînes). Ce sont les chaînes de type A de degré de polymérisation d'environ 15 qui constituent les régions cristallines présentes dans les



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

granules d'amidon organisés sous forme de grappes (zone 1 sur le schéma de la figure A.5b). Ces chaînes courtes forment une structure ordonnée en double hélice. Les zones de branchement (zone 2) constituent quant à elle des régions amorphes.




*(a)* *(b)*

*Fig. A.5 Schéma de l'organisation d'une macromolécule d'amylopectine [1].*

### A-1.1.3 Le granule d'amidon : une organisation semi-cristalline

L'amidon se trouve dans la nature sous forme de particules (granule) et a une structure semi-cristalline. Comme on peut le voir sur la figure A.6a et A.6b, par l'alternance de zones amorphes et de zones semi-cristallines, on obtient une structure multi-concentrique autour d'une zone centrale (le hile). Les lamelles semi-cristallines sont constituées d'une alternance de lamelles cristallines, composées principalement par la structure en hélice double gauche des chaînes courtes (type A) de l'amylopectine, et de lamelles amorphes composées majoritairement par les zones de branchement des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose (figure 6b et 6c).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

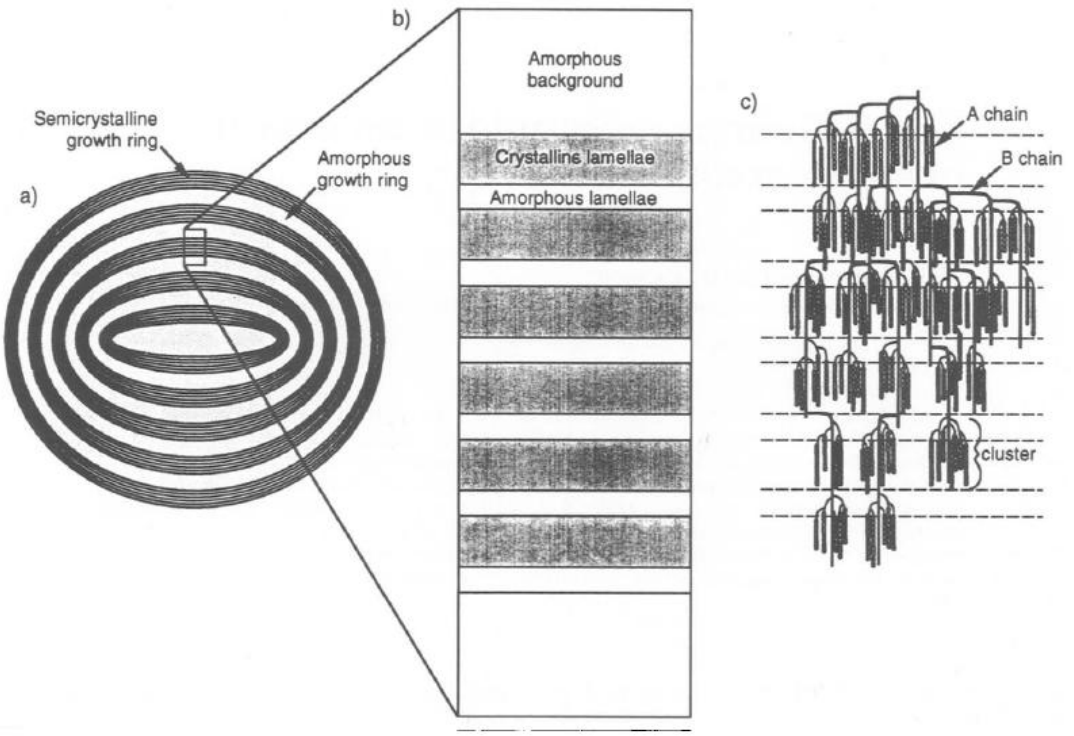
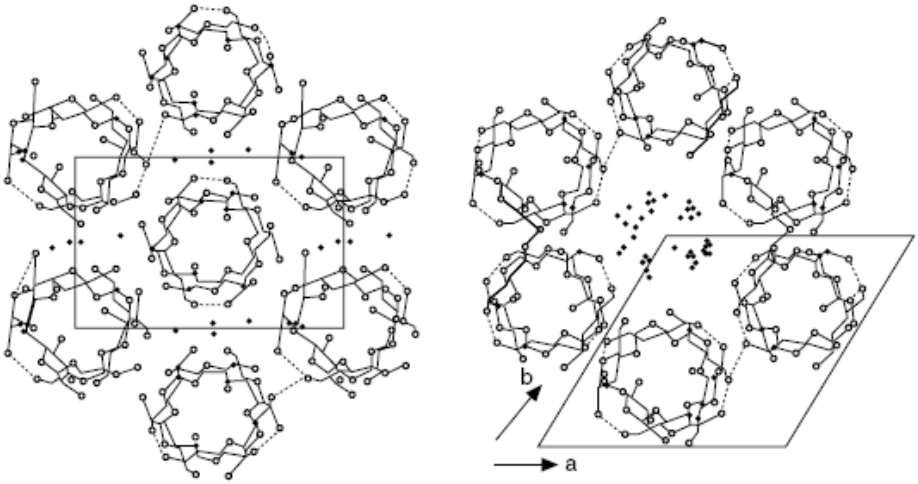



*Fig. A.6 Structure du granule d'amidon. (a) Granule d'amidon comprenant des anneaux amorphes et semi-cristallins, (b) Zoom sur un anneau semi-cristallin, (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [5].*

Dépendant de l'origine botanique de l'amidon, le taux de cristallinité peut varier de 20 à 45%. Il possède plusieurs allomorphes : une structure monoclinique de type A, une structure orthogonale de type B et une structure de type C. Les structures de type A et B sont illustrées sur la figure A.7a (type A) et A.5b (type B). Les points noirs représentent les molécules d'eau et les pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Des interactions de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes permettent de stabiliser la structure. Comme l'indique la figure A.7, l'eau intervient également dans la structure cristalline. La formation de la structure A ou de la structure B, dépend essentiellement de la proportion d'eau et de la taille des chaînes. En effet la structure de type A est formée à partir de chaînes courtes alors que celle de type B est formée à partir de chaînes plus longues. Dans les granules d'amidon de type C, les cristallites de type B se retrouvent dans la partie interne des granules, alors que les cristallites de type A se retrouvent dans la partie externe [6].



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




*(a)* *(b)*

*Fig. A.7 Représentation de la maille cristalline d'amidon (a) de type A et (b) de type B [7].*

Pour résumer l'organisation complexe d'un granule d'amidon, Dominique Cornuéjols et Serge Pérez [8] ont proposé la figure A.8 ci-dessous, retraçant les différents niveaux structurels du niveau moléculaire ($10^{-9}$m) jusqu'au niveau microscopique ($10^{-5}$m) :

- **a** : Une unité de glucose.
- **b** : Structure en hélice double.
- **c** : Modèle d'une lamelle cristalline composée d'environ 100 hélices doubles.
- **d** : Modèle de super hélice avec un pas de 9 nm et un diamètre de 18 nm.
- **e** : Modèle de globule (les globules seraient plus petits dans les régions amorphes (région centrale) que dans les régions semi-cristallines.
- **f** : Anneaux de croissance.
- **g** : Granule d'amidon.

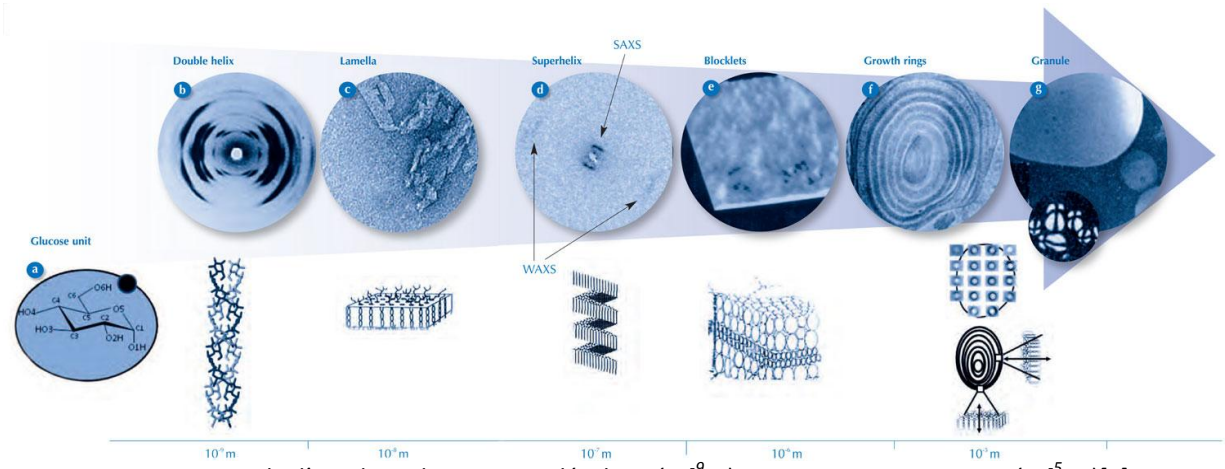



*Fig. A.8 Le granule d'amidon : du niveau moléculaire ($10^{-9}$m) au niveau microscopique ($10^{-5}$m )[8].*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### A-1.2 La plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules tel qu'il a été décrit dans la première partie de cette étude, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, Il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon. Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous (figure A.9), le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse ($T_g$) et une diminution de la température de fusion ($T_f$). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise. Ces différentes transitions de phases sont décrites ci-après.

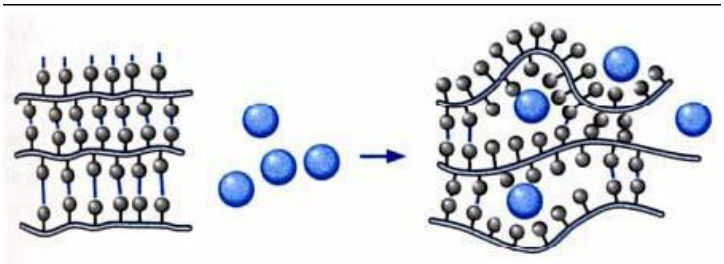


*Fig. A.9 Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.*

Contrairement au comportement de plastification, on peut également rencontrer un phénomène d'antiplastification pour certains polymères. Ce phénomène a pour effet de diminuer l'allongement à la rupture et d'augmenter la contrainte lorsque l'additif est ajouté en trop faible quantité. Ce comportement atypique a été bien décrit pour des polymères tels que le Polychlorure de vinyle [9] ou encore le polycarbonate [10]. Lourdin et al. [11] ont



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

étudié ce phénomène sur des films amidon-glycérol. Ils ont remarqué que lorsque la quantité de plastifiant dépasse 12%, le comportement en élongation de films est contrôlé par la transition vitreuse qui engendre une plus grande mobilité des molécules. Mais lorsque la quantité de plastifiant est inférieure à la quantité critique (12%), des propriétés inhabituelles ont été observées. Ces propriétés sont similaires à celle déjà rencontrées dans le cas de certains polymères et sont dues à un effet d'anti-plastification. Le phénomène d'anti-plastification est illustré sur la figure A.10, où l'on peut voir une diminution de l'allongement à la rupture pour une proportion en glycérol variant de 0 à 12%.

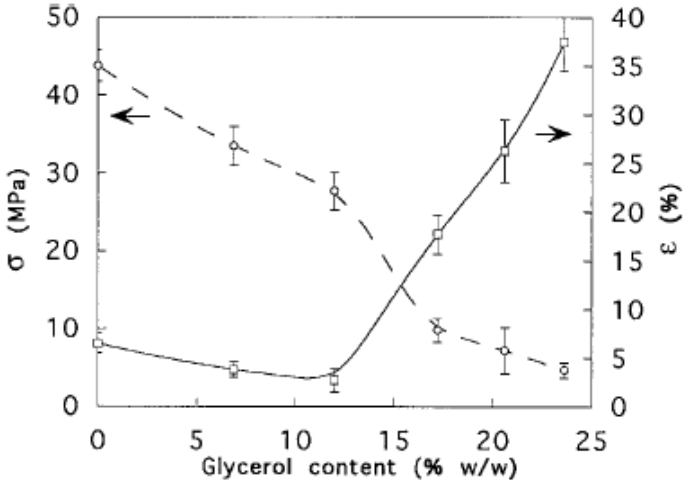



*Fig. A.10 Évolution de l'allongement à la rupture (ordonnée droite) et de la contrainte maximale (ordonnée gauche) en fonction de la proportion en glycérol [11].*

Ce phénomène a également été observé pour des films d'amidon plastifiés grâce à du sorbitol [12]. Bien que les mécanismes gouvernant le phénomène d'antiplastification ne soient pas bien connus, ils semblent être reliés à la mobilité locale des chaînes macromoléculaires. Lourdin et al. [11] ont observé un décalage en Analyse Mécanique Dynamique (DMA) de la transition $\beta$ correspondant à la transition secondaire sous vitreuse de l'amidon caractéristique de la mobilité des chaînes, avec l'augmentation du taux de plastifiant. En général, l'ajout d'un plastifiant entraîne la diminution de la température de transition vitreuse ($T_g$), témoignant d'une baisse des propriétés, et l'augmentation de la transition bêta ($T_\beta$) ayant pour conséquence une amélioration des propriétés. Il semblerait donc que pour de faibles quantités de plastifiant la variation de la transition secondaire bêta soit plus influente sur les propriétés.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### A-1.2.1 Les transformations de l'amidon

#### La sorption et la gélatinisation

Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau, par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, sur les groupements hydroxyles de l'amidon. Dès le commencement de l'adsorption, les molécules d'eau rompent les liaisons existantes entre les groupes hydroxyles présents sur les chaînes d'amidon, établissant ainsi un pontage par des liaisons hydrogènes ayant pour effet une dilatation du réseau macromoléculaire.

La gélatinisation est un terme employé pour décrire les changements irréversibles qui accompagnent la destruction de la structure du granule d'amidon [13]. Xie et al. [14] ont proposé plusieurs étapes pour le phénomène de gélatinisation :

- La diffusion du plastifiant : en présence de cisaillement et de chauffage, le plastifiant entre dans les granules, occupant les espaces vides et les zones peu denses (amorphes), sans casser les liaisons hydrogènes entre couches.
- L'amylose s'infiltre dans le plastifiant : les chaînes d'amylose commencent à bouger et s'extirpent du granule par diffusion.
- Le gonflement du grain : après la migration des chaînes d'amylose dans le plastifiant, le granule commence à gonfler et à perdre la biréfringence. Cela va entraîner la création d'espace nécessaire pour la fusion de la partie cristalline et l'augmentation de l'entropie du système.
- La fusion de la cristallinité : les doubles hélices de l'amylopectine se désenroulent, évoluant d'une structure semi-cristalline à une structure amorphe analogue à celle de l'amylose.
- La plastification ou gélation : les chaînes libérées d'amylose ou d'amylopectine commencent à former de nouvelles liaisons hydrogènes, formant un nouveau réseau de polymère.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les transitions d'ordre-désordre qui se déroulent pendant le phénomène de gélatinisation grâce au chauffage d'une suspension aqueuse de granules d'amidon ont été considérablement étudiées en Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) [15, 16], qui reste la méthode la plus appropriée pour l'évaluation de la gélatinisation et autres transitions thermiques. Les températures de transition et les enthalpies de gélatinisation déterminées par DSC montrent qu'elles sont liées aux caractéristiques du granule d'amidon tel que le degré de cristallinité [17]. Des amidons provenant d'origines botaniques différentes, différant en composition, présenteront des températures de transition et enthalpies de gélatinisation différentes, comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous :

| Source | Methodology | $T_o$ (°C) | $T_p$ (°C) | $T_c$ (°C) | $\Delta H_{gel}$ (J/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| Potato[a] | DSC:S:W 1:2:3 | 59.72–66.2 | 62.9–69.6 | 67.28–75.4 | 12.55–17.9 |
| Potato[b] | DSC:S:W 1:3:3 | 57.0–68.3 | 60.6–72.4 | 66.5–78.0 | 13.0–15.8 |
| Potato[c] | DSC:S:W 1:1.5 | 57.2 | 61.4 | 80.3 | 17.4 |
| Normal corn[c] | DSC:S:W 1:1.5 | 62.3 | 67.7 | 84.3 | 14.0 |
| Normal corn[d] | DSC:S:W 1:3 | 64.1 | 69.4 | 74.9 | 12.3 |
| Normal corn[e] | DSC:S:W 1:9 | 65.7 | 71.0 | – | 12.0 |
| Waxy corn[e] | DSC:S:W 1:9 | 66.6 | 73.6 | – | 14.2 |
| Waxy corn[d] | DSC:S:W 1:3 | 64.2 | 69.2 | 74.6 | 15.4 |
| High amylose corn[e] | DSC:S:W 1:9 | 66.8 | 73.7 | – | 13.7 |
| Rice[c] | DSC:S:W 1:1.5 | 62.0 | 67.4 | 97.5 | 11.0 |
| Rice[e] | DSC:S:W 1:9 | 57.7 | 65.1 | – | 11.5 |
| Rice[f] | DSC:S:W 1:2:3 | 66.0–67.26 | 69.74–71.94 | 74.08–78.04 | 8.16–10.88 |
| Rice[d] | DSC:S:W 1:3 | 70.3 | 76.2 | 80.2 | 13.2 |
| Waxy rice[g] | DSC | 66.1–74.9 | 70.4–78.8 | – | 7.7–12.1 |
| Wheat[c] | DSC:S:W 1:1.5 | 51.2 | 56.0 | 76.0 | 9.0 |
| Wheat[h] | DSC:S:W 1:2:3 | 46.0–52.4 | 52.2–57.6 | 57.8–66.1 | 14.8–17.9 |
| Wheat[d] | DSC:S:W 1:3 | 57.1 | 61.6 | 66.2 | 10.7 |

Enthalpy values are expressed in J/g of the dry starch; S, starch; W, water. $T_o$ = onset temperature, $T_p$ = peak temperature; $T_c$ = final temperature; $\Delta H_{gel}$ = Enthalpy of gelatinization (dsb, based on dry starch weight).

[a] Kim et al., 1995 and Singh and Singh, 2001.
[b] Cottrell, Duffins, Paterson, and George, 1995 and Jane et al., 1999.
[c] Jenkins and Donald, 1998.
[d] Jane et al., 1999.
[e] Li and Yeh, 2001.
[f] Sodhi and Singh, 2002.
[g] Jane et al., 1996.
[h] Sasaki et al., 2000.

*Tab. A.4 Paramètres de gélatinisation d'amidon provenant de différentes origines botaniques [2].*

De nombreuses autres techniques ont été employées pour caractériser cette transition de phase. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories : les techniques avec cisaillement et les techniques sans cisaillement. Parmi les techniques sans cisaillement, la Diffraction des Rayons X (DRX) a été employée afin de suivre l'évolution de la structure cristalline et les quantités relatives de phases amorphes et cristallines dans l'amidon [18-20]. Elle a donc été utilisée pour l'étude de la structure interne puisque les granules d'amidon possèdent un ordre à courte (doubles hélices cristallines) et à grande



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

distance (alternance de lamelles cristallines et amorphes) et permet ainsi d'évaluer un degré de gélatinisation. Mais la technique de DRX est uniquement sensible à l'ordre cristallin à grande distance, alors que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est quant à elle sensible à l'ordre cristallin à courte distance, étant tout particulièrement appropriée pour les échantillons peu cristallins. Ainsi ces deux techniques ont apporté beaucoup d'informations concernant les structures secondaires et l'ordre moléculaire d'amidons ayant des quantités d'amylose différentes [21]. Morgan et al. [22] ont quant à eux, utilisé la spectroscopie de RMN à l'état solide et ont observé que les taux de relaxation étaient significativement différents dans les régions amorphes et cristallines. De ce fait, la RMN pouvait être utilisée pour décrire la gélatinisation et la rétrogradation de l'amidon. Enfin la microscopie optique avec une platine chauffante s'est révélée être une technique adéquate afin de visualiser l'évolution des grains d'amidon dans un plastifiant. Miller et al. [23] ont utilisé des photomicrograhes pour étudier la gélatinisation de l'amidon. La microscopie à lumière polarisée a également été utilisée en association avec d'autres techniques tels que la DSC, la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la rhéologie [24, 25]. En effet, cette technique permet l'observation de la perte de biréfringence des granules d'amidon, puisque du fait de l'orientation régulière des unités de D-glucose dans les régions amorphes et cristallines, la plupart des granules montrent un degré de biréfringence. Ainsi l'utilisation d'un microscope avec platine chauffante permet l'observation de la durée et du degré de gonflement de grain, de la taille du grain gonflé, et la perte de biréfringence. La figure A.11 ci-dessous illustre l'observation avec différents microscopes d'amidon ayant un ratio amylose/amylopectine différent. G50 et G80 sont deux amidons de maïs, ayant des quantités d'amylose de 50 et 80% respectivement. Les quantités en amylose dans les amidons de maïs « waxy » et « maize » varient de 0 et 23% respectivement. Différents microscopes ont été utilisés pour l'observation des granules d'amidon, on peut citer par exemple un microscope optique classique (1ère colonne), un microscope à lumière polarisée (3ième colonne) ou un microscope électronique à balayage (5ième colonne).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

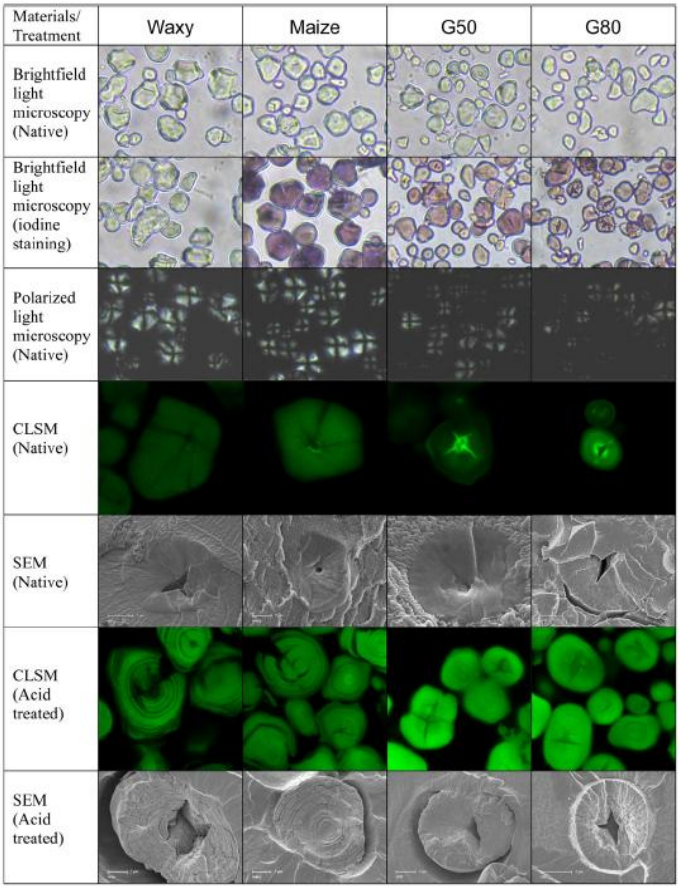



*Fig. A.11 Structures internes de différents amidons, avec ou sans traitement, observées avec différents microscopes [26].*

La deuxième catégorie de techniques permettant l'analyse de la gélatinisation, est celle qui s'effectue avec cisaillement. Parmi ces techniques, on retrouve notamment l'analyse mécanique dynamique (DMA), la rhéoscopie et la rhéométrie. Xie et al. [14] ont détecté grâce à cette technique un pic étroit dans l'évolution de tangente delta (tan $\delta$), qui représente le processus de gélatinisation de l'amidon sous cisaillement. Une comparaison des résultats obtenus en DSC et DMA a été utilisée afin d'interpréter les processus et les mécanismes de gélatinisation. Il a été montré des variations des propriétés physiques se produisant à la fois avant la transition thermique et après la transition, indiquant que le cisaillement améliore le processus de gélatinisation. La rhéoscopie a été employée par Yu et al. [27], afin de mesurer la viscosité sous contrainte en cisaillement, tout en observant les variations de tailles des particules d'amidon. Ils ont observé pour la première fois, une relation directe entre la viscosité et la variation de la taille du granule d'amidon. D'un point de vue de la dissolution du granule d'amidon, ils en ont déduit un processus en deux étapes :



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

le gonflement du grain d'amidon puis dissolution progressive de la couche externe du granule, après quoi la dissolution totale de la particule se produit en très peu de temps.

Enfin la dernière technique utilisée afin de caractériser le processus de gélatinisation est la rhéométrie. Xue et al. [28] ont mesuré la variation de couple d'un mélangeur interne de type Haake en fonction du temps et de la température pour caractériser le processus de gélatinisation et les propriétés rhéologiques de l'amidon sous contrainte en cisaillement. Ils ont observé un pic dans la variation du couple caractérisant le phénomène de gélatinisation et dépendant de la quantité d'eau, de la vitesse de mélange et de la température initiale. Singh et al. [29] ont utilisé la rhéologie en mode oscillatoire pour caractériser le phénomène de gélatinisation de divers amidons de pomme de terre ayant des tailles de grains différentes. Le gonflement des grains lors de la gélatinisation influence directement les propriétés rhéologiques de l'amidon entraînant une augmentation des modules élastiques (G') et visqueux (G''). Les auteurs ont conclu de cette étude que des distributions de taille de grain différentes d'amidon de même origine entraînent des différences significatives dans leurs propriétés. Une autre étude réalisée par Hsu et al. [30], a porté sur l'étude de la caractérisation de la gélatinisation d'une suspension d'amidon de riz par rhéologie en mode oscillatoire. Les auteurs ont découpé la variation des propriétés viscoélastiques en quatre phases : la suspension d'amidon, la transition sol-gel, la destruction du réseau puis la consolidation du réseau. Il a été démontré que la valeur maximale du module de conservation (G') ainsi que d'autres caractéristiques des changements du comportement viscoélastique étaient principalement associées à la proportion en amylose de cet amidon de riz. Enfin une dernière étude réalisée par Lil et al. [31] a porté sur le mécanisme de gelification et les propriétés rhéologiques d'amidon de riz. Les auteurs ont observé que dans un gel d'amidon, l'amylose éjectée des granules d'amidon peut former une matrice continue avec les granules gonflés encastrés à l'intérieur. Ils ont également remarqué que pendant la gélification, la concentration d'amylose éjectée était influencée par la proportion d'amylose dans le grain d'amidon, la concentration en amidon et la température de chauffe.

Enfin d'autres études ont été réalisées afin de caractériser les propriétés rhéologiques d'amidon, une fois le processus de gélatinisation fini (amidon plastifié). Della Valle et al. [32] ont étudié le comportement viscoélastique linéaire d'amidon de diverses



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

origines botaniques, et plastifiés en extrudeuse bi-vis avec différentes proportions de plastifiant. Il a été démontré qu'à basse déformation, l'amidon plastifié à un comportement viscoélastique de type gel. Ce comportement est sans doute expliqué par la structure semi-cristalline de l'amidon plastifié, dû à la présence d'amylose ayant une structure en hélice simple. De ce fait, le comportement viscoélastique de l'amidon plastifié est le résultat de l'élasticité du réseau cristallin et de la viscoélasticité de la phase amorphe. Un traitement mécanique, même de faible énergie, a montré une réduction de la cristallinité et une considérable diminution du module de conservation et du module de perte, mais tout en gardant un comportement de type gel. L'influence de la masse molaire et des branchements en considérant des amidons d'origines différentes, a été observée et a montré des différences dans le comportement rhéologique. Ces différences ont été attribuées à des caractéristiques moléculaires telles que la longueur et la linéarité des chaînes, favorables aux enchevêtrements dans la phase amorphe, plutôt que le renforcement de la structure cristalline.

Enfin Rodriguez-Gonzalez et al. [33] ont quant à eux étudié les propriétés rhéologiques et thermiques d'un amidon thermoplastique avec des quantités élevées en glycérol. Ils ont observé que les propriétés rhéologiques étaient clairement dépendantes de la proportion en glycérol. En effet la viscosité apparente diminue de 20% lorsque la quantité de glycérol est augmentée de 36 à 40%. De la même façon, une diminution des modules G' et G'' a été observée lorsque la proportion en glycérol est augmentée, et tout particulièrement lorsqu'elle passe de 29 à 33%. Suite à ces résultats, les auteurs ont suggéré une inversion de phase passant d'une matrice d'un réseau élastique dur à une matrice amorphe souple. Ainsi ils ont déterminé un seuil de plastification en glycérol de 30%, qui est important pour une stratégie de contrôle de la morphologie dans un mélange de polymères.

### La rétrogradation

La rétrogradation est un phénomène qui se produit lors du refroidissement de l'empois d'amidon, et qui a pour conséquence une réorganisation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine [34]. La figure A.12 illustre ce phénomène se déroulant après le



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

phénomène de gélatinisation et entraînant une augmentation de la viscosité lors du refroidissement.

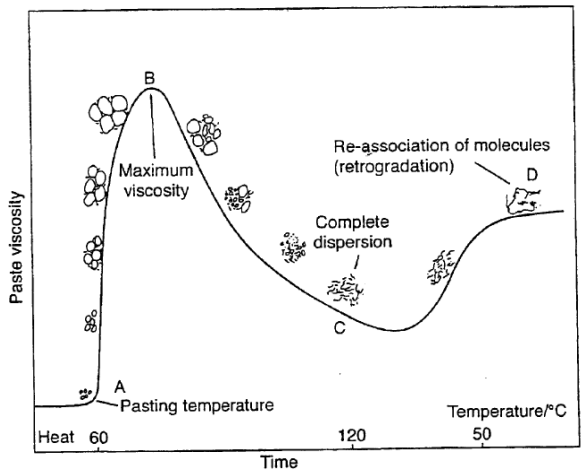



*Fig. A.12 Évolution de la viscosité en fonction de la température.*

Ce phénomène peut également se produire lorsque l'amidon plastifié est stocké à forte humidité relative ou lorsqu'il contient une forte proportion en plastifiant, ayant pour conséquence une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Dans ces conditions, le matériau se retrouve dans un état caoutchoutique dans lequel son taux de cristallinité peut fortement varier. Cette recristallisation peut s'effectuer pendant plusieurs semaines et entraîne une variation des propriétés mécaniques [35]. Cette variation des propriétés pourrait être expliquée par la formation de structures cristallines de type B pendant la rétrogradation [36].

### Les procédés de transformations

Comme précédemment indiqué, pour obtenir un amidon thermoplastique, des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques sont nécessaires. Deux techniques ont été majoritairement utilisées pour la mise en œuvre de l'amidon afin de lui faire perdre sa structure cristalline : l'extrusion et le casting.

L'extrusion tout d'abord, est une technique classique et très utilisée lors de la transformation et de la mise en œuvre des matériaux polymères. Sous l'action combinée



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

d'une énergie thermique (chauffage) et d'une énergie mécanique (rotation des vis), et grâce à l'ajout d'un plastifiant, l'amidon est progressivement transformé en un matériau visqueux et homogène. L'Énergie Mécanique Spécifique (EMS) est un paramètre important lors de la mise en œuvre de l'amidon, car elle influe sur le niveau de déstructuration de l'amidon [37]. Cette énergie est fonction du couple de la vis, de la vitesse de rotation et du débit massique. Elle se calcule grâce à l'expression suivante :

$$EMS\ (kJ/kg) = \frac{C\,v}{D} \qquad \text{Équation (A.1)}$$

Où C correspond au couple de l'extrudeuse (%), v est la vitesse de la vis et D est le débit massique. Selon Ollett et al. [38] pour obtenir la perte de la structure granulaire, il faudra une énergie mécanique spécifique équivalente à 115 W.h/Kg.

On peut observer un phénomène de dégradation pendant la transformation de l'amidon par extrusion. Ce phénomène a été mis en évidence par chromatographie d'exclusion stérique à chaud [39] et par mesures de viscosité intrinsèque [40]. La fragmentation de l'amidon a été partiellement attribuée à une dé-ramification des molécules. La dégradation des chaînes est notamment influencée par la teneur en eau, la température et la vitesse de vis, et donc par les énergies thermique et mécanique.

La deuxième technique développée dans la littérature [11, 41] est le cast pour l'obtention de films. L'amidon est chauffé au-delà de la température de gélatinisation en présence d'un excès d'eau. Cette température dépend de l'origine botanique de l'amidon (cf. tableau A.4). A partir d'un mélange de 1 à 6% en masse d'amidon dans l'eau, la solubilisation s'effectue soit grâce à un réacteur type Brabender sous pression atmosphérique à 90-95°C [42] ou dans un réacteur haute pression sous atmosphère inerte à 120-140°C [11, 12]. Puis la solution est coulée dans un moule et refroidie.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### A-1.2.2 Les plastifiants de l'amidon

La plastification étant une étape essentielle afin de détruire les sphérolites présentes dans les granules et de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique. Le choix du plastifiant est aussi un paramètre important. Le plastifiant a pour effet d'abaisser à la fois la température de transition vitreuse et la température de fusion de l'amidon [43]. Le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon, de par son caractère hydrophile est l'eau [44-46]. Cependant l'eau est un composé volatil susceptible de s'évaporer pendant l'étape de mise en œuvre ou pendant le conditionnement ultérieur. La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation d'interactions intermoléculaires et de ce fait une évolution des propriétés du matériau. C'est pour cette raison que d'autres molécules moins volatiles sont utilisées.

Parmi ces molécules, la famille des polyols est la plus employée dans la littérature, puisque de par les groupes hydroxyles présents sur ces molécules, ils sont capables de venir rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes pour en créer des nouvelles. Une autre famille largement rencontrée dans la littérature rassemble les molécules ayant des groupes amides. Enfin on peut trouver des mélanges de plastifiants.

De manière générale, le pouvoir plastifiant d'une molécule dépendra de sa masse molaire et du nombre de groupes hydroxyles présents sur la molécule. En effet la masse molaire va directement influencer la diffusion de la molécule dans les granules d'amidon. Plus la molécule aura une masse molaire faible et plus la diffusion sera bonne. Concernant le nombre de groupes hydroxyles, plus le nombre de fonction alcool sera important, meilleur sera le pouvoir plastifiant de la molécule.

#### Les polyols

Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol [33, 47]. Le pouvoir plastifiant de ce dernier est très bon à partir de faibles températures (~ 60°C) dû à sa relativement faible masse molaire et à son nombre



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

important de groupes hydroxyles par molécule (i.e. 3). Le problème majeur rencontré avec l'amidon plastifié avec du glycérol, c'est qu'il reste sensible à la rétrogradation. D'autres polyols sont également utilisés pour plastifier l'amidon. On peut citer par exemple les glycols [41, 48], le sorbitol [41], le xylitol [49] et des sucres tels que le sucrose [50], le fructose [51] ou le glucose [52]. On peut également trouver des mélanges de polyols. Qiao et al. [49] ont par exemple mélangé du glycérol avec des polyols de masses molaires plus élevés tels que le xylitol, le sorbitol ou le maltitol. Ils ont observé que l'ajout d'un plastifiant de haute masse molaire à un plastifiant conventionnel (i.e. le glycérol) améliorait la stabilité thermique et la contrainte à la rupture. Follain et al. [53] ont quant à eux étudié l'effet sur les propriétés mécaniques de l'ajout du maltose sur le système amidon/glycérol/eau. Ils ont observé que l'ajout de maltose avait un effet co-plastifiant efficace pour une concentration en glycérol supérieure au point de saturation de l'amidon. Ils ont également remarqué une augmentation de la déformation à la rupture avant et au point de saturation puis une diminution.

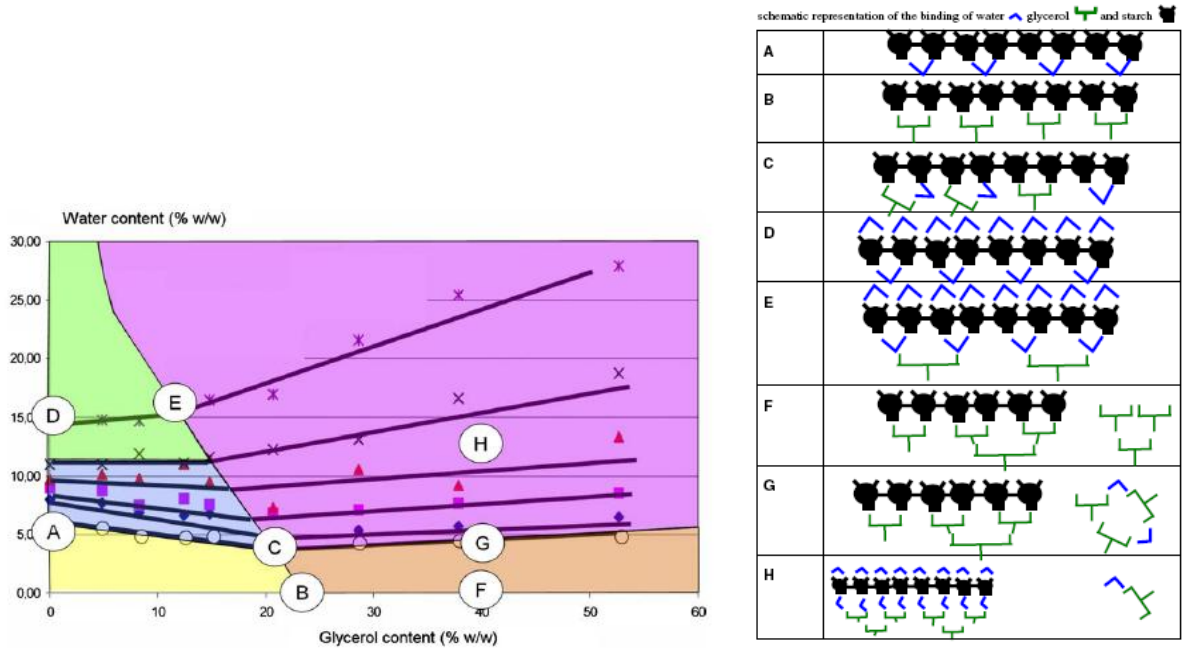
**Les amides**

La deuxième catégorie de plastifiant que l'on peut trouver dans la littérature, sont les plastifiants contenant des groupes amides. Ainsi Ma et al. [54] ont étudié la capacité du formamide, de l'urée et de l'acétamide à plastifier l'amidon, en prenant comme référence le glycérol. Ils ont observé que le fait d'utiliser ces plastifiants contenant des groupes amides réduisait considérablement la rétrogradation qui est fortement présente lorsque le glycérol est utilisé, et diminue la reprise en eau. Ces résultats sont attribués à la plus grande force des liaisons hydrogènes développée par les fonctions amides comparées à celles des hydroxyles des polyols. Enfin similairement aux polyols, des travaux ont porté sur les mélanges de ces plastifiants. Ainsi Ma et al. [55] ont mélangé l'urée et le formamide et ont évalué la capacité de ce mélange à jouer le rôle de plastifiant. Il a été démontré que le mélange de ces plastifiants conduisait à une meilleure stabilité thermique et à de meilleures propriétés mécaniques. Il a également été montré que le mélange de ces deux plastifiants réduisait le phénomène de rétrogradation de l'amidon.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Quel que soit le plastifiant employé, l'eau est toujours présente dans le matériau. On a donc au final des systèmes au minimum ternaires pouvant présenter une séparation de phase. Ce phénomène a notamment été illustré par Lourdin et al. [56, 57] qui ont observé l'apparition de domaines enrichis ou appauvris en glycérol. Plus récemment Godbillot et al. [58] ont réalisé un diagramme de phase (Figure A.13a) représentant l'humidité relative de films d'amidon en fonction de la proportion en glycérol. Sur ce diagramme, ils ont placé des points caractéristiques (A, B, C …) qu'ils ont tenté d'interpréter grâce à des schémas (figure A.13b) des molécules d'eau (molécules bleues), de glycérol (molécules vertes) et d'amidon (molécules noires) et leurs interactions. En fonction du taux de glycérol et d'humidité relative, le plastifiant se trouverait sous différents états dans la matrice amylacée. Ce plastifiant peut occuper les sites de sorption spécifiques de l'amidon à faible teneur en eau et en glycérol, ou au contraire se trouver dans un état libre lorsque ces sites de sorption sont saturés, à forte humidité relative ou à forte concentration en glycérol. On peut clairement observer qu'à partir d'une certaine concentration de glycérol, les molécules de glycérol et d'eau forment des liaisons entre elles, créant des domaines riches en glycérol.




*(a)* *(b)*

*Fig. A.13 (a) Diagramme de phase représentant l'adsorption d'eau en fonction de la quantité de glycérol ; (b) Schéma représentant les liaisons entre l'amidon, le glycérol et l'eau.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### A-1.3 Modifications chimiques de l'amidon

L'amidon peut être modifié chimiquement du fait de la présence des nombreux groupes hydroxyles tout au long des chaînes d'amidon. Tomasik et al. [59] ont réalisé une revue très complète sur les diverses modifications chimiques par voie solvant que l'on peut effectuer sur l'amidon. On peut citer par exemple diverses réactions telles que : l'oxydation, la réduction, l'éthérification, l'acétalation, l'estérification, l'acétylation ou encore l'halogénation.

Xie et al. [60] ainsi que Raquez et al. [61] ont publié des revues concernant la modification chimique de l'amidon en voie fondue en utilisant une extrudeuse en tant que réacteur chimique. Cette technique aussi appelée extrusion réactive (REX) permet le l'utilisation de polymères de hautes viscosités en l'absence de solvant. Elle offre également une grande flexibilité opérationnelle, en raison de la large gamme de conditions de mise en œuvre, telles que la variation de la température, de la pression, la possibilité d'injection multiple, et le contrôle du temps de séjour. Ainsi de nombreuses modifications chimiques de l'amidon ont été réalisées en REX tels que : du greffage de monomères sur l'amidon [62], l'oxydation de l'amidon [63], la cationisation de l'amidon [64-66], ou encore des réactions de dérivation acide/acétyle sur l'amidon [67, 68]

### A-1.4 Conclusion

On a pu se rendre compte au cours de cette partie bibliographique sur l'amidon, que ce matériau n'était pas un polymère conventionnel mais plutôt complexe. En effet l'amidon natif sous forme de granules n'est que très peu utilisé dans le domaine de la plasturgie, et une étape de plastification est nécessaire afin entre autres de détruire sa structure cristalline. Cette étape cruciale est cependant réalisable grâce aux procédés classiques de mise en œuvre et ayant fait l'étude de nombreux travaux dans la littérature est de ce fait bien connue et surtout bien maîtrisée. En fonction de la nature et de la teneur en plastifiant, il est possible d'obtenir toute une gamme de propriétés mécaniques, depuis un matériau rigide et fragile à une matière souple et déformable. L'amidon plastifié reste cependant



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

sensible aux conditions atmosphériques, principalement à l'eau, ainsi qu'au vieillissement. Dans tous les cas, ses propriétés mécaniques restent insuffisantes comparées à celles des polymères synthétiques classiques pour une application industrielle. De nombreuses stratégies ont été développées pour contribuer à l'amélioration de ses propriétés. L'une d'entre elles consiste à mélanger l'amidon plastifié à d'autres polymères naturels ou synthétiques.

## A-2. Les mélanges de polymères : Généralités

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficile à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau. D'une manière générale, deux polymères de natures chimiques différentes sont non miscibles entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique.

### A-2.1 Thermodynamique des mélanges de polymères

D'une manière générale, la thermodynamique nous permet de calculer l'enthalpie libre de mélange par la relation suivante :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_{comb} \qquad \text{Équation (A.2)}$$

Où $\Delta H_M$ correspond à une enthalpie d'interaction : c'est la partie énergétique liée aux interactions. $\Delta S_{comb}$ correspond à l'entropie combinatoire : c'est la partie liée aux conformations et au désordre. Pour que le mélange ait une chance d'être miscible, il faut



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

que l'enthalpie libre de mélange soit négative ($\Delta G_M < 0$). L'enthalpie libre ΔG est une fonction d'état thermodynamique qui, en tant que telle, rend compte de l'état dans lequel se trouve le système constitué par les deux polymères mélangés. C'est une condition nécessaire mais pas suffisante car le mélange peut être immiscible (séparation de phase) bien que l'enthalpie libre de mélange soit négative dans tout le domaine de composition.

D'après les principes de la thermodynamique, c'est la valeur de ΔG qui nous renseigne sur la stabilité du mélange [69]. Si ΔG < 0, le mélange est stable, mais très rares sont les cas où cette condition est satisfaite entraînant le fait que la grande majorité des mélanges de polymères sont non miscibles. On peut rencontrer ces rares cas lorsqu'il existe des interactions préférentielles entre les polymères mélangés qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable ; ce peut être par exemple des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser dans un pseudo-réseau.

Dans les autres cas, il faut essayer de rendre ΔG aussi faible que possible, voire négatif. C'est en général difficile, car ΔG étant lié à la structure chimique, les polymères de nature différente ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer. Une autre solution est de placer les polymères dans un état hors équilibre. Pour cela, on peut procéder à un mélange mécanique. On peut ainsi parvenir à disperser des polymères et on peut figer la dispersion par trempe du matériau. On peut aussi jouer sur la valeur de l'enthalpie ΔH qui regroupe l'ensemble des forces internes d'attraction ou de répulsion qui peuvent exister, liées à la structure chimique et à la polarité des chaînes.

Par rapport à un volume de référence, plus les molécules seront petites, plus le nombre d'arrangements possibles sera grand et plus ΔS sera élevé. Donc, plus la longueur des chaînes sera grande, plus ΔS sera faible et plus la possibilité d'avoir ΔG < 0 sera faible. On trouve donc ici l'explication thermodynamique aux problèmes d'immiscibilité de nombreux polymères.

Il est possible de calculer l'énergie libre de mélange grâce à la théorie de Flory-Huggins, en émettant quelques hypothèses simplificatrices :



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

1. les chaînes sont isomoléculaires
Hypothèse de champ moyen (sans solvant et degré de polymérisation de A ($N_A$) égal à celui de B ($N_B$))

2. les chaînes sont idéales. Elles sont placées dans le réseau selon une marche au hasard et on considère qu'il n'y a pas de volume exclu.

3. les fluctuations de concentrations sont négligeables.
La probabilité d'avoir un motif A à côté d'un B correspond à la composition globale.

4. la compressibilité est négligeable ($\Delta V = 0$)
(La fraction volumique de motif $\varphi_i$ est égale à la fraction molaire)

5. l'interaction effective $kT\,\chi = \frac{\Delta H}{\varphi_A \varphi_B}$ est constante
Avec χ : paramètre d'interaction de Flory, k : la constante de Boltzmann et T : la température en kelvin.
Cette approximation est bonne lorsque qu'il n'y a que des forces de Van der Waals.

Comme indiquée dans la figure A.14, pour un mélange de polymères A et B, l'entropie peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\Delta S = -k\left(n_A Ln\varphi_A + n_B Ln\varphi_B\right) \qquad \text{Équation (A.3)}$$

Avec k la constante de Boltzmann, $n_A$ et $n_B$ le nombre de molécules de A et B, $N_A$ et $N_B$ le degré de polymérisation de A et B et $\varphi_i = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B}$.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

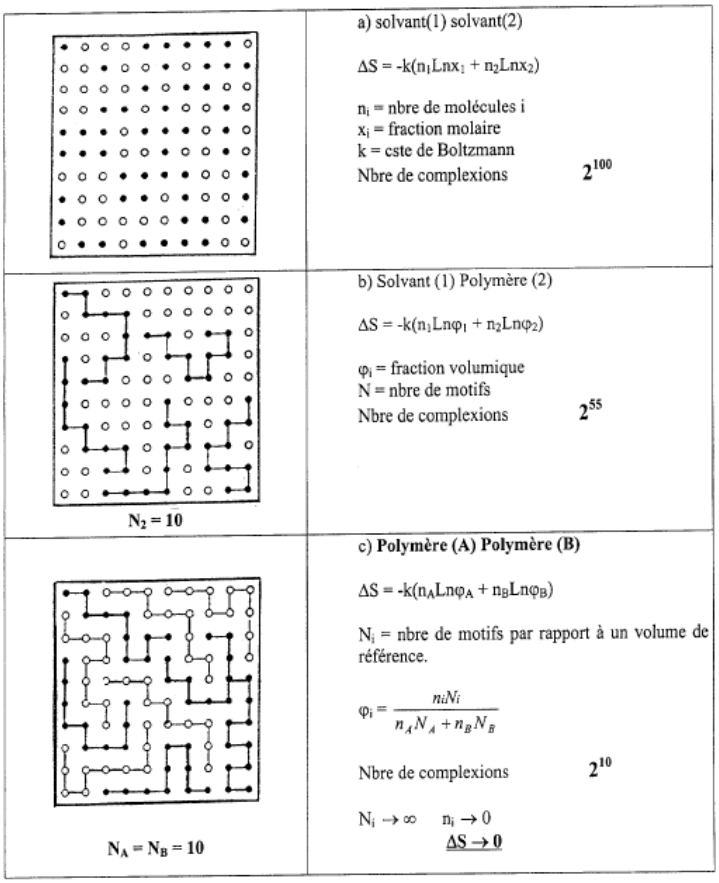



*Fig. A.14 Représentation du nombre possible d'arrangements*

En admettant que seuls les motifs voisins interagissent, l'enthalpie peut être exprimée de la façon suivante :

$$\Delta H = kT\chi\varphi_A\varphi_B \qquad \text{Équation (A.4)}$$

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory.

L'enthalpie libre de mélange par site en tenant compte de l'entropie et de l'enthalpie exprimé ci-dessus peut donc s'écrire :

$$\Delta G = kT\left(\frac{\varphi_A}{N_A}Ln\varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B}Ln\varphi_B + \chi\varphi_A\varphi_B\right) \qquad \text{Équation (A.5)}$$

On peut donc conclure que pour avoir une enthalpie libre négative, il faut que le paramètre d'interaction de Flory soit négatif ou très faible. L'estimation de la valeur de ce paramètre pour un mélange de deux polymères pourrait donner une idée de l'affinité entre ces deux polymères : des interactions faibles entraînent une augmentation de χ. A l'inverse,



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

une valeur de χ faible indique que les deux polymères présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité.

De la théorie de Flory-Huggins, on peut tirer des paramètres recouvrant différentes notions cependant relativement voisines. Ces différents paramètres permettent d'aboutir à l'expression de tensions de surface propres à chaque polymère, à partir desquelles on se ramènera à l'expression de tensions interfaciales responsables de la morphologie et de la cohésion du mélange final.

### A-2.2 Développement de la morphologie.

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi en fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie. En considérant deux polymères, lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera alors de morphologie nodulaire. Lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, on a accroissement de son volume jusqu'à percolation des deux phases. On obtient ainsi une morphologie co-continue dans laquelle les deux phases se sont rejointes en une phase unique et continue. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules ont fusionné avec la phase continue. Ce phénomène d'évolution de la morphologie en fonction de la proportion d'un polymère en fonction d'un autre est schématisé dans la figure A.15.

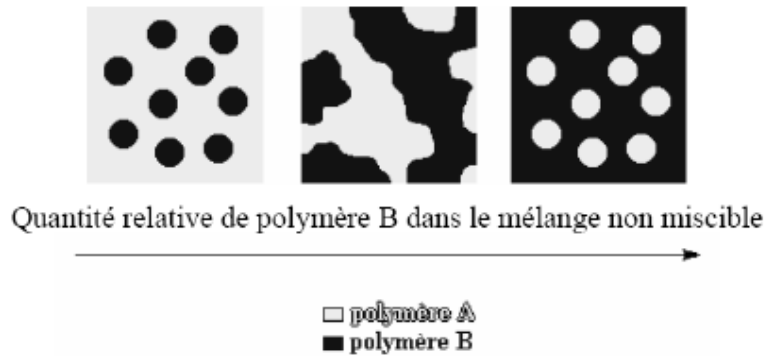



*Fig.A.15 Évolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Comme on peut le voir sur la figure A.16, selon les conditions de mélangeage de l'ensemble (inclusions + matrice), les inclusions peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou bien fibrillaire.

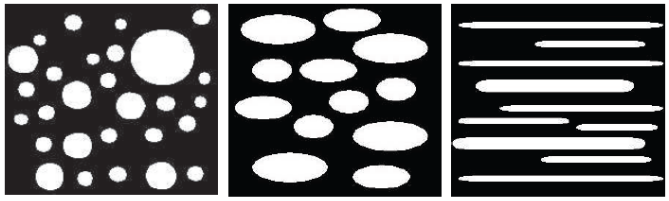



*Fig. A.16 Morphologie (a) d'inclusions sphériques, (b) ellipsoïdales, (c) fibrillaires.*

Pendant l'étape de mise en œuvre des mélanges de polymères, plusieurs paramètres critiques entrent en jeu dans la détermination de la taille finale et la distribution de taille de la phase minoritaire tels que : la composition, la tension interfaciale, le ratio de viscosité des phases et les conditions de mise en œuvre tels que le temps de mélangeage, la vitesse des rotors ou de vis et le type de mélangeur. En 1995, Scott et Macosko [70] ont proposé un mécanisme concernant le développement de la morphologie dans les mélanges de polymères non miscibles pendant les étapes initiales de mélange. Comme on peut le voir sur la figure A.17, il y a tout d'abord la formation de feuilles ou de rubans de la phase dispersée dans la matrice, qui sont extirpés d'une grande masse de phase dispersée. Le mécanisme de formation de feuille ou ruban n'est pas très clair. Deux explications seraient plausibles : ils pourraient être formés et tirés dans le champ d'écoulement dans le mélangeur ou ils pourraient se former lorsqu'une grande partie de la phase dispersée serait traînée sur une surface chaude telles que : la paroi du mélangeur, le rotor ou une particule de polymère plus chaude. En raison des effets d'écoulement et de la tension interfaciale, ces feuilles sont instables entraînant la formation de trous remplis de matrice. Lorsque ces feuilles ou rubans atteignent une taille et une concentration suffisantes, une structure fragile de type dentelle se forme et commence à se briser en morceaux de formes irrégulières dus à l'écoulement et aux forces interfaciales. Ces morceaux sont approximativement du même diamètre que les particules générées dans le mélange sur des longs temps de mélangeage. Enfin ces morceaux continuent à se briser jusqu'à ce que toutes les particules deviennent pratiquement sphériques.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

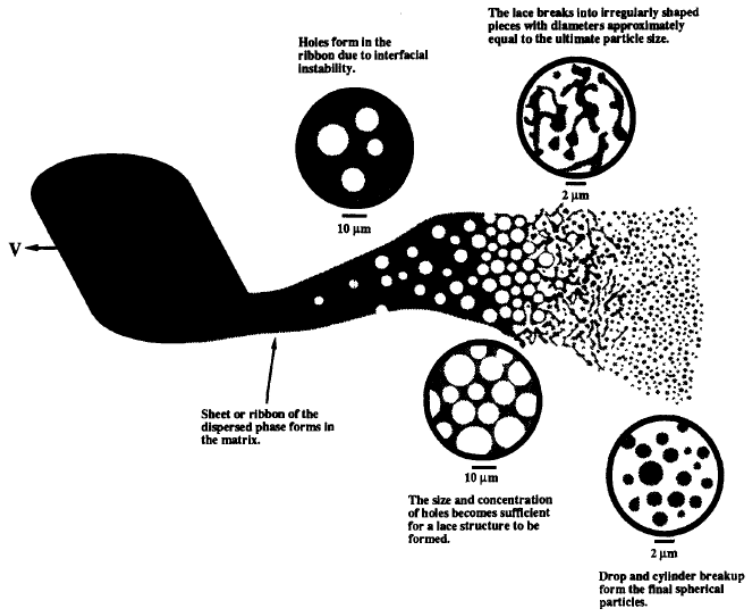



*Fig. A.17 Mécanisme proposé par Scott et Macosko concernant le développement de la morphologie dans les mélanges polymères dans sa phase initiale [55]*

Lee et al. [71, 72] ont mené deux études concernant l'évolution de la morphologie de mélange de polymères durant l'étape de mélangeage dans un mélangeur interne et en extrudeuse bi-vis. Ces deux techniques de mélange sont les plus employées en laboratoire pour la réalisation de mélanges de polymères. Dans leur première étude, concernant l'évolution de la morphologie en mélangeur interne, ils ont étudié cinq mélanges : nylon6/polyéthylène haute densité (HDPE), poly(méthyl méthacrylate) (PMMA)/polystyrène (PS), polycarbonate (PC)/PS, PS/HDPE et PS/polypropylène (PP). Les observations d'évolution de la morphologie basée sur l'étude qu'ils ont réalisé sont résumées dans la figure 18 ci-dessous. En référence à la figure A.18, la température de fusion ($T_f$) des constituants du mélange joue un rôle important dans l'évolution de la morphologie. Lorsque que la température de mélange est comprise entre les températures de fusion des deux composants ($T_{f,A} < T < T_{f,B}$), alors le composant A forme la matrice dans laquelle le composant B toujours dans l'état solide est en suspension. Lorsque $T > T_{f,A} > T_{f,B}$, on obtient une matrice constituée du polymère A et de gouttelettes de polymère B dispersées dans la matrice. A cette température, si la viscosité du composant B est inférieure à celle du composant A et/ou le composant B est majoritaire, une inversion de phase peut avoir lieu ayant le composant B comme phase continue et le composant A comme phase dispersée. Cette inversion de phase passe par une morphologie co-continue.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

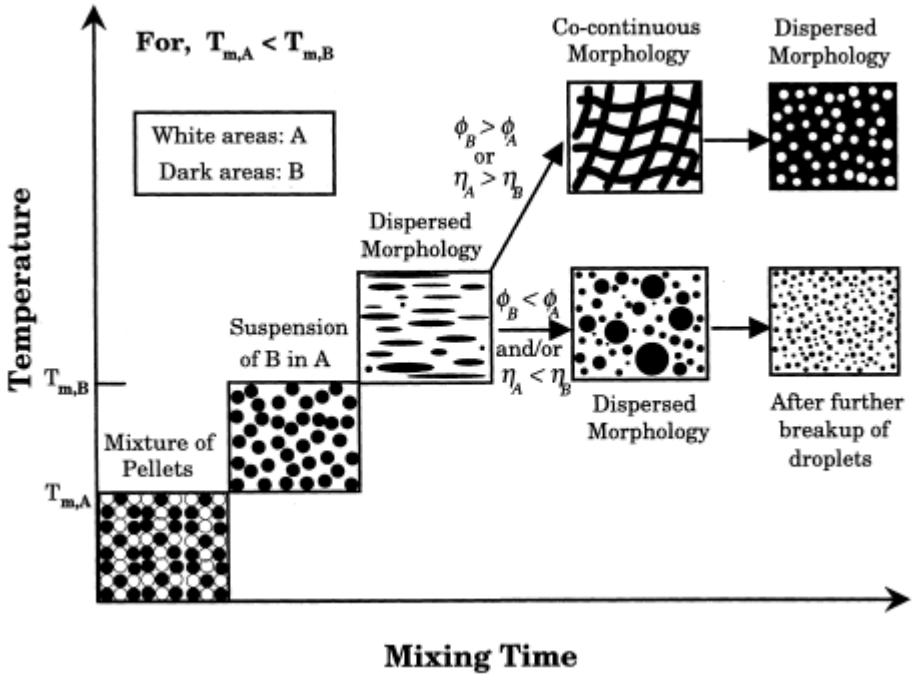



*Fig.A.18 Schéma décrivant l'évolution de la morphologie du mélange pendant l'étape de mélangeage de deux polymères immiscibles dans un mélangeur interne [73].*

Il a été démontré que durant l'étape de mélange de polymères fondus en mélangeur interne, la morphologie de mélanges binaires de polymères immiscibles dépend parmi de nombreux facteurs de : la température de mélange relative à la température de fusion de polymère cristallin, la vitesse de rotation des pales (l'intensité de mélange), la durée de mélange, le rapport de viscosités des constituants et de la composition du mélange. Similairement à leur première étude, ils ont montré que l'évolution de la morphologie durant l'étape de mélange en extrudeuse bi-vis dépendait également de : la température de fusion des constituants du mélange, de la durée de mélange (et donc du temps de séjour), de la vitesse de vis, du rapport de viscosité et de la composition du mélange.

D'un point de vue plus quantitatif, la formation de la phase dispersée est gouvernée par deux nombres adimensionnels introduits par Taylor [74, 75] lors de l'étude d'une goutte newtonienne en cisaillement simple: le ratio de viscosité (p) de la phase dispersée ($\eta_d$) et de la matrice ($\eta_m$) :

$$p = \eta_d \,/\, \eta_m \qquad \text{Équation (A.6)}$$



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Et le nombre capillaire Ca :

$$Ca \equiv \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{2\gamma_{12}} \qquad \text{Équation (A.7)}$$

Où $\dot{\gamma}$ correspond à la vitesse de cisaillement, $\eta_m$ à la viscosité de la matrice, D au diamètre de la goutte et $\gamma_{12}$ à la tension interfaciale. Pour un écoulement en cisaillement simple, Taylor a compensé les forces interfaciales et les forces de cisaillement pour obtenir une relation décrivant la taille maximale de goutte qui peut être stable :

$$D = \frac{4\gamma_{12}(p+1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}p+4\right)} \qquad \text{Équation (A.8)}$$

Cette relation est valide pour de petites déformations dans des fluides newtoniens et prédit qu'il ne peut y avoir de rupture de goutte pour p > 2,5. Dans le cas d'un écoulement élongationnel, les expériences et la théorie prédisent un abaissement du nombre capillaire critique comparé à un écoulement en cisaillement simple. Grace [76] en 1982, a réalisé des travaux relativement importants concernant la rupture de gouttes newtoniennes en cisaillement simple et en écoulement élongationnel. Comme on peut le voir sur la figure A.19, représentant l'évolution du nombre capillaire en fonction du rapport des viscosités, en écoulement sous cisaillement simple la rupture n'est plus possible pour un rapport de viscosité égale à 4.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

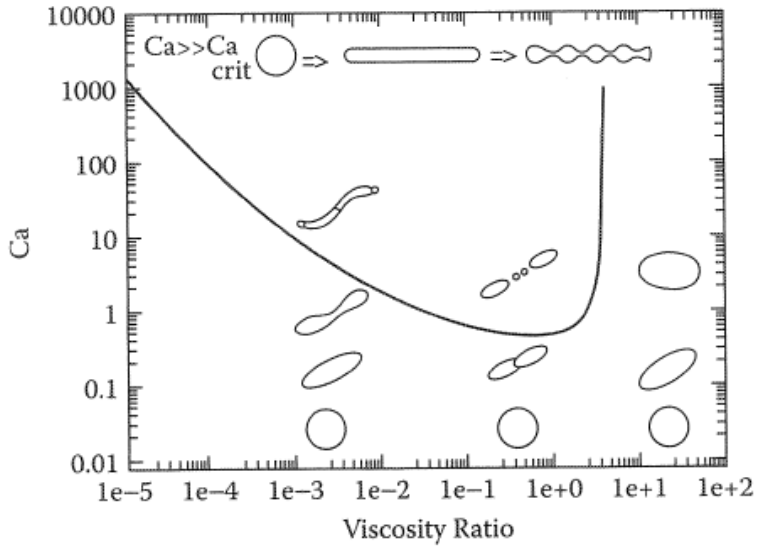



*Fig. A.19 Courbe de Grace décrivant l'évolution du nombre capillaire (Ca) en fonction du rapport des viscosités (p) [76].*

De Bruijn [77] par la suite a déterminé une expression empirique (équation (A.9)) permettant le calcul de la valeur du nombre capillaire critique ($Ca_{crit}$) à partir du rapport des viscosités du mélange considéré :

$$Log(Ca_{crit}) = -0.506 - 0.0994 * Log(p) + 0.124 * (Log(p))^2 - \frac{0.0115}{Log(p) - 0.6107} \quad \text{Équation (A.9)}$$

L'effet du rapport de viscosité sur la taille de goutte a également été étudié sur des mélanges à l'état fondu [78]. Ainsi Wu [79] a étudié la formation de la phase dispersée dans des mélanges incompatibles durant la mise en oeuvre avec une extrudeuse bi-vis co-rotative en utilisant le nylon et un polyester comme matrice et des caoutchoucs ethylène-propylène comme phases dispersées. En corrélant le nombre capillaire (Ca) et le rapport des viscosités (p), il a déterminé une expression empirique pour calculer le rayon de gouttelette de la phase dispersée :

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} 4 \left[ \frac{\eta_d}{\eta_m} \right]^{\pm 0.84} \quad \text{Équation (A.10)}$$



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Où $\eta_d$ et $\eta_m$ représentent la viscosité de la phase dispersée et de la matrice respectivement, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, $\gamma_{12}$ la tension interfaciale et R le rayon de la phase dispersée. Le signe positif de l'exposant est employé lorsque le rapport de viscosité est supérieur à 1 et négatif lorsque le rapport est inférieur à 1. Serpe et al. [80] ont modifié cette relation afin de prendre en compte les fractions volumiques de chaque constituant et de la coalescence des gouttelettes :

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \frac{\left(\eta_d / \eta_m\right)^{\pm 0.84}}{\left[1 - 4\left(\varphi_d \varphi_m\right)^{0.8}\right]} \qquad \text{Équation (A.11)}$$

Où $\varphi_d$ et $\varphi_m$ représentent la fraction volumique de la phase dispersée et de la matrice respectivement. L'ajout d'un facteur dépendant de la composition du mélange permet de tenir compte de l'augmentation de la probabilité des collisions avec l'augmentation du volume de la phase dispersée. Ainsi, à concentration importante de la phase minoritaire, la taille des particules dépend d'un équilibre entre coalescence et rupture. En concentration diluée, l'équation (A.11) rejoint celle de Wu et prédit que la rupture est le phénomène dominant.

Ces modèles ont été validés de nombreuses fois pour des mélanges de polymères ayant des comportements rhéologiques classiques. Cependant l'amidon ne présente pas un comportement viscoélastique classique de type Maxwell que l'on peut rencontrer dans la plupart des polymères thermoplastiques, mais ressemble davantage à celui de polymères réticulés ou à celui d'un PolyChlorure de Vinyle (PVC) caractérisé par un module élastique supérieur au module visqueux sur toute la gamme de fréquence. Ainsi, des études plus récentes dévouées à la déformation de gouttelettes ayant un comportement complexe ont montré que ces systèmes obéissent aux règles générales de déformation en supposant que le rapport des viscosités correspond au rapport des viscosités en cisaillement. Par exemple, Deyrail et al. [81] ont montré que dans un mélange immiscible de polymères (copolymère réticulé d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) dispersé dans une matrice de poly(diméthyle siloxane) (PDMS)), même juste après le point de gel, une gouttelette solide viscoélastique



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

peut être déformée et suit la règle standard pour un rapport de viscosité donné à une vitesse de cisaillement spécifique.

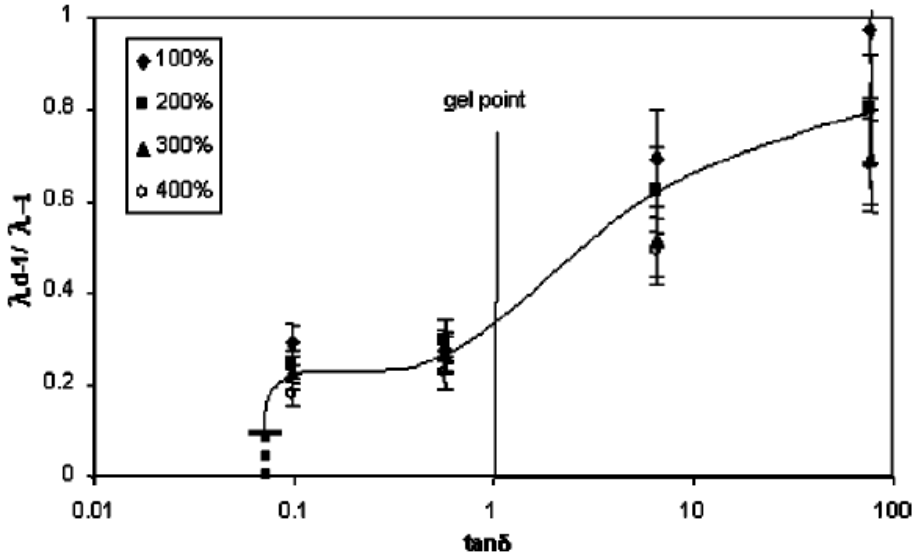



*Fig. A.20 Évolution de la déformation normalisée de gouttelettes en fonction de tan δ [81].*

Comme on peut le voir sur la figure A.20 ci-dessus représentant l'évolution de la déformation normalisée de gouttelettes ($\lambda_d$-1/$\lambda$−1) en fonction de tan $\delta$, les auteurs ont mis en évidence qu'il n'y avait pas d'effet majeur sur la déformation de gouttelettes au niveau du point de gel. Une diminution drastique de la déformabilité a été observée seulement pour une valeur de tan $\delta$ inférieur ou égale à 0.07 correspondant à une fraction de polymère insoluble de 85%. Dans la figure A.21 ci-dessous, représentant l'évolution de la déformation en fonction du rapport des viscosités en cisaillement avant le point de gel, et en fonction du module à l'équilibre après le point de gel, il a été démontré que comme précédemment il n'y avait pas de changement près du point de gel. Les auteurs ont également observé qu'avant le point de gel, le modèle de Taylor était en accord avec les résultats expérimentaux.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

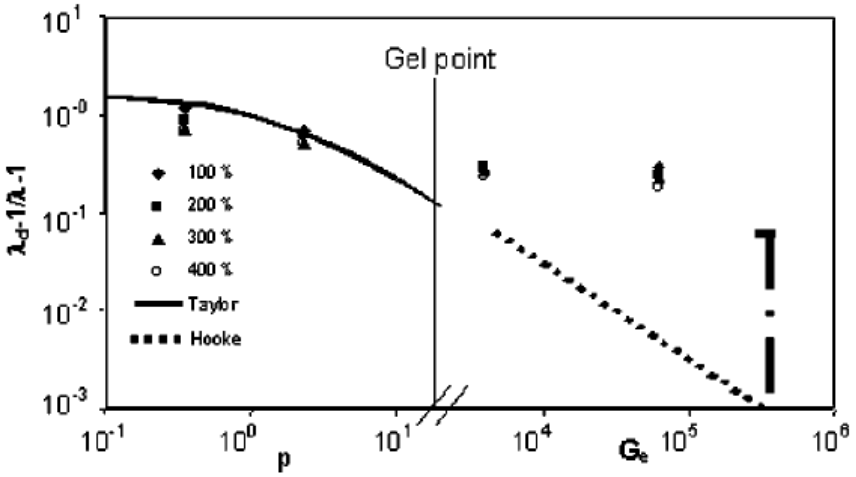



*Fig. A.21 Évolution de la déformation normalisée de gouttelettes. Avant le point de gel : en fonction du rapport des viscosités en cisaillement. Après le point de gel : en fonction du module à l'équilibre (Ge) [81].*

Desse et al. [82, 83] ont pour leur part étudié la déformation et la rupture de gouttelette sous cisaillement de suspension de granules d'amidon dans une matrice de PDMS. Il a été montré que la variation du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité évoluait de la même façon comparé à celle de gouttelettes Newtoniennes mais été décalée vers des valeurs de rapport de viscosités plus basses d'environ deux décades, comme on peut le voir sur la figure A.22 ci-dessous. Ainsi la limite supérieure du rapport de viscosité pour la rupture d'une gouttelette en suspension (p ~ 0.1) est très inférieure à celle d'une gouttelette fluide (p = 3.5 – 4). L'hypothèse vient du fait que, dû à la friction inter-particules, les contraintes internes dans la gouttelette sont plus faibles comparées à la contrainte moyenne appliquée.

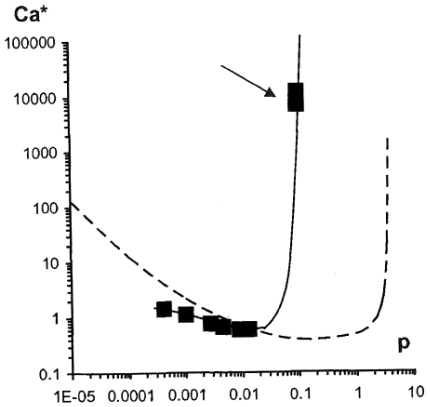



*Fig. A.22 Nombres capillaires critiques en fonction du rapport de viscosité pour les gouttelettes d'amidon (points) et pour un fluide newtonien basé sur l'approche de De Bruijn (pointillés) [83].*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Il a également été démontré que les propriétés élastiques de la suspension étaient gouvernées par la déformabilité des granules d'amidon et non pas par la réponse élastique des macromolécules en solution. La rupture des gouttelettes en suspension provoquée par le cisaillement ne dépend pas uniquement des paramètres classiques que sont le nombre capillaire et le rapport de viscosité, mais aussi des interactions des particules, de leurs déformabilités, leurs orientations et leurs réorganisations dans l'écoulement ainsi que de leurs tailles, leurs formes, leurs nombres et la polydispersité.

### A-2.3 Stratégie de compatibilisation de mélange de polymères.

L'importance de l'interface dans des systèmes polymères multiphasiques est depuis longtemps reconnue. Les interactions physiques et chimiques aux limites entre deux phases contrôlent les performances globales de mélanges de polymères immiscibles. Des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes de mélanges de polymères immiscibles doivent être reliées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases. Xanthos et al. [84, 85] ont clairement résumé les différentes voies utilisées afin de compatibiliser un mélange de polymères.

Il existe globalement deux voies pour améliorer la compatibilité. La première se fait grâce à l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant). Ce compatibilisant doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou capable de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Dans cette catégorie, on peut trouver entre autres les copolymères greffés ou blocs ainsi qu'une grande variété de produits chimiques réactifs de faibles masses molaires. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère bloc comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. Un copolymère peut être considéré comme agent interfacial dès lors qu'il agit à l'interface comme un émulsifiant. La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion. Pendant le mélange à l'état fondu de deux polymères



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

fonctionnalisés, des blocs inter-chaînes ou des copolymères greffés peuvent être formés à des concentrations diverses par liaisons covalentes ou ioniques. Les compatibilisants formés in situ ont des segments chimiquement identiques à ceux des homopolymères non réactifs et sont supposés être localisés préférentiellement à l'interface, abaissant la tension interfaciale.

Une liste non exhaustive de réactions chimiques pouvant se dérouler pendant une étape de compatibilisation réactive dans un mélange de polymères est proposée dans la figure A.23. Ainsi on peut retrouver les principaux groupes réactifs les plus fréquemment utilisés tels que la fonction anhydride, une fonction époxy, une fonction oxazoline ou encore un isocyanate. Toutes ces fonctions sont capables de réagir avec une amine primaire et pour la plupart avec un acide carboxylique.

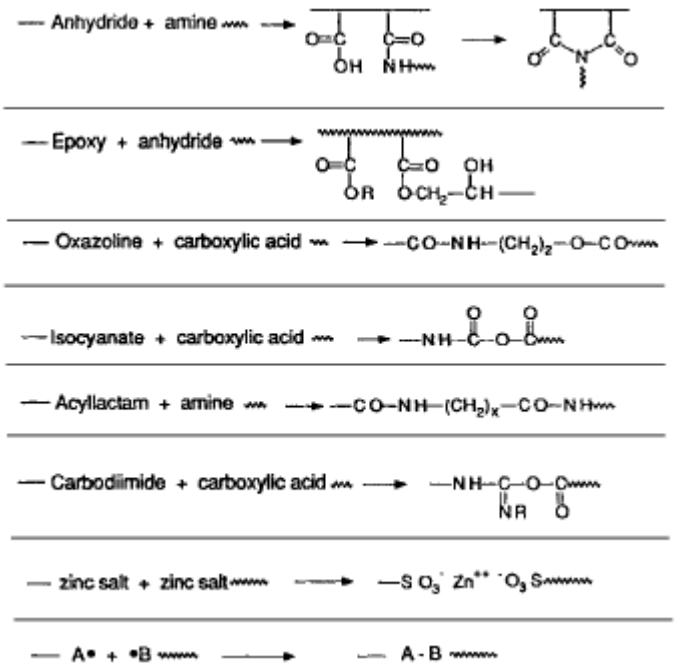



*Fig. A.23 Réactions chimiques de compatibilisation que l'on peut rencontrer dans des mélanges de polymères [85]*

Mais la réduction de taille de la phase dispersée ne peut pas s'expliquer uniquement par la réduction de la tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée. Il a donc été proposé une autre explication en admettant que le copolymère bloc puisse aussi agir sur la taille des gouttelettes par la suppression de la coalescence. Sundararaj et Macosko [86] ont



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

expliqué la suppression de la coalescence en termes d'interaction stérique entre les gouttelettes résultant de la compression entre les couches de copolymères blocs attachés aux interfaces. Comme on peut le voir sur la figure A.24, deux gouttelettes qui ont une couche de copolymère di-bloc ou de copolymère greffé à l'interface ont moins tendance à coalescer puisque les copolymères forment une enveloppe autour de la gouttelette. Les auteurs ont prédit que la suppression de la coalescence est plus efficace avec des copolymères blocs de hautes masses molaires.

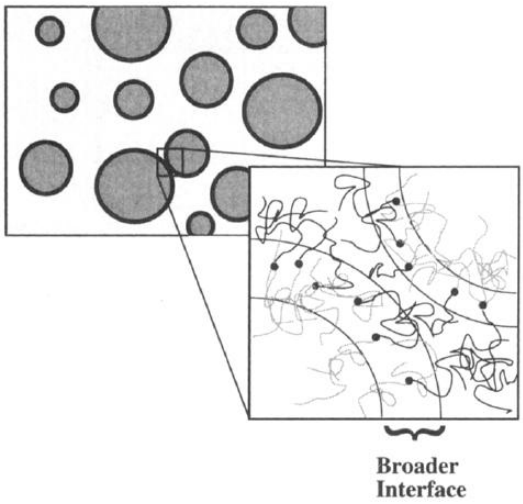



*Fig. A.24 Schéma expliquant la suppression de la coalescence dû à la couche de copolymères situés à l'interface [86].*

Milner et al. [87] quant à eux, ont expliqué la suppression de la coalescence par une force (force de Marangoni – transfert de masse le long d'une interface entre deux fluides dû à un gradient de tension de surface) induite par un gradient de concentration des copolymères blocs aux interfaces. Le gradient est provoqué par l'écoulement entre deux gouttelettes qui se rapprochent. La force de Marangoni essaie de redistribuer le compatibilisant à l'interface afin d'atteindre un état de contrainte uniforme. De ce fait, le fluide entre deux gouttelettes se rapprochant est immobilisé, retardant ainsi la coalescence. Ils ont prédit que la concentration en copolymère bloc nécessaire pour éviter la coalescence doit être plus élevée au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

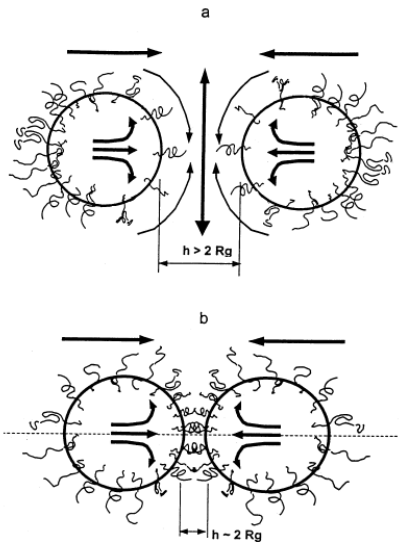



*Fig. A.25 Les deux mécanismes proposés par (a) Milner et Xi mettant en jeu la force de Marangoni et par (b) Sundararaj et Macosko concernant la répulsion stérique [88]*

Le schéma de la figure A.25 ci-dessus résume ces deux mécanismes. La détermination du mécanisme majoritaire est souvent difficile puisque la coalescence et la rupture des gouttelettes se produisent simultanément et que les écoulements sont complexes. En tenant compte du phénomène de compatibilisation, le schéma de Scott et Macosko de la figure A.17 proposant un mécanisme de développement de la morphologie dans les mélanges polymères peut être modifié comme celui de la figure A.26 ci-dessous.

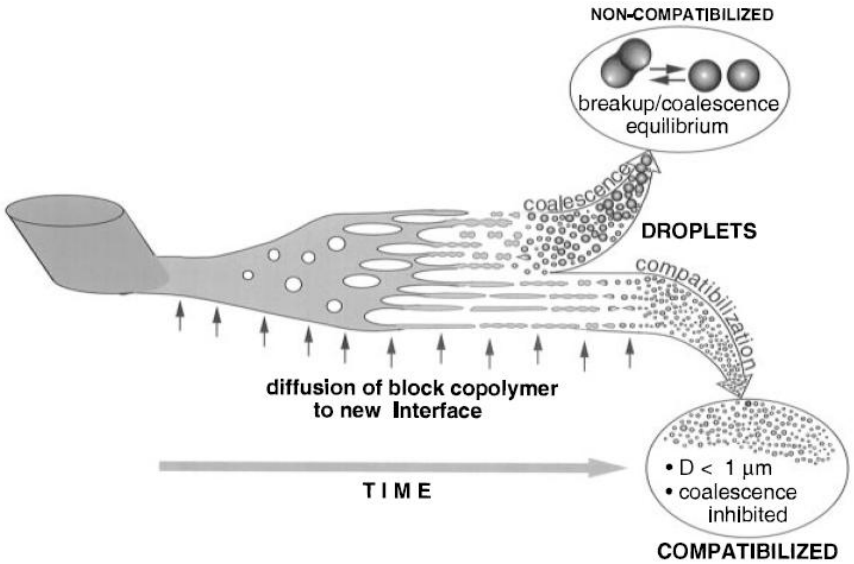



*Fig. A.26 Schéma de Macosko et al. proposant un mécanisme de développement de la morphologie au cours d'un mélange à l'état fondu [89].*

En effet la partie basse de ce schéma illustre l'effet d'un compatibilisant sur la morphologie du mélange. Si suffisamment de copolymères blocs diffusent à l'interface



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

récemment générée, la tension interfaciale doit être réduite, permettant aux feuilles de former des gouttelettes plus fines et d'éviter la coalescence de ces dernières. On obtient ainsi un mélange compatibilisé.

## A-2.4 Mélanges à base d'amidon

Les propriétés viscoélastiques et mécaniques de l'amidon thermoplastique (TPS) sont fortement dépendantes de la proportion en plastifiant utilisée pendant l'étape de plastification. Cependant même avec une quantité significative de plastifiant les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique restent relativement limitées. Pour remédier à ces défauts, l'amidon est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles de mise en œuvre, à d'autres polymères, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Le but de cette partie est donc de recenser l'intégralité des mélanges à base d'amidon ainsi que les différentes stratégies de compatibilisation utilisées.

### A-2.4.1 Mélanges Amidon/Polymères synthétiques

Parmi les mélanges amidon/polymères synthétiques que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature, le polyéthylène et le polypropylène sont les polymères synthétiques les plus présents. Ces derniers n'étant pas biodégradables, les mélanges ne le sont de ce fait pas complètement non plus. Leur intérêt est donc limité, et leur utilisation permet uniquement de réduire l'apport en matières fossiles dans la fabrication des matières plastiques et de diminuer les coûts.

#### Mélange Amidon/Polyéthylène

Bikiaris et al. [90, 91] ont étudié les mélanges entre le polyéthylène basse densité (LDPE) et l'amidon plastifié. Ils ont utilisé deux copolymères pour compatibiliser les mélanges : un copolymère de polyéthylène greffé par de l'anhydride maléique (PE-g-MA) et un copolymère à base d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). Les mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne pendant dix minutes à environ 170°C. Ces études ont montré que



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

ces deux copolymères (i.e. PE-g-MA et EVA) s'avèrent être de bon compatibilisants pour le mélange LDPE/amidon plastifié. En effet l'utilisation de ces copolymères entraîne une réduction de la taille des nodules de l'amidon plastifié dispersé dans la matrice de polyéthylène. De plus même avec des concentrations en amidon plastifié relativement élevées (jusqu'à 30%), les mélanges avec les copolymères gardent une contrainte maximale proche de celle du LDPE. Plus récemment, Yoo et al. [92] ont également étudié les mélanges PE/amidon contenant un polyéthylène greffé anhydride maléique en tant que compatibilisant, mais se sont intéressés à la réaction interfaciale qu'ils ont caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces résultats de spectroscopie infrarouge ont été par la suite corrélés avec les morphologies des mélanges et les propriétés mécaniques. La réaction d'adhésion interfaciale entre le polyéthylène greffé anhydride maléique et l'amidon a été vérifiée par la présence de groupes esters en IRTF.

Enfin Rodriguez-Gonzalez et al. [93] se sont eux aussi intéressés à ce type de mélange, mais en allant jusqu'à une proportion en amidon plastifié de 45% entraînant la formation d'une morphologie co-continue. Leurs mélanges ont été réalisés avec un amidon contenant de 29 à 40% de glycérol grâce à une extrudeuse bi-vis combinée à une extrudeuse mono-vis. Cette installation permet d'injecter le polyéthylène à la sortie de l'extrudeuse mono-vis directement au milieu de l'extrudeuse bi-vis. Les mélanges PE/TPS obtenus ont montré des niveaux de ductilité et des modules similaires au polyéthylène vierge même à des concentrations élevées en amidon plastifié sans même l'ajout d'un agent compatibilisant. Ces excellentes propriétés ont été attribuées à une combinaison du procédé de mise en œuvre et d'un contrôle sophistiqué de la morphologie. Grâce au contrôle de la proportion en glycérol et de la fraction volumique en TPS, ce procédé a permis d'obtenir la gamme complète de morphologies observée avec des mélanges classiques (i.e. sphérique, fibrillaire et morphologie co-continue).

### Mélange Amidon/Polypropylène

Les études concernant les mélanges amidon/polypropylène (PP) sont beaucoup moins nombreuses dans la littérature comparées à celles sur les mélanges amidon/PE. La



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

plupart des études ont porté sur des composites, le polypropylène jouant le rôle de matrice et l'amidon non plastifié étant dispersé sous forme de poudre [94, 95]. Dans la première étude, les auteurs ont fait varier la concentration en amidon de 2 à 6% en poids et ont observé une bonne dispersion des particules dans la matrice après cinq minutes de mélanges. Ils ont également relevé une meilleure sensibilité du polypropylène à la dégradation en présence d'amidon comparé au polyéthylène, rendant les échantillons susceptibles à la biodégradation. Dans la deuxième étude, des concentrations plus importantes en amidon ont été incorporées dans la matrice de polypropylène (i.e. 5 à 20% en masse). Les auteurs ont noté une amélioration du module d'Young, de la résistance et du module en flexion avec l'ajout de l'amidon. Par contre l'élongation à la rupture aussi bien que la contrainte maximale ou la dureté ont diminué. Liu et al. [96] se sont, eux, intéressés à la cristallisation de polypropylène chargé en amidons de taille de grains différente. Une dispersion homogène a été observée même si le polypropylène et l'amidon ne sont pas compatibles. L'amidon a pour effet de réduire la vitesse et la température de cristallisation de la matrice.

D'autre études ont porté sur des mélanges de polypropylène avec un amidon plastifié [97, 98]. Dans la première étude menée par Rosa et al., des mélanges polypropylène/amidon plastifié (20% de glycérol) pour des concentrations en amidon allant de 5 à 30% en masse, ont été réalisés et caractérisés mécaniquement et thermiquement. Il a été démontré que l'incorporation d'amidon plastifié sans utilisation d'agent compatibilisant réduisait considérablement les propriétés mécaniques. Une diminution de la stabilité thermique a également été observée. Contrairement à l'étude précédente, Deleo et al. ont utilisé l'amidon plastifié (40% de glycérol) en tant que phase continue et l'ont mélangé avec du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) (0 à 15% en masse). Ils ont jugé que ces mélanges avaient des applications potentielles en tant qu'élastomère du fait de la très faible température de transition vitreuse (~ -50°C) et de la présence d'un plateau caoutchoutique s'étendant de la température ambiante jusqu'à 170°C.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### A-2.4.2 Mélanges Amidon/Polymères naturels

Mis a part les mélanges à base d'amidon avec des polymères synthétiques, l'amidon a également été mélangé avec de nombreux polymères d'origine naturelle. Dans ces polymères, on peut trouver la famille des polyesters ou encore celles des polymères biosourcés tels que le polyuréthane ou le polyamide 11.

#### Mélanges Amidon/Polyester

La famille des polyesters est relativement vaste et regroupe de nombreux polymères tels que l'acide polylactique, la polycaprolactone ou encore les Poly(HydroxyAlcanoates) (PHA). Tous les polyesters ne sont pas considérés comme des bioplastiques. Le PLA et les PHA étant des polyesters naturels, ces polymères ont reçu un intérêt certain pour des mélanges avec l'amidon. La polycaprolactone, quant à elle, est d'origine fossile mais est un polymère biodégradable, c'est pour cela qu'il a été sujet à nombreux mélanges avec d'autres polymères d'origine naturelle.

#### Mélange Amidon/PLA

Le PLA est un polyester aliphatique thermoplastique (structure sur la figure A.27) dérivé de ressources renouvelables tels que l'amidon de maïs ou le sucre de canne. Il peut être biodégradable dans certaines conditions.

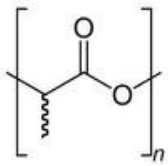



*Fig. A.27 Unité monomère de l'acide polylactique.*

Lors de la dernière décennie, les travaux concernant les mélanges PLA/Amidon ont été très nombreux. La plupart de ces études traitent également de la compatibilisation de ces mélanges. En effet ces polymères étant immiscibles, sans compatibilisant les propriétés des mélanges restent faibles. Diverses stratégies de compatibilisation ont été envisagées.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dubois et al. [99] ont par exemple greffé de l'anhydride maléique sur les chaînes de PLA par réaction radicalaire en extrusion réactive. Des clichés TEM leur ont permis d'affirmer que ces chaînes greffées anhydride maléique permettaient de renforcer l'adhésion interfaciale avec l'amidon. Wang et al. [100] quant à eux ont employé un diisocyanate (MDI – Méthylène diphényle Diisocyanate) en tant qu'agent compatibilisant et ont observé une amélioration des propriétés mécaniques probablement liée à la formation de copolymère entre le PLA et l'amidon grâce à des liaisons uréthanes. Enfin Schwach [101] a réticulé *in situ* l'amidon et le polyester grâce à un agent de couplage (i.e. peroxyde). Schwach et al. [102] ont par la suite réalisé une comparaison des effets de chaque stratégie de compatibilisation en analysant les propriétés thermiques et mécaniques de chaque mélange. Il ressort de ces travaux que l'utilisation de la MDI s'est révélée peu efficace par rapport à la réticulation par un peroxyde ou à l'utilisation d'un copolymère amidon greffé PLA. L'ajout de ce copolymère entraîne une augmentation significative de la contrainte maximale (jusqu'à 60%) sans diminution de l'élongation à la rupture.

### Mélange Amidon/Polycaprolactone

La polycaprolactone (PCL) est un polyester biodégradable (figure A.28) ayant un point de fusion bas (~ 60°C) et une température de transition vitreuse d'environ -60°C. La PCL est obtenue par polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone en présence d'un catalyseur.

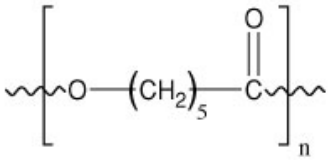



*Fig. A.28 Unité monomère de la polycaprolactone.*

La polycaprolactone étant un polymère biodégradable, il y a un intérêt certain à la mélanger avec l'amidon afin de produire un matériau 100% biodégradable. C'est pour cette raison que les travaux concernant les mélanges TPS/PCL sont multiples dans la littérature. Averous et al. [103, 104] et Sarazin et al. [105] ont étudié ces mélanges sans ajout de



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

compatibilisant. Le fait de mélanger la polycaprolactone à l'amidon confère au mélange une hydrophobicité plus importante et de meilleures propriétés mécaniques. Mais ces dernières restent tout de même faibles, et de ce fait beaucoup de travaux ont porté sur la compatibilisation de ces mélanges. Ainsi de nombreuses stratégies ont été envisagées : Tan et al. [106] ont utilisé un diisocyanate (HDI – Hexaméthylène Diisocyanate) en tant qu'agent de couplage pour réagir avec les groupes hydroxyles de l'amidon et de la PCL. Wu et al. [107] et Avella et al. [108] ont quant à eux fait réagir dans une première étape l'anhydride maléique ou l'anhydride pyroméllitique sur la polycaprolactone, et ont ensuite mélangé la polycaprolactone greffé avec l'amidon. Enfin Chen et al. [109] ont observé l'effet de l'ajout d'amidon greffé acide poly-L-lactique (St-g-PLLA) en tant qu'agent compatibilisant dans le mélange. Tous ces auteurs démontrent une amélioration de la compatibilité des constituants du mélange avec l'incorporation de ces divers agents compatibilisants. Ils notent également une amélioration des propriétés mécaniques des mélanges sans en altérer la biodégradabilité.

### Mélange Amidon/Polyesteramide

Averous et al. [110] ont étudié les mélanges entre l'amidon thermoplastique (TPS) et un polyesteramide (BAK). Ce dernier est un polymère d'origine fossile, biodégradable et a été incorporé jusqu'à une concentration de 40% en masse dans le mélange. Des analyses thermiques, mécaniques et thermomécaniques ont été réalisées sur les mélanges en regardant les effets de la variation de la concentration en BAK et en glycérol. Les caractéristiques thermiques et thermomécaniques des mélanges montrent une séparation de phase, typique d'un mélange de polymères non miscibles. Cependant, les relaxations des différentes phases sont légèrement différentes de celles des constituants purs. Cette différence a été attribuée par les auteurs à une compatibilité probable entre les polymères.

### Mélange Amidon/PHA

Les PolyHydroxyAlcanoates (PHA) sont des polyesters linéaires biosourcés et biodégradables produits par des bactéries à partir de la fermentation de sucres ou de lipides.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les PHA sont classifiés en fonction du groupe présent sur le carbone 3-β dans l'unité de répétition. La structure générale est illustrée sur la figure A.29. Dans ce schéma, x est la longueur de la chaîne, variant généralement de 1 à 3 et R est le groupe différant d'un PHA à un autre.

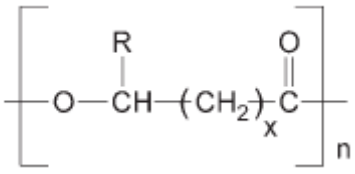



*Fig. A.29 Unité monomère d'un PHA.*

Avella et al. [111] ont mélangé un amidon non plastifié (concentration de 20 à 30% en masse) pour l'insérer en tant que charge dans le PHBV. Le PHBV (Poly(HydroxyButyrate-co-hydroxyValérate)) est un copolymère entre le PolyHydroxyButyrate (PHB) et le PolyHydroxyValérate (PHV) (figure A.30) et appartient à la famille des PolyHydroxyAlcanoates (PHA).

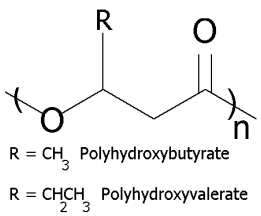



*Fig. A.30 Unité monomère du PHBV*

Les auteurs ont réalisé des mélanges non réactifs avec seulement l'amidon et le PHBV et des mélanges réactifs dans lesquels ils ont rajouté un peroxyde. Ce dernier a pour but de favoriser la réaction entre les groupes hydroxyles de l'amidon et les groupes carboxyles du PHBV. L'ajout de ce peroxyde, a permis une amélioration de la résistance au choc par rapport aux mélanges non réactifs. Il a également été démontré que les mélanges réactifs présentaient une adhésion interfaciale plus forte et que le peroxyde n'avait aucune influence sur la biodégradabilité des mélanges.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Raquez et al. [112] se sont eux intéressés aux mélanges entre de l'amidon plastifié (20% de glycérol) à hauteur de 30 à 60% avec un PBAT (Poly(Butylène Adipate-co-Terephthalate)). Les auteurs ont dans une première étape greffé de l'anhydride maléique sur l'amidon puis ont mélangé le tout avec le PBAT. Ils ont également réalisé des mélanges TPS/PBAT dans lesquels ils ont inséré l'anhydride maléique sans réaction préalable avec l'amidon. Les auteurs ont constaté une amélioration de l'allongement à la rupture ainsi que du module d'Young, mais une diminution de la contrainte maximale en utilisant le copolymère greffé préalablement MTPS-g-PBAT comparé au mélange ou l'anhydride maléique est inséré en même temps que les autres constituants. Comme en attestent les clichés obtenus par microscopie électronique environnementale à balayage, les auteurs ont pu observer une morphologie plus fine de la phase dispersée dans la phase continue de PBAT.

Xie et al. [113] ont quant à eux mélangé l'amidon thermoplastique à du PBSA (Poly(Butylène Succinate-co-Adipate)) en utilisant la MDI (Méthylène Diphényle Diisocyanate) en tant que compatibilisant. L'addition de la MDI au mélange, a un effet conséquent sur les propriétés thermiques et rhéologiques lorsque qu'elle est dispersée dans la phase polyester avant de réaliser le mélange.

Enfin, Parulekar et al. [114] se sont intéressés à des mélanges ternaires à base d'amidon plastifié (40% de glycérol) et de PHB ou de PHBV dans lesquels ils ajoutent un « partenaire thermoplastique » (TP), à savoir de la polycaprolactone ou du PBAT. Ils ont observé l'effet qu'avait l'ordre d'insertion des constituants dans le mélange, et ont obtenu des propriétés mécaniques optimales lorsque les trois constituants sont insérés en même temps. Grâce à une étude sur l'optimisation de la composition, les auteurs ont réussi à développer de nouveaux matériaux flexibles à base d'amidon, de PHBV et de PBAT. Le matériau résultant est à 70% composé de matière d'origine naturelle et montre d'excellentes propriétés, idéale pour de l'emballage flexible.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### Mélanges Amidon/Polyuréthane

Les polyuréthanes (PU) sont traditionnellement obtenus par réaction entre un diisocyanate et un oligomère polyol. Alors que l'isocyanate est quasi exclusivement dérivé de matières premières pétrochimiques, le polyol peut être issu de ressources naturelles, comme les huiles végétales modifiées chimiquement. Lu et al. [115, 116] se sont intéressés aux mélanges de polyuréthane biosourcé avec un amidon plastifié au glycérol par procédé cast et par extrusion, sans ajout d'un quelconque compatibilisant. Grâce aux liaisons hydrogènes qui se forment entre les groupes uréthanes du polyuréthane et les groupes hydroxyles de l'amidon plastifié, il a été démontré une miscibilité bonne ou partielle entre le TPS et le PU dans le mélange. Du fait de cette miscibilité partielle, il en résulte de bonnes propriétés mécaniques de ce mélange. Les auteurs ont également démontré une meilleure résistance à l'eau grâce à l'ajout de ce polyuréthane.

### Mélanges Amidon/Polyamide 11

Les travaux concernant les mélanges Amidon/Polyamide sont pratiquement inexistants dans la littérature. En effet il n'existe qu'une seule étude sur les mélanges polyamide11/amidon plastifié [117]. Le polyamide 11 est un polymère particulièrement intéressant puisqu'il est synthétisé à partir d'une ressource renouvelable (i.e. huile de ricin) et qu'il possède une faible température de fusion (~ 190°C) comparativement aux autres polyamides, ce qui permet la réalisation de mélanges avec l'amidon à des températures pas trop élevées. Landreau et al. ont donc mélangé ce polyamide 11 avec de l'amidon plastifié (30% de glycérol) en mélangeur interne et en extrudeuse. Pour compatibiliser ce mélange, la CarboxyMélthylCellulose de sodium (CMC – figure A.31) a été utilisée dans des proportions allant de 0.5 à 5% en masse.

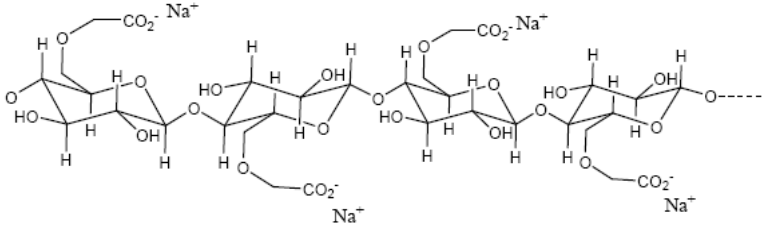


*Fig. A.31 Structure de la CMC.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La CMC ayant une structure de polysaccharide et une capacité importante à créer des liaisons hydrogènes, les auteurs s'attendent à ce qu'elle soit compatible avec l'amidon plastifié. De plus la CMC peut créer des interactions avec le polyamide 11 à travers les groupes anioniques neutralisés de sodium, probablement par complexation métallique et par liaison hydrogène avec les groupes amides du PA11. Grâce à cette stratégie de compatibilisation, les auteurs ont observé que les mélanges conservaient des propriétés mécaniques intéressantes même lorsque l'amidon plastifié devenait la phase majoritaire. Il a été démontré que les mélanges avec la CMC possédaient une énergie interfaciale plus faible que les mélanges sans compatibilisant. De plus les auteurs ont noté une morphologie co-continue sur une large gamme de composition. Cette morphologie spécifique ajoutée à une augmentation de l'adhésion interfaciale est pour les auteurs un signe d'une bonne compatibilisation du mélange.

### A-2.5 Conclusion

Bien que les mélanges de polymères ne soient pas miscibles, de nombreuses études permettent de prédire avec plus ou moins de justesse leur comportement, tant au niveau de la morphologie, que de l'adhésion entre les phases. Ainsi, en jouant sur les caractéristiques des polymères et les conditions de mise en oeuvre, il est possible d'obtenir différents matériaux faciles à caractériser par des mesures simples de propriétés mécaniques ou thermiques. Cependant, les propriétés finales dépendent majoritairement des propriétés des constituants de base des mélanges. De plus la stratégie de compatibilisation des mélanges binaires de polymères permet, grâce à des mécanismes connus et pouvant être caractérisés, une meilleure adhésion entre la phase continue (matrice) et la phase dispersée permettant d'améliorer les propriétés générales du matériau final. Le mélange de polymères est donc une stratégie ayant largement fait ses preuves. Que ce soit dans le but de créer un matériau avec une synergie des propriétés des constituants qui le composent, ou bien dans le but de diluer un matériau de haute performance avec un matériau à bas coût. Le mélange de polymères reste donc une solution à de nombreux problèmes.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## A-3. Conclusions

Ce chapitre bibliographique met en relief toute la complexité de ce matériau d'origine naturel qu'est l'amidon natif. Ce dernier est un matériau abondant, peu cher et biodégradable, mais nécessite cependant une étape de plastification afin de détruire sa structure cristalline et ainsi de le transformer en amidon thermoplastique. Cette étape de plastification pendant laquelle intervient le phénomène de gélatinisation, est exhaustivement décrit dans la littérature et est de ce fait bien comprise et caractérisable par de nombreuses techniques. Toutefois, il n'est pas concevable d'utiliser l'amidon thermoplastique seul du fait de ses faibles propriétés mécaniques, sa faible résistance à l'humidité et une stabilité temporelle insuffisantes pour une utilisation dans l'industrie.

Dans ce contexte, la stratégie envisagée est donc le mélange de ce matériau avec d'autres polymères naturels ou synthétiques. Le mélange de polymères s'est révélé être une stratégie efficace pour créer une synergie des propriétés des divers constituants du mélange. Plus particulièrement les mélanges à base d'amidon ont reçu un intérêt grandissant au cours de ces dernières décennies.

La majeure partie des polymères n'étant pas miscible entre eux, des stratégies de compatibilisation ont cependant été développées afin d'améliorer l'adhésion interfaciale des constituants du mélange dans l'optique finale de palier aux mauvaises propriétés mécaniques de l'amidon. Les stratégies de compatibilisation par modification chimique des constituants ne donnant que très peu de résultats réellement positifs, la stratégie envisagée est l'utilisation d'un troisième constituant (molécule ou polymère) capable d'interagir simultanément avec la matrice et la phase dispersée d'un mélange de polymères. Parmi ces molécules, l'utilisation de l'anhydride maléique en tant que groupe réactif, est celle qui de loin a été la plus fréquemment reportée dans la littérature.

Ainsi, c'est en connaissance de ces faits, que des mélanges de polymères à base d'amidon seront réalisés dans la suite de cette étude. Afin d'améliorer les propriétés globales de ces mélanges, deux pistes seront explorées. La première consistera en l'emploi de deux agents réactifs en tant que compatibilisant. La deuxième sera, tout d'abord, de



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

jouer sur la quantité de plastifiant dans le mélange, afin de modifier les propriétés rhéologiques de l'amidon thermoplastique, puis de modifier les paramètres de mise en œuvre (intensité du cisaillement). Ces pistes ont pour objectifs communs une réduction de l'énergie interfaciale et donc de la taille de la phase dispersée ainsi que la suppression du phénomène de coalescence des gouttelettes.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## A-4. Références


1. Liu, Q., *Understanding starches and their role in foods.* Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications (1st ed), 2005: p. 309–357.
2. Singh, N., et al., *Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources.* Food Chemistry, 2003. **81**(2): p. 219-231.
3. Ellis, R.P., et al., *Starch production and industrial use.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 1998. **77**(3): p. 289-311.
4. Thompson, D.B., *On the non-random nature of amylopectin branching.* Carbohydrate Polymers, 2000. **43**(3): p. 223-239.
5. Jenkins, P.J. and A.M. Donald, *The influence of amylose on starch granule structure.* International Journal of Biological Macromolecules, 1995. **17**(6): p. 315-321.
6. Bogracheva, T.Y., et al., *The granular structure of C-type pea starch and its role in gelatinization.* Biopolymers, 1998. **45**(4): p. 323-332.
7. Hsien-Chih, H.W. and A. Sarko, *The double-helical molecular structure of crystalline a-amylose.* Carbohydrate Research, 1978. **61**(1): p. 27-40.
8. Perez, S. and D. Cornuejols, *L'amidon : une structure mystérieuse.* http://www.scienceinschool.org/2010/issue14/starch/french, 2010.
9. Guerrero, S.J., *Antiplasticization and Crystallinity in Polyvinyl-Chloride).* Macromolecules, 1989. **22**(8): p. 3480-3485.
10. Jackson, W.J. and J.R. Caldwell, *Antiplasticization .2. Characteristics of Antiplasticizers.* Journal of Applied Polymer Science, 1967. **11**(2): p. 211-&.
11. Lourdin, D., H. Bizot, and P. Colonna, *''Antiplasticization'' in starch-glycerol films?* Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63**(8): p. 1047-1053.
12. Gaudin, S., et al., *Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films.* Carbohydrate Polymers, 2000. **43**(1): p. 33-37.
13. Cooke, D. and M.J. Gidley, *Loss of Crystalline and Molecular Order During Starch Gelatinization - Origin of the Enthalpic Transition.* Carbohydrate Research, 1992. **227**: p. 103-112.
14. Xie, F.W., et al., *A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis.* Carbohydrate Polymers, 2008. **72**(2): p. 229-234.
15. Donovan, J.W., *Phase-Transitions of the Starch-Water System.* Biopolymers, 1979. **18**(2): p. 263-275.
16. Jenkins, P.J. and A.M. Donald, *Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study.* Carbohydrate Research, 1998. **308**(1-2): p. 133-147.
17. Krueger, B.R., et al., *A Differential Scanning Calorimetry Study on the Effect of Annealing on Gelatinization Behavior of Corn Starch.* Journal of Food Science, 1987. **52**(3): p. 715-718.
18. Cameron, R.E. and A.M. Donald, *A Small-Angle X-Ray-Scattering Study of the Absorption of Water into the Starch Granule.* Carbohydrate Research, 1993. **244**(2): p. 225-236.
19. Vermeylen, R., et al., *Gelatinization of starch in excess water: Beyond the melting of lamellar crystallites. A combined wide- and small-angle X-ray scattering study.* Biomacromolecules, 2006. **7**(9): p. 2624-2630.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

20. Vermeylen, R., et al., *Structural transformations during gelatinization of starches in limited water: Combined wide- and small-angle X-ray scattering study.* Biomacromolecules, 2006. **7**(4): p. 1231-1238.
21. Cheetham, N.W.H. and L.P. Tao, *Solid state NMR studies on the structural and conformational properties of natural maize starches.* Carbohydrate Polymers, 1998. **36**(4): p. 285-292.
22. Morgan, K.R., R.H. Furneaux, and R.A. Stanley, *Observation by solid-state 3C CP MAS NMR spectroscopy of the transformations of wheat starch associated with the making and staling of bread.* Carbohydrate Research, 1992. **235**: p. 15-22.
23. Miller, B.S., R.I. Derby, and H.B. Trimbo, *Pictorial Explanation for Increase in Viscosity of a Heated Wheat Starch-Water Suspension.* Cereal Chemistry, 1973. **50**(3): p. 271-280.
24. Ghiasi, K., R.C. Hoseney, and E. Varrianomarston, *Gelatinization of Wheat-Starch .3. Comparison by Differential Scanning Calorimetry and Light-Microscopy.* Cereal Chemistry, 1982. **59**(4): p. 258-262.
25. Varrianomarston, E., et al., *Comparison of Methods to Determine Starch Gelatinization in Bakery Foods.* Cereal Chemistry, 1980. **57**(4): p. 242-248.
26. Chen, P., et al., *Internal structures and phase-transitions of starch granules during gelatinization.* Carbohydrate Polymers. **83**(4): p. 1975-1983.
27. Yu, L., T. Kealy, and P. Chen, *Study of starch gelatinization in a flow field using simultaneous rheometric data collection and microscopic observation.* International Polymer Processing, 2006. **21**(3): p. 283-289.
28. Xue, T., et al., *Rheological properties and phase transition of starch under shear stress.* Food Hydrocolloids, 2008. **22**(6): p. 973-978.
29. Singh, N. and L. Kaur, *Morphological, thermal, rheological and retrogradation properties of potato starch fractions varying in granule size.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004. **84**(10): p. 1241-1252.
30. Hsu, S., S. Lu, and C. Huang, *Viscoelastic changes of rice starch suspensions during gelatinization.* Journal of Food Science, 2000. **65**(2): p. 215-220.
31. Lil, C.Y., Y.Y. Shao, and K.H. Tseng, *Gelation Mechanism and Rheological Properties of Rice Starch.* Cereal Chemistry, 1995. **72**(4): p. 393-400.
32. Della Valle, G., et al., *Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch.* Journal of Rheology, 1998. **42**(3): p. 507-525.
33. Rodriguez-Gonzalez, F.J., B.A. Ramsay, and B.D. Favis, *Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content.* Carbohydrate Polymers, 2004. **58**(2): p. 139-147.
34. Vansoest, J.J.G., et al., *Retrogradation of Potato Starch as Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy.* Starch-Starke, 1994. **46**(12): p. 453-457.
35. vanSoest, J.J.G., et al., *Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity.* Carbohydrate Polymers, 1996. **29**(3): p. 225-232.
36. van Soest, J.J.G., et al., *Crystallinity in starch bioplastics.* Industrial Crops and Products, 1996. **5**(1): p. 11-22.
37. Senouci, A. and A.C. Smith, *The Extrusion Cooking of Potato Starch Material.* Starch-Starke, 1986. **38**(3): p. 78-82.
38. Ollett, A.L., et al., *Microstructural Changes During the Twin-Screw Extrusion Cooking of Maize Grits.* Carbohydrate Polymers, 1990. **13**(1): p. 69-84.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

39. Sagar, A.D. and E.W. Merrill, *Starch Fragmentation During Extrusion Processing.* Polymer, 1995. **36**(9): p. 1883-1886.
40. Vergnes, B., et al., *Interrelationships between Thermomechanical Treatment and Macromolecular Degradation of Maize Starch in a Novel Rheometer with Preshearing.* Journal of Cereal Science, 1987. **5**(2): p. 189-202.
41. Lourdin, D., et al., *Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials.* Polymer, 1997. **38**(21): p. 5401-5406.
42. Rindlav-Westling, A., et al., *Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films.* Carbohydrate Polymers, 1998. **36**(2-3): p. 217-224.
43. Zeleznak, K.J. and R.C. Hoseney, *The Glass-Transition in Starch.* Cereal Chemistry, 1987. **64**(2): p. 121-124.
44. Kalichevsky, M.T. and J.M.V. Blanshard, *A study of the effect of water on the glass transition of 1:1 mixtures of amylopectin, casein and gluten using DSC and DMTA.* Carbohydrate Polymers, 1992. **19**(4): p. 271-278.
45. VanSoest, J.J.G. and N. Knooren, *Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging.* Journal of Applied Polymer Science, 1997. **64**(7): p. 1411-1422.
46. Hulleman, S.H.D., F.H.P. Janssen, and H. Feil, *The role of water during plasticization of native starches.* Polymer, 1998. **39**(10): p. 2043-2048.
47. Lin, C.A. and C.C. Tung, *The Preparation of Glycerol Pseudo-Thermoplastic Starch (GTPS) via Gelatinization and Plasticization.* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009. **48**(5): p. 509-515.
48. Ren, J., et al., *Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate).* Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(3): p. 576-582.
49. Qiao, X.Y., Z.Z. Tang, and K. Sun, *Plasticization of corn starch by polyol mixtures.* Carbohydrate Polymers. **83**(2): p. 659-664.
50. Barrett, A., et al., *Effect of Sucrose on the Structure, Mechanical Strength and Thermal-Properties of Corn Extrudates.* Carbohydrate Polymers, 1995. **26**(4): p. 261-269.
51. Kalichevsky, M.T. and J.M.V. Blanshard, *The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin.* Carbohydrate Polymers, 1993. **20**(2): p. 107-113.
52. Ollett, A.L., R. Parker, and A.C. Smith, *Deformation and Fracture-Behavior of Wheat-Starch Plasticized with Glucose and Water.* Journal of Materials Science, 1991. **26**(5): p. 1351-1356.
53. Follain, N., et al., *Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system.* Carbohydrate Polymers, 2006. **63**(3): p. 400-407.
54. Siddaramaiah, M.K.S. Gowda, and J.H. Lee, *Structure - Property Relationship of Castor Oil Based Chain Extended Polyurethane/Starch Biocomposites*, in *Multi-Functional Materials and Structures Iii, Pts 1 and 2*, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 371-374.
55. Ma, X.F., J.G. Yu, and F. Jin, *Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch.* Polymer International, 2004. **53**(11): p. 1780-1785.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

56. Lourdin, D., S.G. Ring, and P. Colonna, *Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems.* Carbohydrate Research, 1998. **306**(4): p. 551-558.
57. Taguet, A., M.A. Huneault, and B.D. Favis, *Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch.* Polymer, 2009. **50**(24): p. 5733-5743.
58. Godbillot, L., et al., *Analysis of water binding in starch plasticized films.* Food Chemistry, 2006. **96**(3): p. 380-386.
59. Tomasik, P. and C.H. Schilling, *Chemical modification of starch*, in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Vol 59*. 2004. p. 175-403.
60. Xie, F.W., et al., *Starch modification using reactive extrusion.* Starch-Starke, 2006. **58**(3-4): p. 131-139.
61. Raquez, J.M., R. Narayan, and P. Dubois, *Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions.* Macromolecular Materials and Engineering, 2008. **293**(6): p. 447-470.
62. Carr, M.E., et al., *Graft-Polymerization of Cationic Methacrylate, Acrylamide, and Acrylonitrile Monomers onto Starch by Reactive Extrusion.* Cereal Chemistry, 1992. **69**(1): p. 70-75.
63. Wing, R.E. and J.L. Willett, *Water soluble oxidized starches by peroxide reactive extrusion.* Industrial Crops and Products, 1997. **7**(1): p. 45-52.
64. Dellavalle, G., P. Colonna, and J. Tayeb, *Use of a Twin-Screw Extruder as a Chemical Reactor for Starch Cationization.* Starch-Starke, 1991. **43**(8): p. 300-307.
65. Carr, M.E., *Preparation of Cationic Starch Containing Quaternary Ammonium Substituents by Reactive Twin-Screw Extrusion Processing.* Journal of Applied Polymer Science, 1994. **54**(12): p. 1855-1861.
66. Gimmler, N. and F. Meuser, *Influence of Extrusion-Cooking Conditions on the Efficiency of the Cationization and Carboxymethylation of Potato Starch Granules.* Starch-Starke, 1995. **47**(7): p. 268-276.
67. Miladinov, V.D. and M.A. Hanna, *Starch esterification by reactive extrusion.* Industrial Crops and Products, 2000. **11**(1): p. 51-57.
68. Raquez, J.M., et al., *Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion.* Carbohydrate Polymers, 2008. **74**(2): p. 159-169.
69. Bates, F.S., *Polymer-Polymer Phase-Behavior.* Science, 1991. **251**(4996): p. 898-905.
70. Scott, C.E. and C.W. Macosko, *Morphology Development During the Initial-Stages of Polymer-Polymer Blending.* Polymer, 1995. **36**(3): p. 461-470.
71. Lee, J.K. and C.D. Han, *Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer.* Polymer, 1999. **40**(23): p. 6277-6296.
72. Lee, J.K. and C.D. Han, *Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder.* Polymer, 2000. **41**(5): p. 1799-1815.
73. Lee, J.K. and C.D. Han, *Evolution of a dispersed morphology from a co-continuous morphology immiscible polymer blends.* Polymer, 1999. **40**(10): p. 2521-2536.
74. Taylor, G.I., *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1932. **138**(834): p. 41-48.
75. Taylor, G.I., *The formation of emulsions in definable fields of flow.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1934. **146**(A858): p. 0501-0523.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

76. Grace, H.P., *Dispersion Phenomena in High-Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems.* Chemical Engineering Communications, 1982. **14**(3-6): p. 225-277.
77. De Bruijn, R.A., *Deformation and breakup of drops in simple shear flows.* PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 1989.
78. Favis, B.D. and J.P. Chalifoux, *The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene Polycarbonate Blends During Processing.* Polymer Engineering and Science, 1987. **27**(21): p. 1591-1600.
79. Wu, S.H., *Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends - Interfacial and Rheological Effects.* Polymer Engineering and Science, 1987. **27**(5): p. 335-343.
80. Serpe, G., J. Jarrin, and F. Dawans, *Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends.* Polymer Engineering and Science, 1990. **30**(9): p. 553-565.
81. Deyrail, Y. and P. Cassagnau, *Phase deformation under shear in an immiscible polymer blend: Influence of strong permanent elastic properties.* Journal of Rheology, 2004. **48**(3): p. 505-524.
82. Desse, M., et al., *Droplet deformation and break-up under shear: Hydrocolloid solution vs. suspension of starch granules.* Food Hydrocolloids. **25**(3): p. 495-502.
83. Desse, M., et al., *Experimental study of the break-up of starch suspension droplets in step-up shear flow.* Journal of Rheology, 2009. **53**(4): p. 943-955.
84. Xanthos, M., *Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems - Recent Advances.* Polymer Engineering and Science, 1988. **28**(21): p. 1392-1400.
85. Xanthos, M. and S.S. Dagli, *Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing.* Polymer Engineering and Science, 1991. **31**(13): p. 929-935.
86. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends - the Effects of Concentration and Compatibilization.* Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
87. Milner, S.T. and H.W. Xi, *How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers.* Journal of Rheology, 1996. **40**(4): p. 663-687.
88. Lyu, S., et al., *Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence.* Macromolecules, 2002. **35**(20): p. 7845-7855.
89. Macosko, C.W., et al., *Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers.* Macromolecules, 1996. **29**(17): p. 5590-5598.
90. Bikiaris, D. and C. Panayiotou, *LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers.* Journal of Applied Polymer Science, 1998. **70**(8): p. 1503-1521.
91. Prinos, J., et al., *Preparation and characterization of LDPE/starch blends containing ethylene/vinyl acetate copolymer as compatibilizer.* Polymer Engineering and Science, 1998. **38**(6): p. 954-964.
92. Yoo, S.I., et al., *Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer.* Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(4): p. 767-776.
93. Rodriguez-Gonzalez, F.J., B.A. Ramsay, and B.D. Favis, *High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene.* Polymer, 2003. **44**(5): p. 1517-1526.
94. Bagheri, R., *Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene.* Polymer International, 1999. **48**(12): p. 1257-1263.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

95. Roy, S.B., et al., *Polypropylene and Potato Starch Biocomposites: Physicomechanical and Thermal Properties.* Journal of Applied Polymer Science. **120**(5): p. 3078-3086.
96. Liu, W.J., Z.H. Sun, and Y.J. Wang, *Crystallization behavior of starch-filled polypropylene.* Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(1): p. 484-492.
97. Rosa, D.S., et al., *Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **102**(1): p. 181-186.
98. Deleo, C., et al., *Renewable Elastomers Based on Blends of Maleated Polypropylene and Plasticized Starch.* Journal of Applied Polymer Science. **116**(3): p. 1775-1781.
99. Dubois, P. and R. Narayan, *Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends.* Macromolecular Symposia, 2003. **198**: p. 233-243.
100. Wang, H., X.Z. Sun, and P. Seib, *Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate.* Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(7): p. 1761-1767.
101. Schwach, E., *Etude des systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon plastifié*. 2004, 222 NRCA.
102. Schwach, E., J.L. Six, and L. Averous, *Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization.* Journal of Polymers and the Environment, 2008. **16**(4): p. 286-297.
103. Averous, L., et al., *Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone.* Polymer, 2000. **41**(11): p. 4157-4167.
104. Schwach, E. and L. Averous, *Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties.* Polymer International, 2004. **53**(12): p. 2115-2124.
105. Sarazin, P., et al., *Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch.* Polymer, 2008. **49**(2): p. 599-609.
106. Tan, Y., et al., *Starch/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Starch Modified Polyurethane.* Chemical Research in Chinese Universities. **26**(3): p. 483-487.
107. Wu, C.S., *Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite.* Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(1): p. 127-134.
108. Avella, M., et al., *Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites.* Polymer, 2000. **41**(10): p. 3875-3881.
109. Chen, L., et al., *Compatibilizing Effect of Starch-grafted-Poly(L-lactide) on the Poly(epsilon-caprolactone)/Starch Composites.* Journal of Applied Polymer Science. **117**(5): p. 2724-2731.
110. Averous, L., et al., *Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: Processing and properties.* Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(7): p. 1117-1128.
111. Avella, M. and M.E. Errico, *Preparation of PHBV/starch blends by reactive blending and their characterization.* Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(1): p. 232-236.
112. Raquez, J.M., et al., *In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion.* Polymer Engineering and Science, 2008. **48**(9): p. 1747-1754.
113. Xie, F., et al., *Effect of compatibilizer distribution on thermal and rheological properties of gelatinized starch/biodegradable polyesters blends.* International Polymer Processing, 2006. **21**(4): p. 379-385.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

114. Parulekar, Y. and A.K. Mohanty, *Extruded biodegradable cast films from polyhydroxyalkanoate and thermoplastic starch blends: Fabrication and characterization.* Macromolecular Materials and Engineering, 2007. **292**(12): p. 1218-1228.
115. Lu, Y., et al., *Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources.* Carbohydrate Polymers, 2005. **61**(2): p. 174-182.
116. Lu, Y.S., et al., *Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources.* Polymer, 2005. **46**(23): p. 9863-9870.
117. Landreau, E., et al., *Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends.* European Polymer Journal, 2009. **45**(9): p. 2609-2618.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre B

# Matériels et méthodes



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# B- Matériels et Méthodes

## B-1 Matières premières

### B-1.1 L'amidon

#### B-1.1.1 L'amidon natif

L'amidon utilisé dans les parties C et D de cette thèse est un amidon de blé purifié obtenu chez Sigma-Aldrich (CAS Number : 9005-25-8). Comme on peut le voir sur la figure B.1, les grains d'amidon n'ont pas une forme sphérique et possèdent une distribution de taille monomodale relativement large et s'étalant de 1µm à environ 200µm. Le deuxième pic centré à 1000µm provenant d'agrégations de particules d'amidon. La distribution de taille des grains est relativement large et élevée comparée à celle que l'on peut trouver dans la littérature. En effet la distribution de taille de grains d'amidon de blé s'étale généralement de 2 à 38µm et est centré aux alentours de 25µm.

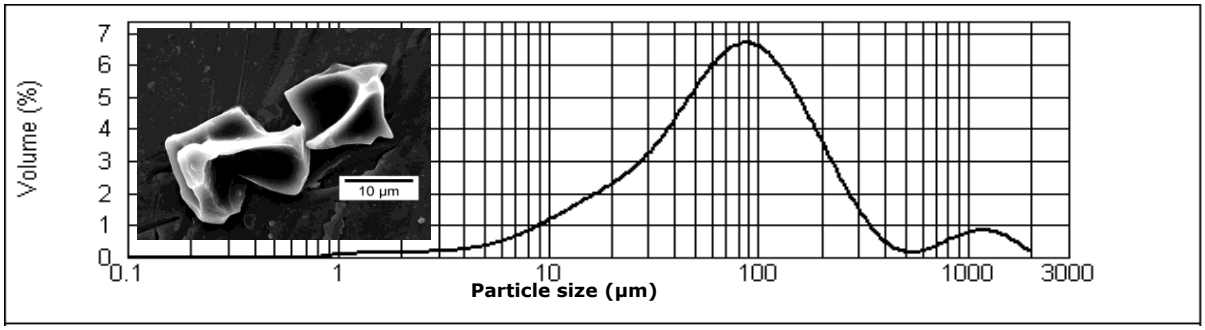



*Fig. B.1 Distribution de taille des particules d'amidon et observation par microscopie électronique à balayage d'une particule isolée.*

L'amidon utilisé pour la partie E de cette thèse est également un amidon de blé obtenu chez Sigma-Aldrich (CAS Number : 9005-25-8) mais est qualifié de « non modifié » comparé à l'amidon employé pour les parties C et D. La figure B.2 montre des grains de cet amidon non modifié observés par microscopie optique polarisée. On peut clairement y voir



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

des grains de taille d'environ 25µm et possédant la croix de Malte, synonyme du fait que ces grains soient semi cristallins.

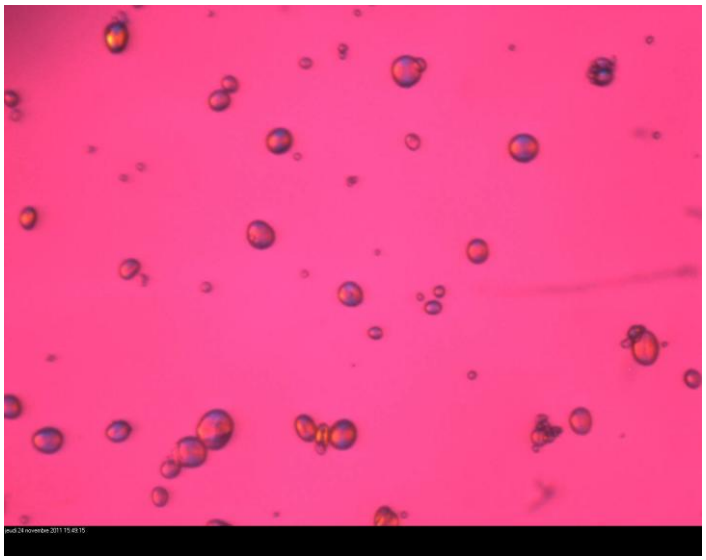


*Fig. B.2 Observation au microscope optique de grains d'amidon de blé.*

### B-1.1.2 L'amidon plastifié

L'amidon natif décrit précédemment est plastifié à l'aide de glycérol obtenus chez Sigma-Aldrich (CAS Number : 56-81-5) en mélangeur interne ou en extrudeuse. Le glycérol de formule chimique décrite sur la figure B.3, possède une masse molaire égale à 92 $g.mol^{-1}$.

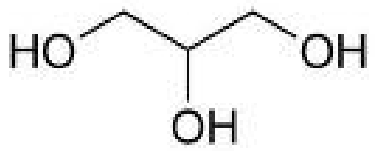
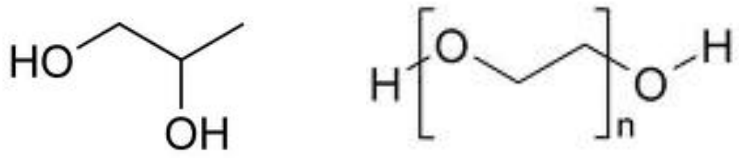



*Fig. B.3 Formule chimique du glycérol.*

Dans le chapitre C, deux autres plastifiants ont également été employés : le polyéthylène glycol 200 et le propylène glycol. Les formules chimiques sont présentées dans la figure B.4 ci-dessous. Le polyéthylène glycol (CAS Number : 25322-68-3) de masse molaire égale à 200 $g.mol^{-1}$ et le propylène glycol (CAS Number : 57-55-6) de masse molaire égale à 76 $g.mol^{-1}$ ont tous les deux été obtenus chez Sigma-Aldrich.



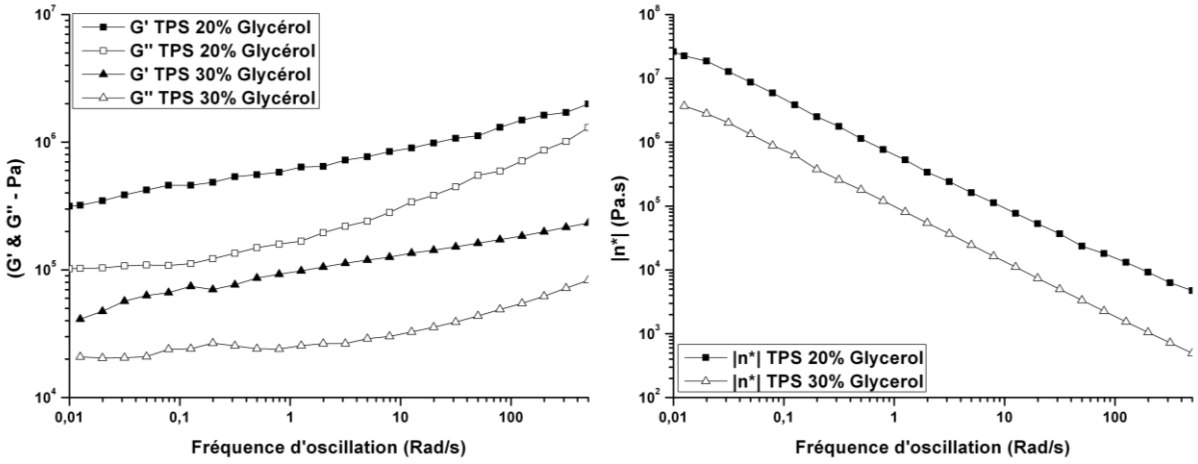
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(a) (b)

*Fig. B.4 Formule chimique du (a) propylène glycol et du (b) PolyEthylène Glycol 200*

Les conditions de mise en œuvre lors de la plastification de l'amidon sont décrites dans la partie B-2. La plastification de l'amidon dans le chapitre D, a été réalisée à deux concentrations différentes en glycérol : 20% (TPS20G) et 30% (TPS30G) en masse par rapport à l'amidon. Comme on peut le voir sur la figure B.5, l'amidon plastifié possède un comportement rhéologique de type solide caractérisé par un module de conservation (G') supérieur au module de perte (G'') et un comportement rhéofluidifiant sur toute la gamme de fréquences. L'augmentation du taux de glycérol dans l'amidon a pour effet logique une diminution de la viscosité d'environ une décade caractérisant un accroissement de l'effet de plastification.




(a) (b)

*Fig. B.5 Variation (a) du module de conservation (G') et du module de perte (G'') et (b) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation.*

Sur la figure B.6 ci-dessous, sont représentées les propriétés mécaniques de l'amidon de blé plastifié avec 30% de glycérol. Comme on peut le voir, cet amidon possède des propriétés mécaniques faibles avec une contrainte au seuil d'écoulement inférieure à 3MPa,



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

un module d'Young d'environ 15MPa et un allongement à la rupture aux alentours de 60%. L'amidon plastifié avec 20% de glycérol étant trop fragile, il n'a pas pu être caractérisé.

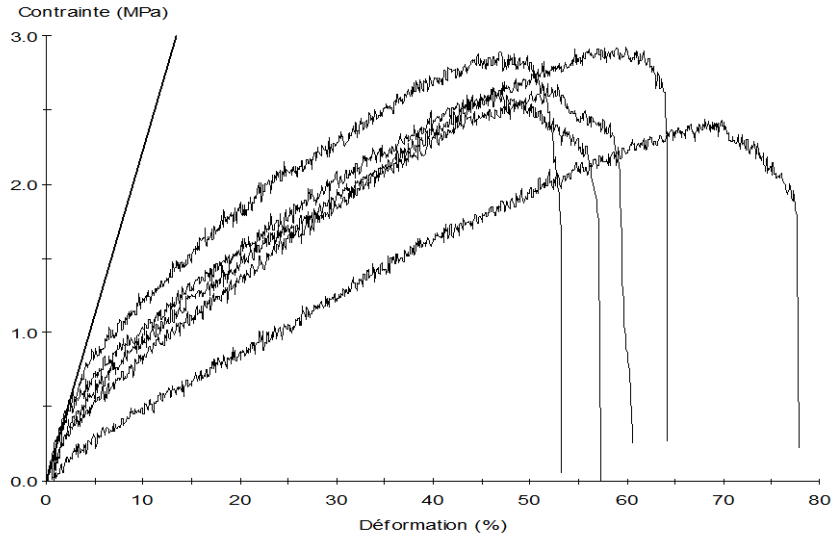



*Fig. B.6 Propriétés mécaniques de l'amidon de blé plastifié à 30% en glycérol.*

### B-1.2 Le polyamide 12

Le polyamide utilisé dans le chapitre C, est un polyamide 12 Rilsan® de grade AESNO TL[1] fourni par la société Arkema, ayant un MFI de 1.3 (230°C – 2.16 Kg)), de masses molaires égales à $M_n$ = 26 000 g.mol$^{-1}$ et $M_w$ = 47 000 g.mol$^{-1}$ et de densité égale à: $\rho$ = 1.01 g.cm$^{-3}$. Sa formule chimique est décrite sur la figure B.7 ci-dessous.

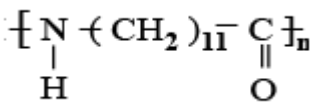


*Fig. B.7 Formule chimique du polyamide 12.*

Le polyamide 12 est un polymère thermoplastique obtenu par polycondensation d'un amino-acide, le lauryllactame. Le polyamide 12 peut former des liaisons hydrogènes entre

[1] A : Polyamide 12
ES : Extrusion et soufflage
N : Viscosité « normale »
O : Non coloré
TL : Stabilisé chaleur et lumière



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

les chaînes macromoléculaires, au niveau des groupements amides. Ces interactions électrostatiques se font entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (atome d'azote), et un groupement polaire comportant un atome fortement électronégatif (atome d'oxygène) : - C = O ---- H-N-. Ces liaisons sont très énergétiques car elles font intervenir des moments dipolaires importants. L'énergie cohésive est ainsi très élevée et est à l'origine des bonnes propriétés des polyamides (tenue en fatigue, résistance au choc, à l'abrasion, résistance aux solvants, …) et notamment de leur résistance intrinsèque aux huiles et graisses, même à température élevée.

Le PA12 est un polymère semi-cristallin. Comme on peut le voir sur les thermogrammes présentés sur la figure B.8, le polyamide 12 possède une température de fusion s'étalant de 165° à 181°C avec un maximum égal à 177°C. Sa température de transition vitreuse est de 30°C et il cristallise sur une gamme de température allant de 155 à 140°C avec un maximum à 147°C. L'enthalpie de fusion du polyamide 12 cristallisé à 100% est égale à 233.6 $J.g^{-1}$ et sera utilisée dans le chapitre D pour le calcul du pourcentage de cristallinité du PA12 dans les mélanges.

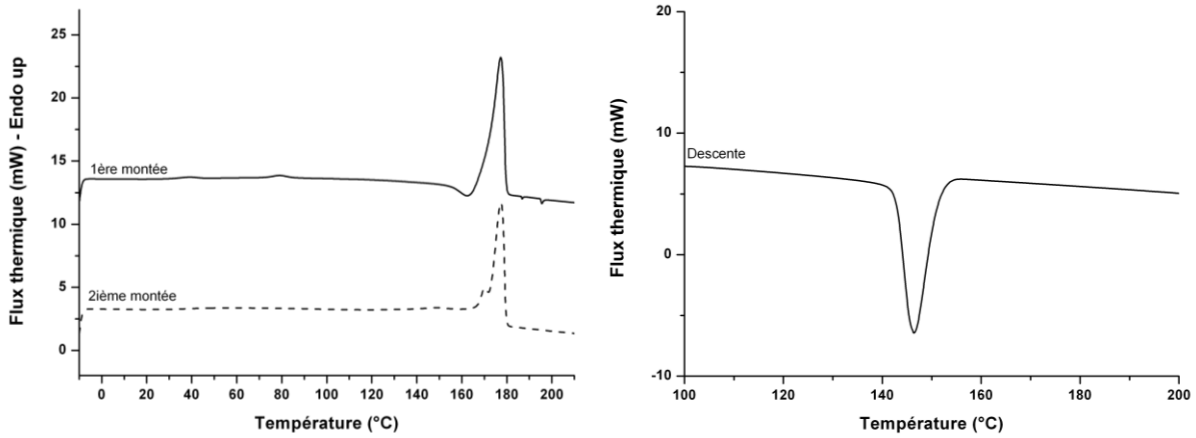



*Fig. B.8 Thermogrammes DSC du polyamide 12 – (a) 1ère et 2ième montée (b) descente – 10°C/min.*

Le taux de cristallinité du polyamide 12 peut atteindre 25%. Dans les parties cristallisées, les chaînes macromoléculaires s'alignent parallèlement les unes aux autres, et sont reliées entre elles par un maximum de liaisons hydrogènes. Les groupements amides s'agencent alternativement de chaque côté de la chaîne carbonée.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le polyamide 12 présente un avantage supplémentaire par rapport aux autres polyamides : sa faible absorption d'eau en conditions humides. En effet, pour un polyamide, la quantité d'eau absorbée sera d'autant plus grande que la proportion de groupements amides sera élevée. C'est pourquoi, le PA12, de par ses 11 carbones entre chaque fonction amide, présente une faible reprise à l'eau, même en environnement humide comme on peut le voir sur la figure B.9.

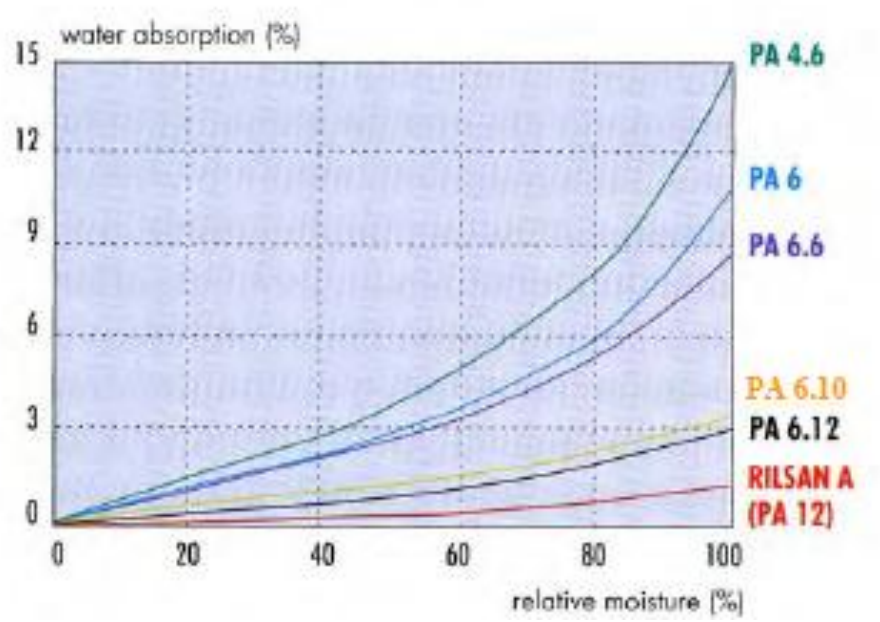



*Fig. B.9 Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) pour divers polyamides.*

Enfin, les propriétés rhéologiques du polyamide 12, ont été déterminées à l'aide du rhéomètre AR2000, à une température de 200°C et une contrainte de 10Pa. Elles sont présentées sur la figure B.10 ci-dessous. Le PA12 présente un caractère légèrement rhéofluidifiant dans le domaine des hautes fréquences et a une viscosité newtonienne d'environ $3*10^4$ Pa.s.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

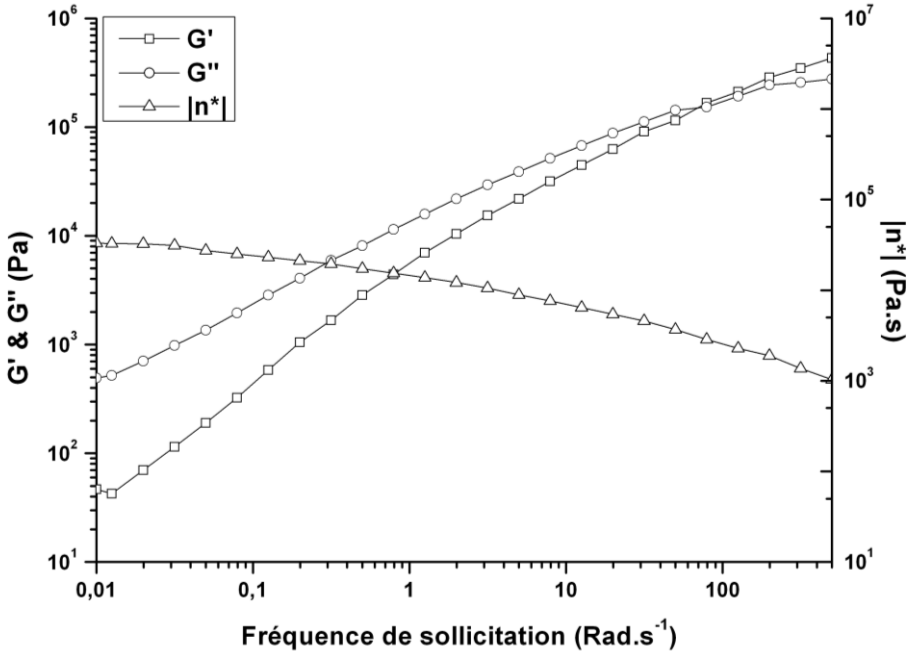



*Fig. B.10 Propriétés viscoélastiques du PA12 à 200°C – 10Pa.*

### B-1.3 Le polyamide Rilsan® XD

Le polyamide Rilsan® XD est un polymère semi-aromatique biosourcé, comprenant 55% de carbone d'origine renouvelable, fourni par la société Arkema et est considéré comme un plastique pouvant être facilement mis en œuvre. Ses propriétés générales sont résumées dans la figure B.11. Comme on peut le voir, ce polymère est semi-cristallin et possède une température de fusion comprise entre 190 et 193°C. Ce polymère a un module d'Young ainsi qu'une contrainte au seuil d'écoulement relativement élevé (3300MPa et 85MPa respectivement). Par contre son élongation à la rupture reste faible puisqu'elle ne dépasse pas 10%.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

| GENERAL PROPERTIES | | | TYPICAL VALUES |
|---|---|---|---|
| Nature & designation | - | - | Semi Crystalline PA X |
| *Bio Based Carbon (calculation)* | ASTM 6866 | % | 55 ±3 |
| Density | ISO R 1183 D | g/cm³ | 1.12 |
| Melting point | ISO 11357 | °C | 190-193 |
| Water Absorption at Equilibrium at 23°C and 50 % RH<br>Water Absorption at Saturation in water at 23°C | ISO 62 | %<br>% | 1.5<br>3 |
| Tensile test (*)<br>stress at yield<br>strain at yield<br>stress at break<br>strain at break | ISO 527 | MPa<br>%<br>MPa<br>% | 85<br>4<br><br>< 10 |
| Tensile modulus (*) | ISO 527 | MPa | 3300 |
| Flexural modulus (*) | ISO 178 | MPa | 3000 |
| Charpy impact<br>notched 23°C<br>unnotched 23°C | ISO 179/1eA<br>ISO 179/1eU | kJ/m²<br>" | 3.5<br>50 |

(*) *Samples conditioned 15 days, 23°C - 50 % R.H.*

| PROCESSING CONDITIONS | TYPICAL VALUES |
|---|---|
| **Drying:** Time / Temperature | 8 hours / 80°C |
| **Injection Temperature:** Min / Recommended / Max<br>**Extrusion Temperature:** Min / Recommended / Max | 210°C / 230°C / 260°C<br>210°C / 230°C / 260°C |
| **Mold Temperature:** | 120°C |

*Fig. B.11 Propriétés générales du polyamide Rilsan® XD.*

Sur la figure B.12 ci-dessous, sont présentées les propriétés viscoélastiques du polyamide Rilsan XD à une température de 200°C et pour une contrainte de 10Pa. Le caractère newtonien de ce polyamide est clairement démontré par la très faible variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation sur toute la gamme de fréquences considérée.

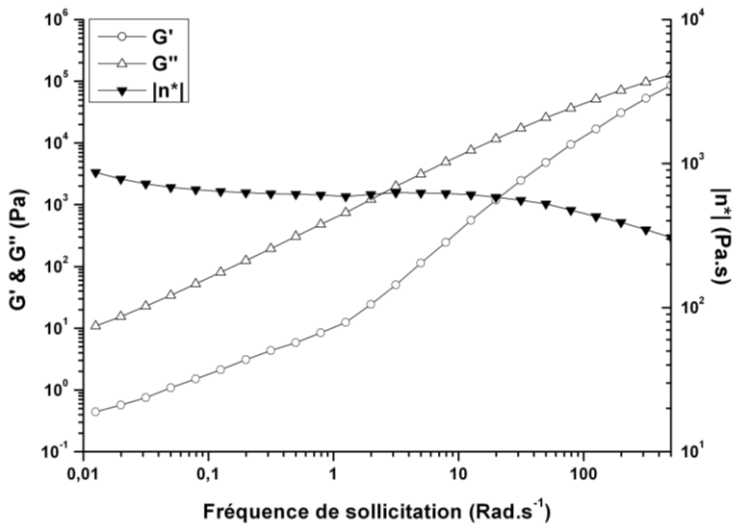
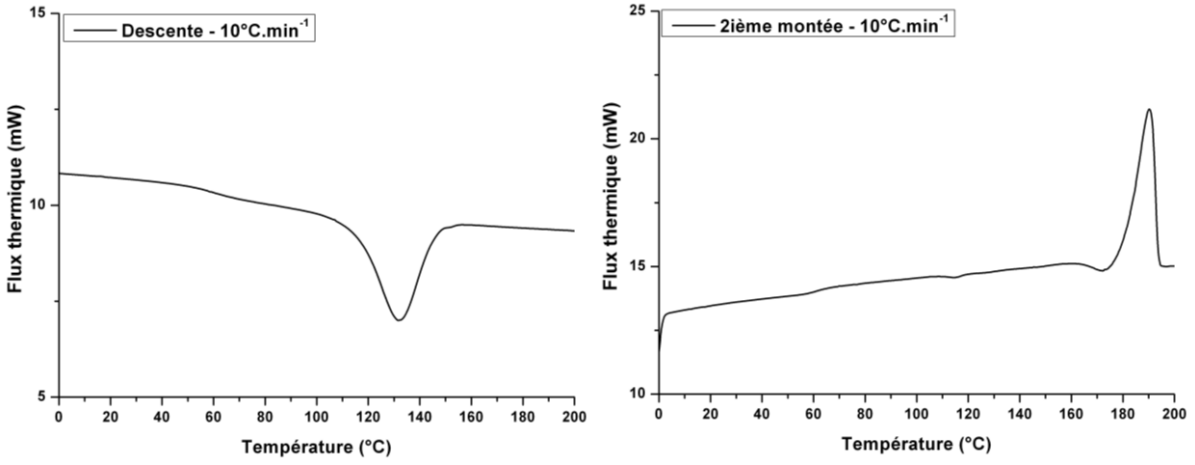



*Fig. B.12 Propriétés viscoélastiques du Rilsan® XD – 200°C – 10Pa.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les propriétés thermiques du polyamide XD ont été caractérisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage Pyris Diamond de chez Perkin Elmer. Comme on peut le voir sur la figure B.13 a & b, ce polyamide étant semi-cristallin, il possède logiquement un pic de fusion, lors de la deuxième montée en température à 10°C.min$^{-1}$, s'étalant d'environ 172°C jusqu'à 195°C avec un maximum à 190°C. Lors du refroidissement le Rilsan XD cristallise sur une gamme de température allant de 155 à environ 90°C avec un maximum à 132°C. Sur la figure de la 2$^{ième}$ montée, on peut également observer que la température de transition vitreuse de ce polymère se situe aux alentours de 60°C.



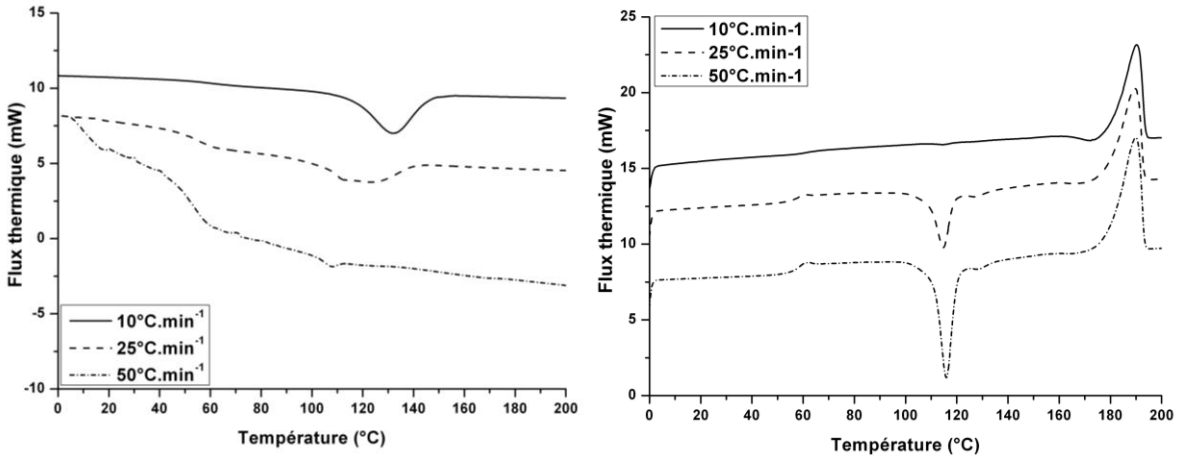

(a) (b)

*Fig. B.13 Thermogrammes du polyamide Rilsan XD : (a) refroidissement (b) 2$^{ième}$ montée – Endo up - 10°C.min$^{-1}$.*

Les pics de fusion et de cristallisation de ce polyamide sont bien définis lorsque que la vitesse de chauffe et de refroidissement est relativement faible (i.e. 10°C.min$^{-1}$). Comme on peut le voir sur la figure B.14a, dès lors que l'on dépasse 10°C.min$^{-1}$, et que l'on passe à 25 ou 50°C.min$^{-1}$, les pics de cristallisation sont beaucoup moins bien définis. De plus, sur la figure B.14b, lors de la deuxième montée, on voit apparaître un pic de cristallisation froide entre la température de transition vitreuse et la température de fusion de ce polymère. Ce pic de cristallisation froide, nous indique clairement que le polyamide XD ne cristallise pas totalement pour des vitesses de refroidissement relativement élevées (i.e. 25 et 50°C.min$^{-1}$).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(a) (b)

*Fig. B.14 Thermogrammes du polyamide Rilsan XD : (a) refroidissement à différentes vitesses de refroidissement (10, 25 et 50°C.min$^{-1}$) (b) 2$^{ième}$ cycle de chauffe.*

Suite à ce constat, la société Arkema nous a préconisé l'utilisation d'un agent nucléant afin d'améliorer la cristallisation de ce polymère. L'agent nucléant est une charge de type talc en forme de feuillet, dont un cliché réalisé en microscopie électronique à balayage est présenté sur la figure B.15. Sur ce cliché, nous pouvons observer, un feuillet d'environ 200nm d'épaisseur et de quelques micromètres de longueur. Suite à une étude réalisée par Arkema dans l'optique d'optimiser la quantité d'agent nucléant à ajouter pour une cristallisation optimale, il a démontré qu'une quantité de 12% en masse par rapport à la masse de polyamide était nécessaire.

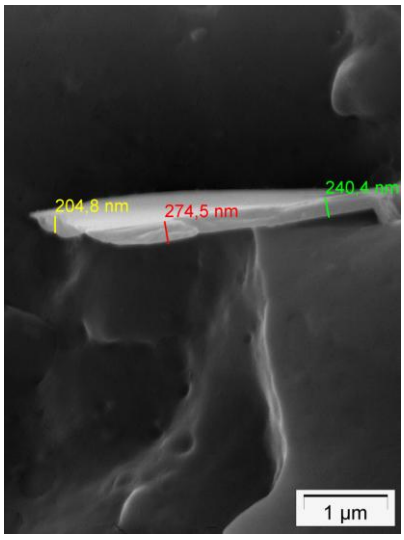



*Fig. B.15 Cliché MEB de l'agent nucléant.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'agent nucléant a donc été ajouté à hauteur de 12% en masse dans le polyamide et la caractérisation des propriétés thermiques a de nouveau été réalisée afin de voir l'influence de ces charges. Sur la figure B.16a, lors du refroidissement à différentes vitesses (i.e. 10, 25 et 50°C.min$^{-1}$), nous pouvons remarquer que les pics sont beaucoup mieux définis comparé à la figure B.14a. De plus lors de la seconde montée réalisée à une vitesse de chauffe de 10°C.min$^{-1}$, aucune cristallisation froide n'est observable sur la figure B.16b. Ces résultats vont clairement dans le sens d'une amélioration de la cristallisation du polyamide XD en présence de l'agent nucléant, même lors de vitesses de refroidissement relativement élevées.

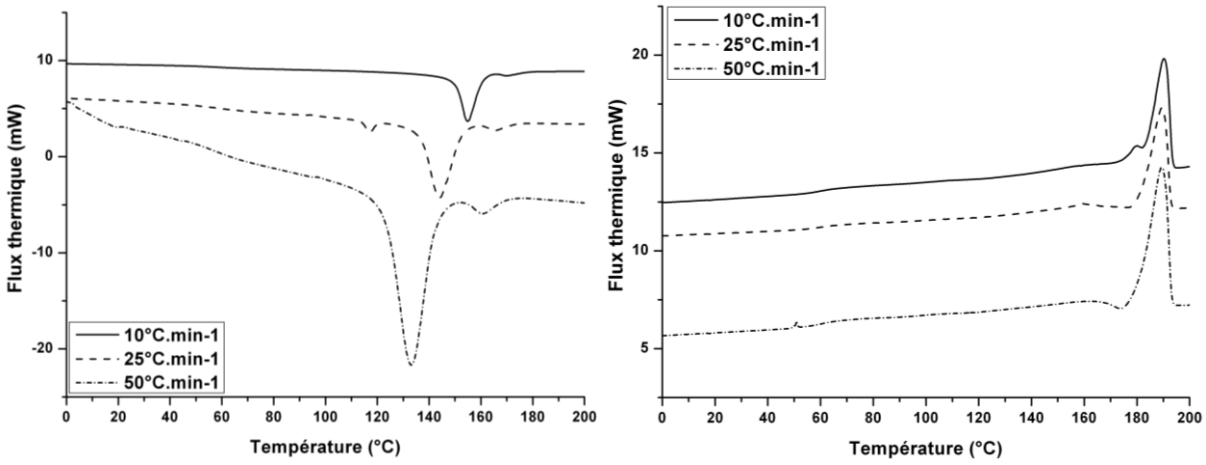



*Fig. B.16 Thermogrammes du polyamide XD + 12% d'agent nucléant (AN) : (a) refroidissement (b) 2$^{ième}$ montée, à différentes vitesses de refroidissement (10, 25 et 50°C.min$^{-1}$).*

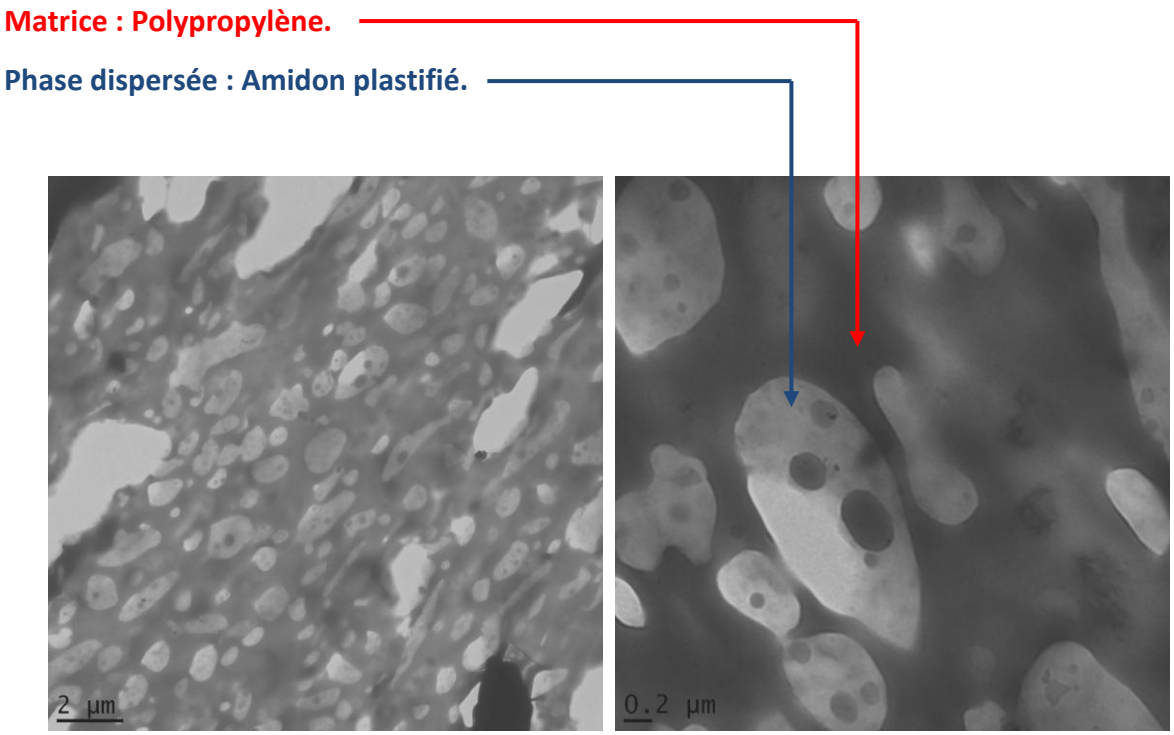
## B-1.4 Amidon thermoplastique greffé polypropylène : LAB4270

Le LAB4270 est une résine plastique biosourcée de la famille GAIALENE® fournit par la société Roquette Frères. C'est une résine éco-conçue, adaptée aux technologies traditionnelles de plasturgie, pour l'automobile. Plus précisément il s'agit ici d'un mélange compatibilisé de polypropylène et d'amidon plastifié, contenant plus de 52% de matière bio-sourcée annuellement renouvelable. Comme on peut le voir sur les clichés TEM ci-dessous (Fig. B.17), le polypropylène représente la matrice et l'amidon plastifié la phase dispersée. On peut également remarquer des inclusions de polypropylène de diamètre d'environ



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

200nm dans les nodules d'amidon. Il n'est pas exclu que cette résine contienne également des charges inorganiques de type silice.




(a) (b)

*Fig. B.17 Clichés TEM du LAB 4270 à différentes échelles (a) 2µm (b) 0.2µm.*

Les propriétés thermiques du LAB4270 sont typiquement celles d'un polypropylène pur, caractérisé par une température de fusion égale à 160°C et un pic de cristallisation égal à 120°C. Quant aux propriétés mécaniques de ce polymère, elles sont résumées dans le tableau B.1 ci-dessous. On peut entre autres noter un module d'Young et une contrainte au seuil d'écoulement égaux à 1120 et 21MPa respectivement, et un allongement à la rupture égale à environ 20%. La résine possède une résilience au choc Charpy non entaillé à 23°C de 86 kJ/m² et une résilience au choc Charpy entaillé de 5.8 kJ/m².



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

| Propriétés mécaniques - LAB4270 | |
|---|---|
| **Module de Traction (MPa) - (1 mm/min)** | 1119 |
| **Module de Flexion (MPa) - (2 mm/min)** | 1205 |
| **Contrainte de traction au seuil d'écoulement (MPa) (5 mm/min)** | 21 |
| **Allongement en traction au seuil d'écoulement (%) (5 mm/min)** | 5,2 |
| **Contrainte de traction à la rupture (MPa) (5 mm/min)** | 16,9 |
| **Allongement en traction à la rupture (%) (5 mm/min)** | 19,9 |
| | |
| **Température HDT (°C) (méthode Bf sous 0,45 MPa)** | 70,4 |
| **Température HDT (°C) (méthode Af sous 1,8 MPa)** | 47,3 |
| **Température Vicat (°C) (méthode B)** | 65 |
| | |
| **Résilience au Choc Charpy non entaillé (kJ/m$^2$) à 23°C** | 85,9 |
| **Résilience au Choc Charpy entaillé type A (kJ/m$^2$) à 23°C** | 5,8 |
| | |
| **Fluidité (190°C/10 kg) – MVR (cm$^3$/10 min)** | 69,1 |

*Tab. B.1 Propriétés mécaniques du LAB4270 [2].*

Sur la figure B.18, sont présentées les propriétés rhéologiques du LAB4270. On peut clairement observer un comportement rhéofluidifiant sur toute la gamme de fréquences. Ce comportement rhéofluidifiant a probablement pour origine le comportement similaire de l'amidon plastifié. Dans la zone des basses fréquences, le module de conservation reste supérieur au module de perte, caractéristique du comportement de type solide ou d'un polymère chargé.

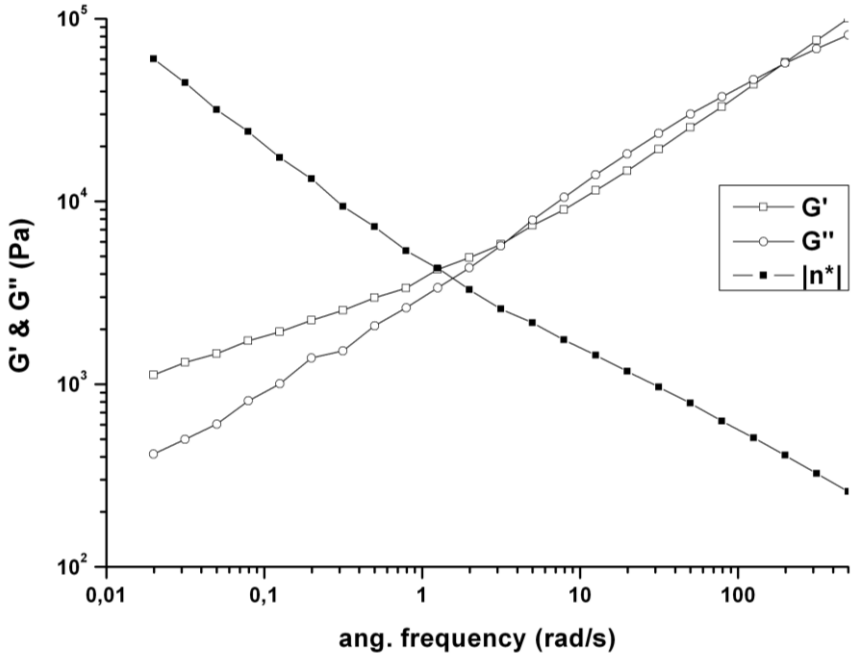



*Fig. B.18 Comportement rhéologique du Gaialène LAB4270 – 200°C – 50Pa.*

[2] Tests réalisés par l'ISPA



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### B-1.5 Agents de couplage

Divers agents de couplage ont été utilisés dans les chapitres D et E dans le but de compatibiliser les mélanges de polymères. Dans le chapitre D concernant les mélanges PA12/Amidon plastifié, le Lotader 3410 et le DiglycidylEther de Bisphénol A ont été utilisés. Dans le chapitre E sur les mélanges Polyamide XD/LAB4270, une résine époxy en granulé a été utilisée.

#### B-1.5.1 Lotader 3410

Le Lotader 3410 est un terpolymère de d'éthylène, d'acrylate de butyle, et d'anhydride maléique. Sa formule chimique est présentée sur la figure B.19.

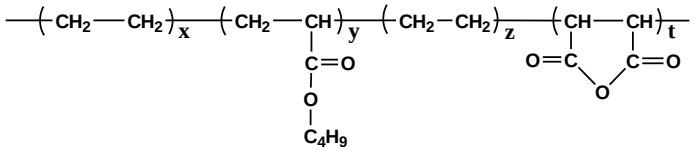


*Fig. B.19 Formule chimique du Lotader 3410.*

Ce polymère contient 17% d'acrylate de butyle et 3% en masse d'anhydride maléique (déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)) [1]. De densité égale à 0.94 $g.cm^{-3}$, son point de fusion est de 89°C. Ses propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau B.2.

| Propriétés générales du Lotader 3410 | | |
|---|---|---|
| **Densité** | **$g.cm^{-3}$** | 0.94 |
| **Indice de fluidité** | **g/min** | 5 |
| **Point de fusion** | **°C** | 89 |
| **Elongation à la rupture** | **%** | 700 |
| **Contrainte à la rupture** | **MPa** | 8 |
| **Module de flexion** | **MPa** | 60 |

*Tab.B.2 Propriétés du Lotader 3410 [1].*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### B-1.5.2 Résine époxy liquide – DiGlycidylEther de Bisphénol A (DGEBA)

Le DiglycidylEther de Bisphénol A (DGEBA) est une résine époxy liquide obtenue chez Dow Chemical sous le grade D.E.R. 330 et possédant deux groupes époxy réactifs. Elle est obtenue par réaction entre le bisphénol A et l'épichlorohydrine, et sa formule chimique est présentée dans la figure B.20 ci-dessous.

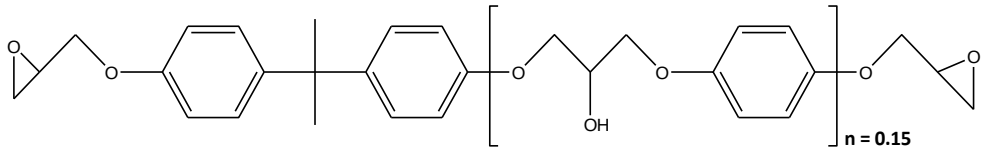



*Fig. B.20 Formule chimique du DiGlycidylEther de Bisphénol A - DGEBA*

Comme on peut le voir sur le tableau B.3, résumant les propriétés de la DGEBA, cette résine, de masse molaire égale à 382.6 $g.mol^{-1}$, a la particularité de posséder une faible viscosité (7 – 10 Pa.s à 25°C).

| Propriétés de la DGEBA | | |
|---|---|---|
| **Equivalent d'époxy en masse (EEW)** | **g/eq** | 176 - 185 |
| **Pourcentage d'époxy** | **%** | 23.2 - 24.4 |
| **Quantité de groupe epoxy** | **mmol/kg** | 5400 - 5680 |
| **Viscosité** | **Pa.s** | 7 - 10 |
| **Densité (25°C)** | **g/ml** | 1.16 |

*Tab. B.3 Propriétés de la DGEBA [2].*

### B-1.5.3 Résine époxy Solide – D.E.R. 664UE

La résine D.E.R. 664UE est une résine époxy solide fournie par Dow Chemical. Le choix de cette résine a été motivé par le fait qu'elle soit solide et de faible masse molaire. Ces caractéristiques rendent la mise en œuvre par extrusion plus facile puisqu'elle peut être mélangée aux autres constituants du mélange, par rapport à une résine epoxy liquide mais



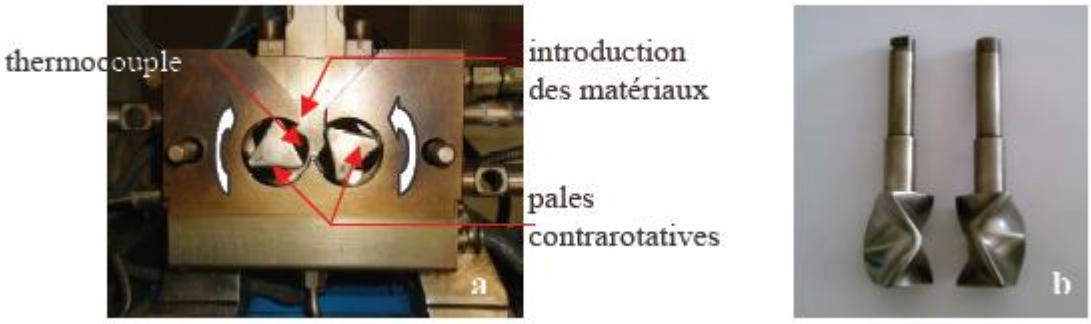
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

visqueuse qui aurait besoin d'être injectée. Cette résine a un équivalent d'époxyde égal à 875 - 955 g/éq et un point de ramollissement égal à 100 – 110°C [3].

## B-2 Procédés de mise en œuvre des mélanges de polymères

### B-2.1 Mélangeur interne

Le mélangeur interne de type Haake équipé d'un malaxeur interne Rhéomix R600 de volume égal à 50cm$^3$ a été employé dans le chapitre D. Comme on peut le voir sur la figure B.21b, le malaxeur possède deux rotors contra-rotatifs. Ce réacteur isochore illustré sur la figure B.21a permet d'imposer un malaxage de type tangentiel à une vitesse de cisaillement donnée. Cet appareil permet également de mesurer la température de la matière ainsi que le couple moteur exercé par le fluide sur les pales du rotor.




(a) (b)

*Fig. B.21 Mélangeur interne Haake Rheomix 600 – (a) chambre de malaxage et (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.*

Avant chaque mélange effectué en mélangeur interne, les matériaux susceptibles d'absorber de l'eau, sont séchés dans une étuve pendant 24 heures à 90°C afin d'éliminer toutes traces éventuelles d'humidité.

Dans le chapitre D sur les mélanges PA12/Amidon plastifié, les paramètres ont été les suivants :

- Etape de plastification de l'amidon : T = 160°C – 50 rpm.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Mélange de l'amidon plastifié avec le PA12 : T = 180°C – 50 rpm.

On peut noter que l'auto-échauffement dans la chambre du mélangeur interne entraîne une augmentation de la température de la matière par rapport à la température de consigne d'environ 10 à 20°C.

Une fois le mélange réalisé, la matière est alors mise en forme sous presse à l'aide de plaques de dimensions : 90 x 50 x 1 $mm^3$ entre deux feuilles de Téflon, à une température de 200°C et une pression de 250bars.

### B-2.2 Extrusion

Dans les chapitres D et E, deux extrudeuses bi-vis co-rotatives ont été utilisées : une extrudeuse Leistritz LSM30-34 ayant un rapport L/D égale à 34 et une extrudeuse Leistritz ZSE 18HP de rapport L/D = 60. Les matériaux des chapitres D et E ont été séchés avant leur utilisation dans une étuve pendant 24 heures à 90°C afin d'éliminer toutes traces d'humidité.

La première extrudeuse a été utilisée pour la mise en œuvre des mélanges entre le polyamide Rilsan® XD et le Gaialène LAB4270 dans le chapitre E. L'extrudeuse est équipée de deux doseurs pondéraux K-Tron. Les granulés sont introduits par l'intermédiaire de ces doseurs. Le débit en entrée est fixé de telle façon à obtenir le bon rapport entre les deux polymères, la température est fixée à 200°C tout au long de la vis et la vitesse de vis a été fixée à 150 rotations par minute. Le diamètre des joncs en sortie de filière est de 3 mm. Le profil de vis utilisé pour la formulation de ces mélanges est présenté sur la figure B.22. Ce profil de vis est un des profils les plus classiques pour la mise en œuvre des mélanges de polymères non miscibles.

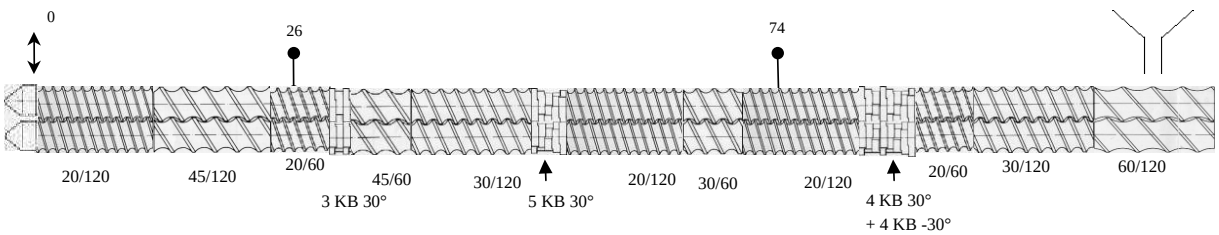



*Fig. B.22 Profil de vis de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Leistritz LSM30-34.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La deuxième extrudeuse (i.e. Leistritz ZSE 18HP) a été utilisée dans le chapitre C pour la plastification de l'amidon à l'aide du glycérol et pour la réalisation des mélanges PA12/TPS à haute vitesse de cisaillement. Les granulés sont introduits par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique.

Pour la plastification de l'amidon, le glycérol préalablement chauffé (environ 70°C) pour diminuer sa viscosité, est ensuite injecté dans l'extrudeuse par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Le débit d'injection du glycérol ainsi que le débit du doseur de l'amidon natif sont ainsi réglés de manière à avoir au final un ratio amidon/glycérol égal à 70:30. Le profil de vis est présenté sur la figure B.23 ci-dessous. Le profil de température est le suivant : 140/145/150/155/160/165/165/165/160 et la vitesse de rotation des vis est fixée à 120 rpm.

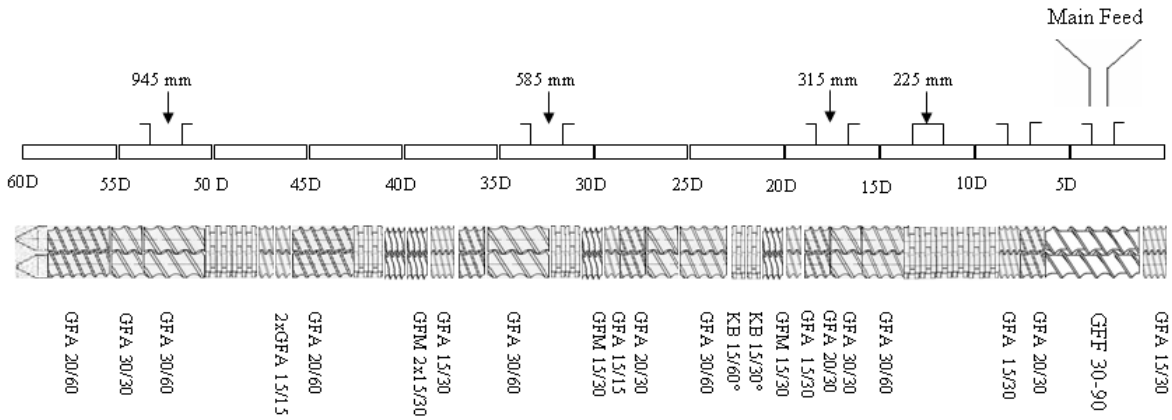



*Fig B.23 Profil de vis de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Leistritz ZSE 18HP.*

Une fois la plastification de l'amidon réalisée, cette même extrudeuse a été utilisée pour réaliser les mélanges PA12/Amidon plastifié. Le profil de vis a été conservé alors que le profil de température a été modifié pour le suivant : 170/175/180/185/185/185/185/185/180. La viscosité du mélange étant élevée, un auto-échauffement de 5 à 10°C était généralement observé. Le débit était fixé à 4 Kg/h et la vitesse de vis était comprise entre 300 et 1200rpm.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### B-2.3 Injection des éprouvettes

Après la formulation, la matière obtenue est granulée, puis une étape d'injection est nécessaire afin de réaliser des éprouvettes destinées à être caractérisées par la suite. L'injection d'éprouvettes s'effectue sur une presse à injecter Battenfeld 350 PLUS qui est illustrée sur la figure B.24 ci-dessous. La température de la vis est fixée à 200°C et la pression est adaptée afin d'assurer le meilleur remplissage possible du moule. Ce dernier permet de mouler une éprouvette de type barreau de dimensions 80 x 10 x 4 $mm^3$, une éprouvette de type haltère 1BA (ISO 527-2) et un disque d'épaisseur 2mm et de diamètre égal à 60mm.



*Fig. B.24 Presse à injecter Battenfeld 350 PLUS*

## B-3 Outils de caractérisation des formulations

Divers outils ont été utilisés dans le but de caractériser les propriétés thermiques, morphologiques, mécaniques, viscoélastiques… des mélanges après leur mise en œuvre. Ces divers outils sont résumés ci-dessous, ainsi que les paramètres d'utilisation.

### B-3.1 Caractérisation rhéologique



Dans l'ensemble de cette thèse les propriétés viscoélastiques des différents échantillons ont été caractérisées en mode oscillatoire grâce à un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000 de chez TA Instruments)



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

équipé d'une chambre environnementale à l'intérieur de laquelle un flux d'azote circule. Une géométrie plan-plan a été utilisée et l'entrefer a été fixé à 1mm.

Dans le chapitre C, diverses expériences ont été réalisées sur des suspensions d'amidon à différentes fractions solides volumiques dans du glycérol :

- Balayage en température : vitesse de chauffe : 5°C/min à fréquence fixe : 6.283 Rad.$s^{-1}$.
- Balayage en temps : à fréquence fixe (6.283 Rad.$s^{-1}$) ou à température fixe.

Pour les chapitres D et E, les modules viscoélastiques des différents mélanges de polymères, ont été déterminés dans le domaine linéaire sur une gamme de fréquences allant de 0.01 à 500 Rad/s. La température a été fixée à 200°C. Avant chaque expérience, les matériaux ont été séchés dans une étuve à 90°C pendant 24heures.

### B-3.2 Caractérisation morphologique

#### B-3.2.1 Microscopie à balayage électronique

Les caractérisations morphologiques des différents mélanges, ont été réalisées grâce à un Microscope Électronique à Balayage (MEB) : Hitachi S800 au centre de microscopie de l'université Claude Bernard Lyon 1. Avant toute observation, Les échantillons ont été cryo-fracturés dans de l'azote liquide afin d'éviter toutes déformations plastiques et altérations de la morphologie. Pour les mélanges PA12/Amidon plastifié (chapitre D), une extraction de la phase dispersée (amidon plastifié) a été réalisée. La phase dispersée a été sélectivement extraite de l'échantillon dans du DiMéthylSulfOxyde (DMSO) à 60°C pendant une semaine.

#### B-3.2.2 Microscopie optique

La microscopie optique a été uniquement utilisée dans le chapitre C afin d'observer le gonflement de granules d'amidon isolés lors du processus de sorption et de gélatinisation. Le microscope utilisé était un microscope optique Leitz Wetzlar équipé d'une caméra vidéo



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Exwave HAD et d'une platine chauffante Mettler FP52. Enfin la surface des granules pendant les mesures en régime isotherme a été déterminée grâce au logiciel Linksys.

### B-3.3 Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques des différents mélanges mis en œuvre soit en mélangeur interne soit en extrudeuse, ont été caractérisées grâce à une machine de traction MTS QT25 pour une vitesse de traverse égale à 10 $mm.min^{-1}$. Pour chaque lot, une dizaine d'éprouvettes ont été testées afin de vérifier la reproductibilité des expériences. Ainsi grâce à ces tests, le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement ainsi que l'élongation à la rupture ont été déterminés.

### B-3.4 Caractérisation thermique

Les propriétés thermiques des matériaux ont été caractérisées grâce à un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Pyris Diamond de chez Perkin Elmer. Afin d'effacer l'histoire thermique du matériau, un premier balayage est effectué jusqu'à une température supérieure à celle des températures de fusion des différents constituants des mélanges. Puis un refroidissement est effectué afin de caractériser la/les température(s) de cristallisation du matériau. Enfin une deuxième montée est finalement réalisée. Pour l'ensemble des caractérisations thermiques, la vitesse de rampe en température a été fixée à 10°C/min.

### B-3.5 Tests au choc

En conformité avec la norme ISO 179, les éprouvettes injectées de type barreau (80 x 10 x 4 $mm^3$) ont été caractérisées par des tests chocs Charpy entaillés à température égale à 23°C. Comme pour la caractérisation des propriétés mécaniques, une dizaine d'échantillons par lot ont été testés afin de vérifier la reproductibilité et une moyenne des valeurs a été déterminée.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## B-3 Références

1. *http://www.arkema.com/pdf/EN/products/technical_polymers/lotader/3410.pdf*. July 2005.
2. *http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0419/0901b80380419d23.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01457.pdf&fromPage=GetDoc*.
3. *http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_01f5/0901b803801f57b6.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01684.pdf&fromPage=GetDoc*. January 2009.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre C

# Sol-Gel Transition and Gelatinization Kinetics of Wheat Starch

**Carbohydrate polymers (Jan 2011), Vol. 43 (2), p. 400-406**

**F. Teyssandier [a], P. Cassagnau [a*], J. F. Gérard [b], N. Mignard [c]**

[a] Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Lyon1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[b] INSA de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 17 rue Jean Capelle, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[c] Université Jean Monnet, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 23 rue docteur Paul Michelon, St Etienne, F-42023, France.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## Chapitre C - Sol-Gel Transition and Gelatinization Kinetics of Wheat Starch

Le Chapitre C de cette thèse est une étude fondamentale dédiée à une meilleure compréhension et maîtrise du phénomène de gélatinisation se déroulant pendant l'étape de plastification de l'amidon. Cette étape est nécessaire afin de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique. Ce phénomène bien que largement décrit dans la littérature est toujours d'actualité. Dans ce travail, notre contribution à la compréhension de ce phénomène a été faite sur la base de deux techniques expérimentales: la rhéologie en mode oscillatoire et la microscopie optique. La première technique nous a permis, en suivant l'évolution des modules de conservation et de perte, de caractériser le phénomène de gélatinisation de l'amidon, allant d'une suspension de grains d'amidon dans le glycérol, jusqu'au matériau final en passant par la transition sol-gel. La microscopie optique nous a permis de suivre, à différentes températures, l'évolution de la surface de grains d'amidon pendant leurs gonflements. L'augmentation de la température a entraîné une accélération du phénomène de gélatinisation dû à une meilleure diffusion du glycérol dans les granules d'amidon. A partir des mesures de variation de surface des grains, une énergie d'activation a été déterminée : $E_a$ = 100 kJ.mol$^{-1}$.

A partir de la variation de la viscosité newtonienne en fonction de la fraction solide volumique, la fraction maximale d'empilement ($\Phi_m$), correspondant au volume maximum de particules solides qui peut être placé dans un volume de fluide donné, a été déterminée sur la base de l'équation de Krieger-Dougherty. La valeur obtenue ($\Phi_m$ = 0.34) est relativement faible comparée aux valeurs généralement trouvées dans la littérature ($0.58 < \Phi_m < 0.63$) pour des suspensions de sphères solides, cette différence peut être expliquée par la variabilité de la forme des particules d'amidon. Toutefois, la viscosité intrinsèque a



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

également été déterminé et est égale au coefficient d'Einstein ([η] = 2.5) pour un modèle de sphères rigides.

Ensuite l'influence de la variation de la fraction solide volumique et de la température sur le temps de gélification a été examinée. L'augmentation de ces deux paramètres ont un effet similaire se manifestant par une diminution du temps de gel. Grâce à des tests de balayage en fréquence en mode isotherme, l'exposant de relaxation a été déterminé (n = 0.73). Cette valeur de l'exposant nous indique que le processus de gélification est décrit par la théorie de percolation. Le processus de gélification étant contrôlé cinétiquement, une énergie d'activation a été calculée ($E_a$ = 110 kJ.mol$^{-1}$). Cette valeur de l'énergie d'activation est en accord avec la valeur précédemment calculée grâce aux expériences de microscopie. D'autre part, une courbe maîtresse de la variation du temps de gel a été prédite à partir du modèle de Dickinson.

Enfin, la capacité de deux polyols (propylène glycol et polyéthylène glycol 200) à plastifier l'amidon a été évaluée et comparée à celle du glycérol. Si les deux molécules se sont montrées aptes à plastifier l'amidon, la température d'initiation ainsi que la vitesse de gélatinisation ont été clairement identifiées comme différentes. Ces différences ont été expliquées pour le propylène glycol par le fait que cette molécule contient un groupe hydroxyle en moins comparé au glycérol et pour le polyéthylène glycol par sa haute masse molaire.

**Keywords:** Rheology, Sol-Gel transition, Starch, Gelatinization.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## C-1 Introduction

During the last decades, biopolymers and particularly starch-based materials showed growing interest in replacing oil-based materials. Their large availability and very low cost make thermoplastic starch one of the main renewable resource materials to be used as a raw material or to be blended with synthetic polymers. Compared to other natural polymers, their processing properties are very complex since they involve numerous physical processes and chemical reactions (water diffusion, granule expansion, gelatinization, decomposition, melting and crystallization) (Septo, 2003; Liu, Xie, Yu, Chen, & Li, 2003). Gelatinization, which is closely connected to the other phase transitions, is the main phenomenon involved in the conversion process from starch to thermoplastic starch since it refers to the destruction of the crystalline structure that includes granular swelling, native crystalline melting and molecular solubilization (Liu, Xie, Yu, Chen, & Li, 2003).

Many techniques can be used to characterize phase transitions that occur during plasticization of starch. They can be divided into two main groups whether or not they involve shear stress. The techniques involving shear stress include DSC, X-Ray diffraction, nuclear magnetic resonance, and microscopy with hot stage. DSC method was used by Yu and Christie to study starch transitions temperature as well as transition enthalpies. X-Ray diffraction can be used to monitor the crystal structure, thus allowing to determine the relative amounts of crystalline and amorphous phases in starch. X-Ray diffraction was accordingly used to study the internal structure of starch and thus to check the degree of gelatinization since starch granules possess both short-range and long-range orders (Cameron and Donald, 1993; Vermeylen, Derycke, & Delcour, 2006; Vermeylen, Derycke, Delcour, Goderis, Reynaers, & Koch, 2006). NMR can be used as a complementary method to provide information on the secondary structure and molecular order of a number of molecular systems (Cheetham and Tao, 1998). The last technique belonging to the first group is optical microscopy, which is a relevant tool for quantitative analysis of the modifications occurring in starch granule. Both photomicrographs and use of polarized light



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

microscope to observe the loss of birefringence can be used for that purpose (Bhavesh and Koushik, 2006). The second group includes rheoscopy, rheometry and DMA. Rheoscope combines a rheometer with a video camera and allows measuring viscosity together with the observation of starch particles (Chen, Yu, Kealy, Chen, & Li, 2007). DMA is also an attractive tool to observe starch gelatinization by monitoring the variations in Tan $\delta$ during heating (Xie, Yu, Chen, & Lin, 2008). The gelatinization process can be as well basically investigated by monitoring the rheological properties using a rheometer.

Only few authors employed dynamic rheology to characterize the gelation process occurring during the gelatinization phenomenon. One should precise the difference between gelatinization and gelation since confusions might appear between those two terms. Gelatinization is a phase transition that corresponds to the destruction of the crystalline structure, granular swelling and molecular solubilization. The gelation process is a percolation process. It is a statistical concept related to the formation of long-range clusters of connected particles or pathways in random systems. In the studied system, the gelation results from the formation of macromolecular aggregates that connect to each other to form a sample spanning network. These two phenomena are closely related since gelatinization involves gelation phenomenon. Martin et al. (Martin, Averous, & Della Valle, 2003) studied the viscoelastic properties of plasticized wheat starch by means of an instrumented slit and a cylindrical viscometer dies attached to the end of a single-screw extruder. They confirmed the plasticizing role of glycerol and studied the influence of temperature and moisture content on the viscosity of starch. Singh et al. (Singh, Singh, Kaur, Singh Sodhi, & Singh Gill, 2003) used viscoelastic measurements to continuously monitor the variation of dynamic moduli during temperature and frequency sweep tests of various starchs coming from different botanical sources. They observed a strong increase in both elastic and loss moduli due to the degree of granular swelling that tends to fill the entire available volume of the system and a further decrease of the moduli due to the destruction of the gel structure during prolonged heating. They found that the rheological properties are strongly dependent on the variety of starch. The same authors carried out morphological, thermal, rheological and retrogradation studies on the properties of potato starch of different granule sizes (Singh and Kaur, 2004). Varying the granule starch size, they observed changes in G', G'' and



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tan $\delta$ of starch suspensions as a function of temperature heating rates. As already observed in their previous study, they noticed an increase of several decades of the two dynamic moduli as a consequence of the swelling of starch granule. They also pointed out that the size fraction influences the induction temperature of the G' and G" rise and the value of the final plateau. They revealed that the larger the particles are, the shorter the induction temperature is and the bigger the final plateau is. Finally, Hsu et al. (Hsu, Lu, & Huang, 2000) used dynamic rheometry to characterize viscoelastic changes during heat-induced gelatinization of two types of rice starch suspensions. As the previous authors they monitored the variations of G' and G" during temperature ramp, and time and frequency sweeps. They observed the crossover of G' and G" characterizing the sol-gel transition and calculated the relaxation exponent (n=0.5) from the frequency sweep tests.

A good understanding of the gelation process occurring during plasticization of starch is required. Rheology is a convenient tool to improve our understanding of this process since a physical gel is formed as the result of the penetration of the plasticizer into the starch granules. This penetration is responsible for the swelling, the solubilization and at last the interpenetration of the granules as well as a decrease of the amount of free plasticizer. Dynamic viscoelastic measurements carried out during gelatinization process in aqueous suspensions are mentioned in the literature, however, we were not able to found any work mentioning dynamic viscoelastic measurements carried out with other plasticizers. This is the reason why we took a particular interest in the gelatinization of starch using glycerol and two other plasticizers. Glycerol is the most common plasticizer used in the literature (Rodriguez-Gonzales, Ramsay, & Favis, 2004; Lin and Tung, 2009). The molecule includes three hydroxyl groups that can easily form hydrogen bonds with the hydroxyl groups of starch chains. Temperature, concentration and type of plasticizer are the main parameters controlling dynamic viscoelastic behavior. We studied the influence of these parameters on the sol-gel transition. The ability of polyethylene glycol 200 and propylene glycol to act as a plasticizer was estimated. We observed and measured the granule growth during gelatinization by use of optical microscopy.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# C-2 Experimental section

## C-2.1 Materials

Wheat starch from Sigma-Aldrich at 10% moisture content was employed throughout the study. Starch powder was conditioning in the same manner during all the study and moisture content was checked prior to each experiment and was found to be constant. Several plasticizers such as glycerol, propylene glycol and polyethylene glycol 200 (PEG 200 - Mw = 200 g/Mol) were tested and compared. These plasticizers come from Sigma-Aldrich.

Both light diffraction measurements and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to characterize the native starch particles. The particle size distribution were determined using a Malvern Mastersizer 2000 fitted up with a laser ($\lambda$ = 235nm) that enables measuring particle sizes in the range of 0.02 to 200 µm. The volume size distribution of wheat starch particles is centered at 80µm and relatively dispersed (ranging from 1 to 200µm). The SEM observations carried out on a SEM Hitachi S800 at 120kV revealed non-spherical particles, not well defined and differing from a particle to another.

## C-2.2 Rheology measurements

Rheology experiments were carried out on a controlled stress AR2000 (TA instruments) rheometer equipped with a Peltier module to regulate the temperature. In order to monitor the viscoelastic properties of starch suspension in the plasticizer during plasticization, 25 mm diameter parallel-plates in oscillatory mode were used. The thickness of the sample was set to 1mm. The plasticizer and starch mixture was premixed manually and further injected with a syringe. The influence of volume fraction ($\phi_0$) on plasticization was checked in the range of 0.15 to 0.25. The volume fraction is defined by the following equation (C.1):

$$\phi_0 = \frac{\frac{m_{solid}}{\rho_{solid}}}{\frac{m_{solid}}{\rho_{solid}} + \frac{m_{liquid}}{\rho_{liquid}}} \qquad \text{(C.1)}$$



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

where $\rho_{solid}$ = 1.5 g.cm$^{-3}$ and $\rho_{liquid}$ equal to 1.26, 1.036 and 1.12 g.cm$^{-3}$ for glycerol, propylene glycol and PEG 200. respectively.

The linear viscoelastic domain of the samples was first determined by stress sweep experiments. Temperature sweep tests at constant heating rate (5°C.min$^{-1}$) and frequency (6.283 rad/s) were carried out to determine the gel temperature. The storage and loss moduli varying over several order of magnitudes, the imposed stress during each experiment had to be continuously adjusted. The stress was initially set to 0.5 Pa to provide a detectable response in the liquid state, and further progressively increased to reach 50 Pa at the end of the experiment in the solid state. This stress modification procedure was also applied to the other experiments of this study such as isothermal time sweep tests.

### C-2.3 Optical microscopy observations

The swelling of the granules during the sorption and the gelatinization process has been monitored by means of an optical microscopy (Leitz Wetzlar) equipped with a video camera Sony (Exwave HAD) and a heating plate Mettler FP52 with a programmed cooling/heating apparatus Mettler FP5. The surface of the granules during isotherms was measured with the Linksys software.

## C-3 Results and discussion

Winter et al. chose to use the term « physical gelation » in the widest possible sense for polymeric systems which undergo liquid-solid transition due to any type of physical mechanism that is able to connect the polymer into large scale structures. These mechanisms are quite diverse:

(a) Polymers lose their chain flexibility near their glass transition temperature and molecular motion correlates over longer and longer distances.
(b) Liquid crystalline polymers at their transition from nematic to smectic state gradually lose their molecular mobility.
(c) Suspensions in which the filler particles aggregate into sample spanning complexes.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

The liquid-solid transition of these systems seems to present the same features as for chemical gelation, namely divergence of the longest relaxation time and power law spectrum with negative exponent (Winter and Mours, 1997). In our case, the gelatinization of starch in plasticizer is considered as the last instance, since the starch granules is playing the part of filler in suspension in the plasticizer. The diffusion of the plasticizer into starch granules generates the growth, the dissolution and finally the aggregation or interpenetration of the particles. Since a physical gelation is appearing during the plasticization due to the formation of macromolecular aggregates that connect into a sample spanning network, a good way to observe this phenomenon is to monitor the viscoelastic properties of the suspension.

### C-3.1 Influence of volume fraction on viscoelasticity properties

Time sweep measurements at different volume fractions (ranging from 0.15 to 0.25) at constant temperature (T = 60°C) and frequency ($\omega$ = 6.283 rad/s) using glycerol as the plasticizer were carried out to characterize the influence of the volume fraction on the sol-gel transition. The gelation process (fig. C.1) is directly influenced by the volume fraction. As expected, the sol-gel transition appears earlier when the volume fraction increases. The final plateaux of the elastic and loss moduli are reached more rapidly and are higher when the volume fraction rises. The increase of the level of the plateau can be explained at higher volume fraction by a larger number of particles interpenetrating and resulting in a more packed network.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

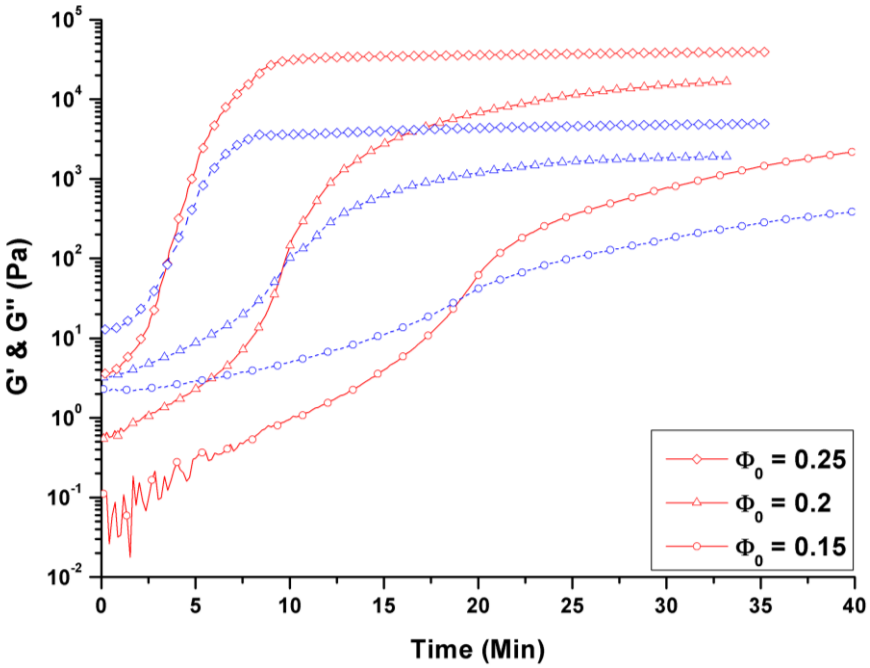



*Fig. C.1 Variation of G' (red line) and G'' (blue line) versus time at different volume fractions (0.15 to 0.25) at constant temperature (T = 60°C) and frequency ($\omega$ = 6.283 rad.s$^{-1}$).*

SEM observations at different scales of gelatinized starch after isothermal measurements at 50°C and 60°C revealed that the starch granules were totally interpenetrated and formed a three dimensional network. These results confirm the good ability of glycerol to diffuse into the starch grains, leading to their swelling, their percolation and finally their interpenetration (gelatinization).

To determine the maximal packing fraction ($\Phi_m$) in the suspension that corresponds to the maximum volume of solid particles that can fill a given volume of fluid, rheological experiments and frequency sweep tests were carried out. By sweeping the frequency from 100 rad.s$^{-1}$ to 0.01 rad.s$^{-1}$, we observed the variation of the complex viscosity as a function of volume fraction in order to determine the zero-shear viscosity. For volume fraction varying from 0.1 to 0.34, the absolute complex viscosity is almost newtonian and a poor shear thinning behavior is observed. Beyond a concentration of about 0.34, the zero-shear viscosity clearly diverges toward infinity meaning that we are at the sol-gel limit and close to $\Phi_m$. For larger volume fractions, the zero-shear viscosity cannot be determined anymore, and the viscosity varies as $\omega^{-\beta}$ with $\beta \approx 1$. This indicates the onset of yield stress type behavior. The Krieger-Dougherty equation (Krieger and Dougherty, 1959) is an empirical



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

expression that describes the variation of the zero-shear viscosity as a function of volume fraction for suspensions of particles. It is expressed as follows:

$$\eta_0 = \eta_s \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-[\eta]\Phi_m} \qquad \text{(C.2)}$$

Where $\eta_0$ is the zero-shear viscosity of the suspension, $\eta_s$ is the viscosity of the solvent, $\Phi_m$ is the maximal packing fraction, $[\eta]$ is the intrinsic viscosity and $\Phi$ is the solid volume fraction. This correlation explains the increase of the viscosity with the increase of the volume fraction. As the volume fraction of solids in the system increases, the particles become more closely packed together, impeding them to move freely. Thus, particle-particle interactions increase and resistance to flow (viscosity) rises. As the volume fraction nears maximum for the sample, viscosity rises very steeply.

The zero-shear viscosity values obtained from the previous frequency sweep tests are reported in figure C.2 as a function of solid volume fraction. As expected, the zero-shear viscosity increases progressively by raising the solid fraction volume and tends toward infinity when approaching the maximal packing fraction. By fitting the Krieger-Dougherty equation to the experimental data, we were able to determine both $[\eta]$ and $\Phi_m$. We found $\Phi_m$ = 0.341 and $[\eta]$ = 2.5. The value of the intrinsic viscosity corresponds to the famous Einstein coefficient that corresponds to a model of rigid spheres without any electrosteric interaction. The above mentioned maximal packing fraction is quite low for a suspension whose value usually ranges from 0.58 to 0.63 assuming hard spheres. This may probably result from the variable shapes of the starch granules.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

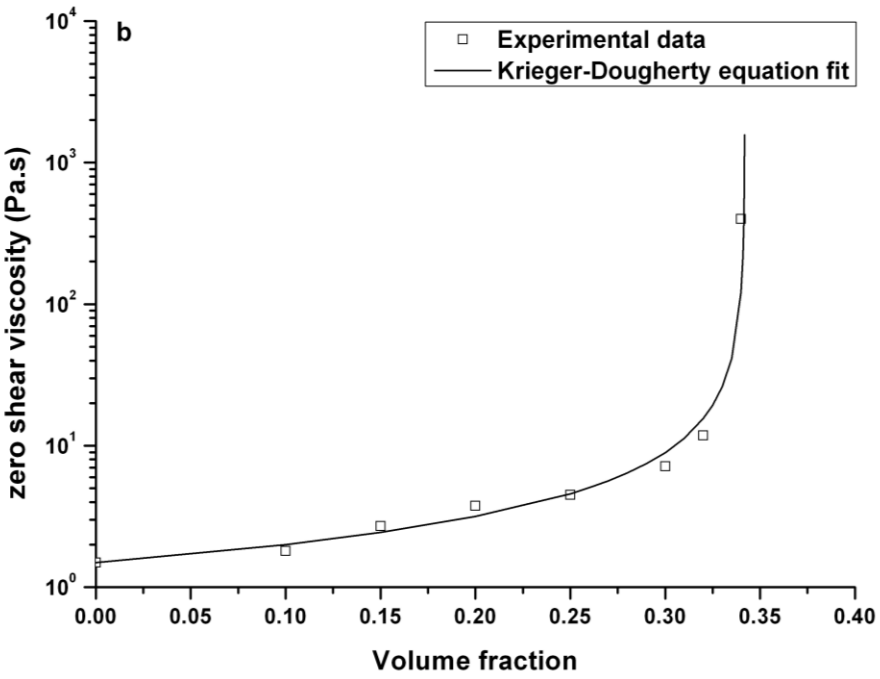



*Fig. C.2 Variation of the zero-shear viscosity versus volume fraction along with the Krieger-Dougherty equation fit (straight line).*

### C-3.2 Influence of temperature on the gelatinization kinetic

First, Tung and Dynes (Tung and Dynes, 1982) suggested that the gel point could correspond to the crossover of G' and G''. This definition was not rigorous since the storage and the loss modulus crossover depends on frequency. More recently, Winter and Chambon (Winter and Chambon, 1986) introduced that at the gel point for crosslinking polymer, the critical gel was shown to present a power law relaxation modulus G(t):

$$G(t) = S\, t^{-n} \qquad \text{(C.3)}$$

Where S is defined as the gel strength, and n is the relaxation exponent that is physically restricted to $0 \leq n < 1$. This exponent must be lower than unity to ensure that the zero-shear viscosity is not diverging at the gel point. The case n = 0 corresponds to a Hookean solid behavior. The relaxation exponent is not a universal value, as one might expect for a property at a critical point. The critical gel is generally very soft and fragile when the relaxation exponent is large (*n* close to 1) and the front factor *S* is small (Richter, 2007). While small n and large S correspond to a stiff critical gel. As a consequence of the power law behavior, the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') are expressed as:



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$G'(\omega)=\frac{G''(\omega)}{Tan(n\pi/2)}=\Gamma(1-n)\cos(n\pi/2)S\omega^{n} \quad (C.4)$$

The phase angle between stress and strain, $\delta$, is independent of frequency but proportional to the relaxation exponent at the gel point:

$$\delta=\frac{n\pi}{2} \quad (C.5)$$

This gel point feature is shown in figure C.3. As a consequence of the formation of an elastic, three dimensional polymer network, the increase of G' is larger than that of G'' and thus the tangent delta is decreasing progressively with time. Viscoelasticity experiments were carried out at several frequencies (ranging from 3.163 Rad/s to 10 Rad/s) at constant temperature (T = 70°C) and volume fraction ($\Phi_0$ = 0.15) to characterize the independence of tan ($\delta$) with frequency at the gel point. Thus, as shown in figure C.3, the gel point can be determined from the crossover of the different curves. In this case the gel time is equal to 3.7 minutes and tan ($\delta$) ≈ 2.2 resulting in a relaxation exponent approximately equal to 0.73. Dynamic scaling based on percolation theory does not yield unique results for the dynamic exponents as it does for the static exponents (Winter and Mours, 1997). Several models can be found that result in different values for the relaxation exponent (n), the viscosity exponent (s) and the elastic modulus exponent (z). These models use either Rouse and Zimm limits of hydrodynamic interactions or Electrical Network analogies. De Gennes proposed an analogy between the divergence of the viscosity and the divergence in the conductivity in a random superconductor- resistor network (Richter, 2007; De Gennes, 1978). If the De Gennes values of the exponents z (z = 1.94) and s (s = 0.75), obtained from simulations are substituted into n = z / (z + s), one obtains n ≈ 0.72 ± 0.02 (Martin and Adolf, 1991). The relaxation exponent obtained previously (n ≈ 0.73) is very close to that obtained by De Gennes, meaning that this gelation process is described by percolation and supports De Gennes analogy between the viscosity of the gelation bath and percolating superconductivity. Pishvaei et al. (Pishvaei, Graillat, McKenna, & Cassagnau, 2005) made an



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

analogy between the percolation theory and the Krieger-Dougherty theory. They assumed: $s \equiv [\eta]\Phi_m$. Using the values of [η] and $\Phi_m$ previously deduced from the Krieger-Dougherty equation, we obtain s = 0.85. This value is relatively close to the one of De Gennes (s = 0.75).

Knowing the value of n, one can calculate from equation C.4, the gel strength (S), which is here equal to 1.4 Pa $S^n$. The value of the relaxation exponent relatively close to 1 and the small value of the gel strength indicate that we are in presence of a soft critical gel.

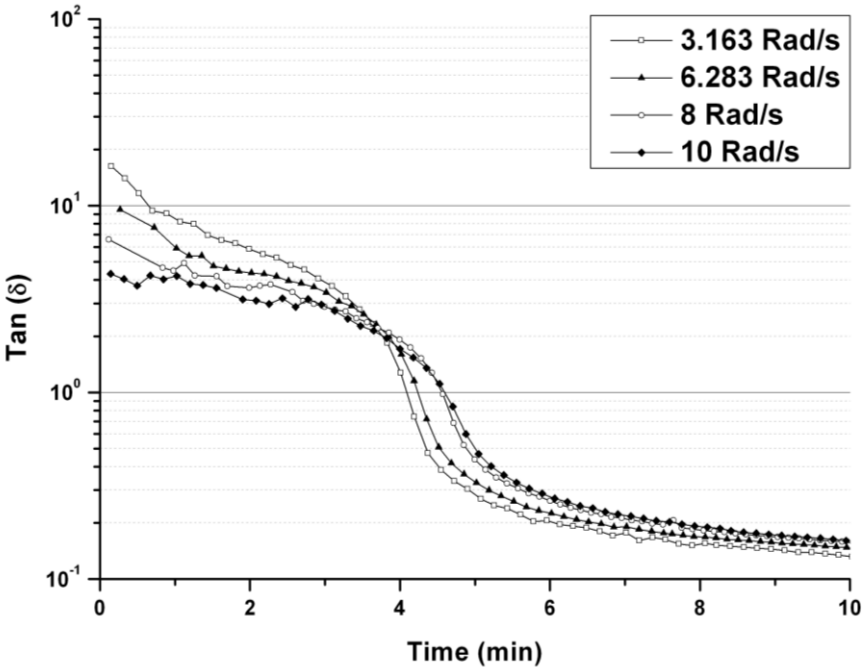



*Fig. C.3 Variation of the loss tangent delta (Tan (δ)) versus time at constant temperature (T = 70°C) and volume fraction ($\Phi_0$ = 0.15) for different frequencies.*

Temperature is one of the main parameters controlling diffusion mechanisms. Indeed, migration of small molecules will extensively depend on thermal agitation. As a general rule, as temperature rises, glycerol molecules will better diffuse in starch granules leading to a faster formation of the physical gel. Thus at a constant volume fraction ($\Phi_0$ = 0.15), dynamic viscoelastic measurements were carried out in order to observe the influence of temperature on the sol-gel transition. Isothermal experiments were carried out for temperatures ranging from 60 to 90°C. The trends of the curves are similar for all temperatures. As seen in table 1, at all temperatures, the elastic and viscous moduli reach



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

final values that are very close, meaning that the final network is slightly dependent on temperature. In contrast, the sol-gel transition which occurs at the gelation time determined by assuming that tan $\delta$ = G''/G' = 2.2 was constant for each temperatures, is greatly influenced by the temperature. At the sol-gel transition, the material no longer behaves as a liquid but not yet as a solid. The gelation process is much slower while decreasing temperature and thus the plateau region requires longer curing time to be reached. At 60°C the gelation time is about 16 min while at 90°C it is only 30 seconds. All the gelation times ($t_{gel}$) are summarized in table C.1. The values of the dynamic moduli are close to15 Pa. These results are in agreement with the work of Boudhani et al. (Boudhani, Lainé, Fulchiron, & Cassagnau, 2007) who carried out the same kind of experiments on PVC plastisols. They found, as we did, a strong dependence of the time of gelation on temperature for PVC particles in suspension in a plasticizer.

*Table C.1. Obtained gelation time ($t_{gel}$) and dynamic moduli at different temperatures.*

| **Table 1 - $\Phi_0$ = 0.15** | | |
|---|---|---|
| **Temperature (°C)** | **$t_{gel}$ (min)** | **Dynamic moduli at $t_{gel}$ (G' & G" - Pa)** |
| 60 | 16.2 | 15 |
| 65 | 9 | 13 |
| 70 | 3.7 | 18 |
| 75 | 1.9 | 15 |
| 80 | 1.4 | 16 |
| 90 | 0.5 | 19 |

As previously described, the gelation time is greatly influenced by temperature. When the gelation is kinetically controlled, apparent activation energy of gelation Ea can be deduced from the integration of the following kinetic Arrhenius equation:

$$t_{gel} = C \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{C.6}$$

Where C is the pre-exponential factor, R the perfect gas constant and T the absolute temperature. The gelation times were determined from the crossover of the elastic and viscous moduli of the isothermal experiments by assuming that the relaxation exponent was constant as a function of temperature. As expected the variation logarithmic of $t_{gel}$ versus the inverse of the absolute temperature is linear for each volume fractions.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

To predict the $t_{gel}$ variation as a function of temperature for any composition of the system, one can re-scale the Y-axis using a shift factor to obtain a master curve. Boudhani et al. (Boudhani, Lainé, Fulchiron, & Cassagnau, 2007) already established a master curve from the variation of $t_{gel}$ versus 1000/T for PVC plastisols. In their work they used the following shift factor (C.7) obtained from the Dickinson model (Dickinson, 1997):

$$f(\Phi) = \left[ \left| \frac{\left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{\frac{d_f}{3-d_f}} - 1}{\left( \frac{\Phi_m}{\Phi_{ref}} \right)^{\frac{d_f}{3-d_f}} - 1} \right| \right]^{\frac{3}{d_f}} \quad \text{(C.7)}$$

Where $\Phi_m$ is the maximal packing fraction previously calculated by means of the Krieger-Dougherty equation, $\Phi_{ref}$ is the reference volume fraction, $\Phi$ is the volume fraction and $d_f$ is the fractal dimension that measures how opened or packed a structure is. $d_f$ can be calculated from the relaxation exponent (n) with the following equation (C.8):

$$n = \frac{d\left(d + 2 - 2d_f\right)}{2\left(d + 2 - d_f\right)} \quad \text{(C.8)}$$

Where d is the space dimension (d = 3). In our case with n = 0.73, we found $d_f$ = 1.69. Knowing this fractal dimension, one can calculate for each concentration the shift factor (f ($\Phi$)) and plot the master curve. Figure C.4 shows the shifted data points with $\Phi_{ref}$ = 0.15 fitted by a straight line. Using a linear regression we were able to calculate the apparent activation energy and the pre-exponential factor that we found respectively equal to Ea = 112 KJ.mol$^{-1}$ and C = 4.7 e$^{-17}$ min

.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

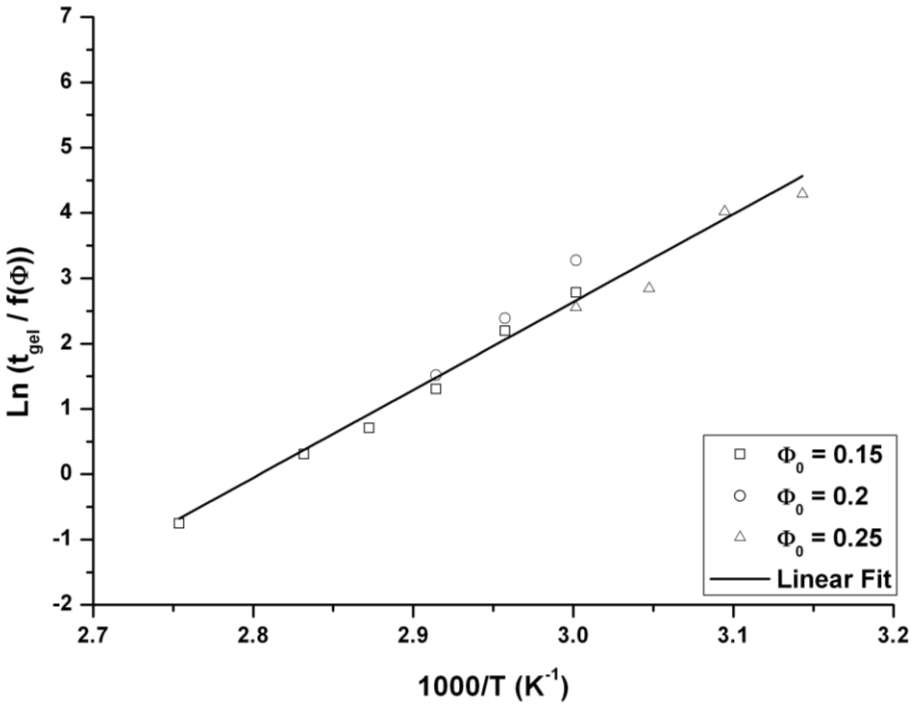



*Fig. C.4 Master curve of the variation of $t_{gel}$ versus the inverse absolute temperature at different volume fractions (0.15, 0.2, 0.25).*

In addition to the rheological experiments, the kinetics of gelatinization were monitored using an optical microscope. During an isothermal heating, the growth of an isolated grain in glycerol was observed. As seen in the figure C.5, the different phases (i.e. sorption and gelatinization) of the plasticization are observable: first the outer layer of the granule starts to dissolve in the plasticizer and the grain swells progressively until the total dissolution is reached. These pictures were recorded during an isotherm at 90°C. In less than 250 seconds, the grain grows from an initial size of 107µm long and 78µm large to a final size of 148µm long and 132µm large.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

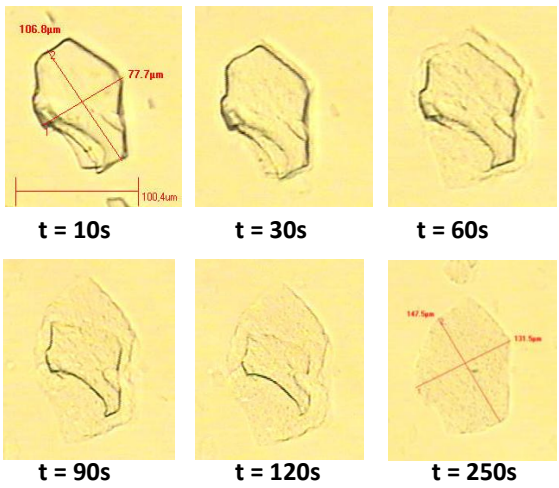



*Fig. C.5 Optical microscopy observations of the gelatinization of an isolated grain at 90°C.*

The same experiments were carried out for temperatures ranging from 60°C to 100°C. The variations of the normalized surfaces of each grain during isotherms are plotted against time in figure C.6. The growth rate of the grains can be easily modeled by a linear regression. As expected and in agreement with the rheological results, the granule growth rate considerably increases with temperature. While at 60°C, the growth rate of the granule is relatively slow, at higher temperatures the growth rate considerably increases and at 100°C the granule swells in only a few seconds.

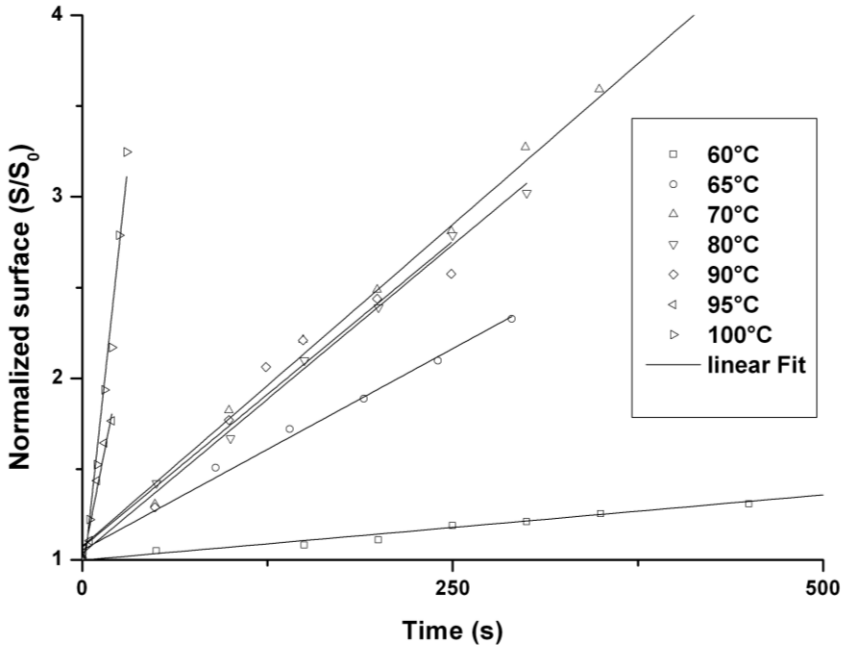



*Fig. C.6 Variation of the normalized surface of the grain versus time during isothermal heating.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

In the same way used to calculate an activation energy from the rheological results, it can be deduced from the variation of the granule surface as a function of temperature. From the linear variation of the surface with time (fig. C.6), we are able to determine the slope of each curve and to plot it versus 1000/T. The activation energy is deduced from the slope of the straight line fitted to the experimental data. We found an activation energy equal to approximately 100 KJ.mol$^{-1}$. This result is in accordance with the activation energy previously deduced from the rheological results (Ea ≈ 110 KJ.mol$^{-1}$). We can notice that an activation energy was also deduced from the variation of the volume with time, and found to be equal to 93 KJ.mol$^{-1}$, which is a value close to the two others.

### C-3.3 Comparison of glycerol with two others plasticizers

Generally, a molecule that possesses hydroxyl groups like glycerol should be able to disrupt intermolecular hydrogen bonds between starch chains. We selected two polyols to be compared with glycerol: the first one is propylene glycol ($M_w$ = 76 g.mol$^{-1}$), which presents a molecular structure very close to glycerol, and the second one is PEG 200 ($M_w$ = 200 g.mol$^{-1}$), which has a larger molar mass as compared to the two others. As in the previous part of this study dealing with gelatinization of starch with glycerol, both rheological and optical microscopy experiments were carried out. The elastic and loss moduli of evolving suspensions of starch into the plasticizers were monitored during a temperature ramp (5°C.min$^{-1}$) as shown in figure C.7. All the curves start from an initial modulus which is approximately the same, and after a quick increased characteristic of the gelatinization process, reach a final plateau. This means that propylene glycol and polyethylene glycol as well as glycerol act as plasticizer for starch. But if all the curves present the same trends, the temperature of gel depends on the nature of the plasticizer. While the temperature of onset of gelation is approximately equal to 50°C in the case of glycerol, they are 60°C and 120°C for suspensions using respectively propylene glycol and polyethylene glycol 200. This difference in induction temperature between glycerol and propylene glycol can be explained by the difference of number of hydroxyl groups in each molecule. As propylene glycol has a smaller molar mass, it should better diffuse in granule starch, but hydrogen bonding also plays a major role. Hydrogen bonding is a major structural element in the starch granule and hence



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

is also a major determinant for the effectiveness of a plasticizer of starch (Perry and Donald, 2000). Glycerol possesses three hydroxyl groups on his backbone while propylene glycol has only two. That is why the onset of gelation is delayed for the propylene glycol. In this case the hydrogen bonding has more influence than molar mass. Concerning the polyethylene glycol, the molar mass plays a major role on induction temperature compared with the hydrogen bonding. Its high molecular weight considerably increases this temperature since the polyethylene glycol molecules diffuse slowly into the starch granules. The slope of the curve during the sol-gel transition that characterizes the gelatinization rate of starch granules varies significantly according to the nature of the polyol. Whereas the gelatinization process takes place rapidly in the cases of glycerol and polyethylene glycol, it is slower for propylene glycol. The slope of the corresponding curve in figure C.7 is less steep for this latter molecule.

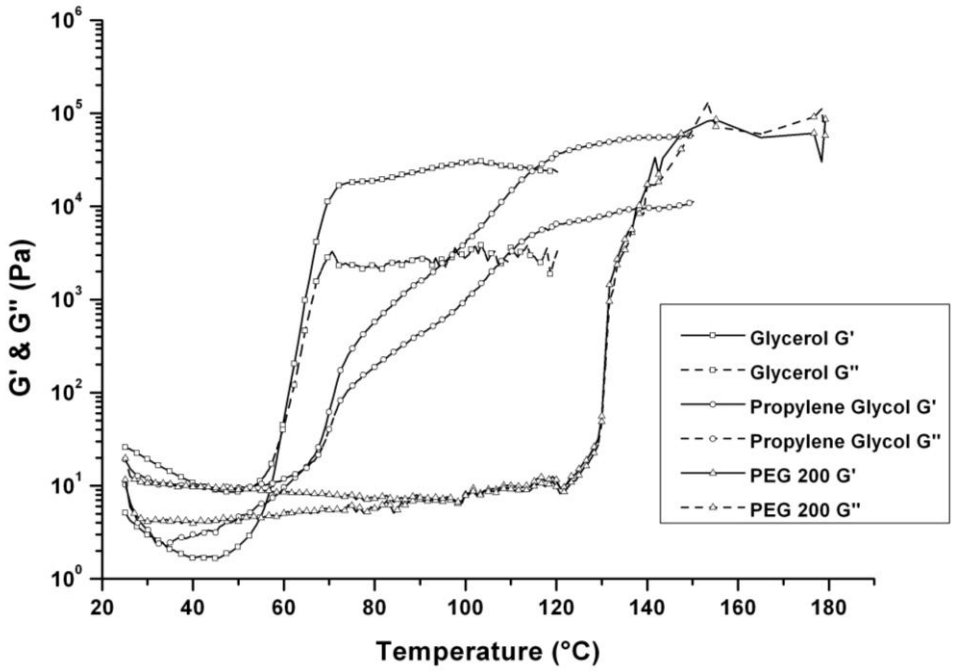



*Fig. C.7 Evolution of the complex shear modulus versus temperature at constant volume fraction ($\Phi_0$ = 0.3) and frequency ($\omega$ = 6.283 rad.s$^{-1}$) for different plasticizers.*

Suspensions including the two other polyols were also observed by optical microscopy. The total solubilization previously observed in the case of glycerol is no longer observed even at high temperature ($t_{max}$ = 160°C). A very slight swelling of the granules was only detected in this case. This shows that the ability of propylene glycol and polyethylene



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

glycol to plasticize starch is not as good as that of glycerol. Temperature is not a relevant parameter to lead to plasticization phenomenon in the case of propylene glycol and polyethylene glycol, and as a consequence shear experiments are required.

## C-4 Conclusion

To characterize the sol-gel transition occurring during the gelatinization of starch using glycerol as a plasticizer, dynamic rheology and optical microscopy were used. Dynamic rheology turned out to be a relevant tool to monitor the modifications of starch particles in suspension in glycerol up to the formation of a physical gel. The volume fraction was found to have a substantial influence on the sol-gel transition. An increase of this parameter reduces the gel time and enhances the level of the final plateau. The maximal packing fraction was estimated by fitting the Krieger-Dougherty equation on the experimental zero-shear viscosity plotted as a function of the volume fraction. A value of 0.341 was thus determined.

As expected, the rate of gelation process increases with temperature. By means of isothermal frequency sweep tests, the relaxation exponent was determined 0.73. This value is indicative of a gelation process controlled by the percolation. The influence of temperature was investigated as well. Temperature plays a major role in the gelatinization of starch granule since it greatly influences the diffusion of the plasticizer into the grains. The gelation process being kinetically controlled, an apparent activation energy was estimated ($Ea \approx 110$ KJ.mol$^{-1}$). The variation of $t_{gel}$ for any composition of glycerol/starch suspension was described using the Dickinson model.

Optical microscopy was used as a complementary tool to monitor the granule growth during the gelatinization process. During isothermal heating, the surface of the granules was continuously observed with a video camera thus allowing us to determine the variation of growth rate as a function of temperature. As in the case of rheological investigations, an apparent activation energy was estimated ($Ea = 100$ KJ.mol$^{-1}$) and was found to be very close to the one deduced from rheological data ($Ea \approx 110$ KJ.mol$^{-1}$). Finally, the ability of two



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

polyols (propylene glycol and polyethylene glycol) to act as a plasticizer was estimated and compared with the one of glycerol. Both propylene glycol and polyethylene glycol can act as starch plasticizer. Their gelatinization rate and induction temperature are nevertheless quite different as compared with glycerol. While the increase of induction temperature observed in the case of propylene glycol can be explained by the presence of hydrogen bonding as a result of a reduced number of hydroxyl groups in the molecule, the same phenomenon observed in the case of polyethylene glycol is induced by its high molecular weight as compared to glycerol and propylene glycol thus impeding its diffusion.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## References

Bhavesh, K. Patel, & Koushik, S. (2006). Effect of heating rate on starch granule morphology and size, *Carbohydrate polymers*, 65, 381-385.

Boudhani, H., Lainé, C., Fulchiron, R., & Cassagnau, P. (2007). Rheology and gelation kinetics of PVC plastisols, *Rheologica Acta*, 46, 825-838.

Cameron, R. E., & Donald, A. M. (1993). A small-angle X-Ray scattering study of the absorption of water into starch granule, *Carbohydrate research*, 36, 224-225.

Cheetham, N. W. H., & Tao, L. P. (1998). Solid state NMR studies on the structural and conformational properties of natural maize starches, *Carbohydrate polymers*, 36, 285-292.

Chen, P., Yu, L., Kealy, T., Chen, L., & Li, L. (2007). Phase transition of starch granules observed by microscope under shearless and shear conditions, *Carbohydrate polymers*, 68, 495-501.

De Gennes, P. G. (1978). Viscosity near a sol-gel transition, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences série B*, 286, 12, 131-133.

Dickinson, E., (1997). On gelation kinetics in a system of particles with both weak and strong interactions, *Journal of the chemical society, Faraday transactions*, 93, 111-114.

Hsu, S., Lu, S., & Huang, C. (2000). Viscoelastic changes of rice starch suspensions during gelatinization, *Journal of food science*, 65, 2.

Krieger, I. M., & Dougherty, T. J. (1959). A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Transactions of the society of rheology*, 3, 137-152.

Martin, J. E., & Adolf, D. (1991). The sol-gel transition in chemical gels, *Annual review of physical chemistry*, 42, 311-339.

Martin, O., Averous, L., & Della Valle, G. (2003). In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing, *Carbohydrate polymers*, 53, 169-182.

Lin, C-A., & Tung, C-C. (2009). The preparation of glycerol Pseudo-thermoplastic starch (GTPS) via gelatinization and plasticization, *Polymer-plastics technology and engineering*, 48, 509-515.

Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2003). Thermal processing of starch-based polymers, *Progress in polymer science*, 34, 1348-1368.

Perry, P. A., & Donald, A. M. (2000). The role of plasticization in starch granule assembly, *Biomacromolecules*, 1, 424-432.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pishvaei, M., Graillat, C., McKenna, T. F., & Cassagnau, P. (2005). Rheological behavior of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles, *Polymer*, 46, 1235-1244.

Richter, S. (2007). Comparison of critical exponents determined by rheology and dynamic light scattering on irreversible and reversible gelling systems, *Macromolecular symposia*, 256, 88-94.

Rodriguez-Gonzales, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content, *Carbohydrate polymers*, 58, 139-147.

Septo, R. F. T. (2003). The processing of starch as a thermoplastic, *Macromolecular symposia*, 201, 203-212.

Singh, N., & Kaur, L. (2004). Morphological, thermal, rheological and retrogradation properties of potato starch fractions varying in granule size, *Journal of the science of food and agriculture*, 84, 1241-1252.

Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi, N., & Singh Gill, B. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food chemistry*, 81, 219-231.

Tung, C. Y., & Dynes, P. J. (1982). Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems, *Journal of applied polymer science*, 27, 2, 569-574.

Vermeylen, R., Derycke, V., Delcour, J. A., Goderis, B., Reynaers, H., & Koch, M. H. J. (2006). Gelatinization of starch in excess water: Beyond the melting of lamellar crystallites. A combined Wide- and Small-Angle X-ray scattering study, *Biomacromolecules*, 7, 2624-2630.

Vermeylen, R., Derycke, V., Delcour, J. A., Goderis, B., Reynaers, H., & Koch, M. H. J. (2006). Structural transformations during gelatinization of starches in limited water: Combined wide- and small-angle X-ray scattering study, *Biomacromolecules*, 7, 1231-1238.

Winter, H. H., & Chambon, F. (1986). *Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point*, Journal of rheology, 30, 367-382.

Winter, H. H., & Mours, M. (1997). Rheology of polymer near Liquid-Solid transitions, *Advances in polymer science*, 134, 165-234.

Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Lin, L. (2008). A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis, *Carbohydrate polymers*, 72, 229-234.

Yu, L., & Christie, G. (2001). Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry, *Carbohydrate polymers*, 46, 179-184.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## Abstract

Rheological and optical microscopy experiments were conducted to monitor the sol-gel transition during gelatinization process of starch granules. During the gelatinization phenomenon, the grains grow and dissolve into the plasticizer leading to a drastic increase of the elastic modulus (G') and the loss modulus (G''), and to their crossover as a consequence of the formation of a physical gel. The kinetics of gelation were studied by oscillatory shear experiments and the influence of parameters such as temperature or volume fraction on the gelation process was investigated. The variation of the gel time with temperature for any composition of glycerol/starch suspension was predicted from the Dickinson model. The relaxation exponent (n) was calculated by varying the frequency at constant volume fraction and temperature. The deduced value indicates that the gelation process is described by percolation theory. Apparent activation energies were estimated from the rheological data as well as from the optical microscopy data and were found to be nearly the same. At last the ability of two polyols to act as plasticizer was assessed and compared to that of glycerol.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre D

# In situ Compatibilization of PA12/Plasticized Starch Blends: Towards Improved Mechanical Properties

**European Polymer Journal (Dec 2011), Vol. 47 (12), p. 2361-2371**

**F. Teyssandier [a], P. Cassagnau [a*], J. F. Gérard [b], N. Mignard [c]**

[a] Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Lyon1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[b] INSA de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[c] Université Jean Monnet, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, St Etienne, F-42023, France



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre D – In situ Compatibilization of PA12/Plasticized Starch Blends: Towards Improved Mechanical Properties

Le chapitre D a pour but d'élaborer en mélangeur interne des mélanges polyamide 12/amidon plastifié. Cette étude nous a permis de mettre en relief la complexité des mélanges de polymères à base d'amidon thermoplastique, du fait du comportement viscoélastique de type gel de celui-ci. La morphologie, ainsi que les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques de ces mélanges ont été caractérisées. Une morphologie grossière et non homogène du mélange de référence (70%PA12-30%TPS – 20% Glycérol) a été observée du fait du rapport de viscosité (p) élevé entre la matrice et la phase dispersée engendrant des mécanismes de rupture de gouttelettes différents de ceux usuellement rencontrés pour $p < 4$.

Dans l'optique d'une amélioration des propriétés finales du mélange, une stratégie de compatibilisation à l'aide de deux agents réactifs (une résine epoxy (DGEBA) et un terpolymère greffé anhydride maléique (Lotader 3410)) a été envisagée. Les morphologies des mélanges ont montré une légère diminution de la taille des nodules des mélanges avec la présence des agents compatibilisants, en accord avec le modèle de Serpe prédisant la variation du rayon de gouttelettes pour un rapport de viscosité et un taux de cisaillement donné. Par conséquent, le comportement rhéologique des mélanges comportant la DGEBA et le Lotader a été modifié. En effet l'ajout des compatibilisants a engendré une augmentation de la viscosité complexe, plus prononcé dans le cas de la DGEBA comparé au Lotader. Ces résultats nous ont permis de suggérer le fait que des réactions de couplage se produisent à la fois à l'interface et dans la phase de polyamide 12 entraînant un phénomène d'extension de chaînes.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

La présence de ces agents compatibilisants dans les mélanges, a permis une considérable amélioration des propriétés mécaniques. En effet l'élongation à la rupture augmente de 30% pour le mélange de référence à environ 250% dans le cas le plus favorable. Cette amélioration témoigne d'une meilleure adhésion interfaciale entre la matrice et la phase dispersée. Les valeurs de modules d'Young ainsi que celles des contraintes au seuil d'écoulement ont également été améliorées. Finalement, les propriétés thermiques des mélanges ont été caractérisées dans cette étude. On a pu noter un fort impact de la DGEBA sur la cristallisation du polyamide 12. En effet un décalage du pic de cristallisation vers les hautes températures, ainsi qu'une réduction conséquente du taux de cristallinité avec l'ajout de la DGEBA ont été observés. Cette caractéristique, non observée avec l'ajout du Lotader 3410, a été expliquée par le fait que la DGEBA n'agit pas seulement en tant que compatibilisant mais également en tant qu'extenseur des chaînes de polyamide.

Au final des mélanges de polymères polyamide 12/amidon plastifié ayant des propriétés mécaniques clairement améliorées témoignant d'une bonne compatibilisation entre la matrice et la phase dispersée ont été obtenus.

**Keywords:** Reactive Polymer Blends, Thermoplastic Starch, Polyamide 12.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## D-1 Introduction

The frontrunners of bio-based polymers on the market today are those based on starch. Starch is the major storage carbohydrate (polysaccharide) in higher plants and is available in abundance at relatively low cost which makes starch-based polymers an attractive alternative to petroleum-based polymers. A starch polymer is a thermoplastic material resulting from the processing of native starch by chemical, thermal, and/or mechanical means. This process which is called gelatinization involves the destruction of the crystalline structure that includes granular swelling, native crystalline melting, and molecular solubilization [1, 2]. Mechanical properties of thermoplastic starch (TPS) are strongly dependent on the proportion of plasticizer used during the plasticization process. However, even with a substantial amount of plasticizer, mechanical properties of TPS remain relatively poor. To overcome these shortcomings, thermoplastic starch is frequently blended by melt mixing with other synthetic or natural polymers.

Extensive work has been devoted to polyethylene/TPS polymer blends. Several studies dealt with the relationships between morphology and properties of low-density polyethylene (LDPE)/starch blends by varying starch and/or glycerol contents [3, 4]. It was found that the blend morphology is highly dependent on these two parameters. Glycerol content directly controls viscosity and elasticity of TPS. From monitoring the glycerol content, it is possible to modify the state of the starch in PE/TPS blends, i.e from solid-like behavior, associated to a slighly crosslinked dispersed phase, to that of a highly deformable material. By varying starch concentration, it was demonstrated that increasing the concentration of glycerol leads to larger sized starch domains in the polyethylene matrix. In contrast, at low glycerol contents, the increase of TPS concentration has a slight influence on the particle shape and size. Other authors have focused their studies on the compatibilization of such PE/TPS blends by using maleic anhydride-grafted polyethylene [5-7]. Such a compatibilizer has proved to play an efficient role on reducing the particle size of the dispersed phase leading to a stabilization of the dispersed phase size even when increasing TPS concentration, while it have been shown to increase from 5µm up to 60 µm



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

with the increase of the TPS concentration (from 5 to 30wt %) without the use of any compatibilizer. An improvement of the mechanical properties (tensile strength and elongation at break) has then been achieved. Few authors reported data on starch-filled polypropylene [8-10]. It was found that the addition of starch to a polypropylene matrix as filler greatly reduces the mechanical behaviors of blends in spite of the existence of a fine dispersion of the starch phase. Actually, the tensile strength was decreased by half and the elongation at break was decreased from 200% to 7% when increasing starch concentration to 50 wt%.

Apart synthetic polymers, plasticized starch has been blended with numerous biodegradable polyesters such as polycaprolactone (PCL) [11-12], poly (lactic acid) (PLA) [13-14], polyhydroxyalkanoate (PHA) [15], polyhydroxybutyrate-valerate (PHBV) [16], or polyester amide [17]. Starch was used as minor component in order to preserve most of the properties of the polyester matrix. Due to the lack of interfacial adhesion between starch and polyesters, compatibilizers were used to reduce the interfacial tension, i.e. for reducing the starch particle size, and improving interfacial interactions. Numerous compatibilizers were already considered. Maleic anhydride –based ones were used in many cases. All the mentioned polyester polymers were compatibilized with thermoplastic starch either by using maleic or pyromellitic anhydrides or by maleic anhydride-grafted polymers [18-21]. From this route, a finer morphology of the dispersed thermoplastic starch phase is achieved and enhanced performances of the blends are observed without modifying the biodegradability. If these blends show many advantages, one of the major drawbacks lies in the large difference of polarity of the components. Accordingly, some authors combined TPS with more polar polymers such as polyurethanes (PU) [22, 23]. From hydrogen-bond interactions between PU and TPS, a good or partial miscibility of the components could be obtained. As a consequence, the overall mechanical properties and the water-resistance of the blends were enhanced.

As a polar polymer which could be combined with thermoplastic starch, polyamide did not gather great interest. Landreau et al. [24] blended plasticized starch with polyamide 11 (PA11) which is synthesized from renewable resource (i.e. castor oil), using sodium carboxymethylcellulose (CMC) as compatibilizer. The authors expected that CMC was



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

compatible with plasticized starch due to its polysaccharide structure whereas the high degree of substitution of the chain could create numerous favorable interactions with the hydrophobic polyamide. From the analysis of the effect of such a compatibilizer on the morphology and mechanical properties, the starch-based blends including ones with TPS as the continuous phase were designed.

In the present study, a polyamide with the lowest melting temperature (polyamide 12 (PA12)) was considered in order to minimize starch degradation. Compared to other polyamides, PA12 is a high performance polyamide possessing a low melting temperature (i.e. 180°C). Melt processing of polyamide12/TPS blends was studied with using two types of reacting agents which could act as compatibilizers. The first one was diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) as the two epoxy groups could react with both amines of PA12 and hydroxyls from starch. The second one was a terpolymer of ethylene, butyl acrylate, and maleic anhydride. The maleic anhydride could also react with amines and hydroxyls. The reactions of epoxide and maleic anhydride groups with starch chains have been recently reported in a review dealing with the chemical modification of starch by reactive extrusion [25]. The author mentioned several examples of the use of epoxides and maleic anhydrides as coupling agent for starch-based polymer blend. DGEBA has been proved to act as an efficient compatibilizer in polyamide 6-based polymer blends [26-28], whereas anhydride maleic has been extensively used in the cited literature. For a given composition (70%PA12-30%TPS by weight), changes of the morphology and properties of the blends were investigated using these two reactive agents. The influence of starch and interfacial interactions on the crystallization of polyamide 12 in blends was also studied.

## D-2 Experimental

### D-2.1 Materials

Wheat starch from Sigma-Aldrich at 10% moisture content was used ($\rho$ = 1.5 g.cm$^{-3}$). Water being a natural plasticizer of starch, moisture content must be controlled prior to each experiment. To overcome this issue, starch was stored under vacuum at 90°C for 24



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

hours to remove all the remaining moisture. Glycerol was obtained from Sigma-Aldrich and was used as plasticizer ($\rho$ = 1.26 g.cm$^{-3}$). Light scattering measurements and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to characterize the native starch particles. The particle size distribution was determined using a Malvern Mastersizer 2000 fitted up with a laser ($\lambda$ = 235 nm). The size distribution by volume of wheat starch particles is centered at 80µm and relatively broad (particle sizes range from 1 to 200µm) (Figure D.1). The second peak centered at 1,000 µm is related to the aggregation of the starch particles. The SEM observations carried out on a SEM Hitachi S800 at 120 kV revealed non-spherical particles, which were not well defined and differing from one another.

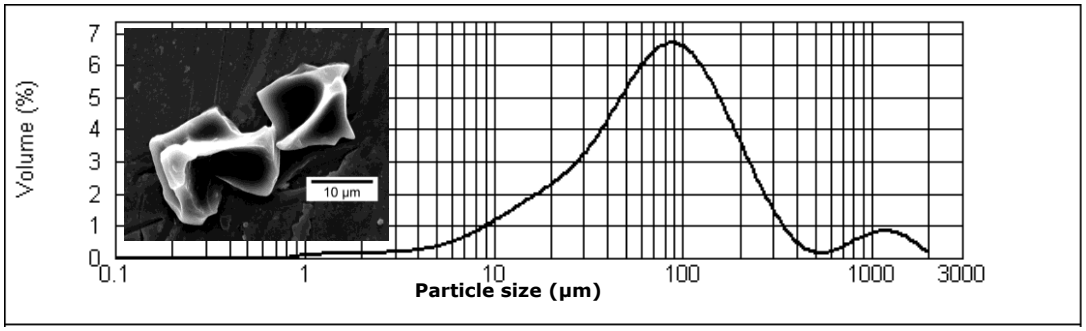



*Fig. D.1 Size distribution (by volume) and SEM observation of wheat starch particles.*

Polyamide 12 (AESNO TL Rilsan® - PA12 – MFI = 1.3 (230°C – 2.16 Kg)) of molar masses equal to: $M_n$ = 26 000 g.mol$^{-1}$ and $M_w$ = 47 000 g.mol$^{-1}$ and of density equal to: $\rho$ = 1.01 g.cm$^{-3}$, was supplied by Arkema. Two reactive compounds were considered in the blends as compatibilizers: 0.5 to 1.5 wt% of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) from Dow Chem. (DER 330), or 5 wt% of a poly(ethylene-co-butyl acrylate-co-maleic anhydride) terpolymer (Lotader 3410) from Arkema (Melt index at 190°C / 2,16 kg: 5 g/10mn ASTM D 1238). Butyl acrylate and maleic anhydride contents are 17 and 3.1% wt., respectively. Heat stability of acrylate comonomers allows high processing temperatures. DGEBA molecule and Lotader 3410 polymer contain epoxy and maleic anhydride as reactive functional groups, respectively. The chemical structures of both reactive agents are presented below (figure D.2a & 2b).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

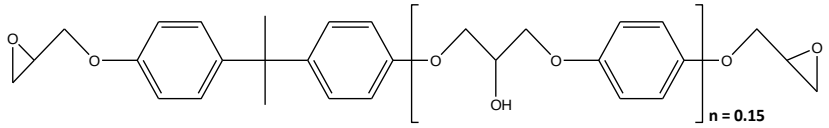



*Fig. D.2a Molecular formula of Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA D.E.R. 330).*

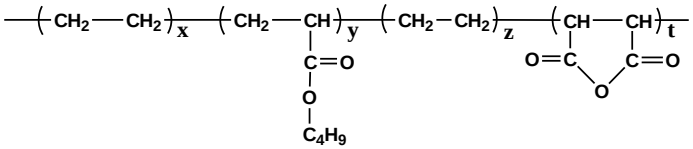


*Fig. D.2b Molecular formula Lotader 3410 terpolymer*

## D-2.2 Melt mixing Protocol

The melt mixing of PA12 with starch was carried out using a Haake Plasticorder fitted out with an internal mixer (Haake Rheomix R600 with a volume of 50cm$^3$) owning two contra-rotating rotors. Starch and polyamide were both beforehand dried in a vacuum oven at 90°C for 24h. The first step corresponds to the plasticization of wheat starch with glycerol was carried out at 160°C and at 50 rotations per minute until the torque curve reached a plateau meaning that the gelatinization process was achieved. The starch content was 80% of the total weight whereas the amount of glycerol was 20% compared to the starch content.

Secondly, the two components of the blend were introduced simultaneously in the internal mixer and once the torque curve was stabilized, the compatibilizer was added and the overall components were blended for 10 minutes. The temperature was set at 180°C (melting temperature of PA12) but overheating up to about 190°C was observed due to self-heating induced by shearing. In the last step, the obtained compound was pulled off with a spatula and then transferred into a hot press between two PTFE plates (18 x 8 cm²) at 200°C for 2 minutes and rapidly cooled. The compression pressure was set to 200 bars and the thickness of the samples was 1mm.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### D-2.3 Mechanical Properties

Mechanical properties of polymer blends were characterized at room temperature under uniaxial tension using a tensile testing machine (MTS QT25) operating at a cross-head speed of 10 $mm.min^{-1}$. To check the good reproducibility of the experiments, ten dumb-bell shaped samples were tested for each polymer blend. Young's modulus, tensile strength, and elongation at break were determined. After the processing of the blends, the samples were conditioned in aluminium/plastic bags in order to prevent water diffusion. Unfortunately, the testing machine was not equipped with an environmental chamber and the tests were made at room temperature in ambient conditions.

### D-2.4 Thermal Analysis

Thermal characterizations were carried out using a Pyris Diamond Differential Scanning Calorimeter (DSC - Perkin Elmer). A first scan was performed from 10 to 210°C, further maintained for 2min at 210°C to erase the thermal history of the samples and finally cooled down from 210 to 10°C during a second scan. A third scan was made for temperatures ranging from 10 to 210°C. The heating rate was kept constant for all the scans and was set to $10°C.min^{-1}$. The degree of crystallinity of the PA12 matrix in PA12/TPS (un-compatibilized and compatibilized ones) was determined taking into account the value of 233.6 $J.g^{-1}$ for a 100% crystalline PA12 [29].

### D-2.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphologies of the polymer blends were observed by means of scanning electron microscopy using a Hitachi S800 Microscope (SEM). Prior to observations, samples were cryo-fractured in liquid nitrogen to avoid any plastic deformation and morphology alteration. The samples were observed with and without the extraction of the dispersed phase (i.e. starch phase). The starch phase was selectively extracted in Dimethyl Sulfoxide (DMSO) at 60°C for a week.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### D-2.6 Viscoelastic properties

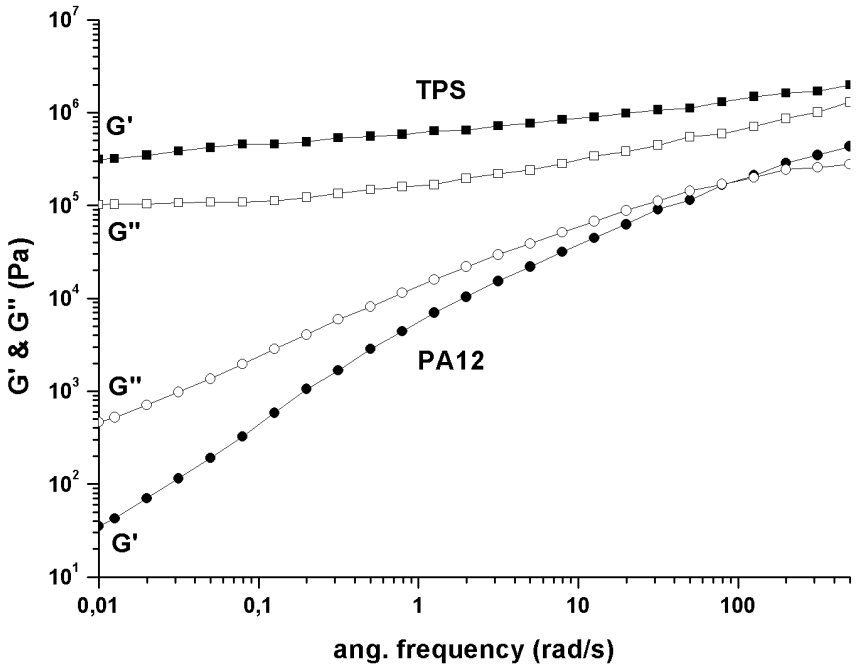
Rheological experiments were carried out using a controlled stress AR2000 (TA instruments) rheometer using 25 mm diameter parallel plates and equipped with an environmental test chamber to control the temperature under nitrogen atmosphere. The sample thickness was set to 1mm. Frequency sweep tests were performed under oscillatory mode for frequencies ranging from 0.01 to 500 $rad.s^{-1}$ at constant temperature, i.e. 200°C. The stress was set to 50 or 100Pa in order to have a good sensitivity and was checked to obey the linear viscoelasticity regime.

## D-3 Results and discussion

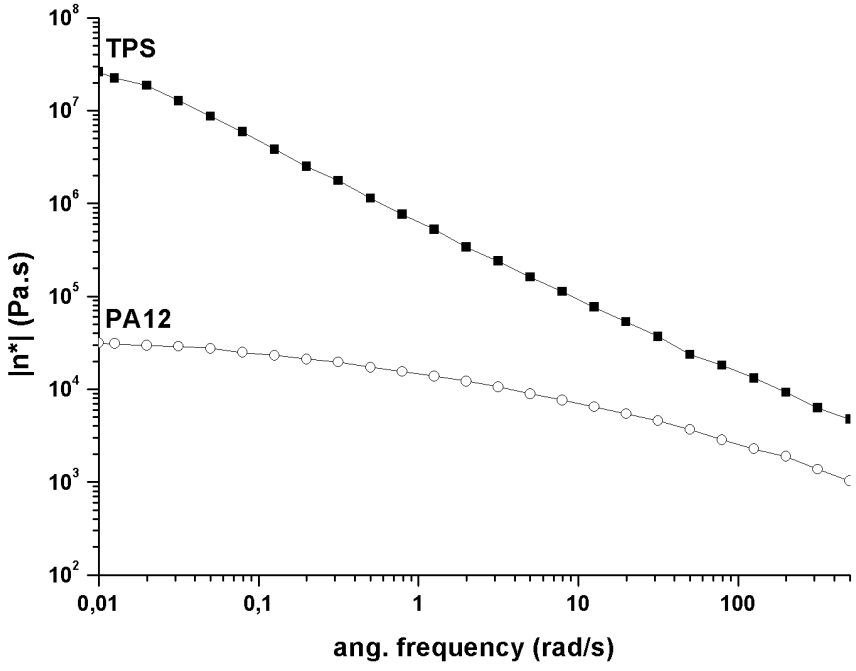
The morphology development of polymer blends is expected to be a complex process. The size and shape of the dispersed phase depend on several processing parameters including the rheology, the interfacial properties, and the composition of the blend. Morphology development scenario is even more difficult to assess as one of the two polymer components of the blend displays a complex rheological behavior. In fact, plasticized starch with 20 wt% glycerol does not display a conventional Maxwell viscoelastic behavior usually encountered in thermoplastic polymers. Such behavior is close to the one of a cross-linked system or polyvinyl chloride (PVC) [30] as it is characterized by a storage shear modulus higher than the loss shear modulus in the whole frequency range. Changes of rheological behavior with frequency of thermoplastic starch plasticized with 20 wt% glycerol and PA12 at 200°C are reported in Figure D.3a and b. The very different viscoelastic behaviors of TPS and PA12 are evidenced. While thermoplastic starch displays a solid-like behavior, PA12 exhibits a characteristic homopolymer-like terminal flow behavior. In the low-frequency region, PA12 shows a Newtonian flow behavior with a zero shear viscosity equal to about $3x10^4$ Pa.s. TPS has a shear thinning behavior over the entire frequency range and thus exhibits no Newtonian plateau in the low-frequency region.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(a)




(b)

*Fig. D.3 Frequency dependence of (a) storage and loss shear moduli and (b) absolute complex viscosity of TPS and PA12.*

Such different rheological properties explain why starch-based polymer blends are rather more complex than conventional polymer blends. That is why one may question whether the morphology of this kind of polymer blend can be predicted with well-known models



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

which are able to determine the droplet radius thanks to parameters related to the matrix and the dispersed phase of the blend. By correlating the capillary number ($Ca = (\eta_m \dot{\gamma} R / \gamma_{12})$) and the viscosity ratio ($p = \eta_d / \eta_m$), Wu [31] determined an expression (equation 1) to estimate the final particle radius (R) of the dispersed phase in the matrix:

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} 4 \left[ \frac{\eta_d}{\eta_m} \right]^{\pm 0.84} \qquad \text{Equation (D.1)}$$

This equation brings into play the interfacial tension between both polymers ($\gamma_{12}$), the viscosity of the dispersed phase ($\eta_d$) and the matrix ($\eta_m$), and the shear rate ($\dot{\gamma}$). The positive sign in the exponent is used when the viscosity ratio $\eta_d/\eta_m$ is higher than 1, while it is negative when $\eta_d/\eta_m < 1$. Serpe et al. [32] proposed to modify the capillary number in this empirical relationship in order to take into account the influence of the concentration of the dispersed phase. They therefore obtained the following relationship for the estimation of the droplet radius:

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \frac{(\eta_d / \eta_m)^{\pm 0.84}}{\left[ 1 - 4 (\varphi_d \varphi_m)^{0.8} \right]} \qquad \text{Equation (D.2)}$$

Where $\varphi_d$ and $\varphi_m$ are the volume fractions of the dispersed phase and the matrix respectively ($\varphi_d$ = 0.224 and $\varphi_m$ = 0.776 in the present study). From figure D.3b, $\eta_d$ and $\eta_m$ can be deduced for a solicitation frequency equal to 50 rad/s which corresponds, assuming the Cox Merz law, to the shear rate encountered in the internal mixer during the melt mixing. Thanks to a Couette analogy realized by Bousmina et al. [33] and Joubert et al. [34], it has been shown that in the batch mixer used for the blend processing, the apparent shear rate can be calculated as follows: $\dot{\gamma}$ = 8.2 $10^{-1}$ N, with N being the rotor speed. Considering N = 50rpm, it gives a shear rate equal to 42 s-1 which is very close to the one taken in the manuscript. Finally, we found $\eta_d$= 23,700 Pa.s and $\eta_m$ = 3,700 Pa.s. The interfacial tension was calculated thanks to the harmonic mean equation:



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}\right) \qquad \text{Equation (D.3)}$$

Where the exponents d and p stand for the dispersive and the polar contributions to the surface tension. The dispersive and the polar contributions as well as the surface tension of plasticized-starch and polyamide 12 were found in the literature [35, 36]. Then the interfacial tension was calculated and was found to be equal to: $\gamma_{12}$ = 4.7 mN/m. Knowing these parameters of the Serpe's equation, the droplet radius has been estimated to: R = 9µm. However, we must be careful about the incertitude of this prediction. Indeed, a slight change in volume fractions of the blend can induce a substantial variation in the calculated radius. Furthermore, we can notice that the determination of the droplet radius by means of the Wu's model leads to a value of: R = 0.49 µm.

After solvent extraction of the dispersed phase in DMSO, the morphology structure of the non-compatibilized blend, denoted 70%PA12/30%TPS, is presented in Figure D.3a. The morphology of the blend is quite different from those of conventional blends for which the dispersed phase is usually made of micrometer-scale spherical particles. In the present case, the dispersed phase is composed of non spherical nodules having size radii ranging from 15 to 35µm which is close to the ones of the initial starch particles, i.e. before plasticization process. The observed size radiuses are in the same order of magnitude than the one predicted previously from the Serpe's model (i.e. 9µm of size radius). We can notice that the addition of a composition dependent factor in the Serpe's model allows taking into account the increase in the probability of collisions with the augmentation of the dispersed phase volume. Thereby, for an important concentration of the dispersed phase, the particle sizes depend on the equilibrium between coalescence and breakup of droplets. As a consequence, the Serpe's model predicts the estimation of the droplet radius better than the Wu's model.

Surprisingly, this model which is based on the capillary number including coalescence effect, is relevant for such a blend with a dispersed phase of complex rheology. Actually, the coalescence mechanism is questionable for starch droplets. Some recent studies devoted to



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

droplet deformation with complex rheology have proved that these systems obey the general rules of deformation assuming that the viscosity ratio corresponds to the ratio of the shear viscosity. For example, Deyrail et al [37], showed that in an immiscible polymer blend (crosslinked dispersed copolymer of ethylene and vinyl acetate (EVA) in a polydimethylsiloxane matrix (PDMS)), even just above the gel point, a solid viscoelastic droplet can be deformed and follows standard rule for a given viscosity ratio at a specific shear rate. Desse et al. [38] for their part have studied the droplet deformation and break-up under shear of suspension of starch granules in PDMS matrix. It was showed that the critical capillary number (Ca*) versus the viscosity ratio (p) dependency had the same trend as for Newtonian droplets with a shift towards lower viscosity ratio values. To conclude, it can be admitted that the coalescence of starch droplets is a possible mechanism based on the aggregation of droplets with chain inter-diffusion at the droplet interfaces.

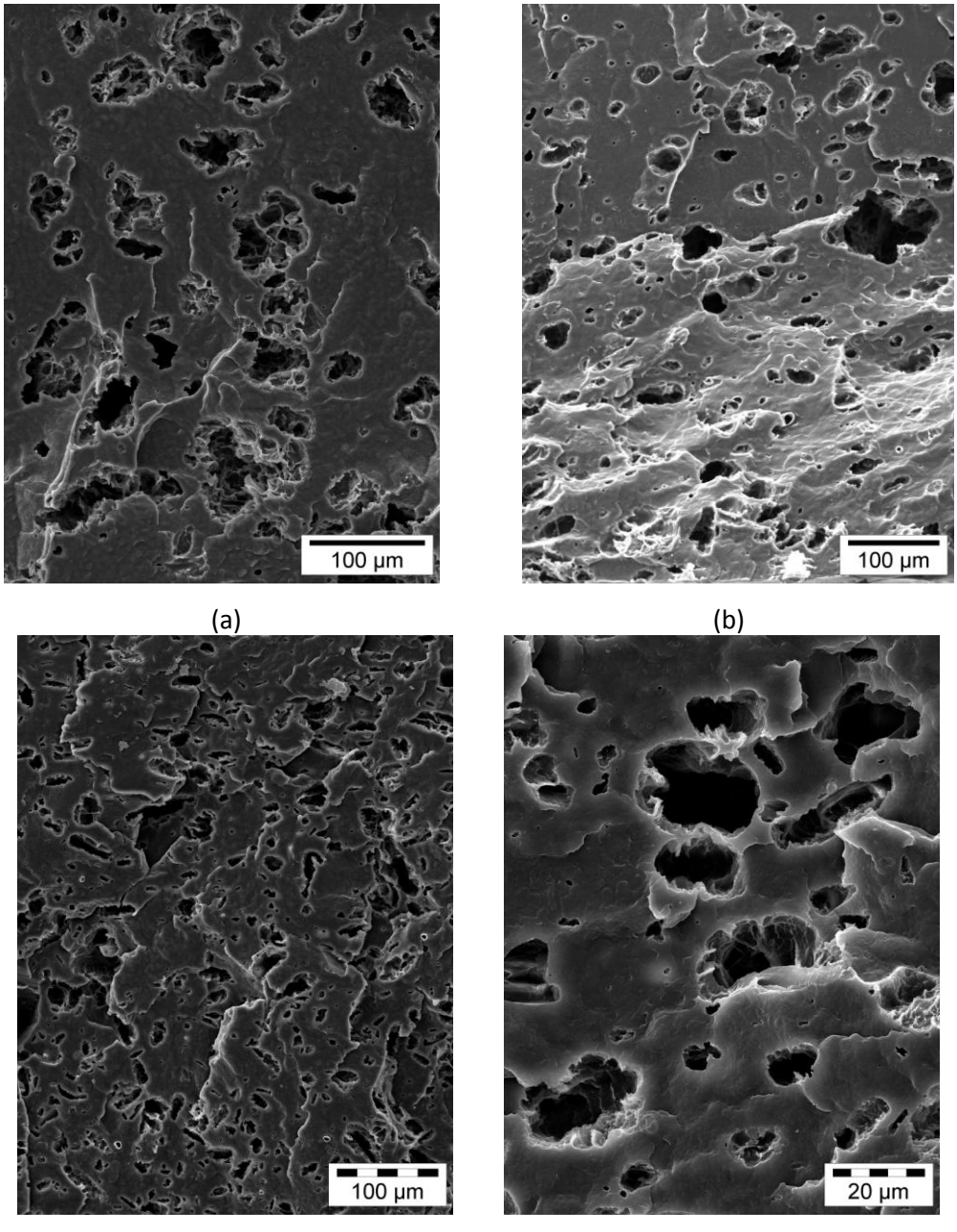
This type of morphology observed in figure D.3a, is representative of non-compatibilized blends. The starch particle size is in agreement with the data reported by Taguet et al. who studied the changes of the average particle size (by volume) of the dispersed phase in polypropylene/TPS blend without interfacial modifiers as a function of glycerol content [39]. The authors observed an increase of the size diameter of the particles, as glycerol content decreases, up to 30µm for 25 wt% of glycerol. In this study, plasticization of starch was carried out at 20 wt% glycerol content. This lower glycerol content could explain the lower plasticizing effect and consequently the higher viscosity of TPS leading to a larger particle size of the dispersed phase. Moreover, one can observe that the interface between polyamide 12 and TPS is not smooth, i.e. adhesive fracture occurs and the interface displays a high roughness.

Compatibilization of polymer blends can be achieved *in situ* from the formation of block or graft copolymers at the interface due to a coupling reaction between functional groups along the polymer chains and/or at the chain ends. Such a copolymer chain formation at the interface requires the diffusion of reactive species at the interface which is driven by the surface tension of the components. In addition, the coupling reaction should be fast in order to reduce interfacial tension and to cover the interface with a sufficient amount of copolymer in order to achieve compatibilization and increase the interfacial



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

adhesion. Nevertheless, determination of the reactivity between two functional polymer chains at the interface remains very difficult since the concentration of functional groups is very low. As a consequence, conventional analytical techniques such as NMR or IR spectroscopies do not have sufficient resolution even for evidencing the presence of covalent interfacial reactions [40]. Thus, scanning electron microscopy was used to observe the changes in blend morphologies with the use of a compatibilizer.




(a) (b)

(c) (d)

*Fig. D.4 SEM micrographs of (a) 70PA12-30TPS blend), (b) 70PA12-30TPS + 1.5 wt% DGEBA and (c) & (d) 70PA12-30TPS + 5 wt% Lotader 3410 at two different scales.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

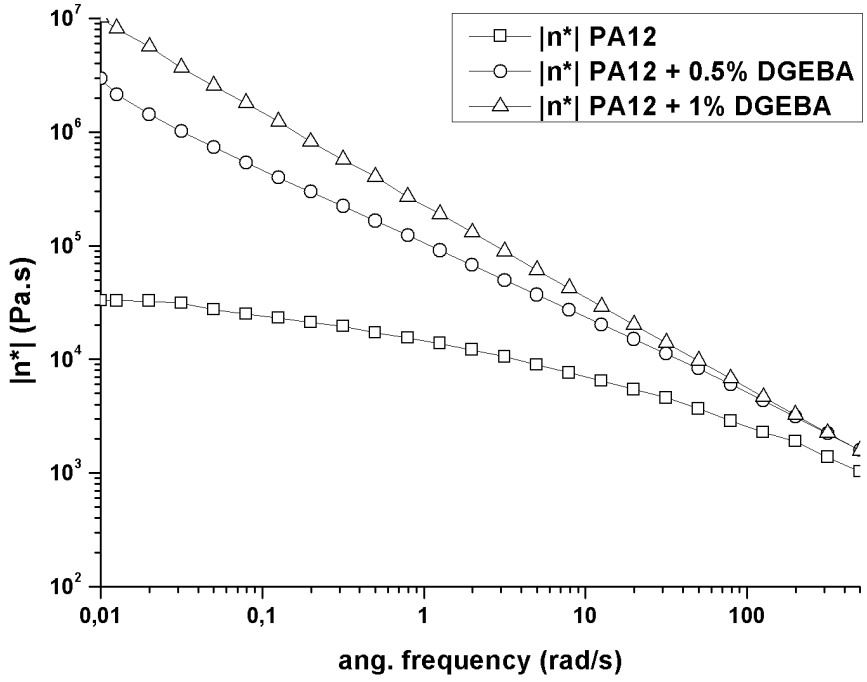
Figures D.4 b, c, and d show SEM pictures of the PA12/TPS blend including 1.5 wt% of DGEBA and 5 wt% Lotader 3410, respectively. The use of both coupling agents lead to a finer morphology of the TPS dispersed phase compared with the unmodified PA12-TPS blend. For the 70%PA12-30%TPS blend modified with 1.5 wt% DGEBA, the average TPS particle diameter is about 10µm (maximum diameter close to 40 µm) whereas the particle diameter for the same PA12:TPS ratio modified with 5 wt% Lotader 3410, a dual distribution of particle sizes is observed, i.e. one distribution centered at 20µm and second one at about 1 µm.

From the analysis of these morphologies, one wonders if the size reduction of the dispersed phase comes from the copolymers formed between the matrix and the dispersed phase as mentioned above, or if it comes from the viscosity changes due to chain extension of the matrix. Actually, epoxy groups could react both with amines from PA12 and hydroxyl functions from TPS. If the coupling agent is more soluble in one of the blend components, the reactions in the bulk of one of the phases can even become predominant compared to the desired interfacial reactions. In such a case, a complete control of the compatibilization reactions is not possible. In the present case, the solubility parameters can allow us to predict the localization of DGEBA into the PA12/Starch blends. Hansen solubility parameters have been calculated for PA12 using group contribution data for CO, NH and $CH_2$ [41]: $\delta^D$= 17.2 $MPa^{1/2}$, $\delta^P$= 4.0 $MPa^{1/2}$, and $\delta^H$= 5.1 $MPa^{1/2}$. According to the diepoxy solubility parameters (Hansen' solubility parameters: $\delta^D$= 23.10 $MPa^{1/2}$, $\delta^P$=14.60 $MPa^{1/2}$, $\delta^H$= 5 $MPa^{1/2}$), DGEBA diepoxy should act as a more efficient compatibilizer compared with the maleic anhydride-grafted polyethylene (Lotader 3410) for which about 5 wt% of functional polymer is required for reactive compatibilization in immiscible polymer systems prepared by melt blending. Even if the maleic anhydride solubility parameters are the driving force for diffusion of MA-grafted polyolefin chains at the interface (Hansen' solubility parameters: $\delta^D$= 20.2 $MPa^{1/2}$, $\delta^P$=18.1 $MPa^{1/2}$, $\delta^H$= 12.6 $MPa^{1/2}$), Lotader 3410 has a low grafting amount of MA, i.e. 3.1 wt%. Consequently, DGEBA diepoxy has a higher ability to diffuse at the PA12-TPS interface according to its low molar mass and the large number of functional groups.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

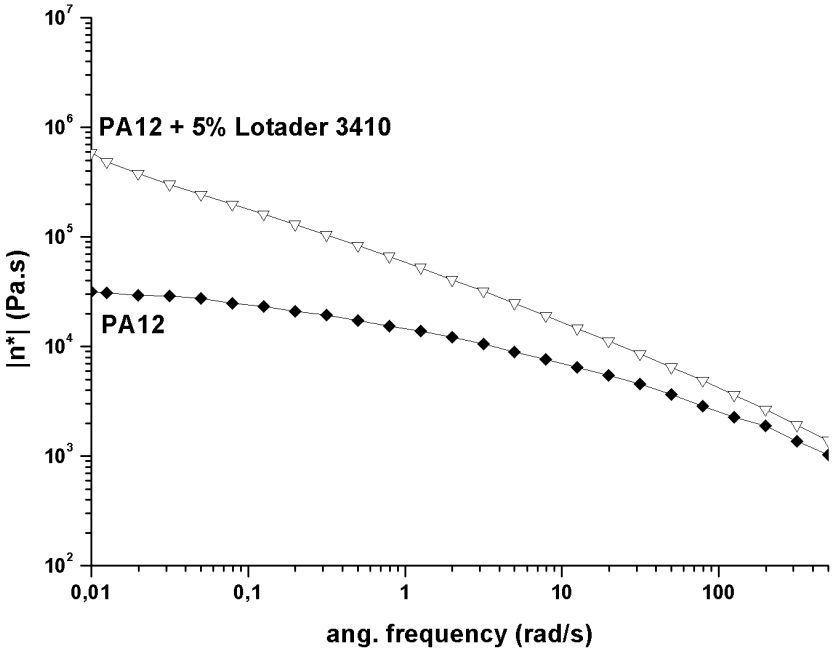
As shown in figure D.5a, b, in addition to morphology observations, the possible reactions of DGEBA and Lotader with PA12 were investigated by monitoring the variation of the absolute complex viscosity of the respective blends. Actually, reaction between PA12 and the diepoxide compatibilizer as well as with the Lotader polymer, is clearly evidenced from the changes of complex viscosity in the low-frequency region. Epoxy groups from DGEBA can even react with end-chain carboxylic acids from PA12. As a consequence, the changes in shear viscosity can be explained by the fact that branching or the formation of a star polymer occurs. The large influence of DGEBA on PA12 is related to the fact that the DGEBA epoxy groups have a higher reactivity with the amine groups of polyamide than with the hydroxyl groups of starch.




(a)



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(b)

*Fig. D.5 Frequency dependence of complex viscosity at 200°C of binary systems: (a) PA12/DGEBA and (b) PA12/Lotader 3410.*

As previously demonstrated, the radius of the dispersed phase droplet can be determined. It can be pointed out that there is no variation of the viscosity of TPS/DGEBA blend and TPS/Lotader blend compared with neat TPS. Consequently, the variation of PA12 complex viscosity has been taken into account only for the radius calculation from the Serpe model. As a result (table D.1), the Serpe model predict a decrease of the droplet radius in agreement with SEM observations (Fig. D.4b & c)

| Sample | Droplet radius size (µm) | |
|---|---|---|
| | SEM | Serpe's equation |
| 70%PA12-30%TPS - Ref. | 15 to 35 | 9 |
| Ref. + 0,5% DGEBA | 5 to 15 | 2.1 |
| Ref. + 1% DGEBA | 3 to 12 | 1.5 |
| Ref. + 1,5% DGEBA | 0,5 to 5 | - |
| Ref. + 5% Lotader | ~ 5 | 3.2 |

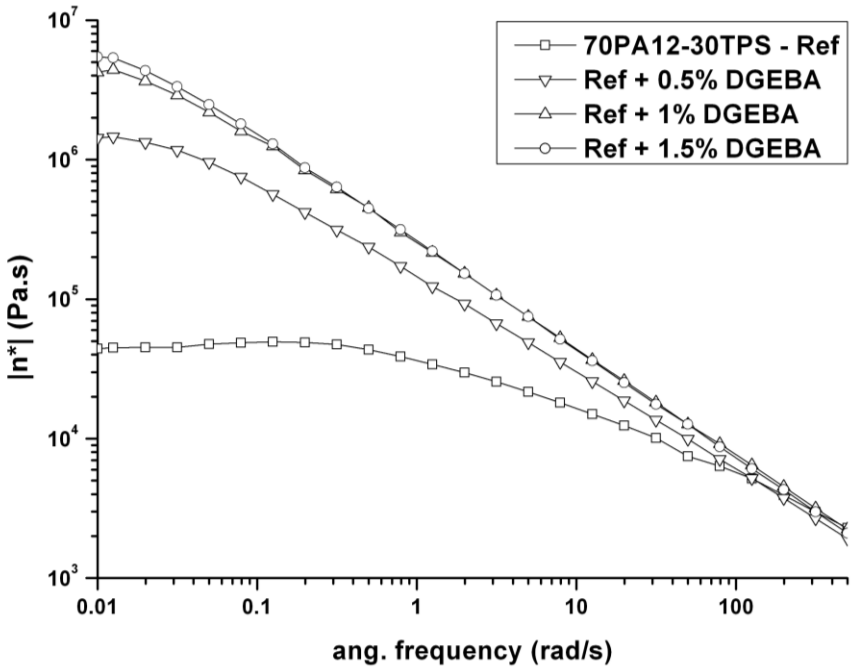
*Table D.1 Measured radius size by SEM and calculated ones by means of Serpe's Equation.*

As rheological behavior of blends is very sensitive to their morphology (i.e. interfacial tension and/or reactions), the rheological properties of the blends in linear oscillation mode during frequency sweep tests were characterized. As reported previously, TPS exhibits a gel-



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

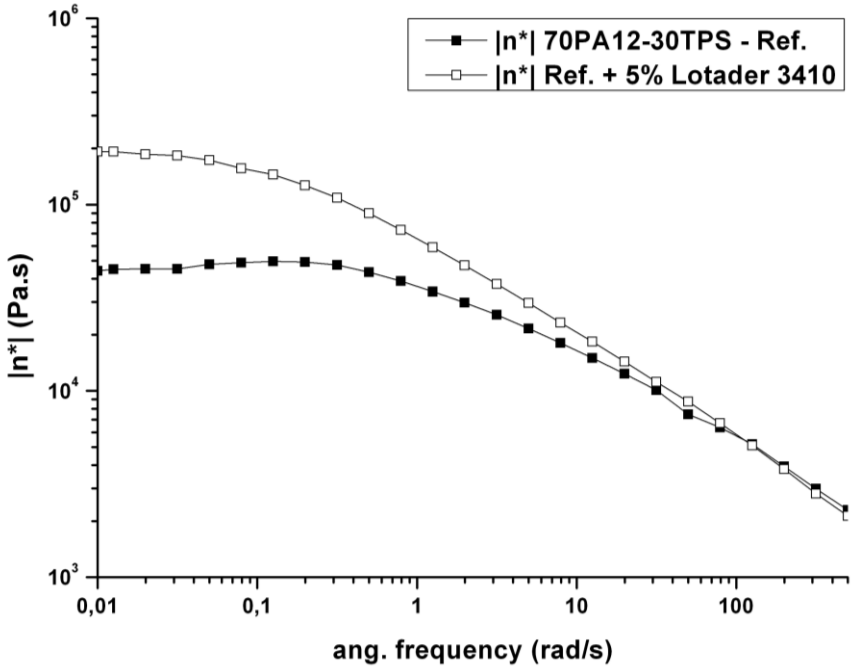
like rheological behavior, thus showing a strongly shear dependent complex viscosity. In the low-frequency region, polyamide 12 exhibits a conventional Newtonian flow behavior and shear thinning occurs above 0.1 rad/s. Changes in the variation of the absolute complex viscosity, $|\eta^*|$, as a function of angular frequency, of the non-compatibilized PA12/TPS blend and the blends compatibilized with 0.5 to 1.5 wt% of DGEBA are reported in figure D.6a. The rheological behavior of the unmodified blend is fully similar to the one of neat PA12. The incorporation of DGEBA prepolymer as compatibilizer in the blend induces a drastic increase of the storage and loss moduli with frequency. The changes of the complex viscosity with frequency are very different from those of the unmodified blend. By adding DGEBA diepoxy, the shear thinning region is clearly expanded and the Newtonian flow behavior starts to become visible at very low frequencies, i.e. around $10^{-2}$ rad/s. This effect on complex viscosity as a function of DGEBA content has already been observed by Kim et al. [27] for polyamide 6/polyester elastomer blends using DGEBA as a coupling agent. Considering coupling agents with the same type of reactive groups (in that case difunctional epoxy molecule), coupling reactions can occur both at the interface but also in one of the phases, i.e. in the PA12 matrix or in the TPS dispersed phase.




(a)



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(b)

*Fig. D.6 Frequency dependence of absolute complex viscosity at 200°C of 70%PA12-30%TPS blend with (a) various DGEBA contents and (b) with 5 wt% Lotader 3410.*

Maleic anhydride has been proved to be an efficient coupling agent for starch-based polymer blends since its reactivity with hydroxyl groups is high [42]. Considering the blend with a grafted polyolefin (Lotader 3410), as reactive compatibilizer, the rheological behavior of these compatibilized blends differs somehow from the previous results. As shown in Figure D.6b, the introduction of 5 wt% of Lotader generates an increase of $|\eta^*|$, while the blends still display a Newtonian flow behavior in the low-frequency region. The deviation of the complex viscosity behavior in the low-frequency region suggests that, in contrast to blends containing DGEBA, the PA12/TPS blends with Lotader as compatibilizing agent could differ by a significant molar mass changes caused by the chemical reaction between PA12 and TPS through the compatibilizer reactive groups. As shown in Figure D.6b, PA12/Lotader 3410 binary system (5 wt. % Lotader) displays a significantly higher complex viscosity at low frequency which confirms the chain extension of polyamide by grafted polyolefin. Nevertheless, it can be mentioned that the final value of the complex viscosity in the low-frequency zone for the blend containing Lotader (Fig 6b) is smaller compared with the PA12/Lotader system (Fig D.5b).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

From a quantitative point of view, one can determine the molality of each reactive group in each macromolecule. It was found 5,500 mmol.$Kg^{-1}$ of epoxy group in the DGEBA molecule, 316 mmol.$Kg^{-1}$ of the maleic anhydride group in Lotader macromolecule and finally 385 mmol.$Kg^{-1}$ of end chain amine groups in PA12. Taking into account the mass proportion of each component in the blend and the total amount of material used for the blends (50g), we finally obtained 1.4, 2.8 and 4.1 mmol of epoxy for the reference blend containing 0.5, 1 and 1.5% Wt of DGEBA respectively. Concerning the Lotader macromolecule, we found 0.8 mmol of maleic anhydride reactive group for the reference blend with 5% Wt of Lotader and 13.5 mmol of amine group in PA12. Those calculations highlight the fact that epoxy reactive groups are present in larger quantities in the blend for all proportions of DGEBA compared to maleic anhydride groups. This explains the differences in rheological behavior observed in figure D.5a and b. It can be also notice that amine functions (13.5 mmol) are in excess compared to the epoxy and maleic anhydride function in the blend, thus leading to the fact that there are still unreacted amines in the blend at the end of the blending process. All those facts allow us to conclude that the chain extension and the compatibilization should occur simultaneously during blending.

By means of SEM observations and rheological experiments, it has been highlighted that the finer morphology obtained by incorporating the coupling agents, can be due to chain extension leading to an increase in matrix viscosity, as well as a compatibilization effect involving a reduction of interfacial tension. To have a more complete evaluation of the effect of the reactive compatibilizers on PA12/TPS blends, mechanical properties were characterized in uniaxial tension mode (Table D.2). Since thermoplastic starch plasticized with glycerol (20 wt%) is a very brittle material, its mechanical properties could not be determined precisely. The stress-strain curves of the blends containing DGEBA or Lotader 3410 as compatibilizers are reported in Figure D.7a and D.7b, respectively. As previously observed by using electron microscopy, the morphology of the initial PA12/TPS blend is that of a non-compatibilized blend characterized by a large particle size of the dispersed phase. Although PA12 has good properties, as soon as it is blended with 30 wt% TPS, the material displays a slightly higher modulus due to the Young's modulus of starch whereas the yield stress as well as elongation at break decrease dramatically. Its higher ability to undergo plastic deformation at lower stress, as well as the earlier fracture are related to the poor



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

interfacial adhesion between the polyamide matrix and the starch dispersed phase. In fact, stress concentration zones around particles are generated leading to reach a plastic deformation in PA12 at lower macroscopic applied stress and interfacial decohesions occur leading to premature fracture. As shown in Figure D.7, the addition of both DGEBA and Lotader 3410 as compatibilizers in PA12/TPS blends has a strong influence on the elongation at break. This improvement in elongation at break (from 30% to about 250%) is related to a better interfacial adhesion between the two phases in the blend which can be associated due to formation of a copolymer at the polyamide-starch interface.

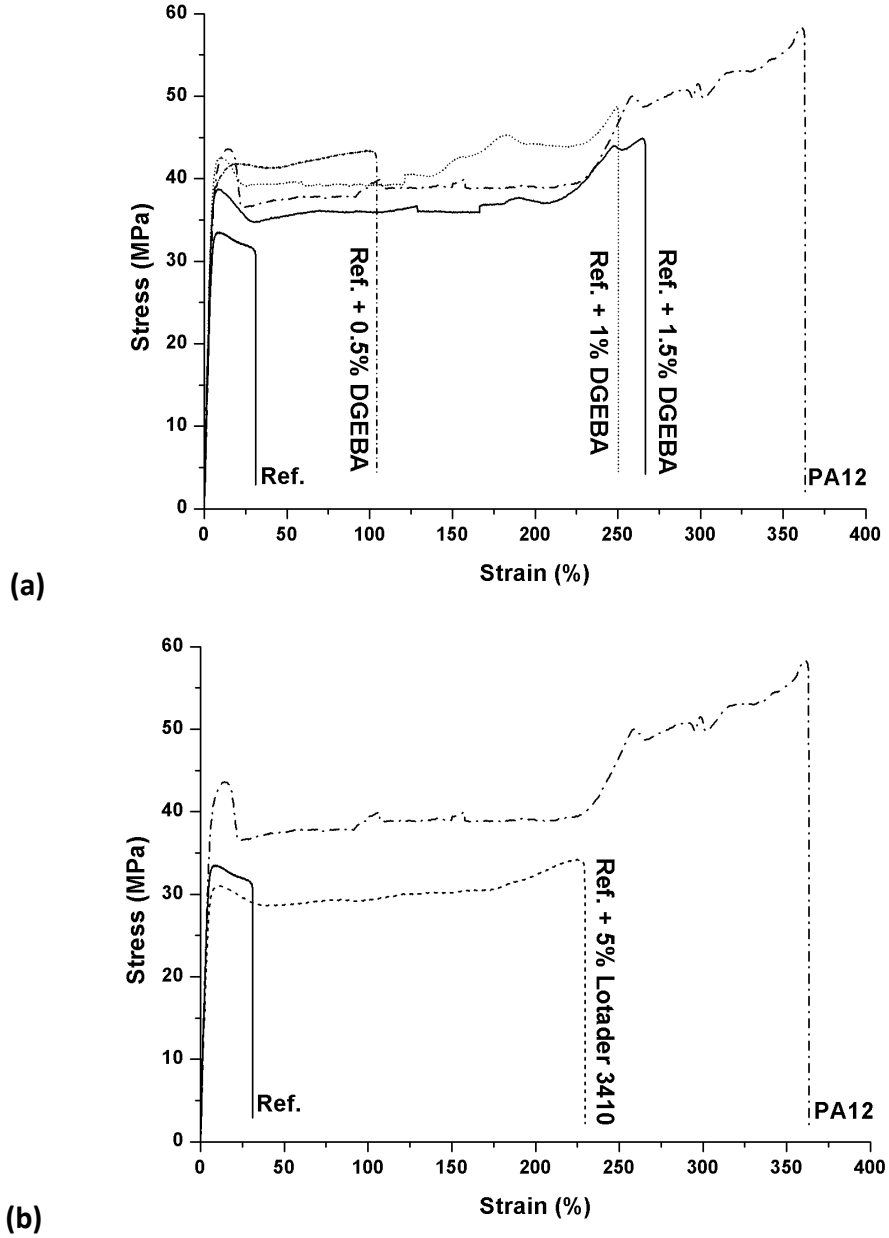



*Fig. D.7 Stress – Strain curve of the 70%PA12-30%TPS (Ref.) with various proportion of (a) DGEBA (D.E.R. 330) and (b) Lotader 3410 determined from uniaxial tensile tests performed at room temperature.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

The effect of the presence of compatibilizer on the Young's modulus and the yield strength differs from DGEBA diepoxy to grafted polyolefin Lotader 3410. In fact, by using DGEBA, whatever the concentration, the tensile modulus increases whereas by using Lotader 3410, it decreases compared to the non-compatibilized blend. This latter effect could be associated to a plasticizing effect of the grafted polyolefin which has a large molar mass and a low grafting ratio compared to the DGEBA compatibilizer which has a low molar mass and a high functionality. The enhancement of both stiffness (Young's modulus) and yield stress with the DGEBA compatibilizer could be also associated to the modifications of polyamide phase and PA12/TPS interface from epoxy group reactions as reported previously. Nevertheless, the Young's modulus of PA12/TPS blends decreases as DGEBA content increases. This dependence could be associated to the fact that the coupling reactions in the PA12 phase induced by the diepoxy compatibilizer hinder the crystallization of the polyamide, i.e. reducing the stiffness of the matrix. In fact, as reported in Table D.2, the crystallinity of PA12 decreases as the DGEBA content increases.

| Sample | Yield Strength (MPa) | Elongation at break (%) | Young's Modulus (MPa) | $T_c$ (°C) | ΔHc (J/g) | C% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PA12** | 45 | 370 | 790 | 146.4 | 56.3 | 24.1 |
| **70PA12-30TPS - Ref.** | 32 | 30 | 850 | 146.5 | 55.3 | 23.7 |
| **Ref. + 0.5%DGEBA** | 41 | 105 | 1,000 | 150.2 | 49.4 | 21.1 |
| **Ref. + 1%DGEBA** | 42 | 250 | 980 | 154.7 | 44.9 | 19.2 |
| **Ref. + 1.5%DGEBA** | 39 | 270 | 850 | 154.7 | 42.9 | 18.4 |
| **Ref. + 5% Lotader 3410** | 30 | 230 | 740 | 145.8 | 55.5 | 23.8 |

*Table D.2. Mechanical properties of PA12/TPS blends determined using uniaxial tensile tests performed at room temperature. Crystallization rate of the PA12 matrix in PA12/TPS blends*

As the gelatinization process occurs during the plasticization of starch, it induces the destruction of its crystalline structure. The effect of interfacial agents on the polyamide 12 crystallinity in the various blends were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the DSC thermograms are presented in figure D.8. The maximum peak values ($T_c$) as well as the enthalpies of crystallization ($\Delta H_c$) recorded during a controlled cooling ramp (10 °C.min$^{-1}$) and degree of crystallinity (C%) are given in Table D.2. No differences were observed for the crystallization temperature and the degree of crystallinity of neat PA12 or PA12 in the non-compatibilized blend. Nevertheless, the addition of DGEBA in the blend as modifier induces a shift of about 10°C of the crystallization temperature towards higher



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

temperatures. This effect can be associated to a nucleation effect of DGEBA which also induces a more heterogeneous crystalline structure of PA12, i.e. a broader distribution of lamellae thicknesses. The crystallization is known to depend of two components: the rate of crystal nucleus formation and the rate of crystal grain growth. Generally, the increase in viscosity should lead to a decrease of the rate of crystal grain growth which led us up to assume that the rate of crystal nucleus formation should be the main factor. DGEBA by acting as chain extender also acts as a nucleating agent at the same time. In fact, as reported previously, the molar masses of the polyamide 12 chains increase leading to an increase of the viscosity which contributes to a lower degree of crystallinity. This phenomenon has already been observed by Ding et al. [43] who studied the effect of a chain extender on the crystallization behavior of polyamide 6,6.

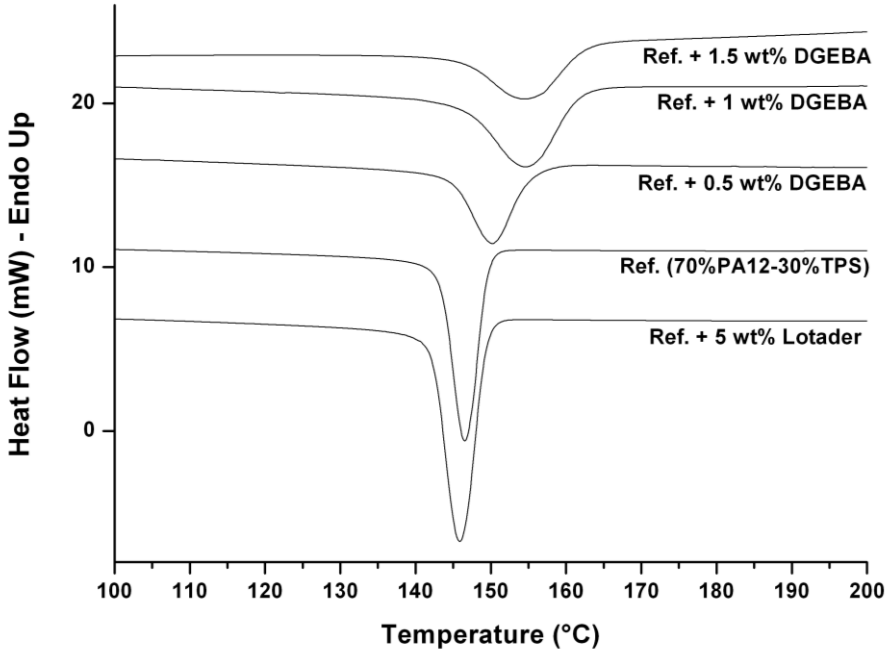



*Fig. D.8 DSC thermograms of PA12/TPS blends.*

Whereas DGEBA has a strong effect on crystallization of polyamide 12 in the blends, the addition of 5 wt% Lotader has no significant influence (Table D.2) both on the crystallization temperature and the degree of crystallinity. These observations confirm the fact that almost no chain extension of the PA12 chains with the maleated-polyolefin occurs during processing of the blend, thus demonstrating that the Lotader 3410 acts as a compatibilizer located at the interface between the PA12 and the starch phases.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## D-4 Conclusion

Melt mixing of polyamide 12 (PA12) with glycerol plasticized starch (TPS) was subject studied with *in situ* coupling reactions established from the addition of maleic anhydride grafted polyolefin, i.e. Lotader 3410, or diepoxide prepolymer, i.e. Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA). The morphology of the non-modified PA12/TPS blend is based on the dispersion of the starch phase in the polyamide matrix. As expected according to the branched structure of starch, a slight decrease in size of the TPS particle diameter was observed (from 50µm diameter to about 10µm) while adding the coupling agents in the blend. The particle size of TPS in PA12 matrix was checked to respect the Serpe's model concerning the prediction of the variation of the droplet radius for a given viscosity ratio at a specific shear rate equal to: 50 $s^{-1}$. As a consequence, the rheological behavior of the modified blends was changed. In fact, an increase of the complex viscosity and a reduction of the Newtonian flow behavior in the low frequency region were observed with more pronounced effects with DGEBA than with Lotader grafted polyolefin. Based on the rheological behaviors of compatibilized PA12/TPS blends, it can be suggested that coupling reactions occur both at the interface, i.e. the compatibilizers act as interfacial agents, and in the polyamide phase, i.e. leading to chain extension.

Overall mechanical properties, both in the elastic domain and at break, of the blends are enhanced in the presence of compatibilizers. The optimum elongation at break and yield stress were reached with DGEBA prepolymer. The improvement of the mechanical behavior (from 30 to around 250% for the elongation at break) can be attributed to a better adhesion between starch and polyamide suggesting that DGEBA plays an efficient role as compatibilizer in the blend. Compared to the non-compatibilized blend, the addition of Lotader 3410 has no influence on the yield stress and induces a slight decrease of the Young's modulus. Finally thermal analysis underlined the fact that DGEBA has a strong impact on polyamide 12 crystallization which could be explained by the fact that the epoxy prepolymer acts also as a chain extender of the polyamide matrix phase and not only as a compatibilizer. Such a route for compatibilization of polyamide 12/ starch blends by using an



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

epoxy prepolymer (DGEBA) or a maleic anhydride polyolefin (Lotader) was proven to be an efficient way to process thermoplastic starch-based materials with improved mechanical properties.

## Acknowledgements

This work was supported by PSA Peugeot Citroen through a research program titled MATORIA (MATériaux d'Origine Renouvelable Innovants pour l'Automobile) devoted to the development of new materials from renewable resources for the automotive industry. The research program was partly funded thanks to financial aids provided by DGE, Conseil Régional de Haute Normandie, Conseil Général des Yvelines and Conseil de l'Ain. The authors would also like to thank the Technological Center of Microstructures of Lyon and Mr. Thierry Tamet for SEM realizations.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## References

1. Lin CA, Tung CC. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2009;48:509–515.

2. Teyssandier F, Cassagnau P, Gérard JF, Mignard N. Carbohydrate Polymers 2011;83(2):400-406.

3. Rodriguez-Gonzalez FJ, Ramsay BA, Favis BD. Polymer 2003;44(5):1517-1526.

4. Rodriguez-Gonzalez FJ, Virgilio N, Ramsay BA, Favis BD. Advances in Polymer Technology 2003;22(4):297-305.

5. Bikiaris D, Panayiotou C. Journal of Applied Polymer Science 1998;70(8):1503-1521.

6. Bikiaris D, Prinos J, Koutsopoulos K, Vouroutzis N, Pavlidou E, Frangis N, Panayiotou C. Polymer Degradation and Stability 1998;59(1-3):287-291.

7. Yoo SI, Lee TY, Yoon JS, Lee IM, Kim MN, Lee HS. Journal of Applied Polymer Science 2002;83(4):767-776.

8. Bagheri R. Polymer International 1999;48(12):1257-1263.

9. Hamdan S, Hashim DMA, Ahmad M, Embong S. Journal of Polymer Research-Taiwan 2000;7(4):237-244.

10. Zuchowska D, Steller R, Meissner W. Polymer Degradation and Stability 1998;60(2-3):471-480.

11. Averous L, Moro L, Dole P, Fringant C. Polymer 2000;41(11):4157-4167.

12. Schwach E, Averous L. Polymer International 2004;53(12):2115-2124.

13. Ning W, Jiugao Y, Xiaofei M. Polymer Composites 2008;29(5):551-559.

14. Park JW, Im SS, Kim SH, Kim YH. Polymer Engineering and Science 2000;40(12):2539-2550.

15. Parulekar Y, Mohanty AK. Macromolecular Materials and Engineering 2007;292(12):1218-1228.

16. Avella M, Errico ME. Journal of Applied Polymer Science 2000;77(1):232-236.

17. Averous L, Fauconnier N, Moro L, Fringant C. Journal of Applied Polymer Science 2000;76(7):1117-1128.

18. Raquez JM, Nabar Y, Narayan R, Dubois P. Polymer Engineering and Science 2008;48(9):1747-1754.

19. Zhang JF, Sun XZ. Biomacromolecules 2004;5(4):1446-1451.

20. Wu CS. Polymer Degradation and Stability 2003;80(1):127-134.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

21. Avella M, Errico ME, Laurienzo P, Martuscelli E, Raimo M, Rimedio R. Polymer 2000;41(10):3875-3881.

22. Lu Y, Tighzert L, Dole P, Erre D. Polymer 2005;46(23):9863-9870.

23. Lu Y, Tighzert L, Berzin F, Rondot S. Carbohydrate Polymers 2005;61(2):174-182.

24. Landreau E, Tighzert L, Bliard C, Berzin F, Lacoste C. European Polymer Journal 2009;45(9):2609-2618.

25. Moad G. Progress in Polymer Science 2011;36(2):218-237.

26. Wang XD, Li HQ. Journal of Applied Polymer Science 2000;77(1):24-29.

27. Kim BK, Baek SH, Kim MS. Journal of Applied Polymer Science 2004;91(6):3966-3973.

28. Soh YS. Polymer 1994;35(13):2764-2773.

29. Van Krevelen DW. Elsevier science: London 1997.

30. Sugimoto M, Hida H, Taniguchi T, Koyama K, Aoki Y. Rheologica Acta 2007;46(7):957-964.

31. Wu S. Polymer Engineering and Science 1987;27:335.

32. Serpe G, Jarrin J, Dawans F. Polymer Engineering and Science 1990;30(9):553-565.

33. M. Bousmina M, Ait-Kadi A, Faisant J. Journal of Rheology 1999;43(2):415-433.

34. *Joubert C, Cassagnau C, Choplin L. Polymer Engineering and Science 2002;42(11):2222-2233.*

35. Carvalho AJF, Curvelo AAS, Gandini A. Industrial crops and products 2005;21:331-336.

36. Bismarck A, Kumru ME, Springer J. Journal of Colloid and Interface Science 1999;217:377-387.

37. Deyrail Y, Cassagnau P. Journal of Rheology 2004;48(3):505-524.

38. Desse M, Mitchell J, Wolf B, Budtova T. Food hydrocolloids 2011;25:495-502.

39. Taguet A, Huneault MA, Favis BD. Polymer 2009;50(24):5733-5743.

40. Macosko CW, Jeon HK, Hoye TR. Progress in Polymer Science 2005;30(8-9):939-947.

41. Van Krevelen, DW. Elsevier science: Amsterdam 1990.

42. Raquez JM, Srinivasan M, Shin, BY, Narayan R, Dubois P. Carbohydrate Polymers 2008;74(2):159-169.

43. Ding XJ, Rong J, Xu R, Yu D, Yang Z. Journal of Applied Polymer Science 2004;91(1):68-71.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## Abstract

Glycerol-plasticized starch (TPS) / polyamide 12 (PA12) blends were processed by melt mixing using two types of interfacial agent, i.e. diglycidyl ether of bisphenol A and a poly(ethylene-co-butyl acrylate-co-maleic anhydride) copolymer. Blend morphologies were tailored from the nature and amount of interfacial agents. The average size of the dispersed phase was shown to decrease with the incorporation of the reactive agents and was proved to respect usual models, employed for conventional blends, for size predictions of the dispersed phase. By means of rheological experiments, it has been investigated whether the size reduction of the dispersed phase was coming from the compatibilization of the blend or from the viscosity changes due to chain extension in the matrix. The influence of the coupling agents on the viscoelastic behavior of the blend was characterized. Both interfacial agents led to the increase of the absolute complex viscosity. In the case of the diepoxy reactive agent, the Newtonian flow behavior of the complex viscosity totally disappeared in the low-frequency region. Mechanical properties of the TPS/PA12 blends were characterized and were proved to be strongly impacted by the use of interfacial agents. Elongation at break was enhanced as a consequence of a better adhesion between the matrix and the dispersed phase, whereas a decrease of the Young's modulus was observed with the increase of the DGEBA content. Polyamide 12 crystallization in the TPS/PA12 blends was found to be strongly dependent on the DGEBA content while the introduction of maleic anhydride-grafted copolymer had no influence.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre E

# Morphology and Mechanical Properties of PA12/Plasticized Starch Blends Prepared by High-Shear Extrusion

**Materials Chemistry and Physics Journal (2011) – Submitted**

**F. Teyssandier [a], P. Cassagnau [a*], J. F. Gérard [b], N. Mignard [c], F. Mélis [a]**

[a] Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Lyon 1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[b] INSA de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[c] Université Jean Monnet, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, St Etienne, F-42023, France



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre **E – Morphology and Mechanical Properties of PA12/Plasticized Starch Blends Prepared by High-Shear Extrusion**

Le Chapitre E est dédié à la réalisation de mélanges PA12/Amidon thermoplastique (TPS) par extrusion bi-vis. Il nous a permis de mettre en évidence l'influence du rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée ainsi que le taux de cisaillement sur la morphologie de ces mélanges. D'après les modèles prédictifs de la variation de la taille des gouttelettes de la phase dispersée, pour contrôler la morphologie des mélanges, il est possible de modifier ces deux paramètres. Ainsi le rapport de viscosité a été modifié en changeant le taux de plastifiant lors de la plastification de l'amidon, et le taux de cisaillement a été modifié en augmentant la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse. A noter que ces expériences ont été conduites sur une extrudeuse de dernière génération (vitesse maximum des vis : 1200 rpm).

Tout d'abord, la diminution du rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée grâce à l'augmentation du taux de plastifiant lors de la plastification de l'amidon, a eu un impact considérable sur la morphologie, réduisant ainsi le rayon des nodules de la phase dispersée d'environ 50µm à 5µm. Nous avons alors supposé que les mécanismes à l'origine du développement de ces morphologies étaient différents. Pour un rapport de viscosité égal à 5, on admet un mécanisme de rupture par érosion alors que pour un rapport de viscosité proche de 1, on admet un mécanisme obéissant aux instabilités de Rayleigh.

Ensuite, nous avons observé les variations de morphologies des mélanges en augmentant le taux de cisaillement lors du mélangeage, via la vitesse de rotation de la vis. Ainsi une dispersion fine et homogène de l'amidon thermoplastique dans la matrice de polyamide 12 a pu être obtenue sans l'ajout d'un quelconque additif. Dans le cas le plus favorable (plus haut taux de cisaillement), une taille de rayon de nodule de la phase



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

dispersée inférieure à 150 nm, a pu être atteinte. Cette morphologie s'est avérée être stable même après une seconde étape de mise en œuvre. Cette stabilité peut être expliquée soit par des liaisons hydrogènes entre les groupes amides du polyamide 12 et les groupes hydroxyles de l'amidon thermoplastique, soit par la formation in situ de copolymères à l'interface due à la réaction de macroradicaux formés pendant l'étape de mise en œuvre sous ces conditions extrêmes de contrainte et cisaillement.

Cette évolution de la morphologie a considérablement impacté les propriétés mécaniques des mélanges. Ainsi l'élongation à la rupture des mélanges a été continuellement améliorée au fur et à mesure de l'augmentation du taux de cisaillement, pour au final approcher celle de la matrice. La contrainte à la rupture a également été améliorée passant d'environ 30MPa pour le mélange de référence à 40MPa pour les mélanges mis en œuvre par extrusion. La résistance au choc du mélange extrudé à la plus haute vitesse de vis, a également été améliorée, approchant ainsi la valeur de la matrice.

Ainsi, l'extrusion à taux de cisaillement élevé, s'est montré être une technique efficace pour la réalisation de mélange de polyamide 12 et d'amidon thermoplastique ayant des propriétés améliorées sans même l'ajout d'un quelconque additif.

**Keywords:** Polymer Blend, Thermoplastic Starch, Polyamide 12, High-Shear Extrusion.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## E-1 Introduction

Starch, is a renewable and biodegradable carbohydrate material that has attracted much attention last few decades because it offers a low cost substitute for petroleum based plastics. However starch cannot be used in its native granular form, and consequently it needs to be subjected to hydrothermal and/or thermomechanical treatments to disrupt its crystalline structure. This order-to-disorder phase transition is necessary to transform native starch into thermoplastic starch [1, 2]. Nevertheless this material possesses relatively poor mechanical properties even when plasticized with a significant amount of plasticizer. That is the reason why thermoplastic starch has been widely blended with other synthetic or natural polymers [3, 4].

Polymer blend offer an attractive way to develop new plastic materials. From a performance point of view, polymer blending allows the creation of custom-made products with a balanced set of desired properties. Economically, it enables the dilution of engineering resin with a low cost polymer, and it is less expensive than the development of new products by synthesis. However polymer blends are mostly immiscible leading to phase separation occurring on a size scale of several microns, which can induce a weakening of material properties due to poor interfacial adhesion. The shape, as well as the size, of the dispersed phase are strongly dependent on several parameters such as interfacial and rheological properties and the composition of the blend. In uncompatibilized blends, a limiting dispersed phase particle size of about 350 nm has been reported for low dispersed phase concentrations (< 0.5%) using conventional blending machines [5]. The final particle size depends on the dispersed phase concentration and increases as the concentration become larger due to coalescence phenomenon. To prevent droplet coalescence, compatibilization strategies such as in-situ reaction during blending or adding premade diblock copolymers have been widely used, resulting in smaller particle size and narrower particle size distribution. Currently, microstructured blends are technically easy to prepare with classical processing techniques such as extruder or internal mixer but the challenge is to get closer and closer to nanostructured blends.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Since the phase behaviors of binary blends are highly dependent on processing conditions, one parameter to act on can be the rate of deformation (shear and elongation). By increasing the screw rotation speed of an extruder, high-shear processing can be realized. Although numerous studies have been done on polymer blends, only few works can be found in the literature dealing with high-shear processed polymer blends. Li et al. [6] studied polymer blends of polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) by melt mixing using a high-shear extruder. The authors have varied the screw rotation speed from 300 to 2250 rotations per minute, corresponding to shear rate ranging from 220 to 1650 $s^{-1}$ and have characterized the morphology, the mechanical, thermomechanical and thermal properties of the blends. They have reported that the structure and the properties of the PC/PMMA blends were strongly dependent on the exerted shear rate during melt blending. Nanostructured blends with high transparency containing PMMA domains with a size of less than 50 nm were prepared. An improvement of the mechanical properties of the high-shear processed blend was clearly observed compared with a low-shear processed blend. Finally, the authors have pointed out that since no transesterification reactions were observed between PC and PMMA, the improved miscibility could be attributed to compulsory molecular chain interpenetration due to the extremely high-shear rate during processing.

The same authors have studied Poly(VinyliDene Fluoride) (PVDF) /polyamide 11 (PA11) blends processed by high-shear extrusion [7, 8]. A PVDF/PA11 blend of composition of 65/35 was characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM). The low magnification TEM observations revealed that PVDF was forming the dispersed phase of 1-2µm size within the PA11 matrix. However high magnification TEM micrographs highlighted nanoscale domains (20-100nm) of PA11 in PVDF dispersed phase, that were not seen in a low-shear processed sample where only a microstructured blend was obtained. By means of Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements, the authors detected an improvement of the miscibility for the nanostructured blends. Finally they found that the nanostructured blends presented a unique combination of properties such as excellent ductility and mechanical properties.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Processing under high-shear flow being considered to be a very effective technique for the improvement of miscibility of immiscible polymer blends, we decided in the present work to process blends of PA12/Plasticized starch (30wt% glycerol) by melt mixing without the addition of any additives by means of a high-shear screw extruder. The morphologies as well as the mechanical properties of the blends were studied as a function of the shear rate variation.

Actually, the present work is in continuity of our previous work [9] devoted to blend morphology of starch plasticized (20wt% glycerol) dispersed in polyamide 12 in a low-shear internal mixer. The morphology of the blend showed non spherical nodules having size diameters ranging from 30 to 70µm. The coarse morphology of the blend was responsible for the poor mechanical properties of the blend due to weak interfacial adhesion between the matrix and the dispersed phase. To improve the overall properties of the blend, two reacting agents were used as compatibilizer and were proved to be effective for such blends.

## E-2 Experimental

### E-2.1 Materials

Wheat starch from Sigma-Aldrich at 10% moisture content was used. Water being a natural plasticizer of starch, moisture content must be under control prior to each experiment. To overcome this issue, starch was stored under vacuum at 90°C for 24 hours to remove all the remaining moisture. Glycerol ($\rho = 1.26\ g.cm^{-3}$) was obtained from Sigma-Aldrich and was used as plasticizer. Polyamide 12 (AESNO TL Rilsan® - PA12) of molar masses equal to: $M_n$ = 26 000 g.mol$^{-1}$ and $M_w$ = 47,000 g.mol$^{-1}$, was supplied by Arkema.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## E-2.2 Melt blending

Two techniques were used to blend plasticized starch with the polyamide 12: an internal mixer and a twin-screw extruder. Concerning the first technique, the melt mixing of PA12 with plasticized starch was carried out using a Haake Plasticorder fitted out with an internal mixer (Haake Rheomix R600 with a volume of 50cm$^3$) owning two contra-rotating rotors. Starch and polyamide were both dried in a vacuum oven at 90°C for 24h. In a first stage, plasticization of wheat starch with glycerol was carried out at 160°C and 50 rpm until the torque curve reached a plateau meaning that gelatinization process was achieved. The starch content was 70% of the total weight whereas the amount of glycerol was 30% compared to the starch content. In a second stage, the two components of the blends were introduced simultaneously in the internal mixer and blended for 10 minutes. The temperature was set to 180°C (melting temperature of PA12) but overheating up to about 190°C was generally observed due to self-heating induced by shearing. In the last stage, the obtained compound was transferred into a hot press between two PTFE plates (18 x 8 cm²) at 200°C under a pressure of 250 bars for 2 minutes and then rapidly cooled.

Concerning the blends prepared by extrusion, the PA12/TPS blends were prepared in a two-stage process. Starch plasticization was firstly prepared using glycerol as plasticizer (30 wt% by starch) in a co-rotating twin-screw high-shear extruder Leistritz ZSE 18HP with a screw diameter of 18 mm and a L/D ratio of 60. Glycerol was pumped to the extruder through a peristaltic pump for a mass composition of starch/glycerol close to 70:30. The temperature profile used was: 140/145/150/155/160/165/165/165/160 and the screw speed was set to 120 rpm. The screw configuration that has been used for all the experiments is illustrated in figure E.1. The obtained extrudate was air cooled and pelletized. Then plasticized starch was dried in a vacuum oven at 90°C overnight.

Plasticized starch was then melt blended with polyamide 12 using the same extruder as for plasticization of starch. The temperature profile used was: 170/175/180/185/185/185/185/185/180 and the screw rotation speed was ranging from 300 rpm to 1200 rpm. Finally the feed rate was set to 4 Kg/h. The mass composition of PA12/TPS blends was 70:30.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

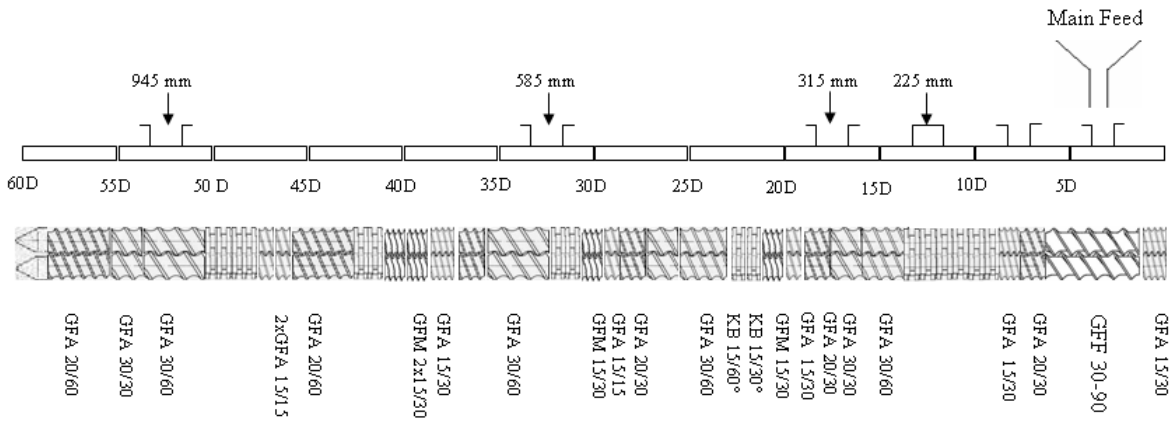



*Fig. E.1 Screw configuration of the co-rotating twin-screw extruder (ZSE 18HP).*

At the die exit of the extruder, the blend was pelletized and then injection molded through a Battenfeld 350 PLUS injection molding machine to produce test specimens. The temperature of the screw was set to 190°C and the pressure was fitted to ensure a good filling up of the mold.

### E-2.3 Mechanical Properties

Mechanical properties of polymer blends were characterized at room temperature under uniaxial tension using a tensile testing machine (MTS QT25) operating at a cross-head speed of 10 $mm.min^{-1}$. Ten dumb-bell shaped samples were tested for each polymer blend to check the good reproducibility of the experiments. Young's modulus, tensile strength, and elongation at break were determined.

### E-2.4 Charpy v-notch test

According to ISO 179 standard, Charpy v-notch tests (type A) were performed on injected samples (80x10x4 mm) at a temperature of 23°C. Ten samples were tested for each blend in order to evaluate the good reproducibility and an average value was determined.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

### E-2.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphologies of the polymer blends were observed by means of Scanning Electron Microscopy using a Hitachi S800 Microscope (SEM). Prior to observations, samples were cryo-fractured in liquid nitrogen to avoid any plastic deformation and morphology alteration. The samples were observed with extraction of the dispersed phase (i.e. starch phase). The starch phase was selectively extracted in Dimethyl Sulfoxide (DMSO) at 60°C for a week.

The droplet size of the blends was determined by using digital image analysis. The radius of each droplet ($R_i$) was calculated from the corresponding area ($A_i$) considering 100 particles for each analyzed sample. The number average radius ($R_n$) and the volume average radius ($R_v$) were calculated by means of equations (E.1):

$$R_n = \frac{\sum_i (N_v)_i \; R_i}{\sum_i (N_v)_i} \qquad \text{and} \qquad R_v = \frac{\sum_i (N_v)_i \; R_i^4}{\sum_i (N_v)_i \; R_i^3} \qquad \text{(E.1)}$$

Where $(N_v)_i$ is the number of particles having radius $R_i$. Finally, the size polydispersity d was calculated by $d = R_v/R_n$.

### E-2.6 Viscoelastic properties

Rheological experiments were carried out using a controlled stress AR2000 (TA instruments) rheometer using 25 mm diameter parallel plates and equipped with an environmental test chamber to control the temperature under nitrogen atmosphere. The sample thickness was set to 1mm. Frequency sweep tests were performed under oscillatory mode for frequencies ranging from 0.01 to 500 $rad.s^{-1}$ at constant temperature, i.e. 200°C. The stress was set to 50 or 100Pa in order to have a good sensitivity and was checked to obey the linear viscoelasticity regime.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## E-3 Morphology predictions of polymer blends

During melt mixing of immiscible polymers, the morphology formation involves processes such as liquid drops stretching into threads, breakup of the threads into smaller droplets, and coalescence of the droplets into larger ones. The balance of these competing processes determines the final particle size of the blends that results upon solidification of the blends [10]. Several parameters are of main importance in determining the final size and size distribution of the minor phase over the processing of polymer blends, such as: interfacial tension, composition of the blend, viscosity and elasticity ratio, and processing parameters (shear and/or elongation forces). It is well known that the formation of the dispersed phase in a polymer blend is governed by two adimensional numbers that have been introduced by Taylor [11] while studying the deformation of an isolated Newtonian droplet in simple shearing. The first one is the viscosity ratio:

$$p = \eta_d / \eta_m \tag{E.2}$$

Where $\eta_d$ and $\eta_m$ correspond to the viscosity of the dispersed phase and the matrix respectively. The second one is the capillary number:

$$Ca \equiv \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{2\gamma_{12}} \tag{E.3}$$

Where D is the droplet diameter, $\dot{\gamma}$ is the shear rate and $\gamma_{12}$ is the interfacial tension. This number represents the ratio between viscous forces that tend to deform the droplet and the interfacial forces that tend to resist to this deformation. Some time later, Grace et al. [12] completed the Taylor's theory by defining a critical capillary number for Newtonian droplet deformation. The author proved that no droplet breakup was possible in the case of the viscosity ratio was higher than 1. However, it has been demonstrated that, in shear flow, no breakup of the deformed droplets is noticed for blends with $p > 4$.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

De Bruijn [13] for his part, determined an empirical expression to calculate the values of the critical capillary number as a function of the viscosity ratio:

$$Log(Ca_{crit}) = -0.506 - 0.0994*Log(p) + 0.124*(Log(p))^2 - \frac{0.115}{Log(p) - 0.6107} \quad \text{(E.4)}$$

Later, Wu [14] has studied the formation of the dispersed phase in incompatible blends during processing using a twin-screw co-rotating extruder. Nylon and polyester were employed as the matrix while ethylene-propylene rubbers were used as the dispersed phase. By correlating the capillary number (Ca) and the viscosity ratio (p), the author has determined an empirical relation capable of predicting the droplet radius of the dispersed phase in a polymer blend:

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} 4 \left[ \frac{\eta_d}{\eta_m} \right]^{\pm 0.84} \quad \text{(E.5)}$$

Where the positive sign in the exponent is used when the viscosity ratio $\eta_d/\eta_m$ is higher than 1, while it is negative when $\eta_d/\eta_m < 1$. This expression suggests the existence of a minimum particle size when the viscosities of the two phases are closely matched. As the viscosity moves away from unity in either direction, the dispersed particles become larger. Later, Serpe and al. [15] proposed to take into account the influence of the concentration of the dispersed phase by modifying the capillary number in this empirical relationship. This modification allows the consideration of the increase in the probability of collisions with the augmentation of the dispersed phase volume. Thereby, for an important concentration of the dispersed phase, the particle sizes depend on the equilibrium between coalescence and breakup of droplets. Therefore, they obtained the following relationship for the estimation of the droplet radius:

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \frac{(\eta_d / \eta_m)^{\pm 0.84}}{\left[ 1 - 4 \left( \varphi_d \varphi_m \right)^{0.8} \right]} \quad \text{(E.6)}$$



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Where $\varphi_d$ and $\varphi_m$ are the volume fractions of the dispersed phase and the matrix respectively ($\varphi_d$ = 0.224 and $\varphi_m$ = 0.776 in the present study). The product $\varphi_d \varphi_m$ is characteristic of thermodynamic interactions in incompatible polymer blends during mixing.

These models are usually used in the case of viscoelastic systems like polymer blends, where the individual components have conventional generalized Maxwell viscoelastic behavior. Starch, once plasticized, shows a typical gel-like viscoelastic behavior, characterized by the storage modulus higher than the loss modulus over the entire frequency range. De Bruijn [13] investigated the behavior of non-Newtonian systems in detail. He found that the breakup behavior of a shear thinning droplet is fully described by theory developed for Newtonian droplets provided the droplet-to-matrix viscosity ratio is calculated for the shear stress applied to the matrix fluid. The author also proved that higher shear stresses are required to break-up viscoelastic droplets compared to Newtonian droplets under identical conditions. More precisely, Desse et al. [16] have studied the break-up of starch suspension droplets in step-up shear flow. They calculated the critical breakup capillary number ($Ca_{crit}$) and correlated it with the droplet-to-matrix viscosity ratio. At low values of p, $Ca_{crit}$ were found to be smaller or close to those determined for Newtonian fluids. Finally, no breakup was observed for viscosity ratios above 0.1, which is a limit roughly 40 times lower than the one for Newtonian fluids. This result was explained by the fact that internal stress in the droplet is lower than the mean one applied, due to inter-particle interactions and friction, thus shifting suspension from low to extremely high viscosity fluid if the applied stress is close to the yield transition.

Although the Grace curve predicts that no droplet breakup should happened above a viscosity ratio equal to 4, different mechanisms have been reported to explain the droplet breakup for blends of high viscosity ratio. Among these mechanisms, Mighri et al. [17] have reported that the most striking non-newtonian effects are the surface erosion and the drop splitting mechanisms. The erosion of the drop phase occurred by the local stretching of small and thin domains on the surface causing their rupture from the rest of the drop by tensile failure. The drop splitting occurred after the elongation of the droplet parallel to the vorticity



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

axis due to elastic normal forces generated along streamlines inside the drop. This splitting had been related to a rocking motion that brings the end of the fluid fiber in different velocity layers, resulting in its quick tearing apart.

In this context, the morphology development of the 70%PA12/30%TPS blends will be investigated as a function of the viscosity ratio and the shear rate variation. The viscosity ratio will be modified by varying the starch/glycerol proportion of the thermoplastic starch and the shear rate will be varied by changing the screw rotation speed.

## E-4 Results and discussion

### E-4.1 Morphology development

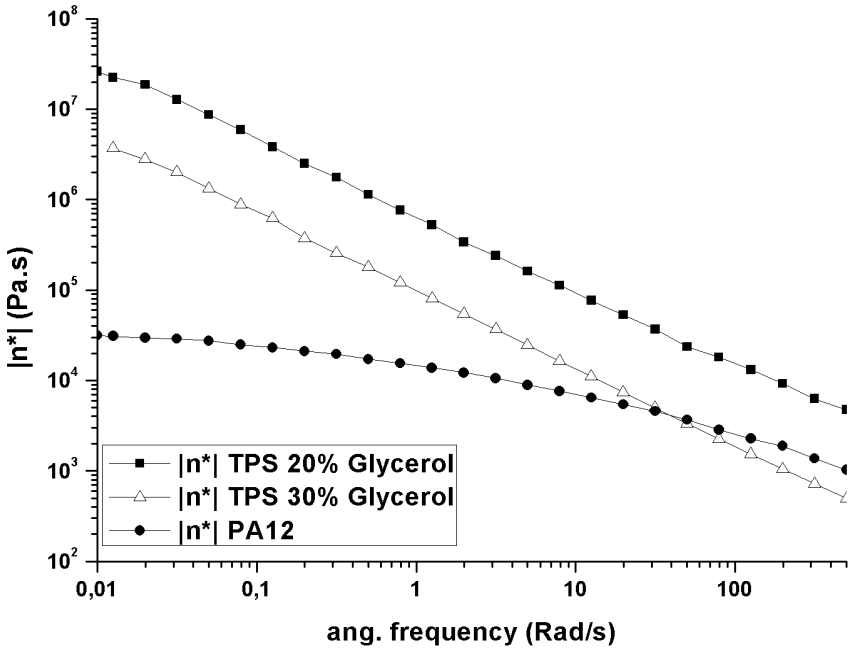
Considering the various models predicting the evolution of the droplet radius in a polymer blend at a constant dispersed phase concentration, one can conclude that in order to minimize the size of the dispersed phase, one can either increase the shear rate ($\dot{\gamma}$) or reduce the viscosity ratio (p) to be closer to 1. In the present work, we decided to act on both parameters and to observe the consequences on the morphologies and the mechanical properties of the blends.

The blends were processed for two mass compositions of starch/glycerol: 80:20 and 70:30. The 70:30 ratio was chosen since it has been reported that 30wt% of glycerol was a limiting value beyond which it would not influence anymore the rheological behavior as well as the glass transition and the mechanical properties [18, 19]. Figure E.2a, shows the viscoelastic behavior of polyamide 12 and plasticized starch with both 20 and 30wt% glycerol. One can clearly observe that as a consequence of the augmentation of glycerol concentration, the absolute complex viscosity ($|\eta^*|$) of plasticized starch with 30wt% glycerol still displays a shear thinning behavior but is shifted of about one order of magnitude towards lower viscosities comparing to the one of starch plasticized with 20wt%.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

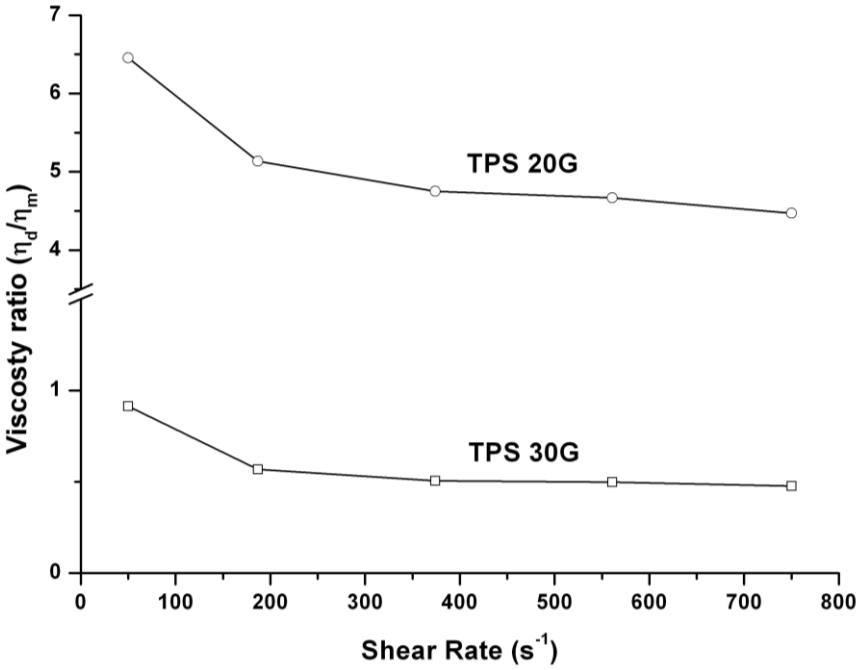
This phenomenon has already been observed by Della Valle et al [18] where the higher values of the elastic and viscous moduli were obtained for lower glycerol contents. They pointed out that this result could not be explained by a different type of crystallinity since no differences were seen in X-Ray patterns and concluded that glycerol was affecting preferentially the amorphous phase leading to the softening of the product with the same crystalline structure. From figure E.2a, it can also be seen that from an angular frequency equal to around 40 rad.$s^{-1}$, the absolute complex viscosity of the matrix (i.e. PA12) become larger than the one of the dispersed phase (TPS) leading to a drastic reduction of the viscosity ratio (p).




(a)



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(b)

*Fig. E.2 : Rheology of PA12 and TPS plasticized with 20% and 30% of glycerol*
*(a) Frequency dependence of the absolute complex viscosity*
*(b) Variation of the viscosity ratio as a function of the shear rate*

It is known that the shear viscosity ratio is the first order parameter in droplet deformation whereas the Taylor-Rayleigh instabilities are the relevant mechanism for droplet breakup under shear when the viscosity ratio is lower than 4. Fig E.2b shows the shear rate dependence of the viscosity ratio ($\eta_d/\eta_m$), considering plasticized starch with 20% glycerol (TPS20G) and with 30% glycerol (TPS30G). It can clearly be seen that by increasing the amount of glycerol from 20 to 30%, the viscosity ratio decreases from around $p \approx 5$ to $p \approx 1$. Considering the blend of PA12 with TPS30G, the capillary number can be calculated from equation (E.3) at different viscosity ratios, in order to compare with the values of the critical capillary number calculated from equation (E.6). For viscosity ratios ranging between 0.45 and 0.91, we found capillary numbers ranging from 17 to 29, which is higher than the critical capillary numbers (~ 0.5). These results highlight the fact that droplets in this blend should deform and breakup following the Taylor mechanism.

Regarding the blend of PA12 with TPS20G, the values of the viscosity ratio are above the critical value (p = 4) beyond which the droplet breakup is not possible anymore. Thus,



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

these results highlight the fact that the mechanism of morphology development in blends containing TPS20G and TPS30G can be different.

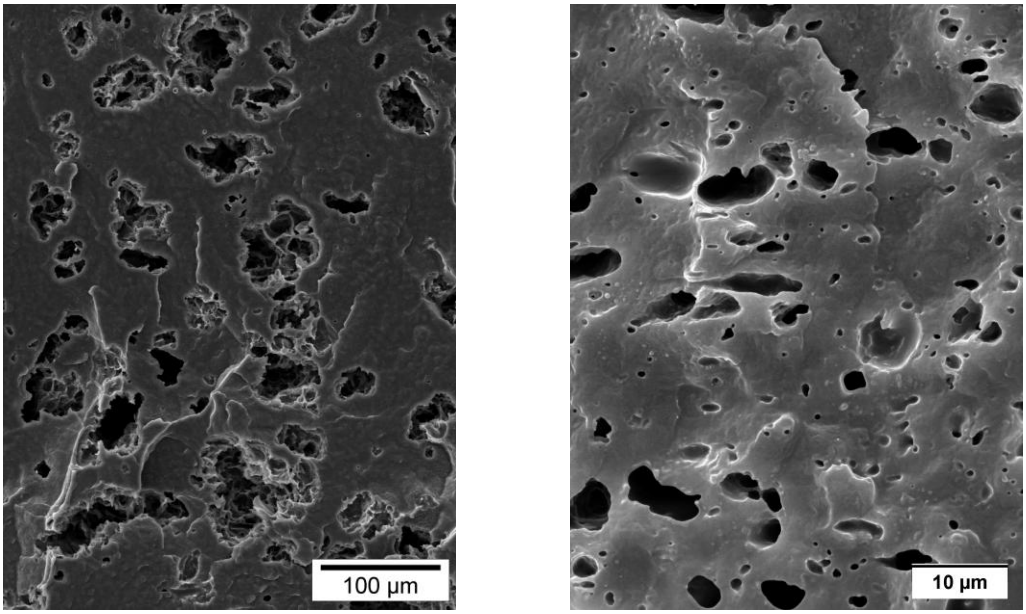
Considering the blends containing TPS30G (30% of glycerol in starch phase), since the viscosity ratio is below 4 (p ~ 1), the morphology development obeys the mechanisms based on the Taylor-Rayleigh instabilities as generally observed for usual thermoplastic blends. Regarding the blends containing TPS20G (20% of glycerol in starch phase), due to the high viscosity ratio, it can be assumed that the droplet breakup obeys others mechanisms. Actually, Mighri et al. [17] showed that in the case of viscoelastic materials under high shear stress the deformation of dispersed droplets cannot follow any type of Taylor-Rayleigh mechanism. Consequently, the most striking non-newtonian effects are the surface erosion and the drop splitting mechanisms, which were described previously. These mechanisms have also been reported by Martin et al. [20], who studied the dispersion mechanisms of a pre-crosslinked EPDM phase into a polypropylene matrix. They assumed that the permanent elasticity of the EPDM phase totally changes the mechanisms of morphology developments in such blends.

Finally, the variation of the viscoelastic behavior (i.e. decrease of the complex viscosity by increasing the glycerol content) directly impacts the morphology of the blend. Figure E.3 shows the SEM morphologies of 70%PA12/30%TPS blends processed in an internal mixer. These pictures show that the size of the dispersed phase nodules was quite heterogeneous. However, the droplet size diameter is ranging from 30 to 70µm (figure E.3a) for blend containing 20% of glycerol in starch phase whereas this size is ranging from 10µm to less than 1µm for blend containing 30% of glycerol in starch phase. As expected, it can be then pointed out that the increase of glycerol concentration greatly impacts the morphology of the blend by decreasing the size of the dispersed phase. This difference observed between the two blend morphologies is directly related to the different mechanisms involved in the droplet breakup during the processing. The high viscosity ratio blend (70%PA12-30%TPS20G) leads to a coarse morphology due to surface erosion and drop splitting mechanisms, while the low viscosity ratio blend (70%PA12-30%TPS30G) leads a to a



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

finer and more homogeneous dispersion of thermoplastic starch since morphology development is the one predicted by Taylor theory.




(a) (b)

*Fig. E.3 SEM observations of 70%PA12-30%TPS blends processed in an internal mixer (a) 20% wt glycerol (scale bar = 100µm) (from ref. [9]) (b) 30% wt glycerol (scale bar = 10µm).*

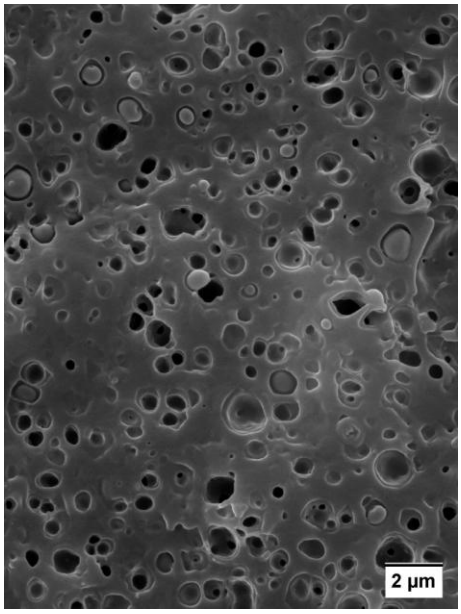
The second parameter that controls the morphology development is the shear rate. For example, Chen et al. [21] pointed out that increasing the rotor speed led to smaller particle size and to narrower size distribution in immiscible polyamide 12/poly(ethylene glycol) (PEG) blends. They assumed that increasing the shear rate would result in both higher deforming forces and faster flow rate, thereby decreasing the collision time. Consequently, more and more droplets were produced, while their coalescence probability was reduced. DeLoor et al. [22] for their part, have studied the dispersion of elastomeric phase in a polypropylene matrix along a co-rotating twin-screw extruder. They observed that the final particle size is varying with extrusion parameters, but they were not able to define a general variation law. The authors highlighted the importance of the melting mechanism and showed that the final morphology of the blend is controlled by the opposite mechanisms of break-up and coalescence. Furthermore, main of the results of the literature have been obtained under "soft" processing conditions whereas the extruder used in the present study



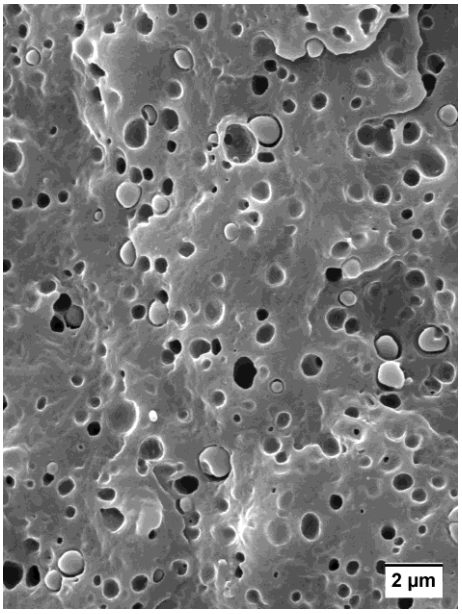
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

allowed us to reach high shear processing conditions, up to 1200 rotations per minute. Quantitatively, the shear rate in the kneading elements has been determined by means of Ludovic software [23]. As expected, the shear rate variation versus the screw rotation speed is linear and varies from 125 $s^{-1}$ at 200 rpm to 750 $s^{-1}$ at 1200 rpm. This large shear rate range is expected to greatly impact the dispersed phase size of the polymer blend.

The morphologies of the blends (70%PA12/30%TPS30G) processed at high-shear rates are shown in figure E.4 (SEM observations). One can clearly observe that the plasticized starch domain is homogeneously dispersed in the polyamide 12 matrix. Compared to the SEM micrographs shown in figure E.3 (internal mixer, low-shear rate ~ 40 $s^{-1}$), it can be seen a great reduction of the nodule dispersed phase size. Although there are still few nodules at the micron-scale order of magnitude which have not been extracted, most of the droplets are in the submicron scale attesting of the strong impact of the shear rate on the morphology. Furthermore, the dispersion of TPS in PA12 is quite homogeneous on the entire surface of the analyzed samples.



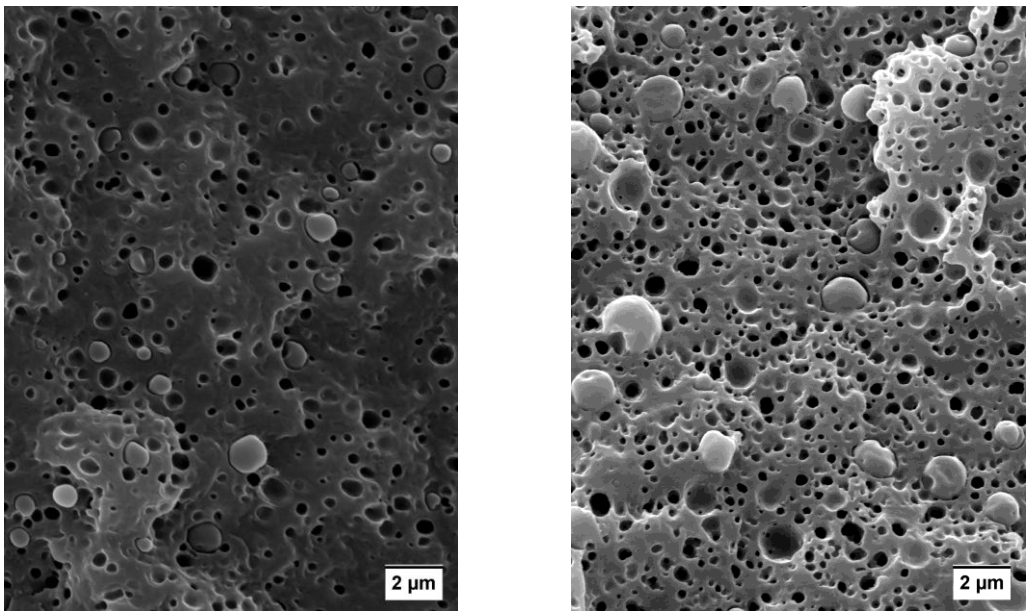

(a)




(b)



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés




(c) (d)

*Fig. E.4 SEM observations of 70%PA12-30%TPS30G as a function of screw rotation speed: (a) 300 rpm (b) 600 rpm (c) 900 rpm and (d) 1200 rpm.*

From a quantitative point of view, Fig E.5 shows the screw speed dependence of the volume average radius of the dispersed phase. As a result, the augmentation of the shear rate, by increasing the screw rotation speed, leads to a monotonously decrease of the droplet size from 300nm to 150nn. On the other hand, it can be clearly seen that there is a consequent gap between the values obtained for the blend processed in internal mixer ($R_n$ = 0.742 and $R_v$ = 2.05µm) and the ones obtained for the blends processed by extrusion (around 0.2µm for the number average radius and about 0.35µm for the volume average radius). In addition, the size polydispersity (d) was found equal to 2.76 for the blend processed in the internal mixer whereas it varies between 1.3 and 1.9 when the blend is processed with the extruder. These results highlight the more homogeneous mixing of the twin-screw extruder compared with the internal mixer.

Song et al. [24] have investigated the formation of starch nanoparticles by extrusion processing and the related mechanism. They studied the influence of extrusion conditions such as temperature and screw rotation speed on starch extrusion process and starch particle size. They found that for a constant temperature (90°C), starch particles with a size varying from 900nm to 450nm could be obtained as a function of screw rotation speed (100 to 360 rpm respectively). They argued that the shear force was a critical parameter for the



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

reduction of starch particle size during extrusion. These results quite match with the dispersed phase size of plasticized starch in the PA12 matrix obtained in the present study.

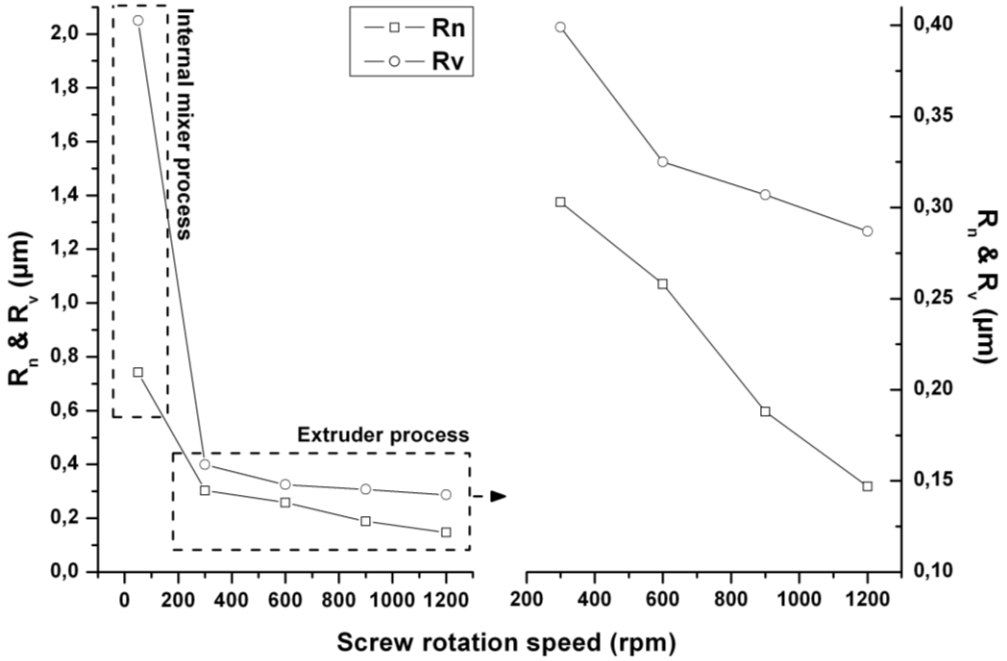



*Fig. E.5 Variation of the number average radius and the volume average radius as a function of the screw rotation speed.*

According to equations E.3 and E.5, the droplet size has been calculated theoretically from Wu and Serpe models respectively. The experimental data as well as the model predictions are reported in figure E.6. One can clearly see that the experimental values of the number average radius ($R_n$) variation versus shear rate are intercalated between the predictions of both models. From a qualitative point of view, the models provide a good prediction of the variation of the droplet radius. Indeed both models predict the decrease of the droplet radius size while increasing the shear rate. From a quantitative point of view, the Serpe's model overestimates the values while the Wu's model underestimates the droplet radii of the TPS dispersed phase.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

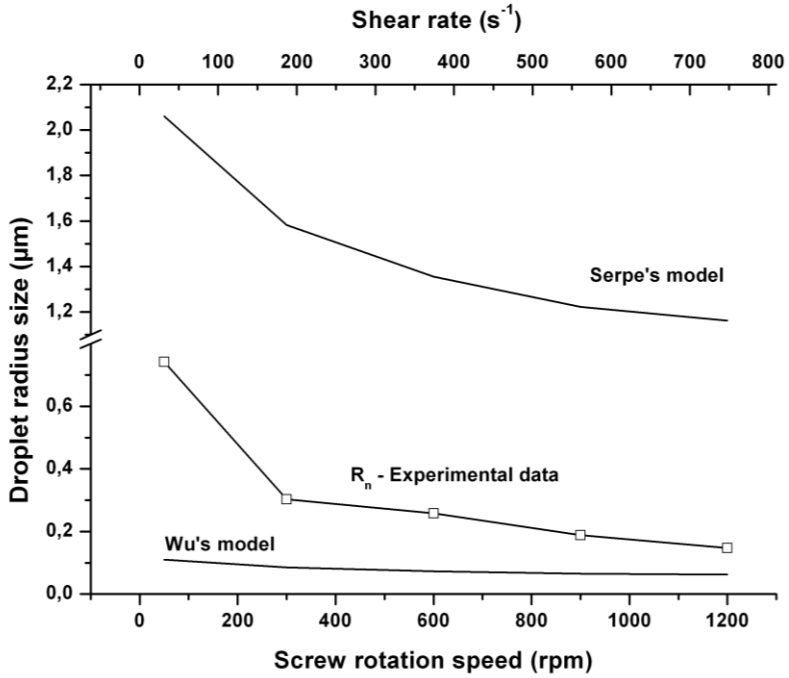



*Fig. E.6 Variation of the number average radius versus screw rotation speed (shear rate).Prediction of the Serpe's and Wu's models*

From the equations, the main difference between the Serpe's and the Wu's model is the consideration of the coalescence phenomenon by means of an empirical function F($\phi$) (F($\phi$) = 1–4 ($\phi_d$ $\phi_m$)$^{0.8}$). This function allows taking into account the increase in the probability of collisions with the augmentation of the dispersed phase volume. In our case, since the variation of the droplet radius is closer to the Wu's predictions compared to the Serpe's predictions, one can assume that the coalescence phenomenon should be hindered during the blend processing. The hindrance of the coalescence phenomenon can be a result of a compatibilization between both phases in the blend.

Fine morphologies were obtained with high-shear processing, but as a consequence of no compatibilizer being used in these blends, the morphology should logically be instable under different processing conditions. Indeed, in conventional polymer blends, the addition of a compatibilizer reduces the interfacial tension and prevents droplet coalescence. Two mains mechanisms are generally discussed: i) steric interaction between droplets that results from the compression between the block copolymer layers that are attached to the interfaces [5] and ii) the Marangoni force induced by a gradient of block copolymer



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

concentration at interfaces [25]. In our case, this morphology instability, as no compatibilizer has been added, can lead to droplet coalescence during a second processing step. Droplet coalescence would strongly impact the size of the dispersed phase by increasing it and consequently would modify the entire properties of the blends. To assess the morphology stability of the blend, the formulation processed by extrusion at 1200 rpm was reprocessed in an internal mixer at a temperature of 200°C and a rotor rotation speed of 50 rpm. The blend was processed until the torque curve reached a plateau meaning that the blend was completely melted corresponding to a duration time of about 10 minutes.

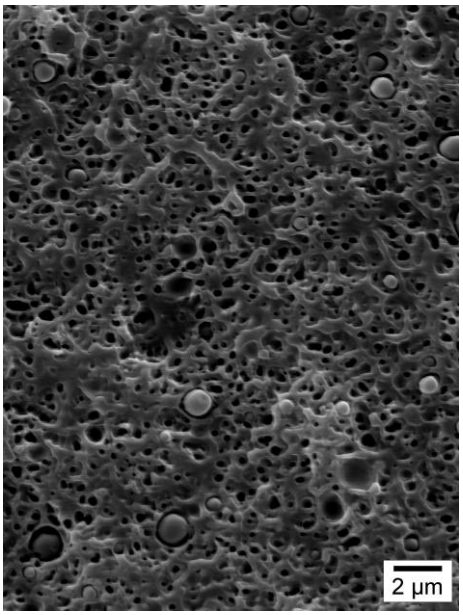



*Fig. E.7 SEM observation of the 70%PA12-30%TPS blend (extrusion – 1200 rpm) after a reprocessing step in an internal mixer (10min - 50 rpm – 190°C).*

The morphology of the reprocessed blend is shown in figure E.7. One can clearly observe that the size of the dispersed phase has not changed during this reprocessing step in the internal mixer. As previously observed in figure 4d, two size nodule populations can be seen: one around 1µm and the main one around 250 nm. This result means that no droplet coalescence has occurred during processing and that the blend morphology is stable after the specific reprocessing conditions. Since no compatibilizer was employed in the blend, one can question which phenomenon is responsible for the stability of such morphology. Actually, polyols are not the only molecules being able to plasticize starch. According to the literature, several authors [26-28] have studied plasticizers containing amide groups such as urea, formamide, ethanolamine, or mixtures of those plasticizers [29, 30]. In their works, the



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

authors found that plasticizers containing amide groups were able to create stronger hydrogen bonds with starch compared with conventional polyol plasticizers. They also observed, in the case of urea, through Fourier Transform infrared (FT-IR) spectroscopy that ester groups could be formed between starch and urea during processing. Furthermore, Suvorova et al. [31] studied co(polyamides)/starch blends. They pointed out an intermolecular network of hydrogen bonds appearing between hydroxyl groups located mostly at a $C_6$ carbon atom in the glucoside units of starch molecules and the carbonyl oxygen of an amide group of copolyamide.

Strong hydrogen bonding at the interface between plasticized starch and polyamide 12 phases, could thus be an explanation to the stability of the morphology. One other relevant mechanism for morphology stability is the polymer chain degradation due to high shear stress. Pospisil et al. [32] have reviewed the processes accompanying thermomechanical and thermal degradation of blends of commodity polymers. They have revealed that thermomechanical degradation arising during melt processing, includes reactions between component macromolecules and relevant macroradicals. Therefore cross-reactions between macroradicals can occur in some blends explaining in situ formation of grafted copolymers with the potential function of compatibilizers. Moreover it is expected that the grafted copolymers are formed at the interfaces between phases consisting of individual polymers. In binary blends, the component polymers can react only at the interfaces between phase domains. As a consequence, the grafting is strongly hindered. In this connection, the information on the phase structure of the molten blend is very important. Therefore, the larger the interface (i.e. the finer phase structure) the easier is the cross-recombination to a graft copolymer due to a more intimate molecular contact. In our case, the very fine dispersion of thermoplastic starch in polyamide 12 matrix would be in favor of cross-recombination between TPS and PA12.

### E-4.2 Mechanical properties

Finally, the mechanical properties as well as the impact resilience of the blends processed under different shear rates were characterized. Since the morphology was dependent on the shear rate variation, the mechanical properties should also be impacted.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure E.8 shows the variation of the strain-stress curves of the blend processed in an internal mixer and blends processed in the high-shear extruder. The tensile modulus, the stress and elongation at break are reported in Table E.1.

*Table E.1 Tensile properties of PA12/TPS blends.*

| | | | Tensile modulus | | Ultimate tensile strength | | Elongation at break | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Samples** | | **rotation speed (rpm)** | **MPa** | **±** | **MPa** | **±** | **%** | **±** |
| TPS (30% Glycerol) | | | 15 | 6.7 | 2,7 | 0.2 | 65 | 8.3 |
| 70%PA12/30%TPS (30%Glycerol) | **Internal mixer** | 50 | 755 | 47.6 | 30 | 0.6 | 80 | 7.2 |
| | **Extruder** | 300 | 470 | 15.2 | 41 | 1.1 | 305 | 9.5 |
| | | 600 | 470 | 19.9 | 40 | 0.6 | 320 | 2.3 |
| | | 900 | 490 | 5.3 | 40 | 0.2 | 320 | 6.8 |
| | | 1200 | 440 | 3.9 | 38 | 0.1 | 370 | 6.7 |
| PA12 | | | 790 | 26.3 | 59 | 5.1 | 410 | 32.2 |

One can clearly observe the wide variation in the mechanical properties of the low-shear processed blend compared with the high-shear processed blends. The low-shear processed blend in the internal mixer show a tensile modulus value very close to the one of neat polyamide 12 (790 MPa) but displays poor elongation at break (i.e. 80%) almost similar to the neat TPS value (i.e. 65%). The small elongation at break value is attributed to the coarse morphology observed previously by SEM without any compatibilizer effect at the interfaces. On the contrary, due to the very fine dispersion of TPS in the PA12 matrix, the blends processed at high-shear rates display values significantly higher ranging from 305 to 370%. It can be observed that by increasing the shear rate, the elongation at break values are close to the one of the neat PA12 (410%). These results are attesting of a good adhesion at the interface between both phases. Similar results of improved elongation at break values were pointed out for nanostructured PVDF/Polyamide 11 blends processed at high-shear rates [6]. Finally, the ultimate tensile strength and the tensile modulus of the blends, for their part, were found to be independent of the shear rate variation and almost constant (i.e. ~ 40 MPa and ~ 470 MPa respectively).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

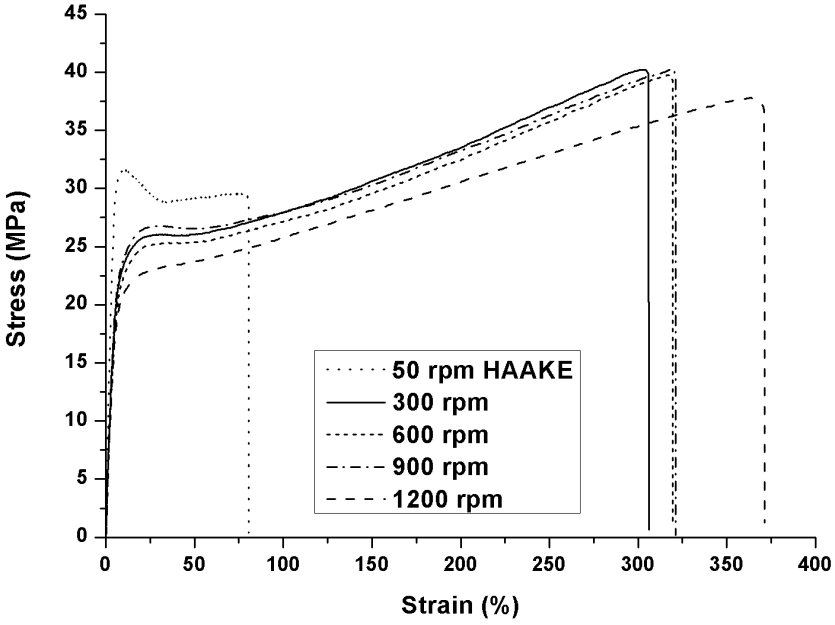



*Fig. E.8 Stress-Strain curves of the 70%PA12-30TPS blend for different screw rotation speed.*

The impact properties obtained by Charpy-type tests relative to 70%PA12/30%TPS blends are shown in figure E.9. It is clear that the impact resistance of the polymeric matrix is deteriorated in the presence of the starch phase, probably because the spherical starch domains act as defects and stress concentrators. The neat TPS (30wt% glycerol) was not characterized but a value of 0.79 KJ/m² for a starch plasticized with 10wt% glycerol and 16wt% water was found in the literature [33]. There were no significant changes for the blends processed from 300 to 900 rpm where the resilience value was around 4 KJ/m².

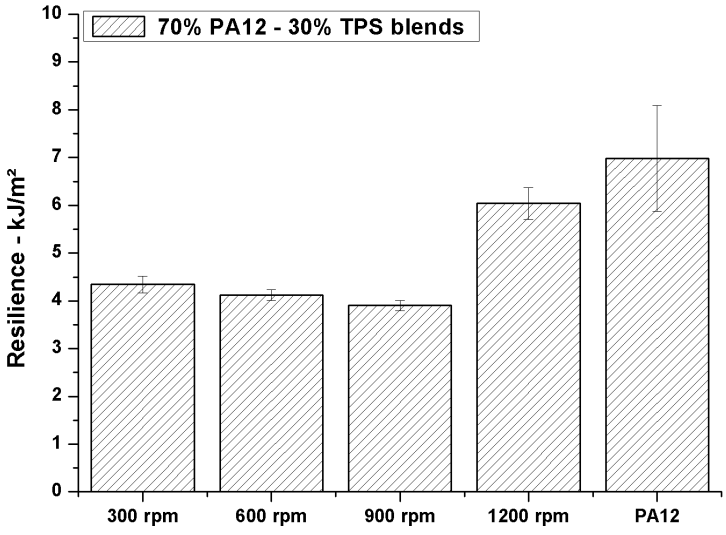



*Fig. E.9 70%PA12-30%TPS blends impact properties by the Charpy method as a function of the screw rotation speed.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

However, as soon as the screw rotation speed is increased to 1200 rpm, the impact resilience is improved to 6 KJ/m² which is quite close to the value of the neat PA12 (~ 7 KJ/m²). The improved resilience is again related to the fine dispersion of the TPS dispersed phase into the PA12 matrix and to the good adhesion at the interface. It can be expected that by increasing the shear rate beyond 750 $s^{-1}$, better mechanical properties could be reached.

## E-5 Conclusion

PA12/Plasticized starch blends were processed in both low-shear internal mixer and in high-shear extruder. Compared to our previous work, it was found that the increased of the amount of plasticizer (i.e. glycerol) had a positive influence on the morphology of the 70%PA12-30%TPS blend processed in internal mixer, by decreasing the nodule size of the dispersed phase as a consequence of a decrease of the viscosity ratio. The shear rate was found to greatly impact the final morphology of the blends by continuously decreasing the nodule radius size of the dispersed phase up to 150nm. From a modeling point of view, the variation of the droplet radius is closer to the Wu's predictions compared to the Serpe's predictions. From the basic hypothesis of these models, it can be then assumed that compatibilization between both phases occurs during the blend processing.

TPS domains with a size diameter of less than 300 nm were homogeneously dispersed in the polyamide 12 matrix and the prepared blends were stable upon remelting in a low-shear internal mixer. The obtained morphology by high-shear processing can be attributed to the improved miscibility between TPS and PA12. The stability of the morphology can be explained either by strong hydrogen bonds between starch hydroxyl groups and PA12 amide groups at the interface or by cross-reactions giving grafted copolymers and thus having a compatibilizing effect. Nevertheless, we did not succeed in clearly proving the existence of interactions between starch dispersed phase and polyamide matrix. Further investigations would be needed to demonstrate the formation of copolymers at the interface between both phases.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Elongation at break values of the high-shear processed blends were proved to be greatly improved, approaching the one of the neat PA12 (i.e. 410%). The shear rate increase was proved to have strictly no influence on both ultimate tensile strength and tensile modulus. Compared to the low-shear processed blend, elongation at break value and the ultimate tensile strength were improved but the tensile modulus of the high-shear processed blends were found to be lower. The impact resilience of the blend processed at the higher shear rate was as well improved compared to the other blends. These results are directly linked to the fine and homogeneous dispersion of the plasticized starch in the PA12 matrix, attesting of a good adhesion at the interface between PA12 and TPS. Therefore high-shear processing has proved to be an effective strategy to prepare polymer blends with improved mechanical properties without the addition of any additives.

## Acknowledgements

This work was supported by PSA Peugeot Citroen through a research program titled MATORIA (MATériaux d'Origine Renouvelable Innovants pour l'Automobile) devoted to the development of new materials from renewable resources for the automotive industry. The research program was partly funded thanks to financial aids provided by DGE, regional council of Haute Normandie, general council of Yvelines and of Ain. The authors would also like to thank the Technological Center of Microstructures of Lyon 1 and Mr. Thierry Tamet for SEM realizations.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## References


1. Stepto, R.F.T., *The processing of starch as a thermoplastic.* Macromolecular Symposia, 2003. **201**: p. 203-212.
2. Liu, H.S., et al., *Thermal processing of starch-based polymers.* Progress in Polymer Science, 2009. **34**(12): p. 1348-1368.
3. Kalambur, S. and S.S.H. Rizvi, *An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion.* Journal of Plastic Film & Sheeting, 2006. **22**(1): p. 39-58.
4. Yu, L., K. Dean, and L. Li, *Polymer blends and composites from renewable resources.* Progress in Polymer Science, 2006. **31**(6): p. 576-602.
5. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends - the Effects of Concentration and Compatibilization.* Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
6. Li, Y.J. and H. Shimizu, *Fabrication of Nanostructured Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blends With Improved Optical and Mechanical Properties by High-Shear Processing.* Polymer Engineering and Science. **51**(7): p. 1437-1445.
7. Li, Y.J. and H. Shimizu, *Morphological investigations on the nanostructured poly(vinylidene fluoride)/polyamide 11 blends by high-shear processing.* European Polymer Journal, 2006. **42**(12): p. 3202-3211.
8. Shimizu, H., et al., *Formation of nanostructured PVDF/PA11 blends using high-shear processing.* Macromolecules, 2005. **38**(19): p. 7880-7883.
9. Teyssandier, F., et al., *Reactive compatibilization of PA12/Plasticized starch blends: towards improved mechanical properties.* European Polymer Journal, 2011.
10. Harrats, C., S. Thomas, and G. Groeninckx, *Micro- and nanostructured multiphase polymer blend systems - Phase morphology and interfaces*, ed. T. Francis. 2006.
11. Taylor, G.I., *The formation of emulsions in definable fields of flow.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1934. **146**(A858): p. 0501-0523.
12. Grace, H.P., *Dispersion Phenomena in High-Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems.* Chemical Engineering Communications, 1982. **14**(3-6): p. 225-277.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

13. De Bruijn, R.A., *Deformation and breakup of drops in simple shear flow*. 1989, Wageningen.
14. Wu, S.H., *Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends - Interfacial and Rheological Effects.* Polymer Engineering and Science, 1987. **27**(5): p. 335-343.
15. Serpe, G., J. Jarrin, and F. Dawans, *Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends.* Polymer Engineering and Science, 1990. **30**(9): p. 553-565.
16. Desse, M., et al., *Experimental study of the break-up of starch suspension droplets in step-up shear flow.* Journal of Rheology, 2009. **53**(4): p. 943-955.
17. Mighri, F. and M.A. Huneault, *In situ visualization of drop deformation, erosion, and breakup in high viscosity ratio polymeric systems under high shearing stress conditions.* Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(4): p. 2582-2591.
18. Della Valle, G., et al., *Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch.* Journal of Rheology, 1998. **42**(3): p. 507-525.
19. Lourdin, D., H. Bizot, and P. Colonna, *''Antiplasticization'' in starch-glycerol films?* Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63**(8): p. 1047-1053.
20. Martin, G., et al., *Morphology development in thermoplastic vulcanizates (TPV): Dispersion mechanisms of a pre-crosslinked EPDM phase.* European Polymer Journal, 2009. **45**(11): p. 3257-3268.
21. Chen, X., J. Xu, and B.H. Guo, *Development of dispersed phase size and its dependence on processing parameters.* Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(4): p. 3201-3211.
22. Deloor, A., et al., *Morphological-Changes of a Polymer Blend into a Twin-Screw Extruder.* International Polymer Processing, 1994. **9**(3): p. 211-218.
23. Vergnes, B., G. Della Valle, and L. Delamare, *A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders.* Polymer Engineering and Science, 1998. **38**(11): p. 1781-1792.
24. Song, D.L., Y.S. Thio, and Y.L. Deng, *Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study.* Carbohydrate Polymers. **85**(1): p. 208-214.
25. Milner, S.T. and H.W. Xi, *How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers.* Journal of Rheology, 1996. **40**(4): p. 663-687.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

26. Ma, X.F. and J.G. Yu, *The plastcizers containing amide groups for thermoplastic starch.* Carbohydrate Polymers, 2004. **57**(2): p. 197-203.
27. Zullo, R. and S. Iannace, *The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure.* Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(2): p. 376-383.
28. Huang, M.F., H.G. Yu, and X.F. Ma, *Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch.* Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(3): p. 501-507.
29. Ma, X.F. and J.G. Yu, *Thermoplastic starch plasticized by the mixture of urea and formamide.* Acta Polymerica Sinica, 2004(4): p. 483-489.
30. Ma, X.F., J.G. Yu, and J.J. Wan, *Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch.* Carbohydrate Polymers, 2006. **64**(2): p. 267-273.
31. Suvorova, A.I., I.S. Tyukova, and L.N. Sannikova, *Viscosity with copoly(amides)-starch blends.* Polymer Science Series A, 2003. **45**(5): p. 480-484.
32. Pospisil, J., et al., *Degradation and aging of polymer blends - I. Thermomechanical and thermal degradation.* Polymer Degradation and Stability, 1999. **65**(3): p. 405-414.
33. Averous, L. and C. Fringant, *Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems.* Polymer Engineering and Science, 2001. **41**(5): p. 727-734.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## Abstract

PA12/Plasticized starch blends (PA12/TPS) were prepared by high-shear twin screw extruder. The morphology development and the mechanical properties of the blends were investigated as a function of the apparent shear rate. High-shear processing has proved to be an efficient method to finely disperse thermoplastic starch in polyamide 12 matrix. Blends containing TPS domains with a size at the nano-scale ($R_n \sim 150$ nm) homogeneously dispersed in PA12 matrix were obtained. From a modeling point of view, the variation of the droplet radius is closer to the Wu's predictions compared to the Serpe's predictions. From the basic hypothesis of these models, it can be then assumed that compatibilization between both phases occurs during the blend processing.

Furthermore, this morphology of the blends has been proved to be stable after a reprocessing step in an internal mixer most likely due to either strong hydrogen bonds between the hydroxyl groups of starch and amide groups of polyamide 12 or to potentially cross reactions between macroradicals accounting for in situ formation of graft copolymers with the potential function of compatibilizers. Mechanical properties of the blends were found to be strongly dependent on the shear rate parameter of blend processing as the mechanical properties increase with shear rate. In agreement with the blend morphology, the elongation at break values of the blends were greatly improved attesting of a good adhesion between both phases.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre F

# Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Bio-sourced Polyamide/Plasticized Starch grafted Polypropylene Ternary Polymer Blends

## International Polymer Processing (2011) - Submitted

**F. Teyssandier [a], P. Cassagnau [a*], J. F. Gérard [b], N. Mignard [c]**

[a] Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Lyon1, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[b] Insa de Lyon, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69622 Lyon, France.

[c] Université Jean Monnet, CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, St Etienne, F-42023, France



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# Chapitre **F – Morphology and Mechanical Properties of Compatibilized Bio-sourced Polyamide/Plasticized Starch/Polypropylene Ternary Polymer Blends**

Le dernier Chapitre de cette thèse entre directement dans le cadre du projet MATORIA visant au développement de nouveaux matériaux plastiques injectables issus de ressources renouvelables et répondant aux exigences techniques automobiles. Les matériaux de base nous ont été fournis par les chimistes du projet, à savoir : les sociétés Roquette et Arkema. Ce dernier, nous a procuré un polyamide bio-sourcé semi-aromatique (Rilsan® XD) et Roquette un mélange compatibilisé de polypropylène et d'amidon thermoplastique (LAB4270). Le mélange de ces deux matériaux par extrusion bi-vis a conduit ainsi à des mélanges de polymères ternaires.

Le LAB4270 présente une morphologie nodulaire, le polypropylène formant la matrice et l'amidon thermoplastique la phase dispersée. La morphologie du mélange de référence (70%PA XD/30%LAB4270), présente une dispersion relativement fine et homogène du LAB4270 dans la matrice de polyamide XD. Dans l'optique de créer une synergie des propriétés de la matrice et de la phase dispersée, une étape de compatibilisation a été envisagée. Ainsi une résine époxy a été ajoutée au mélange de référence à différentes concentrations (2.5, 5 et 7.5%) et l'influence de l'ajout de ce compatibilisant sur les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques a été caractérisée.

Bien que la morphologie du mélange n'ait pas été affectée par l'ajout de la résine époxy, les propriétés rhéologiques quant à elle ont été modifiées. En effet une augmentation significative de la viscosité complexe a été observée au fur et à mesure de l'accroissement de la quantité de résine époxy dans le mélange. Les propriétés thermiques ont également été impactées, puisqu'une diminution du taux de cristallinité du



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

polypropylène et du polyamide XD a été observée. Ces résultats ne nous permettant pas de conclure sur le phénomène prédominant entre la compatibilisation du mélange ou l'extension de chaînes de polyamide, les propriétés mécaniques ont été caractérisées. L'incorporation de la résine a entraîné une augmentation globale des propriétés mécaniques. Ainsi l'élongation à la rupture est passée progressivement de 5 à plus de 20%, témoignant d'une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice et la phase dispersée. Le module d'Young ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement ont également été améliorés (1600 à 1800 MPa et 59 à 63 MPa respectivement) avec l'ajout de la résine époxy mais se sont montrés être indépendant de la variation de concentration. Enfin la résistance au choc des mélanges a été caractérisée. Similairement aux propriétés mécaniques, une amélioration a été observée pour une concentration de 2.5% de résine, mais des lors que la concentration a été augmentée (5 et 7.5%) la résistance au choc a été diminuée.

Ainsi, ce dernier chapitre nous a permis d'obtenir des matériaux majoritairement d'origine renouvelable combinant les propriétés optimales de la matrice et de la phase dispersée. La résine époxy utilisée dans cette étude s'est avérée être un compatibilisant efficace pour ce type de mélange.

**Keywords:** Polymer Blend, Compatibilization, Epoxy resin, Reactive Extrusion.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## F-1 Introduction

During the last decades, starch based materials, since their low cost, abundance and biodegradability have attracted much attention in the plastics from renewable sources field. However native starch cannot be used in its granular form and needs to be subjected to thermomechanical treatments in the presence of water or other plasticizers to disrupt its crystalline structure in order to obtain thermoplastic starch (TPS) [1]. The main advantage of TPS is that it can be processed using conventional melt-processing equipments.

The polymer blending procedure makes it possible to develop a new polymeric material of synergetic performance of each polymer, to reduce the cost of engineering plastics by diluting them with lower cost polymers, or to enhance recycling of used plastics. These advantages of polymer blending on performance, economy, and ecology have accelerated research and development activities in the field of polymer blends and alloys [2]. Polymer blends of thermoplastic starch with other polymers have been widely considered [3, 4] to overcome the failings of TPS such as poor mechanical properties or its susceptibility to absorb moisture.

Among these polymers, polypropylene has been considered as a potential candidate. According to the literature, starch can either be used as fillers in the polypropylene matrix or it can be plasticized and then melt blended with polypropylene. In the first case, Bagheri et al. [5] processed polypropylene with various concentrations (2, 4 and 6wt %) of corn starch in a Haake torque rheometer. They obtained a good distribution of starch particles and observed that most of the interactions between starch particles surfaces and polypropylene at the boundary layer were obtained after 10 minutes processing. They pointed out that degradation products such as hydrocarbons may act as compatibilizers of starch-polypropylene blends. They showed an increase of the elongation at break of the processed samples containing starch compared to the control samples at a particular processing time. Hamdan et al. [6] for their part have melt blended polypropylene with concentration of Sago Starch varying from 10 to 50wt %. They observed a reduction of the overall mechanical



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

properties (Young's modulus and tensile strength) and a small increase in the dynamic properties (storage modulus). Finally, Roy et al. [7] have prepared starch-filled polypropylene biocomposites through extrusion process with concentration of starch up to 20wt %. The authors noticed an enhancement of the tensile and flexural moduli (from 845 to 932MPa and from 1355 to 1521MPa respectively) as well as the flexural strength (from 44.4 to 47.9MPa) while increasing the proportion of starch-filler, but a decrease of the tensile strength (from 43 to 30MPa) and of the tensile elongation (from 20 to 8%) which was proved to follow the general trend of filler effects on polymer matrix.

Considering the blends of polypropylene with plasticized starch, only few works can be found in the literature. First, Zuchowska et al. [8] studies the susceptibility of glycerol plasticized starch/polyolefin blends to degradation. They proved that the increase of the content of the continuous starch phase improved the accessibility of the polymer matrix to different degrading factors. Later Rosa et al. [9] took a particular interest in plasticized starch (20wt % of commercial or biodiesel glycerol) / polypropylene blends with concentrations of TPS ranging from 5 to 30wt %. The authors studied the thermal and the mechanical properties of the neat components as well as their blends. As previously observed in this type of blend, they found that the incorporation of plasticized starch to the polypropylene matrix leads to a consequent reduction of the overall mechanical properties (elongation at break, Young's modulus and strength at break) and that no meaningful variations were observed between the plasticizing agents. They also pointed out a reduction on thermal stability of the samples. Since the incorporation of starch as a filler or plasticized in blends provided no convincing results, Deleo et al. [10] decided to consider a strategy of compatibilization to enhance the properties of this type of blend. Thus they used a maleated polypropylene (PPgMA) as the minority phase (5 to 15wt %), since the maleic anhydride groups are expected to react with the hydroxyl groups, to blend through extrusion process with plasticized starch (34 to 40wt % glycerol). The morphology of the blends revealed PPgMA domains of size varying from 5 to 10µm as a function of its concentration. Moreover, it was shown that the PPgMA was successful in physically crosslinking the starch and that the obtained blends had tensile properties within the range of many elastomers.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

In the present work, we studied the compatibilization by reactive extrusion of a blend based on a commercial plasticized starch-polypropylene blend (LAB4270) and a biosourced polyamide (Rilsan XD). The objective of this work is to obtain a final product by a majority from renewable resources that has a synergy of the optimal properties of the matrix and the dispersed phase. In this context, an epoxy resin has been used as compatibilizer at different concentrations (2.5, 5, 7.5wt %) and its impact on the morphological, thermal, and mechanical properties of the blend has been investigated.

## F-2 Experimental

### F-2.1 Materials

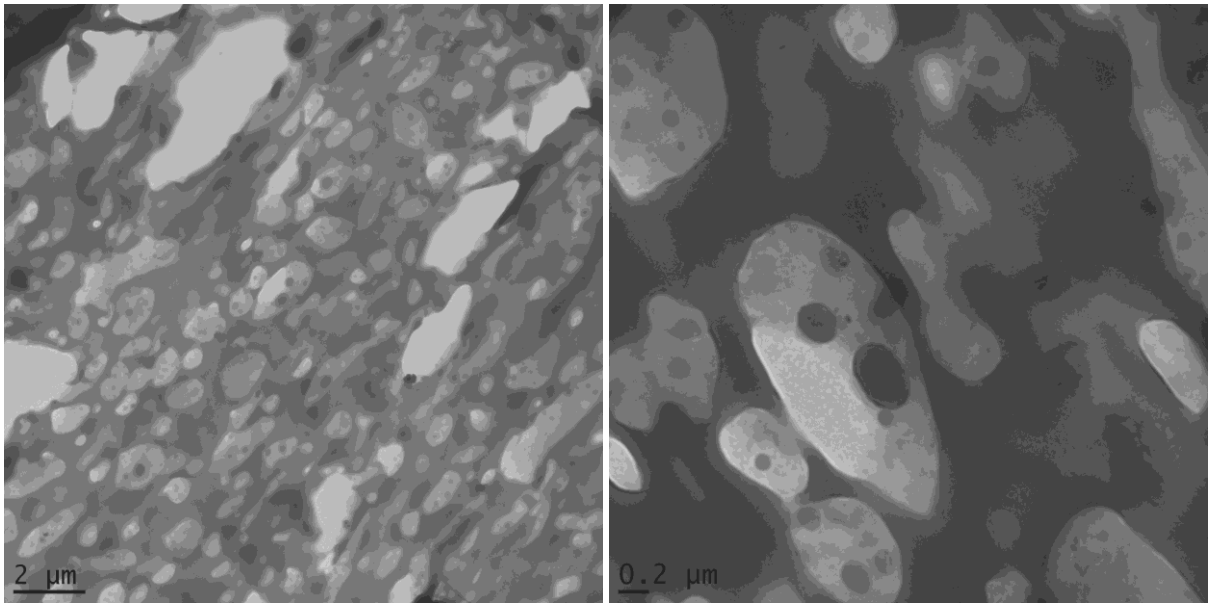
Polyamide Rilsan® XD (PA XD) is an easy-to-process bio-based semi-aromatic polyamide, supplied gracefully by Arkema. The latter provided nucleating agents (NA) as well, that were added, for a mass proportion of 12%, to the polyamide Rilsan XD in order to improve its crystallization. These nucleating agents have the shape of platelets of around 200nm of thickness and few microns long.

The LAB4270 is a natural plastic resin supplied graciously by Roquette. Concretely, it is a compatibilized polymer blend of polypropylene and thermoplastic starch. In figure F.1, is presented the morphology of the LAB4270, obtained by means of transmission electron microscopy, at two different scales (2 and 0.2µm). The low magnification TEM observation (fig. F.1a), reveals that thermoplastic starch is forming the dispersed phase of about one micron diameter (bright phase) within the polypropylene matrix. However high magnification TEM micrograph (fig. F.1b) highlights nanoscale domains (100-300nm) of polypropylene in starch dispersed phase. The formation of a droplet in droplet morphology or a composite droplet morphology has been reported in polymer blends [11]. The terms subinclusion, coreshell structure, and salami-like structure have also been used to describe this type of morphology. Even though the origin of the mechanisms for the formation of a particle in particle morphology is not yet fully understood, in the case of a binary blend, this morphology can be spontaneously generated when blending polymers are near the phase



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

inversion region or by selectively imposing phase inversion and subsequently controlling the time of mixing.




(a) (b)

*Fig. F.1 TEM observations of the LAB4270 at two different scales: (a) scale bar = 2µm (b) scale bar = 0.2µm.*

D.E.R. 664UE, a solid epoxy resin based on bisphenol-A with a molecular weight of Mw = 2000 $g.mol^{-1}$, was obtained from Dow Chemical Company. It has an epoxide equivalent weight equal to 860-930 g/eq and a viscosity of 5.5-10.2 Pa.s at 150°C.

### F-2.2 Melt blending

The different components of the blends were dried over night in an oven at 90°C. Then the polymer blends were processed with a Leistritz LSM30-34 twin-screw co-rotating extruder of L/D ratio equal to 34. The screw configuration used for the processing of the blends is presented in figure F.2. The temperature was set to 200°C all along the screw and the screw rotation speed was set to 150 rotations per minute. The feed rate was set to 3 Kg/h and the mass composition of PA XD/LAB4270 blends was 70:30. The obtained extrudate was air cooled and pelletized.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

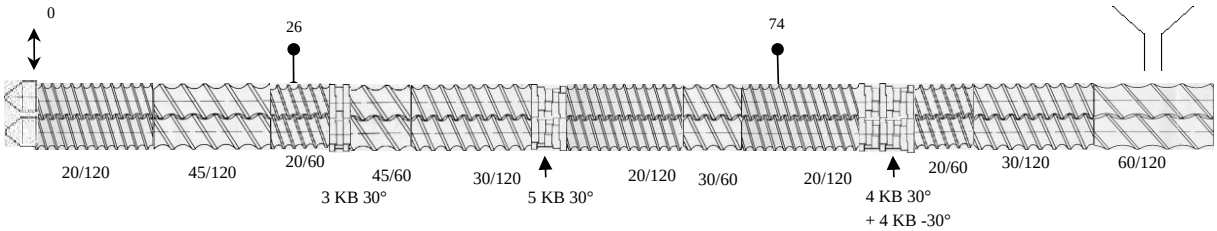



*Fig. F.2 Screw configuration of the co-rotating twin-screw extruder (Leistritz LSM30-34).*

Once the blends were extruded, the extrudates were pelletized and then injection molded through a Battenfeld 350 PLUS injection molding machine to produce test specimens. The temperature of the screw was set to 200°C and the pressure was adapted to ensure a good filling up of the mold. After the injection molding stage, the specimens were subject to an annealing step in an oven at 130°C for 2 hours in order for the PA XD to be completely crystallized.

### F-2.3 Viscoelastic and Mechanical Properties

Rheological experiments were carried out using a controlled stress AR2000 (TA instruments) rheometer using 25 mm diameter parallel plates and equipped with an environmental test chamber to control the temperature under nitrogen atmosphere. The sample thickness was set to 1mm. Frequency sweep tests were performed under oscillatory mode for frequencies ranging from 0.01 to 500 $rad.s^{-1}$ at constant temperature, i.e. 200°C. The stress was set to 10 or 50Pa in order to have a good sensitivity and was checked to obey the linear viscoelasticity regime.

Mechanical properties of polymer blends were characterized at room temperature under uniaxial tension using a tensile testing machine (MTS QT25) operating at a cross-head speed of 10 $mm.min^{-1}$. Ten dumb-bell shaped samples were tested for each polymer blend to check the good reproducibility of the experiments. Young's modulus, tensile strength, and elongation at break were determined.

In conformity with ISO 179 standard, Charpy v-notch tests (type A) were performed on injected samples (80x10x4 mm) at a temperature of 23°C. Ten samples were realized for



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

each blend in order to evaluate the good reproducibility and an average value was determined.

### F-2.4 Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM & TEM)

The morphologies of the polymer blends were observed by means of Scanning Electron Microscopy using a Hitachi S800 Microscope (SEM). Prior to observations, samples were cryo-fractured in liquid nitrogen to avoid any plastic deformation and morphology alteration.

The morphologies of the blends were as well examined by means of Transmission Electron Microscopy using a Philips CM120 microscope. Samples, taken in triplicate throughout the whole material, were ultra-microtomed into thin films using a crystal blade to ensure that no phase deformation occurred (as these sample preparations were realized below both LAB4270 and polyamide XD glass transition temperatures).

## F-3 Results and discussion

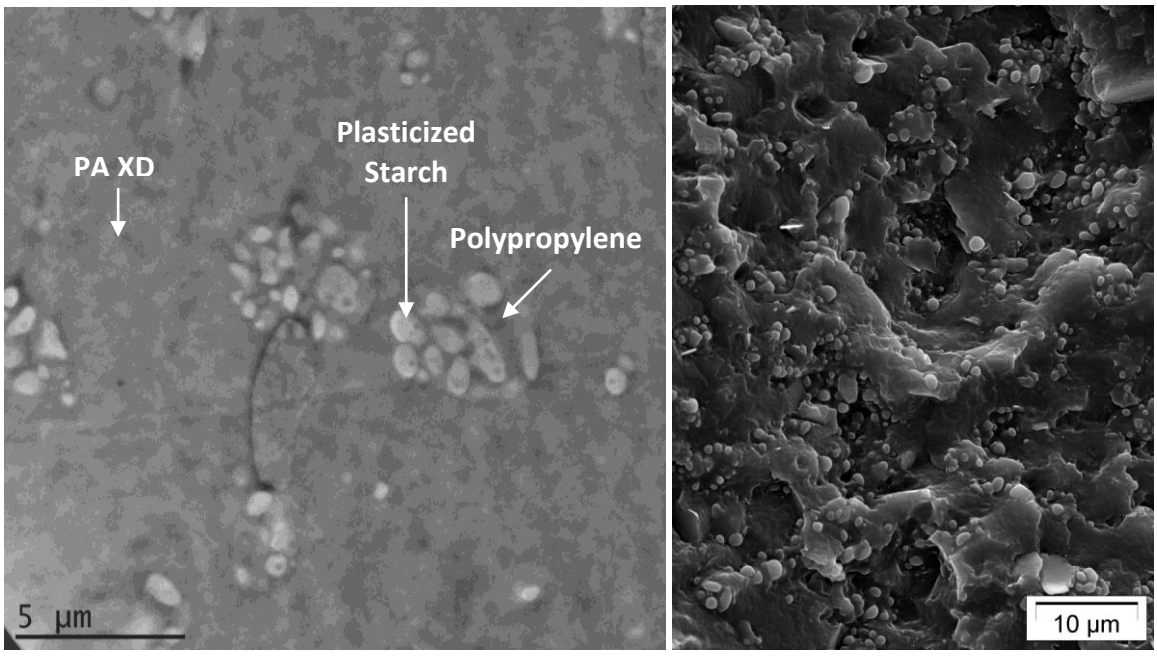
In binary immiscible blends, it is experimentally established and commonly admitted that the size and distribution of the dispersed particles are the result of a competitive process between breakup and coalescence. Interfacial tension, the shear rate of mixing, and the viscosity ratio of the blend components are key parameters governing the degree of dispersion. In ternary immiscible blends where two minor phases are dispersed in a continuous matrix, not only the dispersed particle sizes but also the formation of the two dispersed phases in the matrix are important factors affecting their performance [12]. Most researchers classify the morphology of ternary blends as: (a) stacked formation, (b) capsule formation and (c) isolated formation. Some researchers believe that most of the ternary immiscible polymer systems display stack formation.

The morphology of the reference blend (70%PA XD (12%NA) / 30%LAB4270) is presented in figure F.3a and 3b. In figure F.3a, the TEM observation displayed three



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

distinctive phases. The first one corresponds to the PA XD matrix within the LAB4270 nodules are embedded. The second one matches with the spherical LAB4270 dispersed phase of size diameter ranging from about 1µm to 5µm including polypropylene and plasticized starch. Finally the brightest phase corresponds to the thermoplastic starch phase within the polypropylene of the LAB4270. Since the existence of chemical links between the polypropylene and the plasticized starch of the LAB4270, in this particular ternary system the morphology structure consists of capsule formation. The SEM micrograph in figure F.3b revealed that the spherical nodules of the LAB4270 are homogeneously dispersed in the polyamide matrix. The diameter of the nodule dispersed phase is in the micron order of magnitude and is in good agreement with the previous TEM observation (Fig. F.3a). These morphology observations of the reference blend highlights as well, the fact that due to a good compatibilization between the polypropylene and the thermoplastic starch of the LAB4270, we did not assist to any separation of the two phases.




(a) (b)

*Fig. F.3 (a) TEM and (b) SEM observations of the reference blend (70%PA XD (12%NA)/30%LAB4270).*

The viscoelastic properties of the neat components as well as the reference blend were characterized in oscillatory mode and are presented in figure F.4. While the polyamide XD has a marked Newtonian behavior from 0.01 to around 40 rad.$s^{-1}$, the LAB4270 shows a shear thinning behavior over the entire frequency range. This gel-like behavior has been observed by other authors [13, 14] and is generally explained by the presence of an elastic



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

network embedded in a softer matrix (the existence of a protein network), the remaining crystalline structure in the samples, or strong hydrogen bonding [15]. In the present case, the gel-like behavior is most likely the result of hydrogen bonding between the starch and plasticizer and could also be due to high levels of entanglement of the starch molecules in the melt state, creating a pseudocrosslinking effect.

The viscoelastic behavior of the reference blend is intercalated between the ones of the neat components, and similarly to the dispersed phase behavior, it shows a shear thinning behavior. In the high frequency zone, we can notice that the reference blend has a viscoelastic behavior closer to the one of the polyamide XD matrix, while it starts to deviate at about 30 rad/s to get closer to the one of the LAB4270 dispersed phase in the low frequency zone.

This type of blend, where the dispersed phase and the matrix possess a completely different viscoelastic behavior, has already been reported in our previous works [16, 17], in which we have studied polyamide12 (PA12) /thermoplastic starch (TPS) blends with the same ratio polyamide12/plasticized starch. In this work, we found that the reference blend (70%PA12/30%TPS) behaved similarly as the neat polyamide 12. In the present case, the fact that the reference blend has an intermediate behavior between both neat components of the blend can attest of some potential interactions between both phases. These interactions can arise from possible chemical reactions between free anhydride grafted polyolefin, which was probably used for compatibilization between plasticized starch and polypropylene, and amine chain ends from polyamide XD. These interactions would be responsible as well for the obtained fine and homogeneous morphology of the dispersed phase in the matrix.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

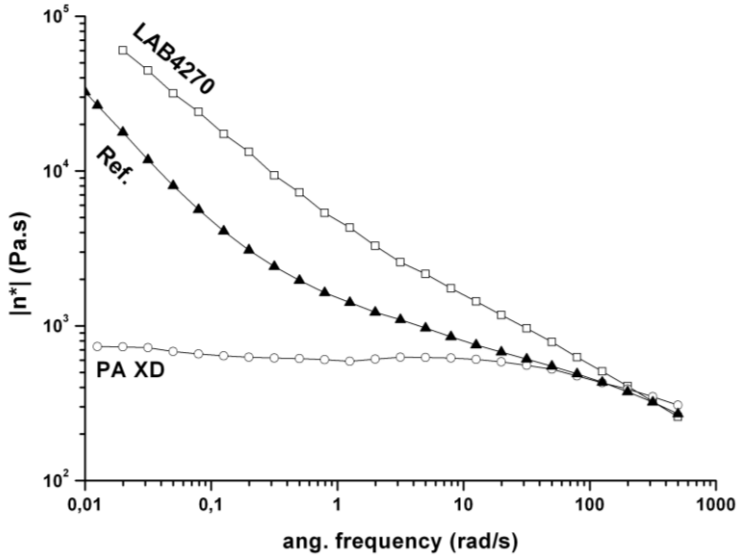



*Fig. F.4 Variation of the complex viscosity of PA XD, LAB4270 & Ref. blend (70%PA XD (12%NA) – 30%LAB4270) as a function of the angular frequency (200°C – 10Pa)*

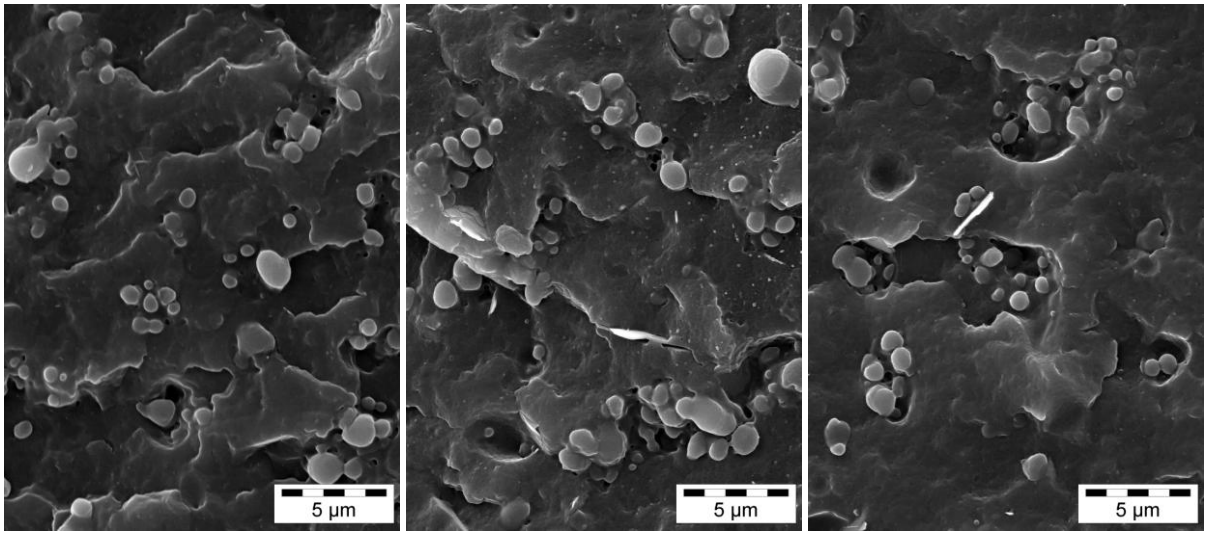
To improve the overall properties of the polymer blend, a strategy of compatibilization of the blend has been investigated. Compatibilization of polymer blend has been extensively used [18], since it allows the reduction of the size of the phase domains, the stabilization of the morphology against phase coarsening and the enhancement of the interfacial adhesion of the two phases in the solid state. Adding block or graft copolymers has been widely attempted in compatibilizing. However, introducing a pre-made copolymer can usually cause problems. Currently, reactive compatibilization has been developed, in which the compatibilizing copolymer forms right at the interface by a chemical reaction in situ during mixing of the blend components. In this context, an epoxy resin (D.E.R. 664UE) was added to the blend as reactive compatibilizer for different mass concentrations (2.5, 5, 7.5Wt %). This resin, thanks to the two epoxide groups present on the molecule, is potentially capable of reacting at the interface with the hydroxyl groups of plasticized starch and amine or carboxyl groups of the polyamide chain ends. It is also able to react with potential free carboxylic acid functions from anhydride grafted on polypropylene, which would not have reacted already. This type of compatibilizer has already been used in polyamide 6-based polymer blends [19-21]

Figure F.5 shows the morphology structure of the blends in which the epoxy resin has been added at various proportions (i.e. 2.5, 5 and 7.5Wt %). Compared with the morphology



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

of the reference blend in figure F.3b, no significant differences can be observed by adding the epoxy resin to the blends. The LAB4270 was homogeneously dispersed into the polyamide matrix and presents a nodule size ranging from 700nm to 2µm, which did not evolved while increasing the proportion of epoxy resin.




(a) (b) (c)

*Fig. F.5 SEM observations of the reference blend with (a) 2.5Wt % (b) 5Wt% and (c) 7.5Wt% of D.E.R. 664UE.*

Following the characterization of the morphology structure, the influence of the compatibilizer on the viscoelastic properties of the blends has been evaluated. The variation of the storage and loss moduli as well as the absolute complex viscosity as a function of the angular frequency for the various blends at constant temperature (T = 200°C) are presented in figure 6. It can be clearly observed that the addition of the epoxy resin to the blend, led to a progressive increase of both the storage and the loss modulus. As a result, the absolute complex viscosity in both the low and the high frequency zones increases as well. It can be noticed that by increasing the amount of epoxy resin in the blend, the variation of the absolute complex viscosity get closer to the one of the dispersed phase. The increase in complex viscosity can be explained by two simultaneous phenomena as described in our previous work [16]: the first explanation would come from chain extension of the polyamide XD matrix and the second one would come from in situ graft copolymer formed at the interface between the matrix and the dispersed phase. Kim et al. [21] have also observed this type of trend of the variation of the complex viscosity in polyamide6 (PA6) /polyester



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

elastomer (PEL) blends while using an epoxy resin (DGEBA) as compatibilizer. Since the increase in viscosity was more pronounced with PA6 than with PEL, they concluded that the epoxy resin primary contributed to chain extension of PA6.

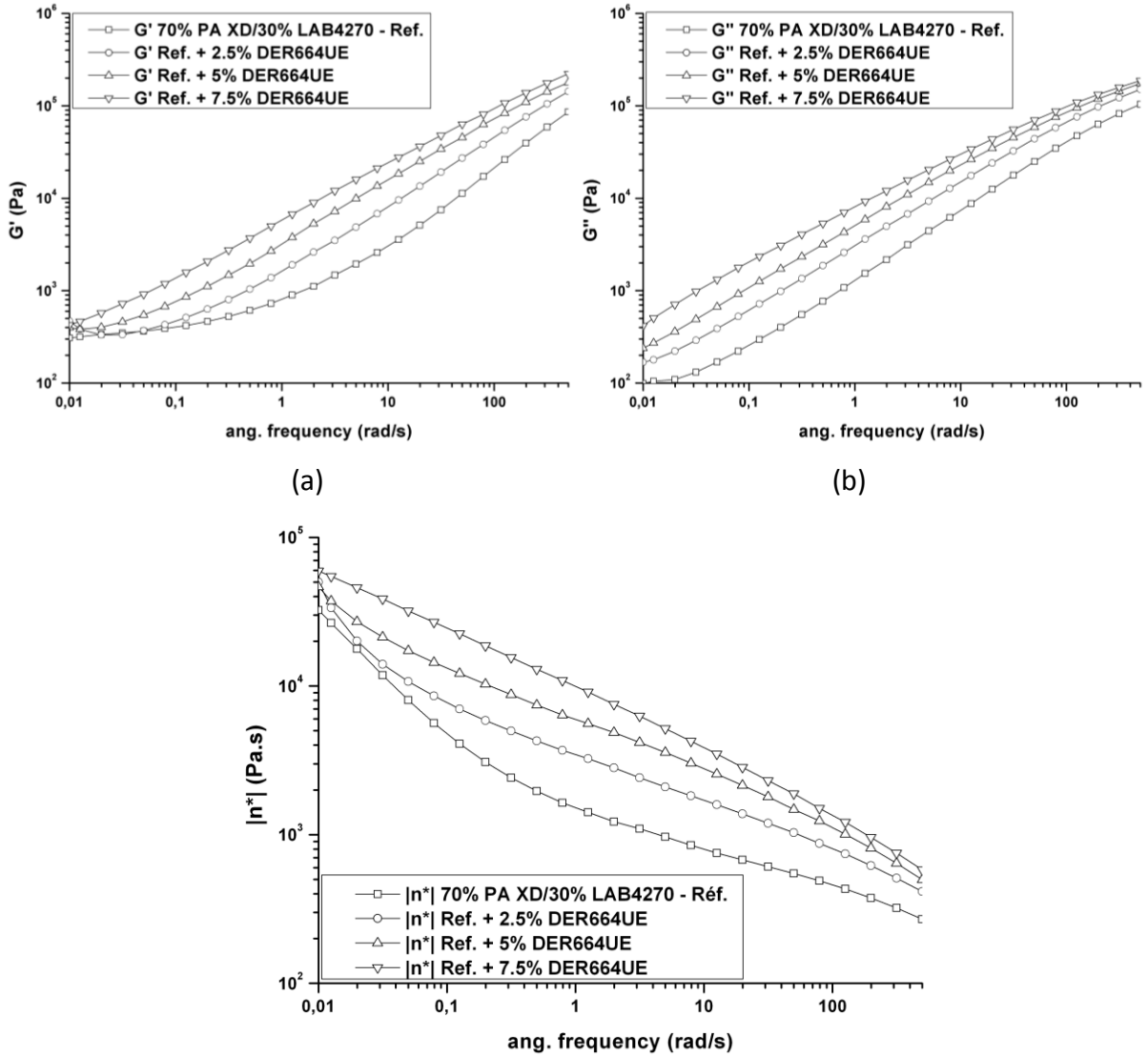



*Fig. 6 Variation of (a) the storage modulus (b) the loss modulus and (c) the absolute complex viscosity as a function of the angular frequency for different epoxy resin concentrations (2.5, 5 and 7.5 Wt %) (200°C – 50Pa).*

In the present ternary blend, the polypropylene of the LAB4270 as well as the polyamide XD are semi crystalline polymers. The starch is considered as an amorphous polymer, since during the plasticization process its crystalline structure is completely disrupted. The effects of the addition of the epoxy resin on the crystallization of polypropylene and polyamide were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

After a first heating scan with the intention of erasing the thermal history of the sample, a cooling scan was done. The DSC thermograms are presented in figure F.7. From this figure, the maximum crystallization temperature of the polyamide XD can be evaluated to be equal to 151°C and the one of the polypropylene to 119.5°C. The addition of the compatibilizer leads to an opposite effect. While it has shifted the maximum crystallization temperature of the polypropylene towards higher temperatures (from 119.5 to 123.5°C), on the contrary it has shifted the one of polyamide XD towards lower temperatures (from 151 to 148°C).

The fact that the crystallization of both polypropylene and polyamide are affected clearly indicates that the compatibilizer is not only diffusing in one phase, but in at least two phases or as it is expected, at the interface. The shift of the polypropylene crystallization temperature can be attributed to the influence of epoxy resin on the promotion of primary nucleation of the spherulites. Such behavior is assumed to be due to heterogeneities such as additives and impurities constituting potential nucleation sites in the polypropylene. Considering the influence of the epoxy resin on the polyamide, this result is in contradiction with a previous study [16] realized on polyamide 12/plasticized starch blend where a liquid epoxy resin (DGEBA D.E.R. 330) was used as a compatibilizer. In this work the introduction of the DGEBA was found to decrease the degree of crystallinity due to chain extension and to act as a nucleating agent. In this case, no nucleating effect was observed, and on the contrary the crystallization was hindered.

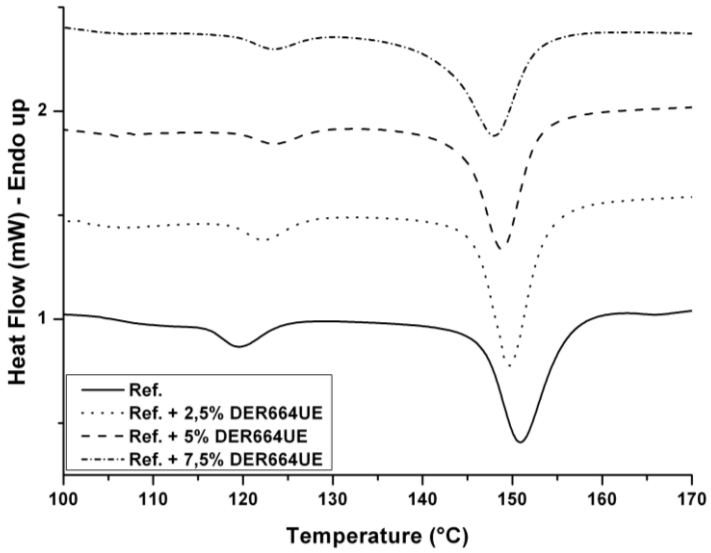



*Fig. F.7 DSC thermograms of the blends as a function of D.E.R. 664UE concentrations - cooling scan 10°C/min.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

The enthalpies of crystallization of the polypropylene and of the polyamide were as well impacted. As seen in table F.1, as the proportion of epoxy resin in the blend is increased, the enthalpies of crystallization of both components are decreased. This tendency, which is the result of a hindrance of both components to crystallize, can be explained by the increase of the molar masses, as already observed by rheology experiments, due to interfacial copolymer formation that would bridge the two phases or to chain extension of polyamide XD. Ding et al. [22] have studied the effect of a chain extender (bisphenol A epoxy resin) on the crystallization behavior of a polyamide 6-6. Similarly to our observation, they have pointed out a decrease of the enthalpy of crystallization due to an elongation of the PA6-6 chains restraining the chain segment from moving and arranging to form crystal nuclei.

Considering the results obtained from rheology and differential scanning calorimetry experiments, we can hardly conclude on whether the compatibilizer forms interfacial copolymers between polyamide XD and LAB4270 as expected or if it migrates into the matrix to produce chain extension. Thus, to completely characterize the influence of the addition of the epoxy resin in the blends, the mechanical properties of the blends were determined in uniaxial tension mode. The mechanical properties of the neat components as well as the blends with the epoxy resin are summarized in table F.1. It can be seen that the reference blend presents similar impact resilience and elongation at break than the matrix, but intermediate yield strength and Young's modulus between the ones of the neat components of the blend.

| Sample | Mechanical properties | | | | Themal proeprties | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Yield Strength | Elongation at break | Young's Modulus | Impact resilience | $\Delta H_{LAB4270}$ | $\Delta H_{PA\,XD}$ |
| | MPa | % | MPa | kJ/m² | J/g | |
| **Rilsan PA XD** | 85 | < 10 | 3300 | 3.5 | - | 40.2 |
| **Ref. - 70%PA XD (12%NA) - 30%LAB4270** | 59 | 5.6 | 1620 | 3.5 | 12.6 | 41.3 |
| **Ref. + 2.5% D.E.R. 664UE** | 63 | 14 | 1800 | 4.9 | 8.8 | 39.0 |
| **Ref. + 5% D.E.R. 664UE** | 63 | 17 | 1800 | 4.8 | 6.6 | 33.6 |
| **Ref. + 7.5% D.E.R. 664UE** | 65 | 21 | 1800 | 4.3 | 6.7 | 30.9 |
| **LAB 4270** | 21 | 20 | 1120 | 5.8 | 25.9 | - |

*Table F.1 Mechanical and thermal properties of the neat components and the different blends.*



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

In figure F.8 are presented the stress-strain curves of the blends along with different amounts of the epoxy resin (D.E.R. 664UE). The reference blend has the same elongation at break than the matrix (~ 5%). As soon as the epoxy resin has been added to the blend, a gradual improvement of the elongation at break can be observed to finally reach the one of the dispersed phase (~ 20%). This feature is attesting of an enhanced interfacial adhesion between the polyamide matrix and the LAB4270 dispersed phase and led us to consider that the compatibilizer should mostly be located at the interfaces between the matrix and the LAB4270 dispersed phase. The Young's modulus is as well improved while adding the epoxy resin (~ 1800 MPa), but it is observed to be independent of the variation of epoxy resin proportion. Finally the yield strength has been progressively increased from 59 MPa for the reference blend to 65 MPa for the blend containing 7.5Wt % of epoxy resin.

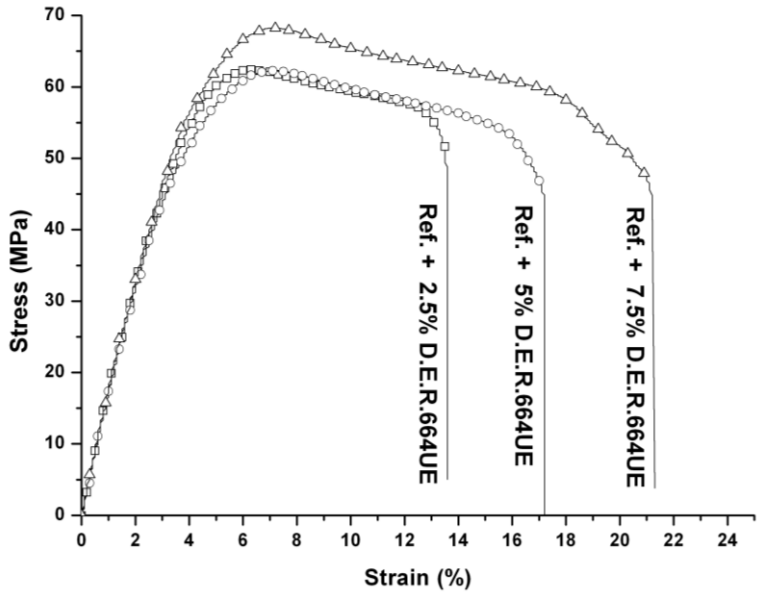



*Fig. F.8 Stress-strain curve of the reference blend with different amounts of epoxy resin DER664UE.*

The impact properties obtained by means of Charpy V-notch tests are reported in figure F.9. The results are summarized in table F.1. The neat PA12 impact resilience is equal to 3.5 kJ/m² while the one of the neat LAB4270 is equal to 5.8 kJ/m². The impact resilience of the reference blend (70%PA XD (12%NA) / 30%LAB4270) is equal to the one of the matrix. This result is somehow logical since in non compatibilized binary polymer blend, the matrix often governs the properties of the blend.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

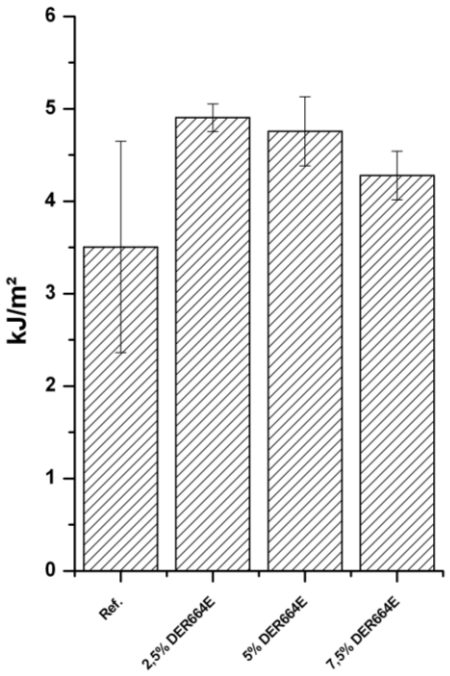



*Fig. F.9 Impact resilience of the reference blend and the blends with different amounts of epoxy resin.*

Due to the improved interfacial adhesion while using the epoxy resin as a compatibilizer, the impact resiliencies of the blends are improved. The addition of 2.5Wt % of D.E.R. 664UE in the blend increases the impact resilience from 3.5 to almost 5 kJ/m². While still staying above the reference blend value, as soon as the amount of epoxy resin is increased from 2.5 to 7.5Wt % in the blend, the impact resilience decreases from 4.9 to 4.3 kJ/m² respectively. This impact resilience variation has already been observed by Soh [19] in polyamide6 (nylon6) / methyl methacrylate-styrene-butadiene (MBS) blend and by Wang et al. [20] in polymeric blend system of nylon6 and a core-shell impact modifier. In both cases a DiGlycidyl Ether of Bisphenol-A type epoxy resin (DGEBA) was used as compatibilizer. Similarly they observed that the incorporation of the epoxy resin in the blend led to an improvement of the notched Izod impact strength, but as soon as a critical concentration was reached, the Izod impact strength was no more improved and even a slight decrease was observed. This phenomenon comes from the fact that the epoxy resin is a rigid component. The introduction of the epoxy resin improves the interfacial bonding between polyamide XD and LAB4270 on the one hand, but on the other hand it increases the rigidity (brittleness) of the system. A proper amount of compatibilizer markedly improves the



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

toughness of the system; too much epoxy resin, however, results in an increase of the brittleness.

## F.4 Conclusion

*In situ* compatibilization of polyamide, polypropylene and plasticized starch ternary polymer blend has been realized through reactive extrusion process. The morphology observations revealed that the LAB4270 was homogenously and finely dispersed into the polyamide matrix. The addition of a solid epoxy resin (D.E.R. 664UE) as compatibilizer has proved to impact the rheological, the thermal and the mechanical properties of the blends. Even though the morphologies of the blends were not influenced by the addition of the epoxy resin, it has been observed an increase of the complex viscosity while increasing the amount of epoxy resin in the blend. The compatibilizer has proved to have an opposite effect on the crystallization of the polypropylene and of the polyamide XD. While it has acted as a nucleating agent for the polypropylene shifting its crystallization temperature towards higher temperatures, on the contrary it has hindered the crystallization of the polyamide XD, shifting its crystallization temperature towards lower temperatures. The increase of the absolute complex viscosities and the decrease of the crystallization enthalpies while adding the reacting agent were explained by an increase of the molar masses due to two simultaneous phenomena: in situ interfacial copolymer formation and chain extension.

The overall mechanical properties were proved to be enhanced with the addition of the epoxy resin. The elongations at break of the blends were increased from the one of the matrix (< 10%) to the one of the LAB4270 dispersed phase (~ 20%). This result is attesting of a better interfacial adhesion between the matrix and the dispersed phase resulting probably from copolymer formation. The yield strength as well as the Young's modulus of the blends along with the D.E.R. 664UE were improved compared with the ones of the reference blend, but were proved to be independent of the amount of epoxy resin. Finally, the impact resilience of the blends was pulled up towards the one of the dispersed phase (5.8 kJ/m²).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

By adding the epoxy resin, polymer blends combining the optimal mechanical properties of both the matrix and the dispersed phase were obtained. The epoxy resin was found to be truly effective as compatibilizer in this type of polymer blend, to finally obtain a material which is by a majority biosourced with enhanced mechanical properties.

## Acknowledgements

This work was supported by PSA Peugeot Citroen through a research program titled MATORIA (MATériaux d'Origine Renouvelable Innovants pour l'Automobile) devoted to the development of new materials from renewable resources for the automotive industry. The research program was partly funded thanks to financial aids provided by DGE, Conseil Régional de Haute Normandie, Conseil Général des Yvelines and Conseil de l'Ain. The authors would also like to thank the Technological Center of Microstructures of Lyon and Mr. Thierry Tamet for SEM realizations. Finally we would like to thank Mr. Flavien Mélis for his great help for extrusion experiments.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## References


1. Hulleman, S.H.D., F.H.P. Janssen, and H. Feil, *The role of water during plasticization of native starches.* Polymer, 1998. **39**(10): p. 2043-2048.
2. Ohishi, H., *Phase morphology and compatibilization mechanism in ternary polymer blend systems of polyethylene terephthalate, polyolefin rubber, and ionomer.* Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(4): p. 1567-1576.
3. Kalambur, S. and S.S.H. Rizvi, *An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion.* Journal of Plastic Film & Sheeting, 2006. **22**(1): p. 39-58.
4. Yu, L., K. Dean, and L. Li, *Polymer blends and composites from renewable resources.* Progress in Polymer Science, 2006. **31**(6): p. 576-602.
5. Bagheri, R., *Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene.* Polymer International, 1999. **48**(12): p. 1257-1263.
6. Hamdan, S., et al., *Compatibility studies of polypropylene (PP)-sago starch (SS) blends using DMTA.* Journal of Polymer Research-Taiwan, 2000. **7**(4): p. 237-244.
7. Roy, S.B., et al., *Polypropylene and Potato Starch Biocomposites: Physicomechanical and Thermal Properties.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **120**(5): p. 3078-3086.
8. Zuchowska, D., R. Steller, and W. Meissner, *Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends.* Polymer Degradation and Stability, 1998. **60**(2-3): p. 471-480.
9. Rosa, D.S., et al., *Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. **102**(1): p. 181-186.
10. Deleo, C., et al., *Renewable Elastomers Based on Blends of Maleated Polypropylene and Plasticized Starch.* Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**(3): p. 1775-1781.
11. Favis, B.D., *Polymer blends - Formulation*, ed. J.W. Sons. Vol. 1. 2000. 501-537.
12. Horiuchi, S., et al., *Morphology development through an interfacial reaction in ternary immiscible polymer blends.* Macromolecules, 1997. **30**(12): p. 3664-3670.
13. Della Valle, G., et al., *Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch.* Journal of Rheology, 1998. **42**(3): p. 507-525.




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

14. Della Valle, G., B. Vergnes, and D. Lourdin, *Viscous properties of thermoplastic starches from different botanical origin.* International Polymer Processing, 2007. **22**(5): p. 471-479.
15. Li, G. and B.D. Favis, *Morphology Development and Interfacial Interactions in Polycaprolactone/Thermoplastic-Starch Blends.* Macromolecular Chemistry and Physics. **211**(3): p. 321-333.
16. F. Teyssandier, et al., *Reactive compatibilization of PA12/Plasticized starch blends : Towards imroved mechanical properties.* European polymer journal, 2011.
17. F. Teyssandier, et al., *Preparation of PA12/Plasticized starch blends through high-shear extrusion.* European polymer journal, 2011.
18. Ajji, A. and L.A. Utracki, *Interphase and compatibilization of polymer blends.* Polymer Engineering and Science, 1996. **36**(12): p. 1574-1585.
19. Young Soo, S., *Phenoxy and diglycidyl ether of bisphenol-A as compatibilizers for nylon 6/methyl methacrylate-styrene-butadiene graft polymer blends.* Polymer, 1994. **35**(13): p. 2764-2773.
20. Wang, X.D. and H.Q. Li, *Compatibilizing effect of diglycidyl ether of bisphenol-A in polymer blend system: Nylon 6 combined with poly(butyl acrylate) core and poly(methyl methacrylate) shell particles.* Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(1): p. 24-29.
21. Kim, B.K., S.H. Baek, and M.S. Kim, *Reactive blends of polyamide 6 with polyester elastomer using coupling agents.* Journal of Applied Polymer Science, 2004. **91**(6): p. 3966-3973.
22. Ding, X.J., et al., *Effect of a chain extender on the crystallization behavior of nylon 66.* Journal of Applied Polymer Science, 2004. **91**(1): p. 68-71.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## Abstract

Polymer blends of biosourced polyamide (Rilsan XD) and thermoplastic starch grafted polypropylene (LAB4270) were processed through a co-rotating twin-screw extruder, using a solid epoxy resin (D.E.R. 664UE) as a compatibilizer. Morphologies as well as rheological, thermal and mechanical properties of the blends were characterized. The morphology of the reference blend was characterized by nodules of the micron order of magnitude of the dispersed phase (LAB4270) embedded in the polyamide matrix. Even though the morphologies of the blends were not impacted by the addition of the epoxy resin, the mechanical properties as well as the impact resilience were proved to be enhanced. The thermal properties of the blends were as well influenced. Thus the addition of the epoxy resin as compatibilizer had proved to be truly effective to obtain a material mostly biosourced which combines optimal properties of the different components of the blends.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

# CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet MATORIA (MATériaux d'Origine Renouvelable Innovants pour l'Automobile). Dans un contexte de maîtrise de l'impact environnemental de l'industrie automobile, et de raréfaction du pétrole, ce projet a pour objectif principal le développement de nouveaux matériaux plastiques injectables issus de ressources renouvelables et répondant aux exigences techniques automobiles. La stratégie envisagée pour la réalisation de ces nouveaux matériaux plastiques a été le mélange de polymères à partir des matières premières fournies par les chimistes engagés dans le projet (i.e. Les sociétés Roquette et Arkema). Le groupe Arkema a développé un polyamide bio-sourcé semi-aromatique et Roquette un mélange compatibilisé de polypropylène et d'amidon thermoplastique. Dans l'optique d'une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu lors du mélange de ces matériaux, nous avons décidé de nous intéresser au mélange de polymères modèles : le polyamide 12 (PA12) et un amidon de blé natif. Ce dernier a nécessité toutefois une étape de plastification afin de détruire sa structure cristalline et ainsi de le transformer en amidon thermoplastique (TPS).

C'est à cette étape cruciale de plastification de l'amidon et plus particulièrement au phénomène de gélatinisation qu'a été consacré la première partie de cette thèse. En effet par le biais de la microscopie optique, l'évolution de la surface des grains pendant le gonflement dans la plastifiant (glycérol) a pu être suivie à différentes températures. A partir de ces mesures de variation de surface, une énergie d'activation a pu être déterminée ($E_a$ = 100 kJ.mol$^{-1}$). Nous avons logiquement observé une accélération de la cinétique de gonflement des grains avec l'augmentation de la température, dû à une meilleure diffusion du plastifiant dans les granules. Ensuite le phénomène de gélatinisation a été caractérisé grâce à la rhéologie en mode oscillatoire. La viscosité intrinsèque ainsi que la fraction maximale d'empilement des grains d'amidon en suspension dans le glycérol ont été déterminées sur la base de l'équation de Krieger-Dougherty. La valeur de la viscosité intrinsèque ($[\eta]$ = 2.5) correspond au coefficient d'Einstein pour un modèle de sphères rigides, alors que la valeur de la fraction maximale d'empilement ($\Phi_m$ = 0.34) a été trouvée



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

relativement faible pour des suspensions de sphères solides, ce qui peut s'expliquer par la grande variabilité de forme des grains d'amidon.

Par la suite, la transition sol-gel se déroulant pendant la gélatinisation a été caractérisée. L'exposant de relaxation a été déterminé et nous a permis de conclure sur le fait que le processus de gélification est décrit par la théorie de percolation. Une énergie d'activation en accord avec la valeur précédemment calculée a été obtenue (Ea = 110 $kJ.mol^{-1}$). Enfin une courbe maîtresse de la variation du temps de gel en fonction de la température a été réalisée à partir du modèle de Dickinson.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au mélange de l'amidon thermoplastique avec le polyamide 12. Dans l'optique de contrôler la morphologie du mélange afin d'améliorer les propriétés globales du mélange, deux stratégies ont été abordées : la compatibilisation du mélange via l'utilisation de deux agents réactifs et la modification des paramètres de mise en œuvre. La compatibilisation de ce type de mélange a été réalisée en mélangeur interne grâce à deux agents réactifs : la DGEBA possédant des fonctions époxydes et le LOTADER3410 étant un terpolymère possédant des fonctions anhydrides maléiques. Ces deux compatibilisants sont attendus à l'interface entre la matrice et la phase dispersée afin de former des copolymères dans le but d'empêcher le phénomène de coalescence de gouttelettes et d'améliorer l'adhésion interfaciale. Ces molécules étant bifonctionnelles, nous nous sommes rendu compte, par le biais de l'évolution des propriétés viscoélastiques et thermiques, que deux processus simultanés se déroulés pendant la phase de mélangeage : la compatibilisation du mélange et l'extension de chaînes du polyamide. En effet une augmentation de la viscosité et une diminution du taux de cristallinité avec l'ajout des compatibilisants, ont témoignées d'une augmentation de la masse molaire du polyamide. Toutefois la diminution de la taille des nodules de la phase dispersée ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques, et surtout de l'élongation à la rupture, ont attestées d'une amélioration de l'adhésion interfaciale.

La deuxième stratégie a consisté à modifier :

- le rapport de viscosité (p) entre la matrice et la phase dispersée par le biais de la variation de la quantité de glycérol lors de la plastification de l'amidon.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) via la variation de la vitesse de rotation des vis d'une extrudeuse de dernière génération (300 à 1200 rotations par minute).

Tout d'abord, la diminution du rapport de viscosité de 5 à 1, a entraîné une diminution significative du rayon de la phase dispersée. Nous avons alors supposé que les mécanismes de rupture des gouttelettes à l'origine du développement de ces morphologies étaient différents. Pour un rapport de viscosité égal à 5, il a été admit un mécanisme de rupture par érosion alors que pour un rapport de viscosité égal à 1, nous avons admis un mécanisme obéissant aux instabilités de Rayleigh.

L'augmentation du taux de cisaillement a également eu un impact considérable sur la morphologie des mélanges. En effet une augmentation de celui-ci a permis d'obtenir un rayon de gouttelette inférieur à 150 nm. Cette morphologie fine et homogène s'est avérée être stable après une seconde étape de mise en œuvre à un faible taux de cisaillement (50 $s^{-1}$). Deux hypothèses ont alors été évoquées pour expliquer cette stabilité morphologique : de fortes liaisons hydrogènes formées entre les groupes amides du PA12 et les groupes hydroxyles de l'amidon thermoplastique, ou la formation in situ de copolymères compatibilisant à l'interface. Ces copolymères seraient dus à la recombinaison de macroradicaux formés sous les conditions extrêmes de contrainte et de cisaillement. La fine dispersion de la phase dispersée dans la matrice de polyamide 12, a permis une amélioration significative des propriétés mécaniques. Ces deux stratégies se sont donc révélées être efficace pour l'amélioration des propriétés de mélanges polyamide 12/amidon thermoplastique.

Enfin, grâce aux connaissances acquises lors des études précédentes, nous avons procédé à la réalisation de mélanges à partir des matériaux fournis par les chimistes du projet via le procédé d'extrusion réactive. Une résine époxy solide a été incorporée à différentes concentrations au mélange en tant que compatibilisant. Similairement aux résultats obtenus précédemment sur les mélanges PA12/TPS, nous avons remarqué que l'agent réactif ne jouait pas seulement un rôle de compatibilisant, mais aussi un rôle d'extenseur de chaînes du polyamide. L'amélioration de l'élongation à la rupture ainsi que de la résistance au choc, témoignent cependant d'une adhésion interfaciale améliorée. Au final de nouveaux matériaux plastiques majoritairement issus de ressources renouvelables et combinant les propriétés optimales de la matrice et de la phase dispersée ont été obtenus.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

## Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon.


**Résumé**

L'objectif de cette thèse est le développement de matériaux polymères injectables innovants issus de ressources renouvelables et répondant aux exigences techniques automobiles. Pour cela nous nous sommes intéressés à des mélanges de polymères modèles : le polyamide 12 et l'amidon thermoplastique. Nos travaux ont donc porté sur l'optimisation des propriétés de ces mélanges, via le contrôle de la morphologie. Ainsi deux stratégies ont été envisagées : la compatibilisation du mélange grâce à deux agents réactifs et la modification des paramètres de mise en œuvre. Ces deux stratégies se sont révélées être efficace pour l'amélioration des propriétés des mélanges. Enfin à partir de cette étude sur les polymères modèles, des matériaux issus de ressources renouvelables ont été formulés. De même une étape de compatibilisation à partir d'une résine epoxy a été envisagée permettant au final d'obtenir des matériaux ayant des propriétés optimisées.



**Mots-Clés**: Mélange de polymère – Compatibilisation – Amidon Thermoplastique – Polyamide 12.


## Formulation and morphologies of starch-based polymer blends.


**Abstract**

The main objective of this work is the development of innovative materials from renewable resources for the automotive industry. Polymer blends of polyamide 12 and plasticized starch prepared through internal mixer and extruder processes, were studied as model blends. In order to improve the final properties of the blends, two strategies were considered: the compatibilization via two reactive agents and the modification of the process parameters. These strategies were proved to be truly effective to improve the properties of the blends. Finally, materials from renewable resources were processed. As well a compatibilization step thanks to a solid epoxy resin were considered to obtain materials with improved properties.



**Key words**: Polymer Blends – Compatibilization – Thermoplastic Starch – Polyamide 12.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0125/these.pdf
© [F. Teyssandier], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés