



HAL
open science

Apport de la farine de maïs plastifiée dans les mélanges à matrice polyester pour des applications films

Cédric Samuel

► **To cite this version:**

Cédric Samuel. Apport de la farine de maïs plastifiée dans les mélanges à matrice polyester pour des applications films. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011STET4019 . tel-01432541

HAL Id: tel-01432541

<https://theses.hal.science/tel-01432541>

Submitted on 11 Jan 2017

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.

THESE

Présentée à

Université Jean MONNET de SAINT ETIENNE

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité « Chimie et Sciences des Matériaux »

par

Cédric SAMUEL

<p>APPORT DE LA FARINE DE MAÏS PLASTIFIEE DANS LES MELANGES A MATRICE POLYESTER POUR DES APPLICATIONS FILMS</p>
--

Directeur de thèse : Mr MAJESTE Jean-Charles

Co-directeur : Mr CHALAMET Yvan

Co-encadrants : Mr BECQUART Frédéric & Mr FLEURY Etienne

Date de soutenance : 26 octobre 2011 devant la commission d'examen :

M. Michel HUNEAULT

M. Denis LOURDIN

Mme Nadège LIBE

M. Claude JANIN

M. Frédéric BECQUART

M. Yvan CHALAMET

M. Etienne FLEURY

M. Jean-Charles MAJESTE

Rapporteur – Professeur - Université de Sherbrooke

Rapporteur – Directeur de recherche - INRA UR1268

Invité – Société ULICE – LIMAGRAIN

Invité – Société ULICE – LIMAGRAIN

Examineur – Maître de conférence – IMP@UJM

Examineur – Maître de conférence – IMP@UJM

Examineur – Professeur – IMP@INSA

Examineur – Professeur – IMP@UJM

THESE

Présentée à

Université Jean MONNET de SAINT ETIENNE

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité « Chimie et Sciences des Matériaux »

par

Cédric SAMUEL

**APPORT DE LA FARINE DE MAÏS PLASTIFIEE DANS
LES MELANGES A MATRICE POLYESTER POUR DES
APPLICATIONS FILMS**

Directeur de thèse : Mr MAJESTE Jean-Charles

Co-directeur : Mr CHALAMET Yvan

Co-encadrants : Mr BECQUART Frédéric & Mr FLEURY Etienne

Date de soutenance : 26 octobre 2011 devant la commission d'examen :

M. Michel HUNEAULT

M. Denis LOURDIN

Mme Nadège LIBE

M. Claude JANIN

M. Frédéric BECQUART

M. Yvan CHALAMET

M. Etienne FLEURY

M. Jean-Charles MAJESTE

Rapporteur – Professeur - Université de Sherbrooke

Rapporteur – Directeur de recherche - INRA UR1268

Invité – Société ULICE – LIMAGRAIN

Invité – Société ULICE – LIMAGRAIN

Examineur – Maître de conférence – IMP@UJM

Examineur – Maître de conférence – IMP@UJM

Examineur – Professeur – IMP@INSA

Examineur – Professeur – IMP@UJM

Remerciements

Le moment est venu de remercier l'ensemble des personnes ayant participé à ces travaux, un moment délicat à appréhender car il signifie la fin de mon aventure à l'IMP@UJM. Je suis en tout cas extrêmement fier d'y avoir participé et pris du plaisir, des sentiments confortant mon choix de cette thèse à St-Etienne.

Mes plus sincères remerciements vont à l'égard de l'équipe encadrante, Yvan CHALAMET, Jean-Charles MAJESTE, Frédéric BECQUART et Etienne FLEURY, pour m'avoir fait confiance il y a 3 ans et pour leur implication généreuse et quotidienne dans les travaux présentés ci-après. Avoir autant d'encadrants est rare et n'est forcément facile à gérer pour un doctorant, mais, au final, chacun d'entre vous m'aura transmis une partie de son expérience et de sa philosophie par de précieux conseils et de riches discussions. En plus de l'expérience technique acquise en sciences des polymères, j'ai hérité d'une démarche scientifique et d'une approche des problématiques dont j'en suis très reconnaissant. J'aimerais également remercier Mr Christian CARROT, en tant que directeur du laboratoire IMP@UJM, pour nous avoir fourni les infrastructures et les moyens nécessaires à la réalisation de ces travaux. Je tiens immédiatement à remercier Mr Denis LOURDIN de l'INRA Nantes et Mr Michel HUNEAULT de l'Université de Sherbrooke pour l'intérêt porté à ces travaux et d'avoir accepté la tâche fastidieuse de rapporteur.

Le projet DIFEXBIO a beaucoup contribué à ma venue au laboratoire par l'aspect industriel multipartenaires et je remercie chaleureusement tous les acteurs de ce projet et, plus particulièrement, Mme Nadège LIBE, Mr Claude JANIN, Mme Valérie LACRAMPE, Mr Jean-Matthieu BROUILLAT et Mr Jacques THEBAULT pour leur implication dans ces travaux et pour nous avoir ouvert les portes de leurs laboratoires et installations industrielles.

Ces travaux n'auraient sans doute pas pu aboutir sans la contribution de nombreuses personnes que j'aimerais, de nouveau, remercier : Gilles ASSEZAT et ces solutions techniques à tous les problèmes, Cyril BENOIT et Christian HEIM pour leur précieuse disponibilité en extrusion, Caroline PILLON pour son abnégation en chromatographie à chaud, Guilhem QUINTARD et Gilbert MARTIGNANO pour leur aide amicale l'INSA, Isabelle ANSELME-BERTRAND et ses microscopes électroniques, Fernande BOISSON, Cécile CHAMIGNON et Annick WATON pour leur enthousiasme et leurs précieuses interprétations en RMN, Jean-Michel LUCAS et Flavien

MELIS pour leur décontraction et les nombreuses analyses chromatographiques à l'UCBL, Sergio SAO-JOAO et Paul JOUFFREY pour la réalisation d'expériences inédites de traction sous MEB à l'EMSE ainsi que Ruben VERA pour les fréquents clichés de diffractions des rayons X.

Je garderai des souvenirs intenses de mon passage à l'IMP@UJM et je les dois à tous les membres permanents du laboratoire stéphanois pour toute l'atmosphère et l'énergie qu'ils impriment au quotidien. Je souhaite donc remercier Corinne, Nathalie, Mélinda, Rachida, Frédéric, Mohamed, Benoît, Claude et Jacques pour ces trois années passées en votre compagnie. J'ai également une pensée amicale à tous les membres de l'IMP que j'ai côtoyé lors de mes fréquents passages sur les sites de l'INSA, de l'UCBL ou lors de congrès ou évènements divers.

Le doctorat n'est pas fait que de labeur mais également de bons moments de détente et de situations rocambolesques que j'ai pu partager avec l'ensemble des doctorants et post-doctorants au travers du « petit déj' presque parfait », découvertes gustatives internationales et locales, le JEPO à Arcachon, virées lyonnaises et autres, ... Loubna, Samira, Nidhal, Céline, Yiping, Méral, Marie, Julien, Abdallah, Virgile, Tarik, Domenico, Hang, Hichem et Mohamed, je vous souhaite à tous la réussite de vos travaux et de vos projets futurs.

J'aimerais ajouter quelques mentions spéciales à quelques collègues avec lesquels j'ai tissé des liens particuliers du fait de leur proximité et de leur amitié particulièrement attachante. Un grand merci à mes collègues transpyréennes, Imane et Béatriz, dont j'ai pris beaucoup de plaisir à taquiner leur accent et leur blouse blanche ! Un grand merci à Yvong, pour son hospitalité à la coloc', les apéros lyonnais et montpelliérains décontractés et débats scientifico-sportifs houleux en compagnie de Fred. J'adresserai également toute ma sympathie envers notre cycliste ambertois et ami Frédéric pour les nombreux moments passés ensemble autour d'une raclette, d'un bon barbecue, d'un match de foot à Geoffroy, du brassage de la bière, et j'en passe ... Je remercie enfin Sylvain pour m'avoir fait découvrir les rouages de la vie nocturne et musicale stéphanoise.

Enfin, je finirai par ceux à qui je dois le fait d'écrire ces lignes et qui m'ont toujours soutenu dans ma vie d'étudiant, dans les bons moments et ceux de doutes : mon père Francis, ma mère Martine, ma sœur Aurélie ainsi que toute ma famille.

RESUME

Ces travaux menés à l'IMP@UJM ont pour objectifs la réalisation de films minces alimentaires 100% compostables par extrusion gonflage, thermoformage et biétirage. Des mélanges à base de farine plastifiée et de polyesters compostables ont été étudiés.

La farine peut être déstructurée par extrusion bivis en présence de glycérol de manière similaire à l'amidon. La farine thermoplastique, ainsi obtenue, présente toutefois des différences notables avec l'amidon mais ne répond toujours pas aux applications visées. Son mélange avec des matrices polyester (PBAT et PLA) dans un procédé d'extrusion bivis a été réalisé et les morphologies caractérisées. La dispersion de la farine thermoplastique dans le PBAT, de type goutte / matrice, a été mise en étroite relation avec leur comportement rhéologique. Les propriétés mécaniques à l'état solide résultantes de ces mélanges ont été discutées en terme de microstructures, déformabilité de la phase dispersée et de l'adhésion à l'interface. Avec des charges modèles mélangées dans le PBAT et des analyses microscopiques sous déformation, le comportement mécanique de la phase dispersée a été clarifié. A l'état fondu, ces mélanges proposent des propriétés intéressantes mais limitées par les modifications de la matrice lors de son mélange avec la farine. Des défauts inhérents à la farine plastifiée et aux mélanges de polymères non compatibilisés ont été identifiés et une chimie adaptée a été développée.

La polymérisation par ouverture de cycle du triméthylène carbonate à partir de fonctions hydroxyle en présence de catalyseurs organiques ou amorceurs organométalliques montre des cinétiques de réaction intéressantes pour un procédé d'extrusion réactive. Des fonctions hydroxyle modèle d'environnement chimique et stérique proche de l'amidon ont été utilisées pour l'amorçage de la polymérisation et les résultats ont été transposés aux fonctions hydroxyle de l'amidon, en présence ou non de glycérol. Une modification chimique de la farine thermoplastique, par greffage d'un polycarbonate, a donc été réalisée en extrusion réactive couplée au mélange avec le PBAT. Les effets compatibilisants ont ensuite été discutés en terme de microstructures, de réactions chimiques à l'interface farine plastifiée / PBAT et de modifications de la matrice PBAT. Les propriétés mécaniques de ces mélanges à l'état solide et fondu montrent des effets liés à la modification de l'interface.

ABSTRACT

Thin compostable films for extrusion blowing, thermoforming and biaxial stretching are in the scope of these works. Blend of thermoplastic flour and compostable polyesters are proposed and studied.

Corn flour can be processed in a twin-screw extruder with glycerol in a similar way than starch. Thermoplastic flour shows some differences with starch but still cannot be used in thin film applications. Thermoplastic flour was blended in a melt state with a compostable polyester matrix, PBAT. Matrix / particle morphologies were achieved and linked with individual rheological behaviour. Good global mechanical properties results from these morphologies were discussed in terms of microstructures, dispersed phase deformation under stress and interface properties. Model particles blends with PBAT and microscopical investigations confirmed the mechanical behaviour of the dispersed phase. These blends still suffer from inherent problems concerning thermoplastic flour and uncompatibilized blends.

A suitable chemistry was developed to overcome these defects based on monomer polymerization from starch. Ring opening polymerization of trimethylene carbonate in presence of hydroxyl functions and organic catalyst or organometallic initiators displays interesting reaction rates for a reactive extrusion process. Model co-initiators with chemical and sterical environments close to starch were used and transposed. Thermoplastic flour modification by polycarbonate grafting was achieved in a reactive extrusion process coupled with his blending in a melt state with PBAT matrix. Compatibilization effects were discussed in terms of microstructures, interface reactions and matrix modifications. Interface modifications were evidenced on mechanical properties of these blends.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART & BIBLIOGRAPHIE.....	5
1. AMIDON & FARINE THERMOPLASTIQUE : MISE EN ŒUVRE & PROPRIETES.....	7
1.1. FARINE & AMIDON NATIFS	7
1.1.1. Structures et composition du grain de maïs.....	7
1.1.2. Les polysaccharides	8
1.1.3. Les protéines du maïs.....	11
1.2. TRANSFORMATION THERMOMECHANIQUE DE L'AMIDON PAR EXTRUSION.....	13
1.2.1. Fusion de l'amidon sous traitement thermomécanique	14
1.2.2. Dégradation de l'amidon.....	17
1.2.3. Mesures rhéologiques sur extrudeuse.....	19
1.3. PROPRIETES PHYSIQUES DES AMIDONS THERMOPLASTIQUES.....	22
1.3.1. Cristallinité des amidons thermoplastiques	22
1.3.2. Structures et propriétés des amidons thermoplastiques	23
1.4. MISE EN ŒUVRE DES FARINES ET INFLUENCES DES PROTEINES	28
1.4.1. Mise en œuvre des protéines et propriétés	28
1.4.2. Mélanges protéines / amidon et extrapolation aux farines thermoplastiques	30
1.4.2.1. Mélanges amidon / zéine et amidon / CGM.....	31
1.4.2.2. Comportement réel des farines	33
2. MELANGES A BASE D'AMIDON ET DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES.....	37
2.1. GENERALITES SUR LES MELANGES DE POLYMERES	37
2.1.1. Miscibilité dans les mélanges de polymères	37
2.1.2. Développement de morphologies en extrusion	38
2.1.3. Modèles mécaniques prédictifs.....	40
2.1.4. Etirage à l'état fondu des polymères et des mélanges	44
2.2. MELANGES DE POLYMERES A BASE D'AMIDON THERMOPLASTIQUE	47
2.2.1. Plastification de l'amidon et contrôle de la morphologie.....	49
2.2.2. Interfaces amidon thermoplastique / polyesters	50
2.2.3. Propriétés mécaniques des mélanges à base d'amidon thermoplastique	52
3. COMPATIBILISATION DES MELANGES A BASE D'AMIDON.....	55
3.1. STRATEGIES DE COMPATIBILISATION DES MELANGES A BASE D'AMIDON.....	56
3.1.1. Utilisation de matrices fonctionnalisées.....	56
3.1.2. Utilisation de la transestérification.....	58
3.1.3. Utilisation de copolymères amphiphiles	59
3.2. SYNTHESE DE COPOLYMERES AMIDON GREFFE POLYESTER PAR OUVERTURE DE CYCLES	61
3.2.1. Polymérisation par ouverture de cycles carbonates et esters.....	61
3.2.1.1. Catalyseurs organométalliques et organiques	61

3.2.1.2. Intérêt du triméthylène carbonate.....	65
3.2.2. Synthèse des amidons greffés polyesters	67

CHAPITRE 2 : MATERIELS & METHODES..... 71

1. PLASTIFICATION DE LA FARINE & MELANGES AVEC LES POLYESTERS.....	73
1.1. EXTRUSION BIVIS : CONFIGURATION & REFERENCES MATERIAUX	73
1.1.1. Configuration A : Plastification de l'amidon et de la farine.....	73
1.1.2. Configuration B : Mélanges amidon / CGM	74
1.1.3. Configuration C : Mélanges polyesters / farine plastifiée	76
1.1.4. Configuration D : Mélanges compatibilisés PBAT / farine plastifiée	77
1.1.5. Formulations & références matériaux	79
1.2. MELANGEUR BATCH : METHODES EXPERIMENTALES	82
1.2.1. Présentation du mélangeur batch.....	82
1.2.2. Déstructuration de la farine et de l'amidon	82
1.2.3. Processabilité des protéines.....	83
1.2.4. Mélanges PBAT / Charges modèles.....	83
1.3. TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	83
1.3.1. Amidon plastifié et farine plastifiée	83
1.3.2. Mélanges à matrice polyester.....	85
2. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE L'AMIDON : METHODES EXPERIMENTALES & ANALYTIQUES	88
2.1. Plastification de l'amidon par des monomères.....	88
2.2. Polymérisation par ouverture du TMC à partir de l'amidon	89
2.3. Modification de l'amidon plastifié en mélangeur batch.....	91
2.4. Réaction carbonates amines	93

CHAPITRE 3 : DESTRUCTURATION & PROPRIETES DE LA FARINE DE MAÏS PLASTIFIEE 95

1. DESTRUCTURATION DE LA FARINE PLASTIFIEE EN EXTRUSION BIVIS	97
1.1. Fusion et recristallisation de la farine plastifiée	97
1.2. Viscosité de la farine plastifiée au glycérol.....	99
1.3. Dégradation de la farine plastifiée	103
1.4. Conclusions.....	104
2. CINETIQUES DE DESTRUCTURATION ET DE DEGRADATION DE LA FARINE EN MELANGEUR BATCH.....	105
2.1. Cinétiques de déstructuration de l'amidon et de la farine	105
2.2. Cinétique de la dégradation de l'amidon.....	109
2.2.1. Evolution de la distribution des masses molaires.....	109
2.2.2. Dégradation de l'amylopectine	111
2.3. Conclusions et extrapolation à l'extrusion	112
3. INFLUENCES DES PROTEINES ET PROPRIETES MECANIQUES DE LA FARINE PLASTIFIEE.....	114

3.1.	Influences des protéines sur le comportement mécanique	114
3.1.1.	Déstructuration des protéines	114
3.1.2.	Agrégation des protéines et immiscibilité amidon / protéines.....	116
3.1.3.	Propriétés mécaniques des mélanges amidon / CGM / glycérol.....	116
3.2.	Propriétés mécaniques de la farine plastifiée et conclusions.....	118
3.2.1.	Propriétés mécaniques de la farine plastifiée	118
3.2.2.	Etirabilité à 125°C de la farine plastifiée	121

CHAPITRE 4 : MELANGES POLYESTERS / FARINE PLASTIFIEE..... 123

1.	MORPHOLOGIES ET MISCIBILITE DANS LES MELANGES POLYESTERS / FARINE PLASTIFIEE.....	125
1.1.	Relation Morphologies – Conditions opératoires.....	125
1.1.1.	Morphologies développées dans les mélanges PBAT / farine plastifiée	125
1.1.2.	Morphologies développées dans les mélanges PLA / Farine plastifiée	130
1.2.	Propriétés thermiques et miscibilité des mélanges	131
1.2.1.	Miscibilité PBAT / Farine plastifiée	131
1.2.2.	Miscibilité PLA / Farine plastifiée et cristallisation du PLA.....	133
1.3.	Conclusions.....	134
2.	DEGRADATION DES POLYESTERS ET COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES MELANGES POST-EXTRUSION	135
2.1.	Stabilité thermique des matrices polyester	135
2.1.1.	Hydrolyse et dégradation thermique des polyesters	135
2.1.2.	Dégradation du PBAT et du PLA en présence de farine plastifiée.....	139
2.2.	Structures et comportement rhéologique des mélanges PBAT / Farine plastifiée.....	141
2.3.	Conclusions.....	144
3.	PROPRIETES MECANQUES ET ETIRABILITE A L'ETAT FONDU DES MELANGES PBAT / FARINE PLASTIFEE	145
3.1.	Mélanges PBAT / Charges modèles.....	145
3.1.1.	Adhésion et cavitation avec les charges rigides	145
3.1.2.	Adhésion et déformation des charges élastomériques	148
3.2.	Comportement mécanique et étirabilité des mélanges farine plastifiée / PBAT.....	151
3.2.1.	Analogies avec les charges modèles	151
3.2.2.	Morphologies et influence des conditions de mise en œuvre	152
3.2.3.	Influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques.....	153
3.2.4.	Etirabilité à l'état fondu des mélanges PBAT / farine plastifiée	154
3.2.5.	Comparaison avec des matériaux compostables commerciaux et cas des mélanges à matrice PLA.....	156
3.3.	Conclusions.....	158

CHAPITRE 5 : MODIFICATION CHIMIQUE DE L'AMIDON ET DE LA FARINE 159

1.	ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PLASTIFICATION DE L'AMIDON PAR DES MONOMERES	161
1.1.	Plastification de l'amidon par des polyols	162

1.2.	Plastification par des monomères cycliques réactifs	163
1.3.	Conclusions	165
2.	POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DU TRIMETHYLENE CARBONATE EN PRESENCE D'AMIDON GRANULAIRE	166
2.1.	Modélisation par des co-amorceurs de type tetrahydropyranne	168
2.2.	Polymérisation du TMC en présence d'amidon	174
2.2.1.	Greffage du TMC sur l'amidon avec SnOct ₂	174
2.2.2.	Cinétiques et architectures générées.....	176
2.2.3.	Utilisation de catalyseurs organiques.....	179
2.3.	Influence du gonflement de l'amidon par le glycérol.....	181
2.4.	Conclusions	182
3.	MODIFICATION DE L'AMIDON PLASTIFIEE PAR OUVERTURE DU TRIMETHYLENE CARBONATE EN MELANGEUR BATCH.....	184
3.1.	Conversion et degré de substitution de l'amidon	184
3.1.1.	Séquence d'introduction.....	184
3.1.2.	Utilisation des catalyseurs organiques	186
3.2.	Comportements mécaniques des amidons greffés PTMC.....	187
3.3.	Conclusions	188
4.	INTENSITE DES REACTIONS SPONTANEEES CARBONATES – AMINES A HAUTE TEMPERATURE	189
4.1.	Conversion du TMC en présence d'amines primaires et secondaires	189
4.2.	Conversion du TMC en présence d'acides aminés.....	190
4.3.	Conclusions	192

CHAPITRE 6 : COMPATIBILISATION DES MELANGES PBAT / FARINE PLASTIFIEE 193

1.	EFFET DE LA COMPATIBILISATION SUR LES MORPHOLOGIES DEVELOPPEES.....	195
1.1.	Modifications morphologiques liées à l'utilisation du TBD	195
1.2.	Modifications morphologiques liées à l'utilisation du TBD combiné au TMC	197
2.	COMPORTEMENT THERMIQUE ET RHEOLOGIQUE DES MELANGES COMPATIBILISES.....	200
2.1.	Miscibilité et cristallisation du PBAT dans les mélanges compatibles	200
2.2.	Copolymérisation PBAT – PTMC	202
2.3.	Gélification et structures générées	203
3.	EFFET DE LA COMPATIBILISATION SUR L'ADHESION ET LE COMPORTEMENT MECANIQUE.....	206
3.1.	Comportement mécanique des mélanges compatibles	206
3.2.	Etirage à l'état fondu des mélanges compatibles.....	210
4.	CONCLUSIONS	213

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES 215

REFERENCES 221

ANNEXES.....	237
ANNEXE 1 : Composition de l'amidon et de la farine utilisés.....	239
ANNEXE 2 : Composition du Corn gluten meal utilisé.....	240
ANNEXE 3 : Caractéristiques physico-chimiques des polyesters utilisés	241
ANNEXE 4 : Filière rhéologique – Design, traitement des résultats et validation.....	242
ANNEXE 5 : RME – Traitement des résultats.....	245
ANNEXE 6 : Dégradation thermique des polyesters	247
ANNEXE 7 : Dosage du glycérol par dérivatisation et chromatographie phase gazeuse	248
ANNEXE 8 : Observations microscopiques des systèmes réactifs THP2M – TMC et Amidon – TMC.....	250

Abréviations / Sigles

[AMIM]Cl : chlorure de 1-allyl-3-méthylimidazolium (liquide ionique)

ABS : acrylonitrile-butadiène-styrène

Al(OiPr)₃ : tri-isopropanolate d'aluminium

Al(OTf)₃ : triflate d'aluminium ou trifluorométhanesulfonate d'aluminium

AlEt₃ : triéthyl aluminium

ATF : acide trifluoroacétique

BEMP : superbase phosphazène 2-*tert*-butylimino-2-diéthylamino-1,3-diméthylperhydro-1,3,2-diazaphosphorine

BenzOH : alcool benzylique (C₆H₅CH₂OH) ou phénylméthane

BuSnCl₃ : trichlorure de butanolate d'étain (IV)

CES : chromatographie d'exclusion stérique

CGM : Corn gluten meal (produit enrichi à 60% de protéines)

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

CHCl₃ : chloroforme

COSY : correlation spectroscopy (spectroscopie RMN 2D)

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMSO : diméthylsulfoxyde

DP : degré de polymérisation

DRX : diffraction de rayon X

DS : degré de substitution

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

EMS : énergie mécanique spécifique

EVOH : poly(éthylène-co-alcool vinylique)

F_{PCL} - F_{PLA} : fraction massique de PCL ou PLA

GLY : glycérol

HDMS : hexaméthylidisilazane ou 1,1,1,3,3,3-hexaméthylidisilazane

HMBC : heteronuclear multiple bond correlation (spectroscopie RMN 2D)

HSQC : heteronuclear single quantum correlation (spectroscopie RMN 2D)

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LDPE : low-density polyethylene (polyéthylène basse densité)

LLDPE : linear low-density polyethylene (polyéthylène linéaire basse densité)

MALDI-ToF : matrix assisted laser desorption and ionization coupled time of flying detection

MS : molar substitution ou substitution molaire

MTBD : 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène

P1-t-Oct, P2-t-Bu, P4-Bu : superbases phosphazènes

PA11 : polyamide-11

PA6 : polyamide-6

PBAT : poly(butylène adipate-co-téréphtalate)

PBS : poly(butylène succinate)

PBSA : poly(butylène succinate-co-adipate)

PC : polycarbonate

PCL : poly(ϵ -caprolactone)

PE : polyéthylène

PEA : polyesteramide

PEBD : polyéthylène basse densité

PEHD : polyéthylène haute densité

PET : poly(éthylène téréphtalate)

PHA : polyhydroxyalcanoate

PHB : polyhydroxybutyrate

PHEE : polyhydroxyester-ether

PLA : poly(acide lactique)

PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

PP : polypropylène

PPC : poly(propylène carbonate)

PPD : propane-1,3-diol

PS : polystyrène

PTFE : poly(tétrafluoroéthylène)

PTMC : poly(triméthylène carbonate)

PU : polyuréthane

PVA : poly(alcool vinylique)

PVAc : poly(acétate de vinyle)

RME : rheometer melt elongation – rhéomètre élongationnel de type Meissner

RMN : résonance magnétique nucléaire

SDS : dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$)

SnOct₂ : octanoate d'étain ou bis 2-ethylhexanoate d'étain (II)

SM : substitution molaire

TBD : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène

THF : tétrahydrofuranne

THP2M : tetrahydropyran-2-méthanol ou 2-hydroxyméthyltétrahydropryanne

THP4O : tetrahydropyran-4-ol ou 4-hydroxytétrahydropryanne

Ti(OiPr)₃ : tri-isopropanolate de titane

TMC : triméthylène carbonate ou 1,3-dioxan-2-one

ε-CL : ε-caprolactone ou 2-oxepanone

INTRODUCTION

De nos jours, les plastiques apparaissent incontournables pour de nombreuses applications et sont intensivement utilisés dans tous les secteurs de l'industrie. Les matériaux polymères possèdent un rapport densité / propriétés mécaniques inégalé et cette propriété intrinsèque a fortement contribué au développement des plastiques en remplacement de leurs homologues métalliques. La grande diversité des polymères synthétiques en terme de propriétés physicochimiques et leurs mises en forme aisée en objets finis à des coûts compétitifs ont participé à leur essor. La production des matières plastiques n'a donc cessé de croître depuis 1950 pour atteindre une production record de 230 millions de tonnes en 2010 (Figure 1). Malgré tous leurs avantages, les polymères synthétiques ne peuvent malheureusement pas répondre à toutes les attentes, en particulier dans le domaine de l'emballage représentant près de 40% de la demande totale de plastiques en Europe (Figure 1).

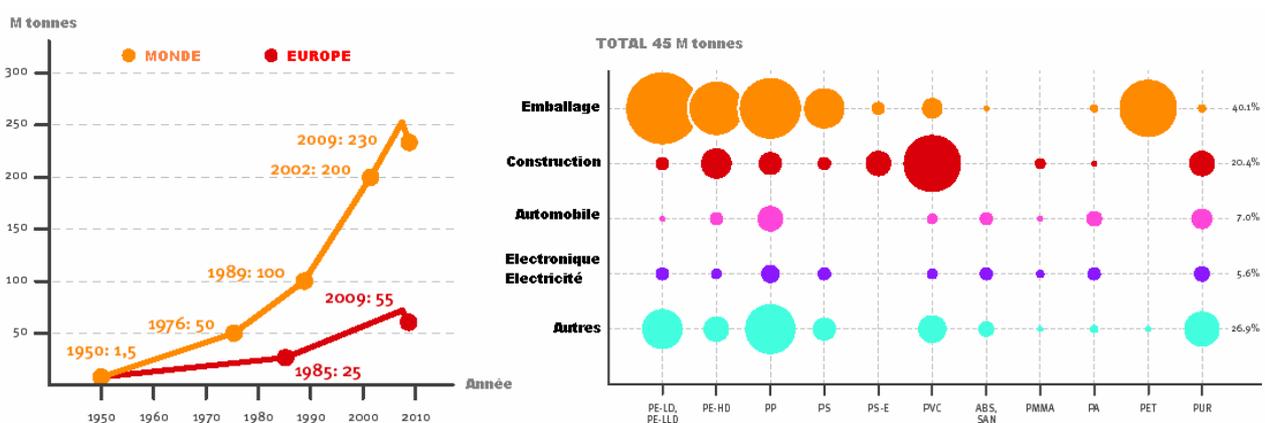


Figure 1 : Evolution de la production de plastiques depuis 1950 et répartition de la demande en Europe par secteur d'activité [1]

Les emballages en polymères synthétiques issus de ressources fossiles (PEBD, PEHD, PP, PET majoritairement) soulèvent la question de la fin de vie de ces matières plastiques à courte durée de vie. Thermiquement et chimiquement très stables, leur dégradation en milieu naturel est quasi-nulle impliquant la mise au point de stratégies adaptées concernant leur fin de vie. Une solution consiste à recycler au maximum les plastiques usagés mais cette stratégie se révèle limitée concernant l'emballage alimentaire, en raison de la difficulté du tri. Dans ce secteur, la fin de vie se résume à l'incinération, à l'enfouissement réglementé et au dépôt sauvage dans l'environnement.

L'essor progressif des plastiques biodégradables et / ou compostables dans le secteur de l'emballage est consécutif à ces interrogations sur la fin de vie des emballages alimentaires et correspond aux attentes des consommateurs de plus en plus exigeants sur la question. Actuellement, des solutions existent mais les prix restent, à l'heure actuelle, élevés par rapport aux emballages à base de polymères non compostables. Cependant, peu de doutes ne peuvent être émis sur la compétitivité économique de ces matériaux sur le long terme étant donnée l'augmentation continue du prix des ressources fossiles. Il semble donc judicieux de s'intéresser, dès à présent, à ces matériaux alternatifs concernant les emballages alimentaires à courte durée de vie.

Nos travaux à l'IMP@UJM s'inscrivent donc dans cette dynamique par le biais du projet DIFEXBIO (Démonstration industrielle de films extrudés en biopolymères). Ce projet multipartenaires réunit différents acteurs de la plasturgie en Région Rhône-alpes et Auvergne, du compoundeur (LIMAGRAIN – ULICE) au transformateur (TORAY Plastic Europe, Hellion, Leygatech) en y associant des laboratoires indépendants et universitaires (Casimir, IMP@INSA et IMP@UJM). Ce projet, à finalité industrielle à court terme, a pour objectif de proposer au consommateur une alternative économiquement viable en terme d'emballages alimentaires à partir de polymères 100% compostables. Ce sont précisément les films minces souples, obtenus par extrusion gonflage, et les films minces rigides, issus du thermoformage et du biétirage, qui sont visés. Alors que l'association de l'amidon avec des polyesters compostables existe, l'utilisation de farine reste largement inexplorée tant au niveau scientifique qu'industriel. Nous nous proposons donc de développer un tel matériau plastique en associant le potentiel biosourcé et économique de la farine et les performances des polyesters compostables. En première approche, l'utilisation de la farine, au lieu de l'amidon, est guidée par des critères économiques mais des propriétés apparaissent intéressantes à exploiter, notamment son taux d'humidité plus faible et sa granulométrie moins fine et donc moins pulvérulente et plus facilement manipulable. Nos travaux et notre approche consistent ensuite à indiquer les différences de la farine par rapport à l'amidon, vis-à-vis de la mise en œuvre et des propriétés résultantes.

Chronologiquement, plusieurs temps se sont dégagés dans le projet DIFEXBIO en relation avec le besoin de réactivité vis-à-vis des délais du projet. Les mélanges de farine plastifiée avec les matrices polyester ont rapidement été développés à l'échelle du laboratoire afin de les transposer au niveau pilote industriel. Le deuxième temps a ensuite concerné la maturation scientifique des résultats obtenus afin d'enrichir notre expertise et de pouvoir proposer des innovations au niveau procédé et

matériau. La structure de ce mémoire ne suit pas forcément ces événements afin de garder la cohérence nécessaire à sa lecture. L'état de l'art et la bibliographie sur le sujet occuperont la première partie de ce mémoire, suivie des différents résultats obtenus, classés en quatre chapitres distincts.

Au niveau bibliographique, l'amidon occupe une place centrale en relation avec les nombreux travaux scientifiques, mais également avec le manque de donnée concernant la farine plastifiée. Les informations requises concernant l'amidon natif précéderont une partie générale sur la mise en œuvre de l'amidon thermoplastique et de ses propriétés. En effet, l'amidon thermoplastique représente actuellement une des méthodes de mise en œuvre la plus aboutie de l'amidon. Afin de rester en accord avec nos travaux, une partie concerne l'influence des protéines et les quelques données concernant la mise en œuvre de la farine. Cependant, l'amidon thermoplastique ne permet pas de répondre à notre problématique industrielle en terme de propriétés et son mélange avec des polyesters compostables doit être considéré. La réalisation de mélanges de polymères prend en compte des critères concernant la miscibilité, les morphologies générées et les propriétés mécaniques pouvant être atteintes. Le cas des mélanges d'amidon thermoplastique avec des polyesters compostables sera ensuite abordé avec une attention particulière sur les morphologies et les propriétés mécaniques. Cette étude bibliographique ne peut être complète sans une partie sur les nombreuses, mais sélectionnées, stratégies de compatibilisation de ces mélanges. Enfin, une chimie originale sera exposée afin de réaliser des copolymères compatibilisants innovants d'amidon et de polycarbonates.

Concernant les résultats, cette partie se structurera selon quatre chapitres distincts. La première concerne la réalisation de la farine thermoplastique par analogie avec l'amidon thermoplastique. Les différences en terme de mise en œuvre seront exposées. Une étude générale sur les cinétiques de déstructuration et dégradation de l'amidon aura pour objectif d'optimiser la déstructuration en extrusion et d'enrichir les acquis sur l'amidon thermoplastique. Cette partie sera ensuite clôturée par l'étude des propriétés thermomécaniques de la farine thermoplastique mettant en évidence ses points faibles et la nécessité de mélanges avec des polyesters compostables, objet de la seconde partie.

Les mélanges farine thermoplastique / polyesters seront étudiés en terme de morphologie développée dans un procédé d'extrusion bivis monoétape. La miscibilité des constituants et la dégradation de la matrice polyester seront également analysées avant l'exposition des performances

mécaniques de tels mélanges. Les propriétés mécaniques de ces mélanges nous ont amené à étudier la relation entre l'adhésion à l'interface, la déformabilité d'une charge et les propriétés mécaniques résultantes. L'extrapolation de ces résultats permettra de conclure sur le rôle de la matrice, de la charge et de l'interface sur les performances mécaniques des mélanges farine plastifiée / polyester à l'état solide et à l'état fondu ainsi que d'identifier les défauts et les actions correctives à mener.

Avant de mettre en place une chimie innovante par extrusion réactive, une étude préliminaire est requise. La recherche de plastifiants réactifs en substitution du glycérol indiquera les monomères potentiellement attractifs pour la synthèse de copolymères amphiphiles. Le cas du triméthylène carbonate sera étudié en profondeur afin de cerner les verrous liés à la modification de l'amidon par une polymérisation de monomères cycliques à partir de l'amidon. Le choix des conditions opératoires d'extrusion réactive ainsi que l'influence des protéines dans la chimie mise en place sera étudié au plus proche des conditions d'extrusion afin d'extrapoler rapidement les résultats.

Les bases de la quatrième et dernière partie seront donc posées et un procédé d'extrusion réactive sera entrepris. Les différences avec les mélanges classiques, réalisée au deuxième chapitre seront analysées, notamment les améliorations morphologiques justifiant notre approche. Enfin, l'effet de la chimie sur les propriétés mécaniques à l'état solide et fondu et sur l'adhésion interfaciale occupera les dernières pages de cette étude.

Nous proposons donc une étude complète, de la mise en œuvre des farines thermoplastiques à leurs mélanges avec des polyesters compostables, en y incorporant une dose de chimie visant la compatibilisation des mélanges. La densité de ce mémoire trouve donc de la causalité et, loin de prétendre expliquer tous les phénomènes observés, ces travaux laissent la place à de nouvelles études dans un avenir proche. Le tout en espérant une lecture agréable et des discussions riches au sujet de nos travaux exposés ci-après.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART & BIBLIOGRAPHIE

1. AMIDON & FARINE THERMOPLASTIQUE : MISE EN ŒUVRE & PROPRIETES

1.1. FARINE & AMIDON NATIFS

1.1.1. Structures et composition du grain de maïs

Le maïs (*Zea Mays* L.) est la céréale la plus cultivée dans le monde (813 millions tonnes en 2009/2010) devant le blé (684 millions tonnes en 2009/2010) avec une continuelle augmentation depuis 1950. La production européenne totale de maïs se situe vers 60 millions de tonnes en 2009/2010 [2]. Le fruit du maïs se développe sous forme d'épi pouvant contenir jusqu'à 1200 grains de couleur jaune pesant entre 200 et 350 mg [3]. La structure des grains est hétérogène et 4 zones se dégagent clairement. Le germe, partie primitive des grains, est entouré de l'endosperme représentant plus de 80% de la masse totale. Les parties externes, le funicule et le péricarpe, ne représentent qu'une faible fraction massique.

Les principales molécules se développant dans un grain se classent en quatre familles : les polysaccharides, les protéines, les lipides et les fibres. Au total, les polysaccharides représentent environ 70% (masse sèche) d'un grain. Les protéines, lipides, cendres (éléments inorganiques oxydés), pentoglycanes (xyloses), fibres, cellulose et sucres représentent environ 25% (masse sèche) du grain. L'humidité peut varier entre 7 et 23% de la masse du grain en fonction des conditions d'humidité atmosphérique. La séparation des différentes fractions du maïs est possible et divers procédés ont été mis au point afin de purifier le grain de maïs à des coûts compétitifs. Deux procédés sont utilisés : le broyage en voie sèche (« dry milling ») et le broyage en voie humide (« wet milling »). Après lavage des grains, le broyage en voie sèche est basé sur des opérations de broyage – tamisage en série mais le cœur du procédé consiste à retirer le germe ainsi que les parties externes des grains. Ce procédé relativement simple permet d'obtenir des produits de différentes granulométries dont la farine de maïs. Le broyage en voie humide est un procédé plus complexe mais des rendements supérieurs peuvent être atteints avec des niveaux de pureté des produits plus élevés [4]. Cette deuxième méthode donne une grande variété de produits allant de l'amidon de maïs purifié (taux de protéines < 0,4%) aux protéines de maïs purifiées (zéines) et produits enrichis en protéines (« corn gluten feed » à 20% de protéines, « corn gluten meal » à 60% de protéines). Les différences de composition entre la farine de maïs et les amidons purifiés sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Analyse moyenne d'un grain de maïs, de l'amidon purifié par broyage humide et de la farine obtenue par broyage sec [4]

	Grain de maïs	Amidon de maïs purifié	Farine de maïs
Humidité (% , base humide))	17	11	12
Amidon (% , base sèche)	71	88	78
Protéines (% , base sèche)	9,9	0,35	6,6
Lipides (% , base sèche)	4,5	0,04	2,0
Cendres (% , base sèche)	1,4	0,1	0,7
Pentoglycanes – xylose (% , base sèche)	6,2	-	-
Sucres - glucose (% , base sèche)	2,6	-	-
Fibres - cellulose - lignines (% , base sèche)	15	0,1	0,7

1.1.2. Les polysaccharides

L'amidon représente une forme de stockage durable de l'énergie. Le monomère est l' α -D-glucose et sa polymérisation enzymatique conduit à deux populations distinctes (Figure 2). L'amylopectine, forme branchée de l'amidon, possède des liaisons α -1,4 ainsi qu'une quantité significative de liaisons α -1,6 assurant les branchements. Sa masse molaire est comprise entre 1.10^7 et 1.10^9 g.mol⁻¹ [5]. Bien que l'amylopectine présente une masse molaire très élevée, les segments linéaires sont courts. Par fragmentation sélective des liaisons α -1,6, des degrés de polymérisation (DP) de 136, 47 et 18 des segments linéaires ont pu être déterminés pour le maïs [5]. Ces résultats ont permis une description précise de la molécule d'amylopectine. Elle présente une organisation en clusters de taille nanométrique rattachés à une extrémité réductrice [6] (Figure 4). L'amylose est la forme linéaire de l'amidon. Elle présente presque exclusivement des liaisons α -1,4 et occasionnellement quelques branchements de type α -1,6. La masse molaire de l'amylose est comprise entre 1.10^5 et 1.10^6 g.mol⁻¹ [5]. Plusieurs types d'amidon existent se différenciant par le rapport amylose/amylopectine. Les amidons « normaux » possèdent environ 25% d'amylose. La variété « waxy » est presque exclusivement composée d'amylopectine (> 99% d'amylopectine). Des variétés dites « high-amylose » ont également pu être obtenues avec des taux d'amylose pouvant monter jusqu'à 80% d'amylose [3].

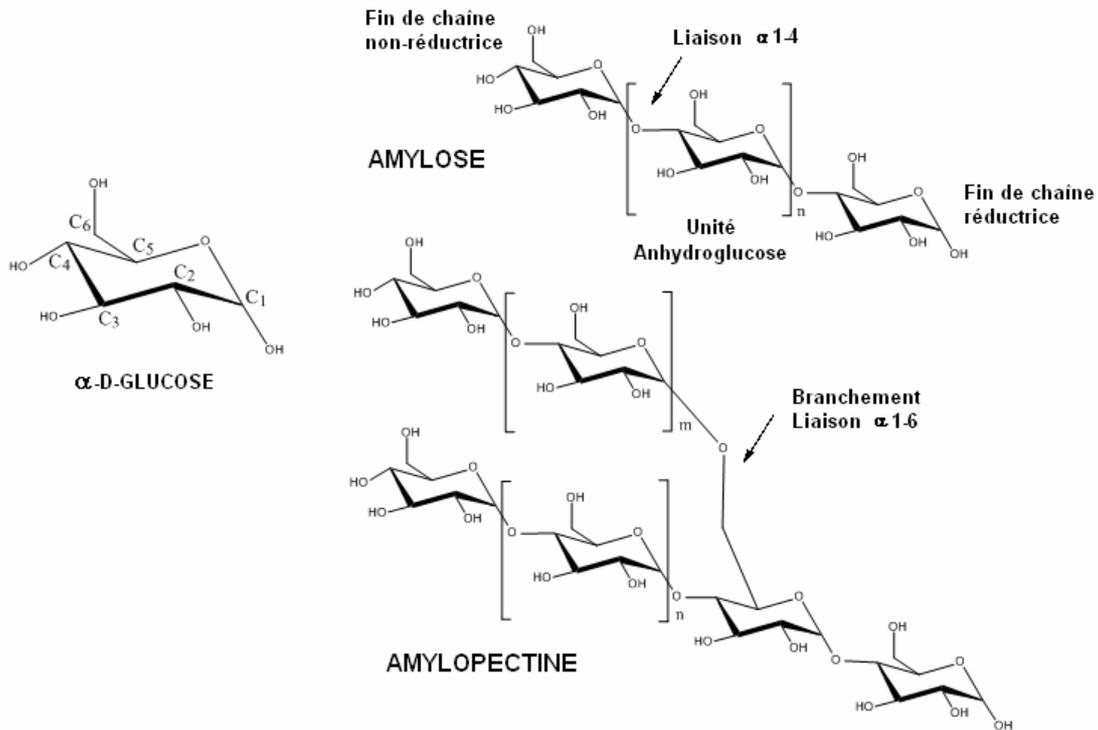


Figure 2 : Structure moléculaire de l'amidon

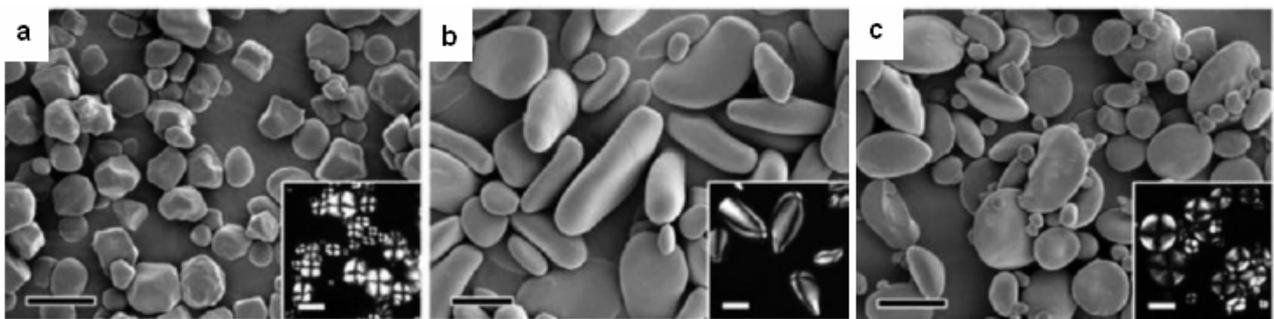


Figure 3 : Taille et forme des granules d'amidon selon leur origine botaniques et observation des croix de Malte sous lumière polarisée [7]; maïs (a); pomme de terre (b); blé (c)

Dans les plantes céréalières, l'amidon s'organise en granules de forme et de dimensions submillimétriques variables selon le type botanique (0,1 - 200 µm de diamètre) (Figure 3). Les granules d'amidon de maïs sont de forme polyédrique de tailles comprises entre 2 et 30 µm et de distribution unimodale [5]. Les granules d'amidon sont semi-cristallines, mise en évidence par l'apparition de « croix de Malte » sous lumière polarisée. Les granules d'amidon présentent également une organisation multiéchelle en relation avec la cristallinité observée [7]. Les granules d'amidons possèdent une cristallinité comprise entre 25 et 48% selon le type botanique ainsi que le

rapport amylose/amylopectine. Les granules d'amidons de maïs « normaux » montrent une cristallinité entre 38 et 43% par diffraction des rayons X (DRX) et résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide. Les maïs de type « waxy » sont légèrement plus cristallins (38 à 53%) alors que les maïs de type « amylomaize » présentent une cristallinité moindre (25 – 38%) [8]. La présence d'amylopectine semble donc responsable de la cristallinité observée. Différents types de cristallinité ont été détectés par DRX (Figure 4) et témoignent de l'arrangement des segments linéaires des molécules d'amidon [8]. Le type A, caractéristique des amidons de céréales, correspond à un arrangement des segments linéaires d'amylopectine en double hélice [8]. Une autre forme de cristallinité est détectée en relation avec la présence d'amylose. Le type V_h correspond à des complexes d'amylose avec un arrangement en simple hélice des segments linéaires. De tels complexes sont fréquemment observés avec les lipides [8]. Le maïs contient entre 3 et 6% de lipides, sous forme de triglycérides d'acides gras principalement insaturés. La cavité centrale de la simple hélice d'amylose étant hydrophobe, la partie apolaire de l'acide gras a la possibilité de s'insérer dans la partie centrale, formant un complexe stable. Un autre niveau d'organisation a été détecté par des analyses microscopiques des granules d'amidon après dégradation enzymatique partielle [6]. Afin de respecter les observations microscopiques et les structures cristallines, les avancées les plus récentes postulent une organisation des granules en lamelles alternativement amorphes et semi-cristallines dont la cristallinité serait supportée par des blocklets d'amylopectine (Figure 5). La structure macroscopique simple des granules d'amidon de forme sphérique ou polyédrique se révèle plus complexe au niveau submicronique. Bien que l'amidon représente une partie importante du grain de maïs, les protéines et les lipides font partie intégrante du grain.

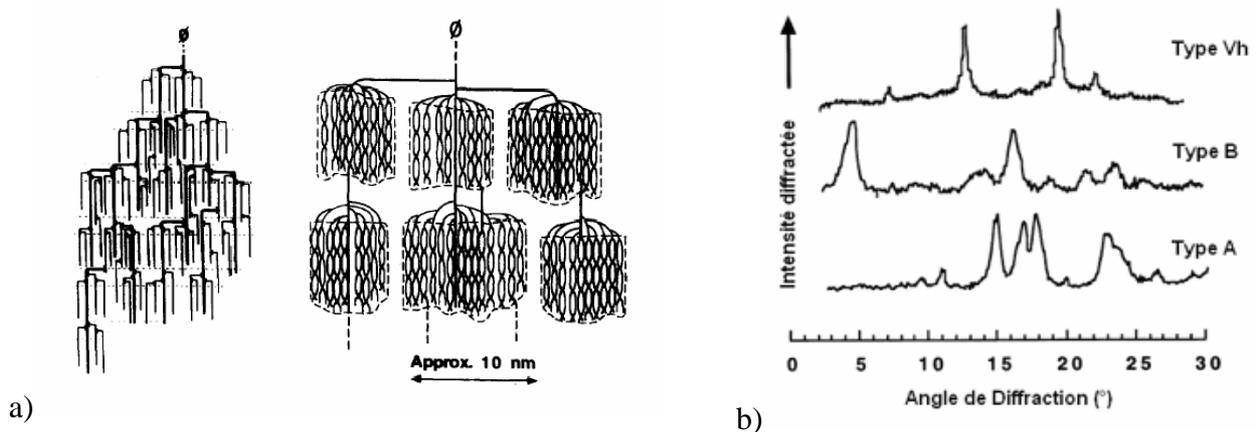


Figure 4 : Représentation de la molécule d'amylopectine et des « clusters » (a) [6] ; les différents types de cristallinité détectés par DRX (b) [8]

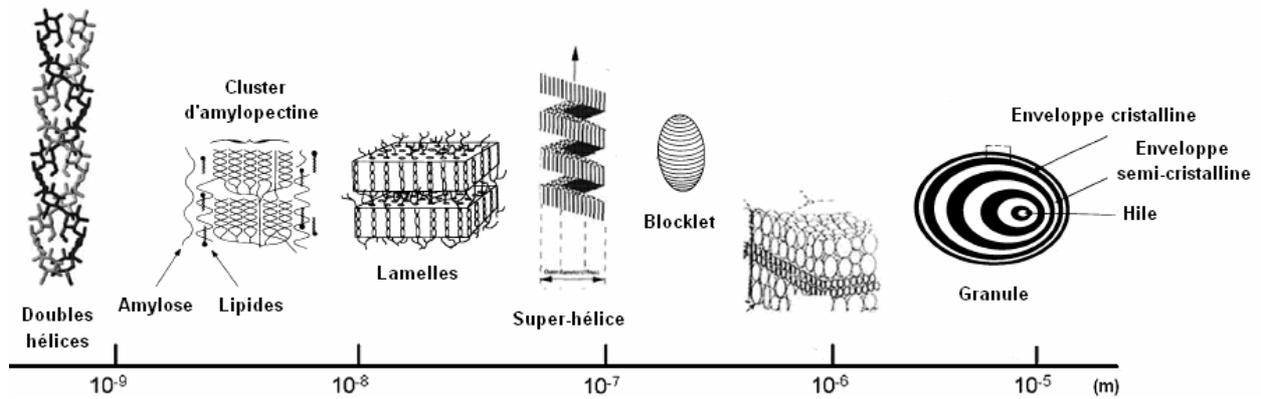


Figure 5 : Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon

1.1.3. Les protéines du maïs

Les protéines représentent en masse la deuxième population de macromolécules contenues dans le maïs. Les acides aminés sont reliés par des liaisons peptidiques de type « amide » (Figure 6) dont l'enchaînement détermine la configuration spatiale de la macromolécule. La forme des protéines se structure selon quatre configurations : la structure primaire (enchaînement des acides aminés), les structures secondaires (hélices- α et feuillets- β liés aux interactions électrostatiques et hydrogène à courtes distance), tertiaires (impliquant les ponts disulfures) et quaternaire (interactions intermoléculaires). Une vingtaine d'acides aminés naturels sont classés suivant leur polarité (polaire ou apolaire), acidité (acide ou basique), et présence de motifs spécifiques (fonction thiol) qui régissent donc les quatre structures spatiales des protéines.

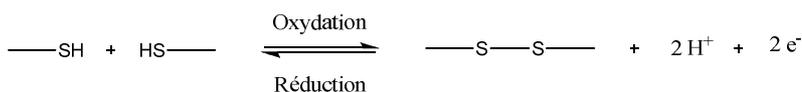
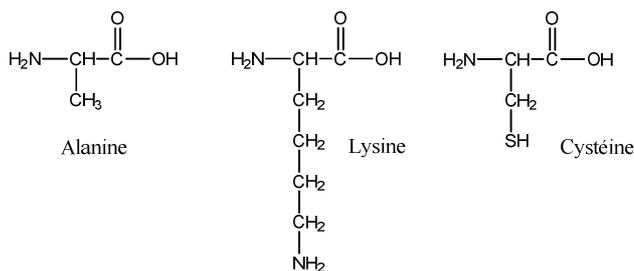


Figure 6 : Structure chimique d'acides aminés (a), formation d'un pont disulfure par oxydation de deux fonctions thiol (b)

Deux acides aminés possèdent des caractéristiques intéressantes vis-à-vis de la réactivité des protéines. La cystéine est un acide aminé portant une fonction thiol. Bien que sa concentration soit souvent relativement faible par rapport aux autres acides aminés, les structures tertiaires et quaternaires des protéines sont largement influencées par sa présence. En effet, par des réactions d'oxydoréduction, deux motifs cystiques peuvent s'associer et former un pont disulfure covalent et réversible. Une forte concentration en cystéine peut également provoquer la formation d'un réseau tridimensionnel [9]. Ensuite, la lysine fait partie des acides aminés dit « essentiel » car non synthétisable par les êtres vivants et doit donc être apporté par l'alimentation. Outre son intérêt nutritif, la lysine est l'acide aminé le plus réactif vis-à-vis des réactions entre une protéine et un sucre réducteur (de type glucose ou fructose), conduisant à la formation de composés fortement colorés et odorants. Ces réactions complexes appelées « Réactions de Maillard » font intervenir, à la première étape, l'action d'une amine (présente dans les protéines et particulièrement sur l'acide aminé lysine) sur un groupement aldéhyde (présent sur les sucres réducteurs) [10–17].

De manière générale, les protéines du maïs ont été classées par Osborne en 1897 suivant leur solubilité dans différents solvants et quatre classes se dégagent : les prolamines, les glutelines, les globulines et les albumines. Leur répartition dans le grain de maïs est hétérogène mais l'endosperme renferme une majeure partie des prolamines et des glutelines [3]. Les albumines et globulines, principalement présentes dans le germe, assurent une activité enzymatique et structurale. Leur composition en acides aminés montrent que ces protéines sont très riches en lysine et possèdent des masses molaires de 12000, 25000, 41000 et 62000 g.mol⁻¹ avec de nombreux ponts disulfures principalement intramoléculaire [18]. Les prolamines représentent la fraction la plus importante en nombre des protéines du maïs. La zéine joue le rôle de réserve azotée pour le grain de maïs [19]. Les zéines sont principalement localisées à l'intérieur de l'endosperme sous forme de corps protéiques hétérogène (Figure 7). Les zéines sont solubles dans les solutions hydroalcooliques (70% ethanol / 30% eau) avec un agent réducteur de ponts disulfures de type 2-mercaptoéthanol. L'analyse des acides aminés montre qu'elles sont hydrophobes et légèrement acides (riches en acide aminés de type alanine, leucine et proline et acide glutamique). La zéine comprend également différentes fractions (zéine- α , zéine- β , zéine- γ et zéine- δ) se différenciant par leurs masses molaires et leur séquence d'acide aminés [20]. La zéine- α compte pour 75-85% des zéines divisées en deux sous-fractions de 23-24000 et 26-28000 g.mol⁻¹ [20]. La zéine- β représente 10-15% des zéines totales avec deux sous-fractions de 15000 et 17500 g.mol⁻¹. Les glutelines sont insolubles dans les solutions salines et hydroalcooliques. Le solvant le mieux adapté est un mélange alcalin à pH10

avec 0,6% de mercaptoéthanol et 0,5% sodiumdodecylsulfate, afin d'assurer la rupture des ponts disulfures ainsi que des structures secondaires. Les glutelines forment, par le biais de ponts disulfures, un réseau tridimensionnel de haut poids moléculaire [21]. Ces protéines semblent jouer un rôle structural important dans l'endosperme en apportant la tenue mécanique du grain et liant les grains d'amidon [22].

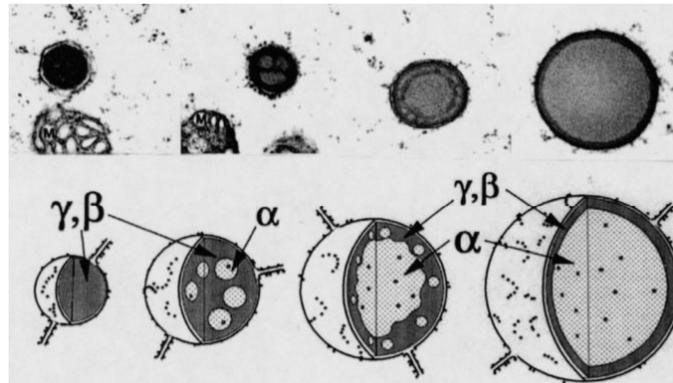


Figure 7 : Formation et développement des corps protéiques de zéines dans l'endosperme [23]

1.2. TRANSFORMATION THERMOMECHANIQUE DE L'AMIDON PAR EXTRUSION

La structure macromoléculaire de l'amidon à l'état natif étant pilotée par des critères biochimiques et environnementaux, ce dernier n'apparaît pas adapté pour des applications industrielles à grande échelle en première approche. Néanmoins, l'utilisation de l'amidon dans des applications non-alimentaires est possible, notamment dans l'emballage alimentaire à caractère biodégradable et peut entrer en concurrence avec les plastiques traditionnels de ce secteur. Un processus de fusion de l'amidon est nécessaire pouvant être atteint par différents processus. Sous taux d'humidité élevé (fraction volumique d'eau > 0,7), la fusion de l'amidon est observée dans la gamme 60 - 80°C [24]. Ce processus, appelé « gélatinisation » est composé de mécanismes plus complexes qu'une simple fusion mais entraîne la perte de la cristallinité. L'« amidon thermoplastique » est le fruit d'une fusion de l'amidon sous faible taux d'humidité en présence de plastifiant. Les amidons thermoplastiques se démarquent des amidons gélatinisés par l'application d'un traitement mécanique intense.

1.2.1. Fusion de l'amidon sous traitement thermomécanique

L'amidon thermoplastique concerne les systèmes amidon - plastifiant, principalement le glycérol, dans lesquels l'amidon a subi un processus de fusion et de déstructuration de sa structure granulaire, rigide, semi-cristalline et hétérogène sous traitement thermomécanique. Van Soest et al. [25] ont montré, par des mesures de diffraction des rayons X, la perte de cristallinité native de type A, B ou C due à la fusion de l'amidon sous l'effet de la température et des plastifiants (eau et glycérol) en mélangeur batch et en extrusion. L'amidon thermoplastique est donc un matériau homogène ne présentant aucune trace de sa structure native ni de sa cristallinité native obtenu par la fusion des cristallites d'amidon natif. Des températures de mise en œuvre trop faible provoque une fusion uniquement partielle et la cristallinité native de type A, B ou C est toujours observée dans les matériaux extrudés (Figure 8).

A l'aide d'un rhéomètre à précisaillement (Rheoplast®), représentatif des conditions rencontrées en extrusion, la déstructuration des systèmes amidon - eau après divers traitements thermiques et/ou mécaniques d'intensités variables a été étudiée [26] [27]. Un traitement purement thermique en absence de cisaillement ne diminue la cristallinité que de 60-70% avec la présence de grains natifs d'amidon dans une matrice fondue. Un traitement purement mécanique induit une réduction importante de la taille des grains mais ne produit pas de déstructuration complète de l'amidon. Une perte de 25 à 50% de la cristallinité native est observée [26] et une réduction de la taille des grains d'amidon de 12.4 μm à 1-2 μm a été montrée par extrusion à température ambiante [28]. Une déstructuration totale est observée uniquement en présence d'un traitement thermique et mécanique au dessus de la température de fusion du mélange amidon / plastifiant. La formation d'un amidon déstructuré, homogène et amorphe nécessite 15 secondes lorsque la température de mise en œuvre est supérieure ou égale à 150°C pour un amidon avec un taux d'eau de 30% massique et pour des traitements mécaniques supérieurs à 100 J/g [26]. La fragmentation initiale de la structure radiale par cisaillement contribue à l'augmentation de température par friction intergranulaire des grains d'amidons préalablement dégradés. Une représentation schématique de la fusion en fonction de la température et de l'énergie mécanique a été proposée (Figure 8). L'intensité d'un traitement thermomécanique possède donc une importance capitale sur le processus de déstructuration, sa quantification est nécessaire lors des procédés d'extrusion d'amidons plastifiés. L'intensité du traitement mécanique en extrusion est mesurée par l'énergie mécanique spécifique (EMS) fournie lors de son écoulement à l'état fondu.

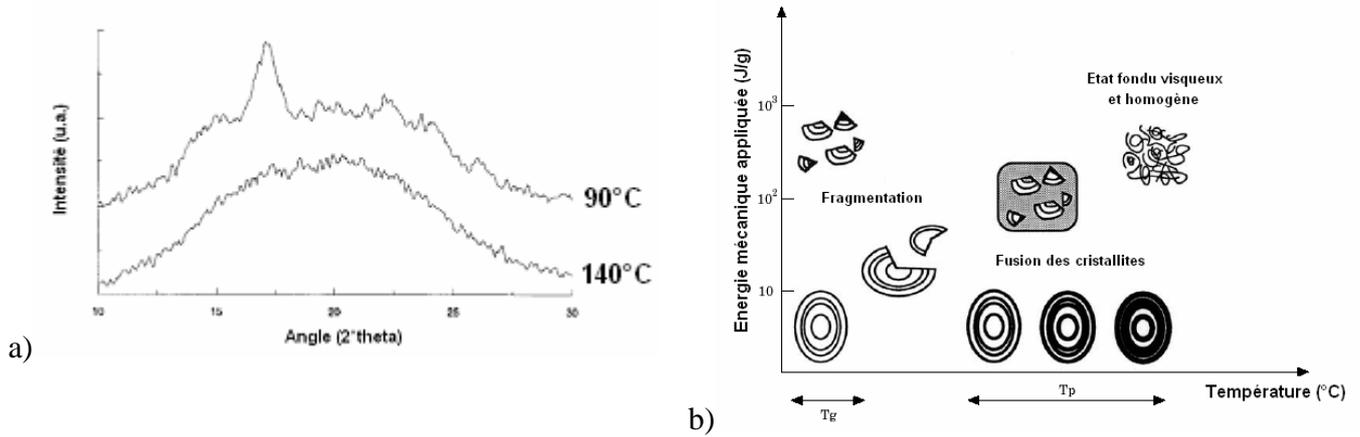


Figure 8 : Diffractogrammes d’amidon thermoplastique extrudé avec 21% d’eau et 30 % de glycérol à 90°C et à 140°C (a) [25] ; représentation schématique de la déstructuration de l’amidon sous faible humidité en présence d’énergie thermique et mécanique (b) [26]

L’énergie mécanique peut être évaluée avec plusieurs relations dépendantes de l’instrument utilisé. Dans les mélangeurs batch, l’énergie mécanique spécifique est généralement exprimée en J/g et calculée à partir de l’enregistrement du couple en fonction du temps à une vitesse de rotation donnée pour une masse de matière donnée (Relation(1)). Dans ces conditions, l’EMS est donc une mesure combinée des contraintes et des gradients de cisaillement imposés à une masse fondue.

$$EMS_{batch} = \frac{2\pi \times V \times \int_0^t C dt}{m} \tag{1}$$

avec EMS_{batch} , énergie mécanique spécifique fournie au matériau plastique, V , vitesse de rotation, C , couple, m , masse de matière cisailée.

En extrusion, la mesure de l’énergie mécanique spécifique fournie à l’amidon (EMS) est plus difficile car l’évaluation du couple local n’est pas possible. Néanmoins, différentes relations sont disponibles afin de rendre compte du niveau d’énergie mécanique spécifique moyenne fournie en extrusion. Trois expressions ont été utilisées, chacune d’elles étant basées soit sur l’énergie consommée par le moteur de l’extrudeuse, soit sur la pression appliquée à la matière, soit sur le couple développée lors de l’extrusion. L’expression de l’EMS, basée sur le couple, la vitesse de rotation et le débit d’extrusion est la plus communément utilisée et permet des comparaisons fiables dans la plupart des conditions d’extrusion (Relation (2)).

$$\overline{EMS}_{extrusion} = \frac{2\pi N \times \overline{C}}{D} \quad (2)$$

avec $\overline{EMS}_{extrusion}$, l'énergie mécanique spécifique moyenne, \overline{C} , couple moyen, N, vitesse de rotation des vis, D, débit d'extrusion.

Le comportement de l'amidon en extrusion a été étudié et l'importance de la configuration de l'extrudeuse a été mise en avant, notamment la présence d'éléments restrictifs en sens inverse [29]. Le convoyage de l'amidon est observé en amont des éléments restrictifs tandis que la fusion de l'amidon intervient progressivement sous l'action du cisaillement dans ces éléments. Le débit d'extrusion, la vitesse de rotation des vis et la configuration des éléments restrictifs, représentés par l'EMS fournie, ont un impact significatif sur la déstructuration. La déstructuration est d'autant plus avancée que l'EMS est élevée, favorisée par les temps de résidence élevés et par des contraintes et des gradients de cisaillements élevés dans les éléments restrictifs [30]. La température de transition vitreuse et de fusion de l'amidon natif étant élevée et proche de la température de dégradation de l'amidon, l'emploi de plastifiants lors du travail thermomécanique est indispensable. Les plastifiants vont donc permettre de diminuer la température de fusion de l'amidon et ainsi d'augmenter la fenêtre de processabilité [31] (Figure 9). La mise en œuvre de l'amidon thermoplastique en présence d'eau montre que le taux d'humidité (0-20%) affecte la température de fusion et la viscosité de l'amidon plastifié. L'EMS est donc largement influencée par la formulation initiale de l'amidon en plastifiant et une décroissance exponentielle de l'EMS avec le taux d'humidité a été montrée [32]. L'influence de l'humidité et du glycérol sur le processus de fusion a également été traité par Wojtowicz [33] en réalisant la fusion thermomécanique de mélanges amidon / eau / glycérol dans des rhéomètres à géométrie et cisaillement proches des procédés d'extrusion. Lors des traitements thermomécaniques, une augmentation rapide du couple au cours du temps est observée, correspondant au processus de fusion du mélange amidon / plastifiant. A 20% d'eau, la fusion de l'amidon de maïs débute vers 80-95°C et diminue à 60-75°C pour des taux d'humidité supérieurs à 20%. L'influence du glycérol sur la fusion de l'amidon est plus complexe car une augmentation de la température de fusion est observée [34]. Les amidons transformés en présence de 20% de glycérol présentent une température de fusion de l'ordre de 115°C et Wojtowicz [33] préconise donc un minimum de 10-20% d'eau pour l'extrusion de l'amidon en présence de 25% de glycérol à des températures supérieures à 115°C.

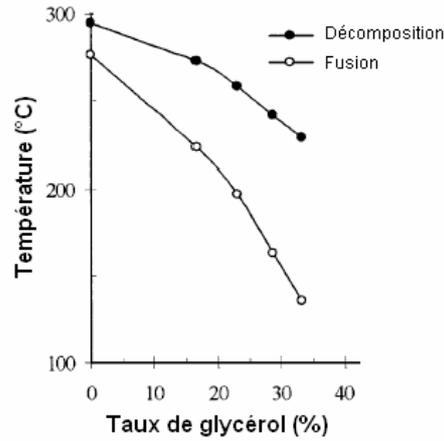


Figure 9 : Evolution de la fenêtre de processabilité en fonction du taux de glycérol ajouté [31]

1.2.2. Dégradation de l'amidon

La dégradation de l'amidon en extrusion a largement été étudiée et des corrélations sont souvent présentées avec l'EMS. La dégradation de l'amidon est mise en évidence par une réduction de la viscosité intrinsèque, en étroite corrélation avec l'EMS [35]. La chute de viscosité intrinsèque est interprétée comme une diminution de la masse molaire en poids de l'amidon après traitement thermomécanique en extrusion bivis (Figure 10).

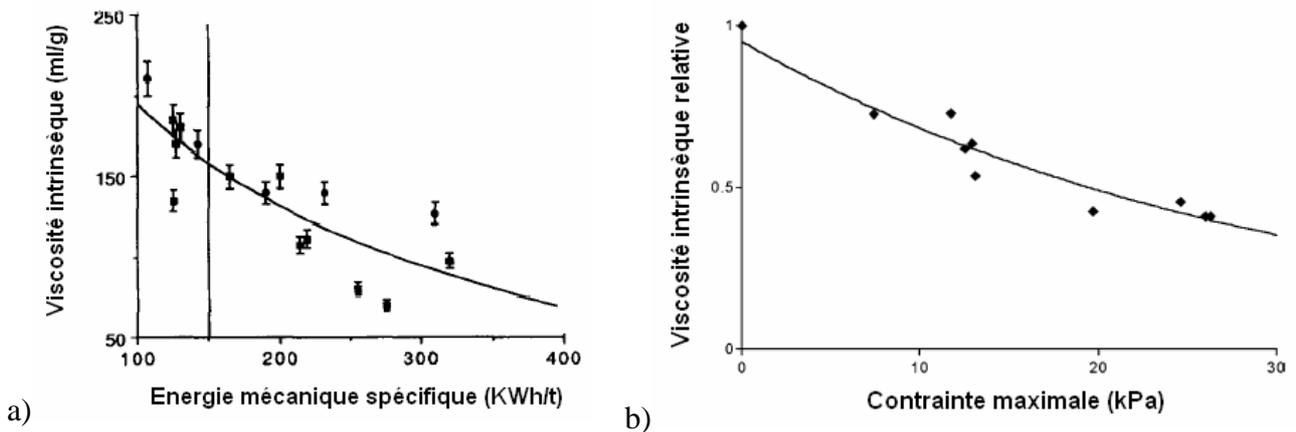


Figure 10 : Viscosité intrinsèque d'amidons transformés en fonction de l'énergie mécanique spécifique fournie (a) [35] ; Viscosité intrinsèque relative en fonction de la contrainte maximale appliquée lors du traitement thermomécanique (b) [36]

Le procédé d'extrusion a été simulé à l'aide d'un rhéomètre à géométrie et cisaillement contrôlés. La dégradation de l'amidon a été corrélée avec la contrainte maximale appliquée sous traitement thermomécanique [37] [36]. La dégradation de l'amidon ne montre pas de dépendance avec le temps de traitement et apparaît être rapide, intervenant probablement dès la fusion de l'amidon. Bien que les amidons traités thermiquement présentent une réduction de masse molaire, le traitement mécanique accentue significativement ce phénomène [38] [39] [40]. Par chromatographie d'exclusion stérique, les variations des masses molaires d'amidons à différents taux d'amylose après traitement thermomécanique en extrusion bivis ont été analysées. L'amylopectine, de masse molaire initiale supérieure à l'amylose, apparaît fortement dégradée lors de l'extrusion bivis tandis que l'amylose ne semble subir aucun impact. De plus, le pic chromatographique correspondant à l'amylopectine se déplace vers des temps d'élution plus élevés avec l'augmentation de l'EMS [41].

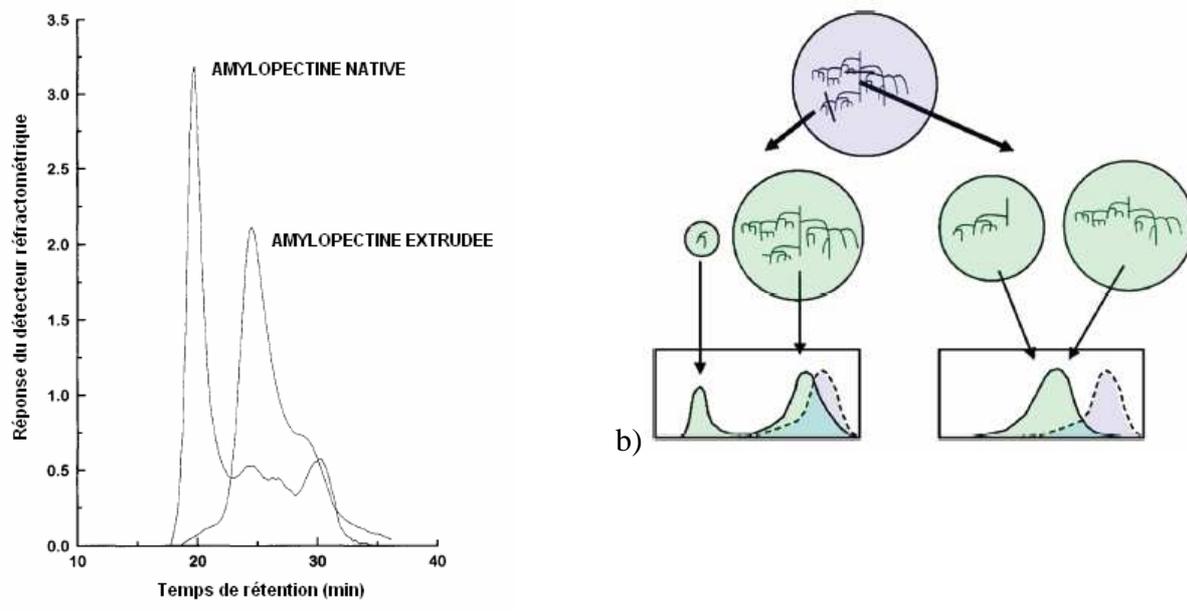


Figure 11 : Données chromatographiques pour l'amidon natif et les amylopectines extrudées (a) [42] et rupture schématique de différents types de liaisons α -1,6 et conséquences sur le chromatogramme théorique obtenu après dégradation thermomécanique (b) [43]

Les mesures de masses molaires d'amidons extrudés par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMSO aqueux avec des détecteurs réfractométrique et de diffusion de lumière laser multiangle (MALLS) fournissent des informations plus poussées sur la dégradation thermomécanique de l'amidon. Les amidons de type « waxy » présentent une réduction de la masse molaire de $300 \cdot 10^6$ g/mol à $40 \cdot 10^6$ g/mol après extrusion avec une distribution étroite (Figure 11) [42]. La dégradation importante de l'amylopectine au cours de l'extrusion apparaît et la masse molaire de l'amylopectine semble se stabiliser à des masses molaires bien précises. Peu ou pas de faibles masses molaire sont

produites lors de la dégradation thermomécanique reflétant une scission mécanique contrôlée de l'amylopectine en molécules de masses élevées et branchées de tailles spécifiques [43]. Un mécanisme de dégradation de l'amylopectine a été exposé et repose sur la rupture préférentielle de certaines liaisons α -1,6. L'absence d'une distribution bimodale après fragmentation de l'amylopectine suggère donc que la dégradation se produit sur des branchements proches de l'extrémité réductrice formant des fragments de volume hydrodynamique équivalent (Figure 11).

1.2.3. Mesures rhéologiques sur extrudeuse

La déstructuration de l'amidon par extrusion bivis produit un amidon thermoplastique homogène dont le comportement visqueux à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses études. Les rhéomètres classiques présentant des limites, notamment en terme de contrôle de l'humidité, la mesure de la viscosité de l'amidon plastifiée peut être directement effectuée en ligne sur l'extrudeuse à l'aide de filières instrumentées. L'histoire thermomécanique modifiant les masses molaires de l'amidon, le comportement rhéologique nécessite d'autant plus une mesure de la viscosité directement lors de son procédé d'extrusion [44]. Les mesures de la viscosité de l'amidon thermoplastique en extrusion s'appuient sur deux types de filières, des filières plates et des filières cylindriques (Figure 12). Cependant, l'utilisation de filières cylindriques a été décrite dans les travaux de Martin et al. [44], basée sur le principe du rhéomètre capillaire dont l'alimentation continue est assurée par l'extrudeuse.

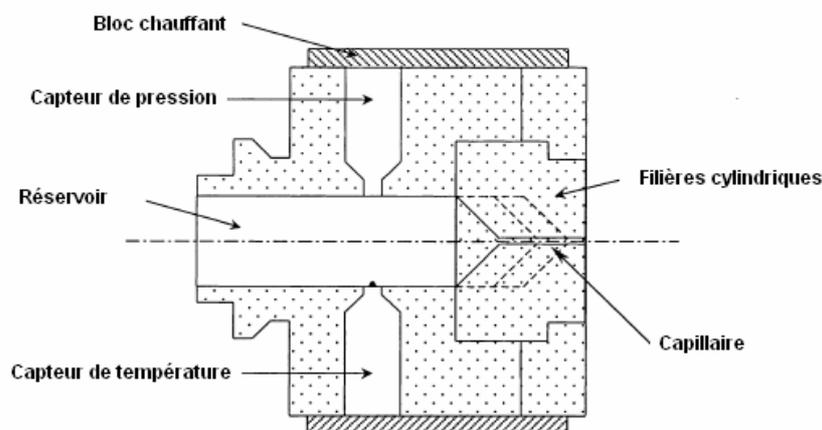


Figure 12 : Coupe transversale d'une filière cylindrique instrumentée avec un capteur de pression et des filières de diamètres différents [44]

Les amidons plastifiés au glycérol possèdent un comportement rhéologique en cisaillement proche des polymères synthétiques, et notamment de certains polyéthylènes basse densité [31]. En effet, la viscosité de l'amidon plastifié en présence de 35% de glycérol suit une loi de type puissance avec le gradient de cisaillement (Relation (3)) [44].

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{m-1} \quad (3)$$

avec, η , viscosité en cisaillement, K , consistance, $\dot{\gamma}$, gradient de cisaillement, m , indice de pseudoplasticité.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} - \alpha \cdot TH - \alpha' \cdot TG - \beta \cdot EMS\right) \quad (4)$$

avec E_a , énergie d'activation thermique, R , constante des gaz parfait, $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T , température, α , coefficient de dépendance au taux d'humidité, TH , taux d'humidité (g/g d'amidon), α' , coefficient de dépendance au taux de glycérol, TG , taux de glycérol (g/g d'amidon), β , coefficient de dépendance à l'énergie mécanique spécifique, EMS , énergie mécanique spécifique.

Les travaux les plus récents présentent la variation de la consistance avec la température, le taux d'humidité, le taux de glycérol et l'EMS (Relation (4)) [44]. Cette expression permet de rendre compte de l'impact de la température, du taux d'humidité, du taux de glycérol et de l'EMS sur la viscosité de l'amidon plastifié par des coefficients liés à ces variables. Des énergies d'activation thermiques réduites E_a/R entre 4250K et 8500K ont été rapportées dans la littérature [44]. La dispersion des résultats a été expliquée par les hétérogénéités de composition des macromolécules. En effet, les amidons de type « waxy » (100% amylopectine) et de type « high amylose » (70% amylose) présentent des énergies d'activation thermique plus élevées que les amidons normaux [41]. L'humidité et le glycérol ajouté jouent le rôle de plastifiant et plus leur quantité est élevée plus la viscosité de l'amidon thermoplastique est faible (Figure 13). Similairement à la température, des énergies d'activation de la viscosité liées à l'eau et au glycérol peuvent être calculées, représentées par des coefficients α et α' respectivement. Des valeurs comprises 9,45 et 26,8 ont été mesurées dans la littérature pour α et, entre 4,7 et 6,9 pour α' [44]. Ces résultats montrent que l'eau est un plastifiant plus puissant que le glycérol. L'EMS impacte les masses molaires des constituants de l'amidon et leur distribution. Une contribution de l'EMS sur la viscosité est donc attendue mais complexe à identifier. Martin et al. ont réalisé des mesures de viscosité à EMS constante en jouant sur le débit d'alimentation de l'extrudeuse et la vitesse de rotation des vis [44]. Cette méthode met

en évidence les imprécisions des mesures de viscosité à EMS non constante effectuées par la variation de la vitesse de vis de l'extrudeuse (Figure 13). Par une approche similaire à la température, au taux d'humidité et au taux de glycérol, l'influence de l'EMS est caractérisée par un paramètre β de dépendance de la viscosité à l'EMS et des valeurs comprises entre 0,0031 et 0,0059 tonnes.kWh⁻¹ ont été obtenues. La consistance de l'amidon thermoplastique diminue avec l'intensité du traitement mécanique mais l'indice de pseudoplasticité varie significativement, passant de 0,35 pour un traitement mécanique standard à 0,52 pour des traitements mécaniques sévères (> 650 KWh.tonnes⁻¹).

L'impact du rapport amylose / amylopectine sur les courbes d'écoulement à différents niveaux de dégradation a été étudié [41]. L'amylose et l'amylopectine grandement en terme de comportement rhéologique en cisaillement. L'amylopectine possède une consistance inférieure à l'amylose tandis que l'indice de pseudo-plasticité est supérieur. L'interprétation de ces résultats est complexe étant donnée que les masses molaires, polydispersité et longueur des segments linéaires ne sont pas connus précisément pour l'amylopectine et l'amylose. Néanmoins, la différence de consistance entre l'amylopectine et l'amylose ne suit pas les évolutions classiques observées pour les polymères synthétiques, et l'effet des branchements de l'amylopectine a été discuté [41]. Par contre, les mesures rhéologiques montrent clairement une sensibilité prononcée de la viscosité de l'amylopectine à sa dégradation en cisaillement, contrairement à l'amylose (Figure 14).

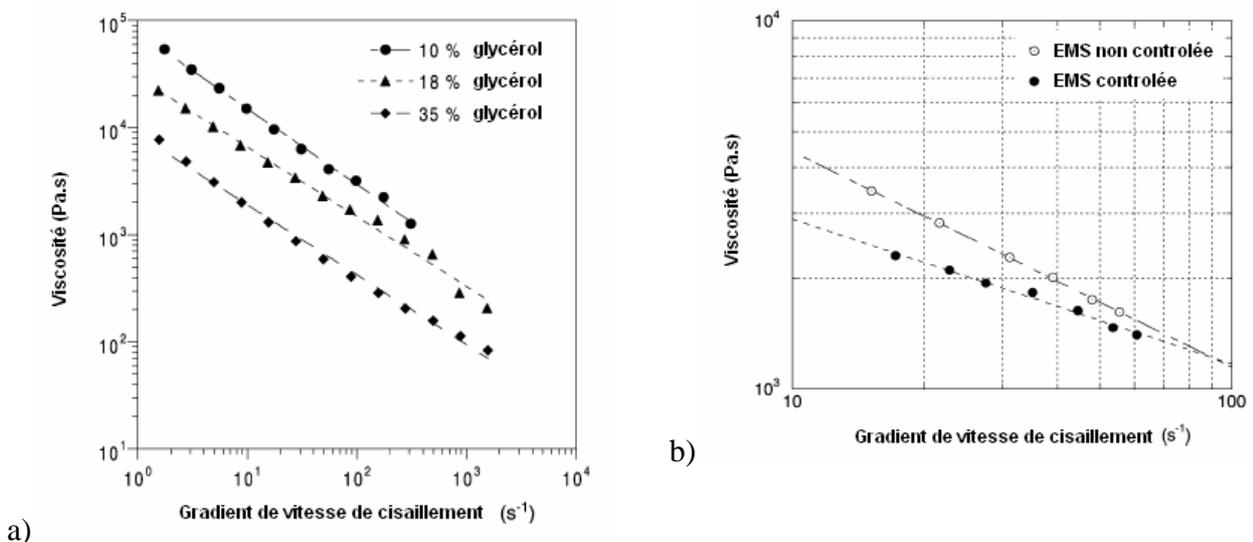


Figure 13 : Viscosité à l'état fondu à 150°C en fonction du taux de glycérol (a) [44], influence du contrôle de l'EMS sur la mesure de viscosité de l'amidon thermoplastique à 130°C et 35% de glycérol (a)

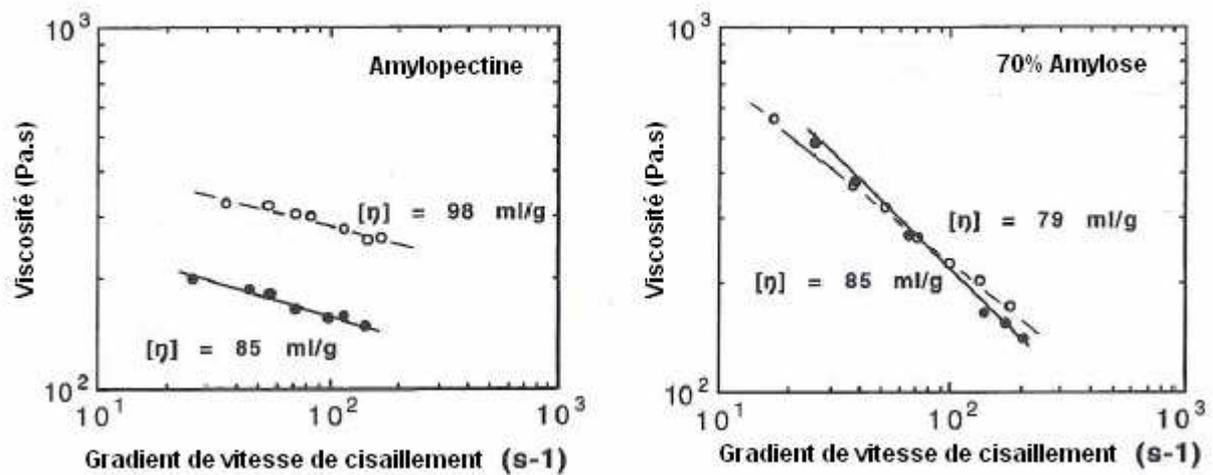


Figure 14 : Influence du traitement thermomécanique sur les courbes d'écoulements de l'amylopectine et d'un amidon à 70% d'amylose

1.3. PROPRIETES PHYSIQUES DES AMIDONS THERMOPLASTIQUES

1.3.1. Cristallinité des amidons thermoplastiques

Lors de la mise en œuvre par extrusion ou mélangeur batch, l'amidon subit un processus de fusion. Cependant, les amidons thermoplastiques présentent une quantité significative de cristallinité lors des analyses dépendant des paramètres de mise en œuvre. Van Soest et al [25] ont observé une cristallinité après mise en œuvre de l'amidon thermoplastique, influencée par les paramètres du procédé de mise en œuvre comme le temps de résidence, la température de mise en œuvre, vitesse de rotation des vis, la composition en eau et en glycérol et le taux d'amylose. La cristallinité observée correspond à une recristallisation de l'amylose et de ces complexes avec les agents endogènes et exogènes. En effet, les amidons waxy (100% amylopectine) ne présentent aucune cristallinité tandis qu'une recristallisation se produit dès 10% d'amylose (Figure 15).

Trois types de cristallinité liés à l'amylose ont été observés : V_h , V_a et E_h . Ces derniers correspondent à un arrangement de l'amylose en simple hélice dont la différence se situe au niveau des paramètres de la maille cristalline. D'une manière générale, plus les conditions de transformations sont sévères, plus la cristallinité observée est importante. Les amidons thermoplastiques apparaissent amorphes à 130°C pour 1 min de transformation thermomécanique et

les cristallinités E et V se développent lors de l'augmentation du temps de transformation, de la vitesse de rotation des vis et de la température d'extrusion. Van Soest explique ces observations par la libération progressive de l'amylose suivie de sa complexation [25]. Cependant, chaque type de cristallinité se forme dans des conditions de mise en œuvre bien précises. Le passage de V_h vers V_a correspond à la contraction de l'hélice d'amylose sous faible humidité (< 10%) à taux d'amylose élevé. Le type V_h est formé sous taux d'humidité supérieur à 10%. Le troisième type de cristallinité E_h est rencontré lorsque les conditions d'extrusion sont drastiques (température d'extrusion supérieure 180°C et taux faible en plastifiant), correspondant à une recristallisation de l'amylose sous orientation. Les amidons plastifiés avec du glycérol présentent généralement une recristallisation de l'amylose en type V_a [45]. Néanmoins, celle-ci n'est pas observée directement après extrusion [46]. La cristallinité V_a évolue rapidement dans les premières 24h après mise en œuvre de l'amidon avec 30% de glycérol. A taux élevée de glycérol, cette cristallinité apparaît plus élevée [45]. Le glycérol et son taux dans la formulation de l'amidon thermoplastique favorise la recristallisation de l'amylose de type V_a et augmente significativement la mobilité de l'amylose.

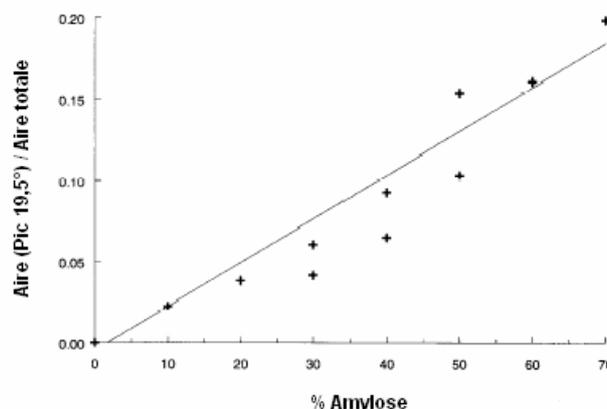


Figure 15 : Quantité relative de cristallinité de type V_h en fonction du taux d'amylose (mesuré par DRX) dans les amidons thermoplastiques à 30 % de glycérol [25]

1.3.2. Structures et propriétés des amidons thermoplastiques

L'amidon à l'état natif possède une phase amorphe dont la température de transition vitreuse dépend du taux de plastifiant incorporé. En effet, la température de transition vitreuse des amidons plastifiés varie en fonction du taux de glycérol et du taux d'humidité [47]. Une diminution de la température de transition vitreuse est observée avec le taux d'humidité et le taux de glycérol [47] (Figure 16) et, d'une manière générale, les polyols montrent un effet plastifiant sur l'amidon. La sorption de l'eau

dépend de la quantité de plastifiant introduite et, jusqu'à 20% de glycérol, la teneur en eau de l'amidon thermoplastique est significativement réduite par rapport à l'amidon natif. Par contre, lorsque le taux de glycérol dépasse 20%, un surplus d'eau est absorbé (Figure 16). Ces observations s'expliquent par la mise en place de liaisons fortes glycérol / amidon à taux de glycérol faible et de liaisons glycérol - eau à taux d'humidité et de glycérol élevé.

Les thermogrammes DSC des amidons plastifiés montrent la présence d'une transition « haute température », liée à la transition vitreuse de l'amidon plastifié, et d'une seconde transition « basse température » (Figure 17). Les mesures réalisées par Forsell et al. [48] et Myllärinen et al. [49] montrent que la température de la transition « basse température » est quasi-indépendante du taux de glycérol entre 14 – 39% et décroît légèrement avec le taux d'humidité. La température de cette transition « basse température » est proche de la transition vitreuse d'un mélange eau – glycérol et son intensité est proportionnelle au taux d'humidité et au taux de glycérol dans les échantillons [48] (Figure 17). Forsell et al. ont postulé que cette transition « basse température » est une transition vitreuse liée à une deuxième phase dans le système, synonyme de séparation de phase. L'amidon plastifié est donc un mélange d'une phase riche en amidon et d'une phase riche en plastifiant, particulièrement visible lorsque les taux d'eau et de glycérol sont en quantités importantes.

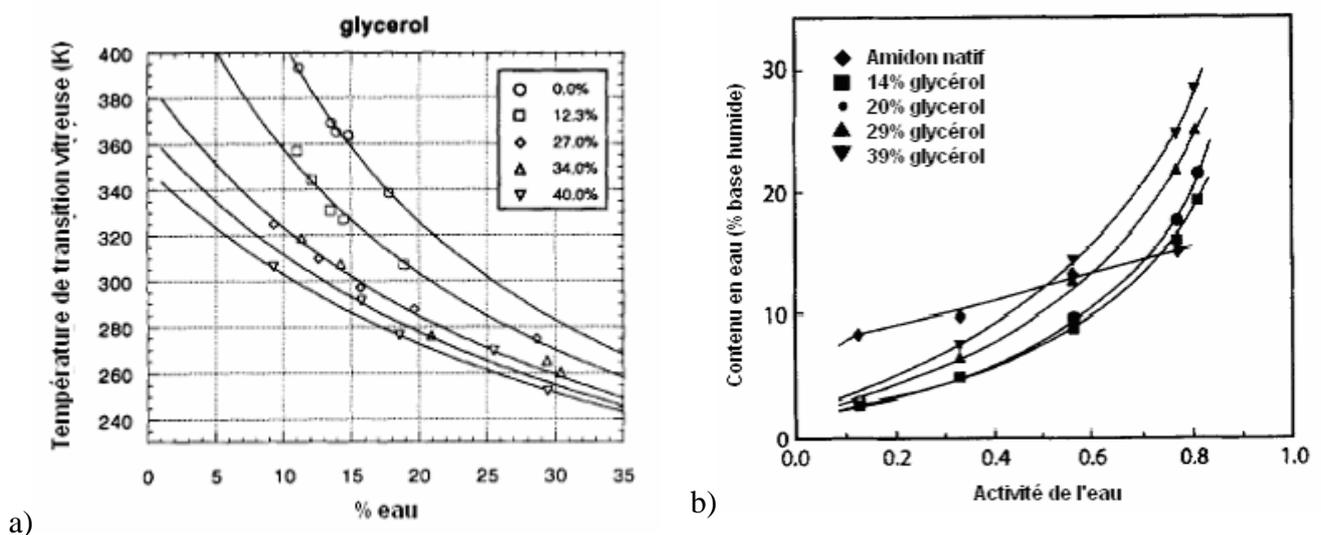


Figure 16 : Variation de la température de transition de films amorphes d'amidon en fonction du taux de glycérol et d'eau (a) [47], sorption d'eau de l'amidon natif et de l'amidon thermoplastique en fonction du taux de glycérol (b) [48]

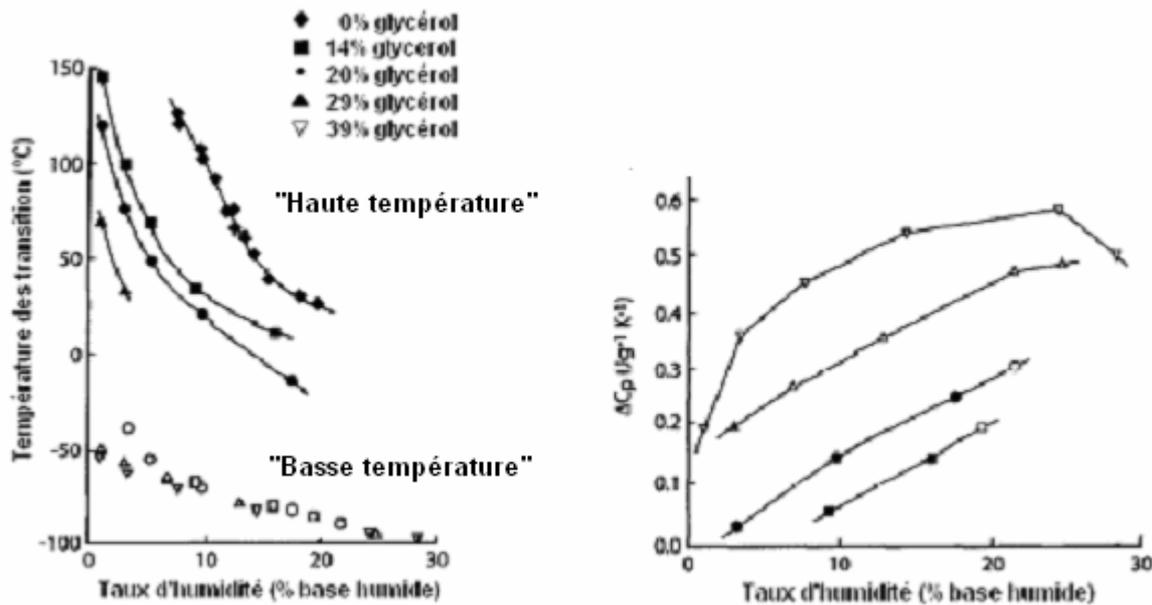


Figure 17 : Température des transitions observées en DSC et variation de la capacité calorifique de la transition basse température en fonction du taux d'humidité et de glycérol [48]

Les propriétés mécaniques dépendent du taux de plastifiant incorporé. L'eau est un plastifiant très puissant de l'amidon et des variations importantes de propriétés mécaniques avec le taux d'humidité ont été mentionnées par Van Soest et al [50]. A 25% de glycérol, un changement de comportement mécanique s'effectue vers 10% d'eau dans l'amidon thermoplastique. A faible taux d'humidité, le module d'élasticité est proche de 500-1000 MPa et l'allongement à la rupture de 25-50%. Avec l'augmentation du taux d'humidité à 15%, le module décroît jusqu'à 10-100 MPa et, simultanément, la contrainte maximale en traction décroît et l'allongement à la rupture augmente pour atteindre 100-150%. L'amidon thermoplastique possède donc un comportement fragile à taux d'humidité faible et devient ductile avec l'augmentation du taux d'humidité et la chute de la température de transition en dessous de la température ambiante (Figure 18). Enfin, le comportement mécanique à taux d'humidité supérieur à 15% montre que l'amidon thermoplastique devient un matériau à module, contrainte et allongement à la rupture très faible. Ce type de comportement est plus proche d'un gel que d'un solide élastique et s'explique par la faiblesse des interactions intermoléculaires et intramoléculaires amidon – amidon par une plastification excessive. Le comportement mécanique des amidons plastifiés avec du glycérol suit les mêmes évolutions que pour le taux d'humidité. A partir de 20% de glycérol ajouté, une augmentation de l'allongement à la rupture est observée avec un module d'élasticité et une contrainte maximale en traction faibles [51].

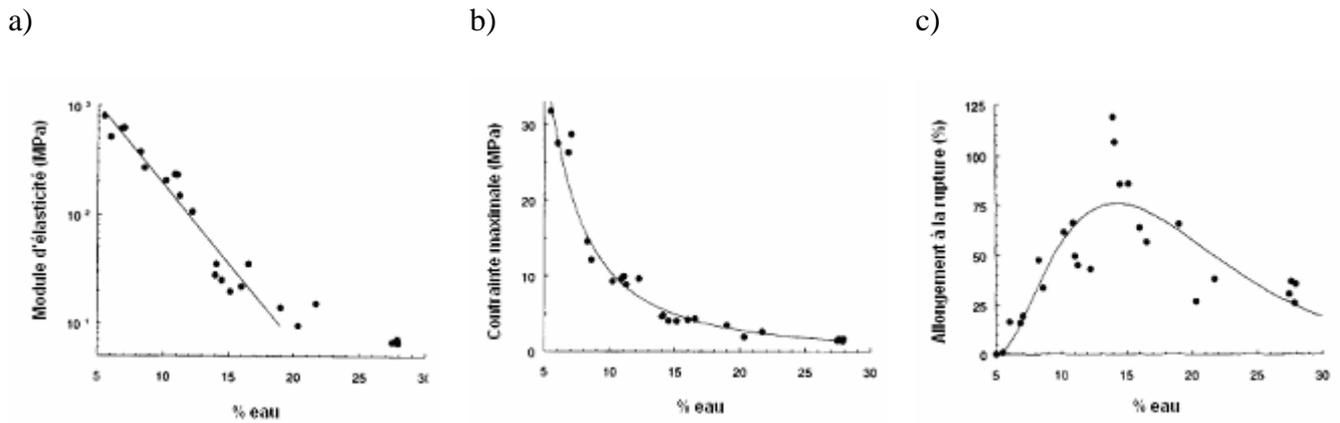


Figure 18 : Module d'élasticité (a), contrainte maximale en traction (b) et allongement à la rupture des amidons plastifiés à 25% de glycérol en fonction du taux d'eau (c) [50]

L'effet de cristallinité est également observable dans les amidons thermoplastiques. La cristallinité évolue en fonction du temps et Van Soest et al. ont montré que les propriétés mécaniques sont corrélées avec ces évolutions. En effet, en 15 jours, le taux de cristallinité d'un amidon thermoplastique conditionné à 90%RH augmente de 5% à 35%. Sur cette même période, une augmentation du module d'élasticité et de la contrainte maximale en traction est observée avec la diminution de l'allongement à la rupture dus à un processus de fragilisation de l'amidon thermoplastique [52]. L'augmentation excessive de la cristallinité dans les amidons thermoplastiques peut conduire à la rupture spontanée des échantillons.

Les propriétés mécaniques sont largement influencées par le taux d'amylose dans l'amidon, comme le montre les films amorphes d'amylose ou d'amylopectine plastifié avec du glycérol [49]. A 30% de glycérol, les films d'amylose présentent une contrainte maximale en traction de 10 MPa alors que les films correspondant d'amylopectine ne présente aucune résistance mécanique et un comportement proche d'un liquide. A taux de glycérol réduit (<20%), le phénomène d'antiplastification est visible sur les films d'amylose et d'amylopectine et une baisse significative de l'allongement à la rupture des films est observée. Toutefois, les films d'amylose présentent toujours des propriétés en traction supérieures (Figure 19).

Les différences observées sur les comportements mécaniques d'amidons de différentes origines montrent que les masses molaires des deux constituants et leurs architectures jouent un rôle

important sur les propriétés mécaniques. En effet, les amidons de pomme de terre présentent des propriétés mécaniques en tractions supérieures aux autres amidons [53]. Cet effet est expliqué par des masses molaires supérieures de la fraction amylose des amidons de pomme de terre, possédant une masse molaire 10 fois supérieure aux autres amidons.

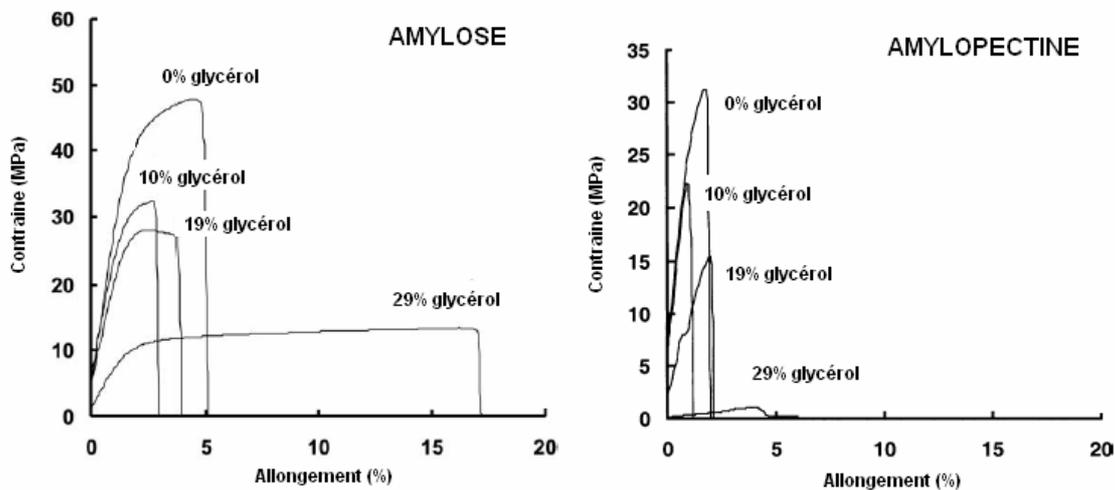


Figure 19 : Courbes contrainte – allongement en traction de films d'amylose et d'amylopectine à différents taux de glycérol [49]

La structure de l'amidon plastifié et l'architecture macromoléculaire ont été étudiées par le comportement viscoélastique de l'amidon plastifié à des températures comprises entre 90 et 150°C [54]. La réponse viscoélastique est celle d'un matériau structuré, communément rencontré dans les gels de biopolymères [55] [56]. En effet, dans la gamme de fréquence et de taux de plastifiant étudiés, le module de conservation, G' , est toujours supérieur au module de perte G'' avec des plateaux à basse fréquence (Figure 20). La température de transition vitreuse étant au moins 90°C en dessous de la température d'étude, la réponse attendue est celle d'un fluide visqueux. En première approche, la cristallinité semble responsable de ce comportement élastique et structuré, semblable à la réponse du PVC dont la cristallinité résiduelle induit une réticulation physique du matériau [57]. En effet, la présence de la cristallinité à haute température est observée et un changement de la cristallinité du type V_h au type V_a est détecté et corrélé à la modification des modules de conservation et de perte avec l'EMS. Mais la cristallinité n'explique pas toutes les observations et les différences de comportement des différents amidons s'expliquent également par des paramètres macromoléculaires propres à l'amylose et à l'amylopectine, en terme de masses molaires et de d'architecture des branchements. Les amidons à forte teneur en amylose et de masse molaire élevée (pomme de terre par exemple) montrent systématiquement des modules plus élevés que les autres

amidons. En effet, l'amylose linéaire et faiblement branchée est capable d'établir un réseau physique 3D par enchevêtrement et liaisons intermoléculaire amylose – amylose. L'amylopectine n'est pas capable d'établir ce type de réseau par enchevêtrement en raison de son organisation macromoléculaire en clusters et branchements courts, ne favorisant pas les enchevêtrements et liaisons intermoléculaires.

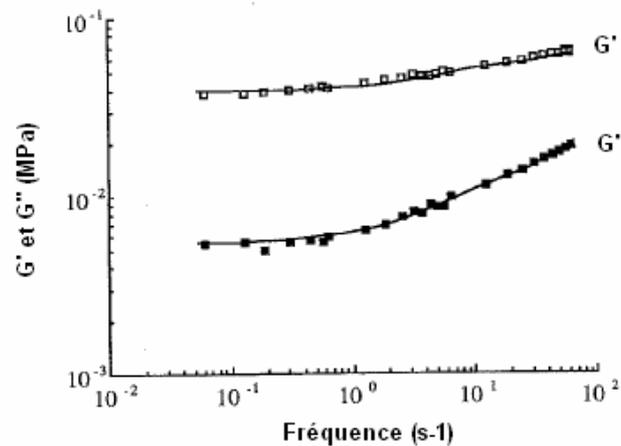


Figure 20 : Variation des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence pour un amidon plastifié à 32% de glycérol [54]

1.4. MISE EN ŒUVRE DES FARINES ET INFLUENCES DES PROTEINES

1.4.1. Mise en œuvre des protéines et propriétés

Les farines se distinguent de l'amidon par la présence d'une fraction non amyliacée, principalement constituée de protéines, et la réalisation d'une farine thermoplastique en extrusion bispouture peut être significativement impactée par leur présence. Bien que chaque protéine réagisse différemment à la mise en œuvre, les modifications subies peuvent se classer selon des phénomènes génériques.

Les protéines les plus étudiées pour des applications industrielles sont le gluten de blé, la zéine, les protéines du soja et les protéines de lait dont les applications majoritaires résident dans l'emballage plastique et la pâtisserie [58] [59]. Les protéines se dégradant avant leur température de ramollissement, l'utilisation d'additifs est donc nécessaire afin de diminuer les interactions macromoléculaires et d'obtenir une viscosité adaptée aux procédés de mise en forme. Les structures natives des protéines, hautement organisées, sont peu favorables à une mise en forme correcte des

protéines par les techniques classiques de la plasturgie. La température et le cisaillement affectent l'organisation native des protéines et l'extrusion des protéines est connue pour engendrer la réticulation et l'agrégation des protéines. L'agrégation est liée à la présence de la cystéine dont les températures élevées de transformation permettent un processus de polymérisation par ponts disulfures [60] [61] [62] [63]. La mise en œuvre par extrusion des protéines exacerbe ces phénomènes et, lorsqu'ils sont intenses, la formation d'un réseau réticulé tridimensionnel de protéines se produit [64] [65]. La réticulation est mise en évidence dans les mélanges gluten de blé / glycérol par une augmentation de la fraction insoluble dans les solvants dénaturants [66] [67] et par rhéométrie avec une augmentation des modules de conservation G' .

Bien que la zéine ait un coût de production élevé dépendant de sa pureté [68], la réalisation industrielle de films de zéine a été envisagée pour la fabrication de films plastiques biodégradables en raison de ses propriétés mécaniques et barrières. La zéine commerciale, contrairement à la zéine naturelle ne peut établir de liaisons disulfures en raison de la substitution des groupements thiols par des groupements sulfates lors de la purification de la zéine. La mise en œuvre de la zéine commerciale ne présentera donc pas ou peu d'agrégation lors des traitements thermomécaniques. Les films de zéines non plastifiés sont très fragiles et difficilement manipulables avec des modules élastiques élevés (2,3 – 3 GPa), une résistance en traction élevée (14 – 38 MPa) et des allongements à la rupture très faibles (0,6 – 1,6%) variant selon le taux d'humidité du film de zéine (Tableau 2). En absence de plastifiant, la zéine présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 164°C et l'incorporation de 15% d'eau suffit à obtenir une température de transition vitreuse proche de la température ambiante [69]. La plastification de la zéine peut être réalisée en mélangeur batch avec des plastifiants de type polyols (eau, glycérol, sorbitol, mannitol, triéthylène glycol, polyéthylène glycol) et acides gras [70] [71] [69] [72] [73]. Les zéines plastifiées avec du glycérol ne présentent jamais de transition vitreuse à 25°C à 0% RH, plafonnant à 60°C à partir de 20% massique de glycérol [70]. L'introduction excessive de glycérol se traduit par de l'adsorption de glycérol en surface de la zéine, sans effet plastifiant [69]. L'incorporation de glycérol ajuste néanmoins les propriétés mécaniques à 1,8 GPa pour les modules d'élasticité, 20 MPa pour la résistance en traction et 2,5% pour l'allongement à la rupture avec 20% massique de glycérol (Tableau 2). Les allongements à la rupture sont peu affectés par le taux de glycérol et dénotent l'inefficacité relative du glycérol vis-à-vis de la plastification de la zéine. Les zéines, plastifiées, extrudées, ou non, présentent des caractéristiques mécaniques intéressantes en comparaison avec

d'autres biopolymères mais restent en dessous des polymères traditionnels de type PEBD, PEHD, PS [74] [58], freinant leur développement à grande échelle.

Le corn gluten meal (CGM) représente la totalité de la fraction protéique avec la présence de résidus d'amidon issus des procédés de purification. Bien que le CGM soit un mélange complexe de zéine et de glutelines du maïs, les deux fractions apparaissent être miscibles [75] avec une transition vitreuse de 175°C à l'état sec et non plastifié. Le glycérol abaisse la température de transition vitreuse vers 90°C avec 30% de glycérol [76]. La mise en œuvre de CGM a été étudié par mélangeur interne et met en évidence une augmentation du couple lors du traitement thermomécanique du CGM avec plusieurs types de plastifiants (éthanol, glycérol, TEG, acide octanoïque) [77]. Ces phénomènes ont été expliqués par un relâchement de la zéine native encapsulée dans les corps protéiques toujours présents dans le CGM [78] et l'ajout d'un agent réducteur de ponts disulfures de type dithiothréitol (DTT) permet de limiter l'augmentation du couple. Cependant, aucune clarification n'a été apportée sur le rôle des glutelines. Le CGM mis en œuvre dans ses conditions optimales d'humidité présente les propriétés mécaniques les plus élevées et les microstructures les plus homogènes, mais faisant toujours apparaître une porosité importante et une certaine partie de protéines agrégées et/ou non fondues [77]. Les propriétés mécaniques du CGM restent toutefois très faibles, largement en dessous de la zéine, avec notamment un module d'élasticité et une résistance en traction faible, comparé à la zéine (Tableau 2). L'allongement à la rupture peut être porté vers 50% par une plastification du CGM avec des agents appropriés [77] [35].

1.4.2. Mélanges protéines / amidon et extrapolation aux farines thermoplastiques

L'amidon et les protéines diffèrent radicalement en terme de réaction vis-à-vis d'un traitement thermomécanique en présence d'un plastifiant (déstructuration / plastification de l'amidon, agrégation / réticulation des protéines) et de propriétés thermiques et mécaniques (Tableau 2). Les propriétés de la farine de maïs, un mélange complexe d'amidon et de protéines, peuvent donc être affectées par la présence des protéines et de nombreux travaux ont tenté de simplifier le comportement réel de la farine en s'intéressant à des mélanges physiques amidon / zéine ou amidon / CGM, mis en œuvre en présence de glycérol par voie solvant ou par traitement thermomécanique. Ces mélanges font apparaître des similitudes avec le comportement réel des farines plastifiées et des différences notables.

1.4.2.1. Mélanges amidon / zéine et amidon / CGM

Les mélanges amidon / zéine ne sont pas miscibles et présentent une séparation de phase nette, confirmée par des observations microscopiques et les analyses mécaniques dynamiques et / ou en traction confirment largement que la zéine et l'amidon ne sont pas miscibles [79] [80] [81] [82]. Les analyses mécaniques dynamiques des mélanges amidon / zéine plastifiée au glycérol montrent la présence de trois transitions [79]. Par analogie avec l'amidon thermoplastique, la transition « basse température » vers -50°C est en relation avec la présence de zones riches en glycérol. Les deuxième et troisième transitions sont chacune associées aux transitions vitreuses de l'amidon plastifié et de la zéine plastifiée respectivement. Les températures observées pour ces deux transitions varient en fonction du taux de zéine. En effet, la transition vitreuse de l'amidon sans zéine est observée à 32°C et l'incorporation de 50% de zéine induit une chute de la transition de l'amidon à 4°C (Figure 21). Cet effet a été attribué à une accumulation préférentielle du glycérol dans l'amidon indiquant que le glycérol et la zéine ont une faible affinité [79], notamment en présence d'amidon.

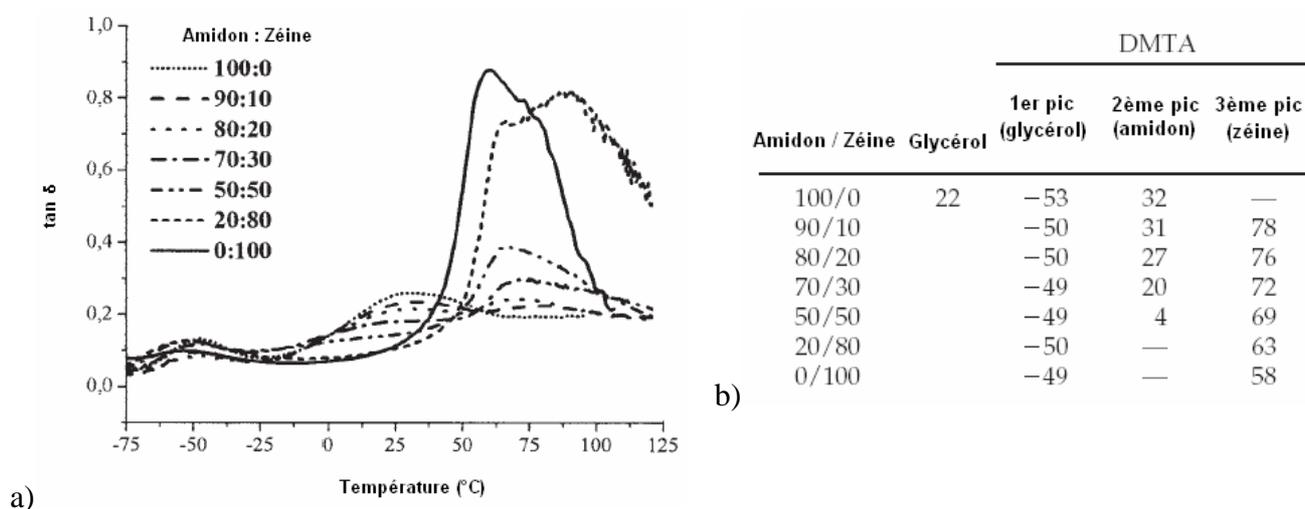


Figure 21 : Angle de perte en fonction de la température et du taux de zéine dans les mélanges amidon / zéine (a) et évolutions des transitions thermomécaniques dans les systèmes amidon / zéine / glycérol [79]

Au niveau mécanique, les modules d'élasticité et la résistance en traction des mélanges augmentent considérablement à partir de 40% de zéine. En effet, avec 22% de glycérol, le module d'élasticité passe d'environ 100 MPa à 600 MPa avec l'incorporation de 50% de zéine dans l'amidon [79]. Pour des taux de zéine inférieur à 20-30%, la résistance en traction chute avec l'incorporation de zéine, caractéristique des mélanges immiscibles à faible adhésion [79] [82]. Les observations microscopiques montrent effectivement la présence de cavités à l'interface amidon / zéine [80]

(Figure 23) en corrélation avec une adhésion extrêmement faible voire nulle entre l'amidon et la zéine [82] (Figure 22). A partir de 20-30% de zéine dans les mélanges, l'allongement à la rupture chute brutalement. Cette chute peut être mise en relation avec une inversion de phase se produisant dans la gamme 20 – 35 % de zéine [82]. En absence de cisaillement, la zéine développe une morphologie de type co-continue dans les mélanges avec seulement 10% de zéine [80]. Le cisaillement transforme la morphologie initiale de type co-continue en dispersion de zéine agrégée dans l'amidon formant éventuellement une morphologie co-continue si le taux de zéine est suffisant. L'agrégation par réticulation n'explique pas dans tous les cas les microstructures observées et les effets du rapport de viscosité entre la zéine et l'amidon restent inexplorés.

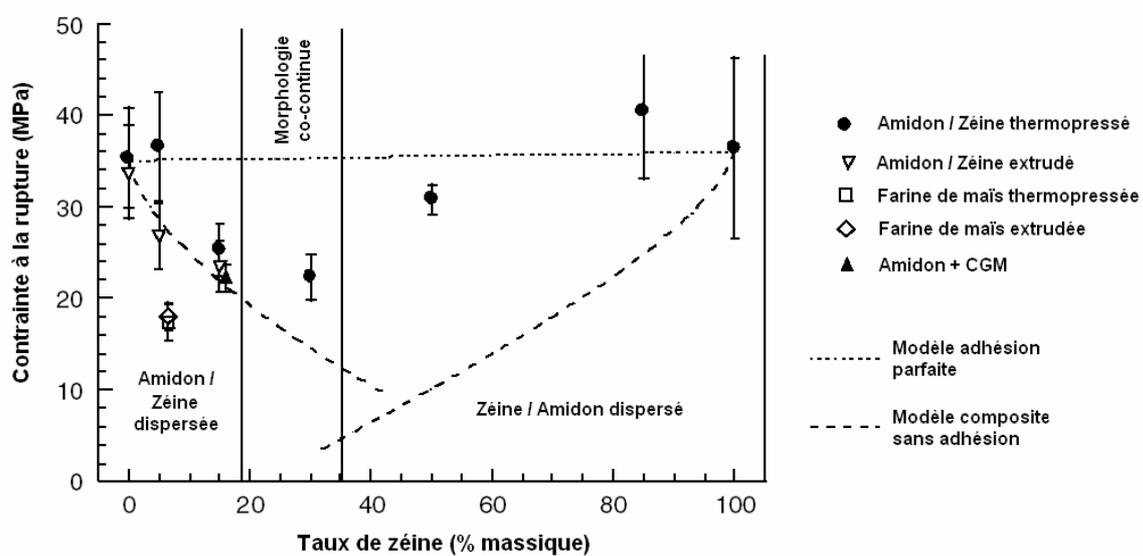


Figure 22 : Contrainte à la rupture des mélanges amidon / zéine en fonction du taux de zéine, de la farine de maïs et comparaison avec des modèles mécaniques avec et sans adhésion [82]

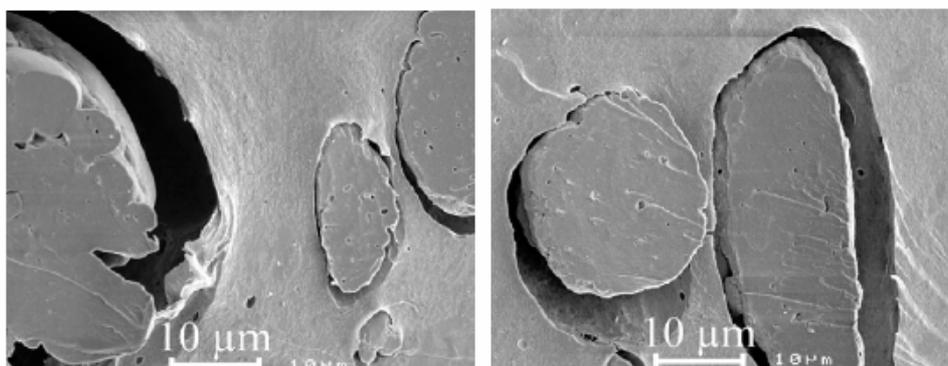


Figure 23 : Morphologie d'un mélange amidon / zéine avec 10% massique de zéine observée par microscopie électronique à balayage à effet de champ [80]

Le CGM est plus représentatif de la fraction protéique de la farine que la zéine et quelques travaux portent sur des mélanges CGM / amidon en présence de glycérol et d'un traitement thermomécanique [83]. Peu de différences avec les mélanges à base de zéine sont observables sur la miscibilité et l'adhésion à l'interface. Le système est toujours immiscible avec 3 transitions vitreuses et, les transitions vitreuses de l'amidon et du CGM variant avec le taux de CGM, une distribution non homogène du glycérol a été conclue [83]. Une distribution grossière du CGM dans l'amidon et une adhésion peu élevée a été mise en évidence par analyse microscopique. Les propriétés mécaniques des mélanges CGM / amidon n'ont pas été analysées avec précision. Le module d'élasticité du CGM plastifié étant plus faible que la zéine plastifiée et, surtout, proche de l'amidon plastifié, une faible augmentation de module est observée dans le cas des mélanges CGM / amidon [83]. L'adhésion restant faible, une diminution de la résistance en traction apparaît avec l'augmentation du taux de CGM. L'allongement à la rupture des mélanges est également faible et inférieur à 5% mais n'a pas été mis en relation avec la morphologie des mélanges. La structure granulaire du CGM tend à s'effacer à EMS élevée tandis que des traitements moins intenses ne produisent qu'une rupture partielle des corps protéiques du CGM [78]. La libération de la zéine contenue dans les corps protéiques est favorisée par traitement thermomécanique intense et elle apparaît donc mieux dispersée à EMS élevée. L'extrapolation de ce résultat aux farines de maïs indique que le traitement thermomécanique peut avoir une influence importante sur la dispersion des protéines de la farine.

1.4.2.2. Comportement réel des farines

L'extrapolation des résultats obtenus avec les mélanges amidon / zéine et amidon / CGM est une stratégie intéressante mais la représentativité de ces mélanges est néanmoins discutable. La plupart des phénomènes exposés précédemment sont susceptibles d'intervenir dans la mise en œuvre de la farine en présence de plastifiants. La fusion de la partie amylacée assistée par le traitement thermomécanique s'observe également avec la farine [81]. Cependant, le taux de cuisson de l'amidon dans les mélanges amidon / zéine et dans la farine montrent que ces mélanges ne sont pas tout à fait représentatifs de la farine [84]. Les différences observées ont été expliquées par la morphologie protéique dans les farines influençant l'absorption d'eau [81] [84]. A l'état natif, les protéines se présentent sous forme de corps protéiques [85], encapsulant la zéine native, mais également sous forme d'une phase continue tridimensionnelle [81]. Cette structure persiste dans certains cas, notamment sous traitement thermomécanique faible [81]. L'augmentation de l'énergie thermomécanique provoque l'agrégation protéique, observée par microscopie et par des tests de solubilité [81] [86]. La solubilité des protéines diminue avec l'EMS en corrélation avec la formation

de ponts disulfures, modifiant les propriétés finales des farines extrudées comme sa texture et sa couleur [87].

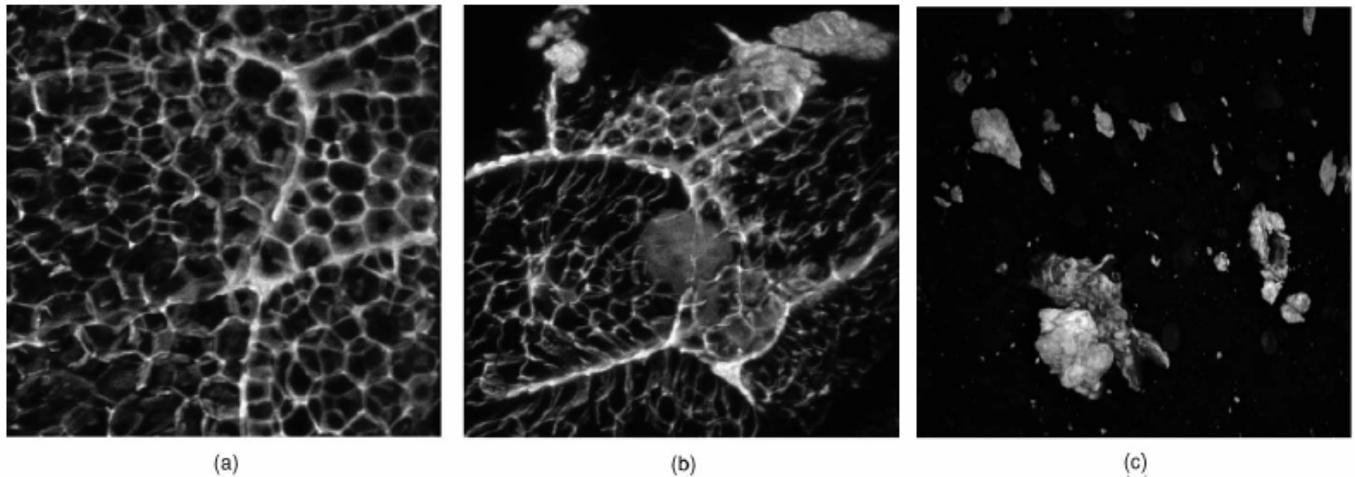


Figure 24 : Morphologie protéique dans la farine native (a), et des farines extrudées (b et c) observée par microscopie confocale après marquage des protéines [81]

L'absorption d'eau par la farine extrudée est néanmoins peu différente d'un mélange amidon / zéine et les propriétés mécaniques sont très proches des mélanges modèle amidon / zéine en terme de module d'élasticité [81]. Cependant, alors que l'amidon présente une certaine ductilité, la farine de maïs extrudée possède un comportement fragile [81], avec une réduction de 50% de l'allongement à la rupture [81] et de 30% de la résistance en traction [82] (Tableau 2). Ces observations, non expliquées par des variations d'humidité et de transition vitreuse de la partie amylicée, ont été discutées en terme de morphologie des protéines (Figure 24), de présence de fibres. La persistance de grains d'amidon natifs incomplètement transformés permet également de rendre compte des différences avec les mélanges amidon / zéine en terme de résistance en traction et d'allongement à la rupture. Une déstructuration moins avancée de l'amidon dans la farine est donc observée avec la farine, nécessitant des températures d'extrusion plus élevées.

La viscosité de la farine et des semoules de maïs a largement été étudiée en extrusion bivis et monovis avec des filières de mesures de viscosité [88] [89] [90] [91] [92]. La viscosité de la farine est très proche de l'amidon purifié présentant un comportement non-newtonien rhéofluidifiant et une décroissance de la viscosité avec le taux d'humidité. Les mesures d'énergies d'activation thermique et hydrique sont proches de celles obtenues avec l'amidon purifié. Cependant, la dispersion des résultats ne permet pas d'établir des tendances en fonction des conditions de transformation de la farine. L'impact des protéines sur la viscosité de la farine a été étudié [93] et

l'incorporation de zéine à de l'amylopectine montre que la viscosité à l'état fondu suit une loi de mélange classique, intermédiaire à celle des matériaux purs. Cependant, les mêmes expériences effectuées avec des gliadines présentent des viscosités supérieures aux composants purs. Des interactions positives ou négatives des protéines sur les propriétés physiques sont donc possibles par le biais d'interactions spécifiques amidon / protéine de type réactions de Maillard, par exemple [10]. Ces observations tendent à indiquer que la transformation de la farine et ses propriétés physiques seront propres à chaque type utilisé. La farine de maïs peut être considérée, en première approximation, comme un mélange physique de zéine et d'amidon à faible adhésion. Bien que la morphologie protéique sera dépendante du traitement thermomécanique subi, le taux de protéine dans la farine est trop faible pour modifier significativement la déstructuration de la farine sous traitement thermomécanique ainsi que son comportement mécanique. Mis à part une accumulation du glycérol dans la fraction amylacée, peu de données sont disponibles sur les farines mises en œuvre avec du glycérol. Une caractérisation du comportement de la farine sous traitement thermomécanique en présence de glycérol et des propriétés physiques de la farine plastifiée est donc nécessaire.

Tableau 2 : Transitions vitreuses et propriétés mécaniques de l'amidon, de la zéine, du CGM, de la farine de maïs et des glutélines selon les conditions de mise en œuvre

	T _g (°C)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Mise en œuvre	Réf.
Amidon						
• 12% humidité	98	2600	36	2,3	Extrusion monovis	[81] [82]
• 20% glycérol	32	100	3	20	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[83]
• 22% glycérol	32	100	4	65	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[79]
• 30% glycérol	5	<50	2,5	20	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[79]
• 40% glycérol	-4	<50	1,5	15	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[79]
Farine						
• 12% humidité	-	2500	18	0,7	Extrusion monovis	[81] [82]
Zéine						
• 0% humidité	164	-	-	-		[75]
• 7% humidité	100	3000	38	1,6	Thermomoulage	[81] [82]
• 9% humidité	80-90	2300	14	0,6	Thermomoulage	[94]
• 22% glycérol	58	1150	12	<3	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[79]
• 40% glycérol	58	700	7,5	<3	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[79]
• 20% glycérol	88	800	3	12	Voie solvant + laminage 55°C	[74]
• 70% acide oléique	-	99	4,1	100	Extrusion bavis	[95]
• 70% acide oléique	-	93	3,3	79	Extrusion-soufflage	[95]
CGM						
• 0% humidité	174	-	-	-		[75]
• 20% glycérol	77	280	3	3	Mélangeur batch 160°C + thermopressage	[83]
• 23% TEG	-	-	6	80	Mélangeur batch 80°C + thermopressage	[77]
Gluteline maïs						
• 0% humidité	209	-	-	-		[75]

2. MELANGES A BASE D'AMIDON ET DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES

L'amidon thermoplastique possède des propriétés insuffisantes pour répondre à des applications industrielles à grande échelle notamment dans l'emballage plastique. Aux propriétés mécaniques faibles de l'amidon thermoplastique s'ajoutent des évolutions en fonction du taux d'humidité par sorption de l'eau et en fonction du temps de stockage, par recristallisation progressive. Différentes stratégies permettent de s'affranchir en partie de ses inconvénients et les mélanges d'amidon plastifié avec des polymères thermoplastiques sont régulièrement utilisés. L'association de plusieurs polymères est une voie connue en plasturgie afin de palier les défauts intrinsèques d'un polymère pur et d'augmenter les propriétés globales. Après des généralités au sujet de la miscibilité, du développement de morphologies spécifiques et des modèles mécaniques prédictifs, les mélanges à base d'amidon thermoplastique seront évoqués. Les propriétés mécaniques de ces mélanges seront mentionnées en surlignant l'importance de la morphologie développée par extrusion.

2.1. GENERALITES SUR LES MELANGES DE POLYMERES

2.1.1. Miscibilité dans les mélanges de polymères

La miscibilité de deux polymères est un critère important concernant l'additivité des propriétés physico-chimiques dans un mélange de polymère. La miscibilité trouve une origine thermodynamique. Deux substances sont miscibles lorsque la variation de l'énergie libre de mélange, ΔG_m , est négative. L'énergie libre de mélange fait apparaître le rôle de la température, de l'enthalpie de mélange, de l'entropie de mélange combinatoire et l'entropie de mélange en excès. Appliquée aux mélanges de polymères, une enthalpie de mélange négative est la principale source de la miscibilité entre deux polymères. Les mélanges de polymères présentant un fort caractère exothermique sont un signe de miscibilité par la création d'interactions spécifiques [96]. Quelques cas ont été rapportés et le nombre de paires de polymères augmente régulièrement avec le temps [96] [97] [98] [99] [100] [101] [102]. Les mélanges de polymères miscibles présentent une seule phase homogène, éventuellement transparente, et sont caractérisés par l'observation d'une transition vitreuse unique [97] [103]. L'additivité des propriétés est observée dans les mélanges de polymères miscibles. Par exemple, les mélanges PC / co-polyester montrent une dépendance quasi-linéaire des propriétés mécaniques (module d'élasticité, allongement à la rupture, résistance à l'impact, résistance en traction) avec la composition volumique [96].

Toutefois, les mélanges de polymères thermoplastiques traditionnels sont généralement immiscibles. En effet, même des mélanges binaires et ternaires de polyéthylène basse densité / polyéthylène haute densité / polypropylène ne sont pas miscible [104] [105] [106], en raison de leur faible polarité et, concernant les polysaccharides, l'amylose et l'amylopectine ne le sont également pas en raison de leurs masses molaires et de leurs architectures macromoléculaires différentes [107]. Les mélanges immiscibles, ou incompatibles, se traduisent par l'observation de deux transitions vitreuses dont les températures de transition restent inchangées par rapport aux polymères purs [108] [109]. Certains mélanges de polymères montrent cependant une double transition vitreuse avec variation de la température de transition témoignant d'une miscibilité partielle notamment dans les mélanges PS/PMMA [110] et PC/PMMA [111]. Des zones riches et pauvres en polymères respectifs sont donc observées. Concernant les propriétés physico-chimiques, l'additivité n'est plus observée et les propriétés physico-chimiques sont gouvernées par la morphologie des deux polymères. Cette morphologie est modulable, notamment par la rhéologie et l'utilisation d'extrudeuses pour la mise en œuvre des mélanges de polymères.

2.1.2. Développement de morphologies en extrusion

Dans les mélanges immiscibles, différents types de morphologies sont possibles selon la composition volumique de chaque polymère et des conditions de mise en œuvre du mélange. Les morphologies les plus couramment rencontrées sont les morphologies de type goutte / matrice, généralement obtenues à fraction volumique faible de phase dispersée [111]. La rhéologie contrôle le développement des morphologies dispersées et notamment la taille de la phase dispersée par des mécanismes de rupture - coalescence. Lorsque qu'une goutte est soumise à un champ de contraintes de cisaillement, une déformation de la goutte est observée suivie d'une rupture éventuelle de la goutte. Deux grandeurs adimensionnelles permettent de quantifier la taille des gouttes à l'équilibre, le nombre capillaire (Relation (5)) et le rapport de viscosité (Relation (6)).

$$\kappa = \frac{\sigma \cdot d}{\nu_{12}} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (6)$$

avec $\sigma (= \eta_m \cdot \dot{\gamma})$, la contrainte locale de cisaillement, η_d et η_m , les viscosités de la phase dispersée et de la matrice, d , le diamètre des gouttes et ν_{12} , la tension interfaciale [112].

La rupture d'une goutte en gouttes plus fines intervient pour un nombre capillaire dit critique, κ_{crit} . La valeur du nombre capillaire critique est dépendante du rapport de viscosité λ , représentant la variable majeure affectant la taille de la phase dispersée dans les mélanges de polymères. La variation du nombre capillaire critique avec le rapport de viscosité indique un minimum proche de 1 dans un champ de contrainte de cisaillement (Figure 25). Dans des mélanges de polymère, cet effet est largement observé avec une taille minimale de la phase dispersée pour des viscosité proches [108] [113] [114] [115] [116] [117] [118] (Figure 26).

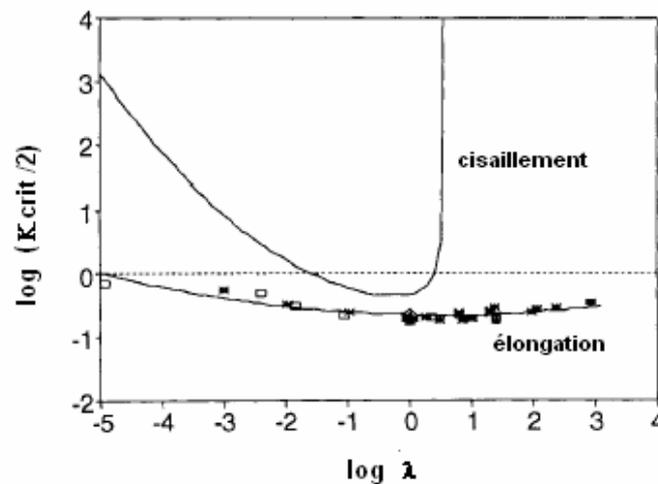


Figure 25 : Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité dans des écoulements cisailants et élongationnels [112]

Le développement de morphologies de type gouttes - matrice en extrusion bivis est affecté par les conditions d'extrusion, notamment la présence d'éléments malaxeurs, le débit d'extrusion et la vitesse de rotation des vis (Figure 26), agissant sur la viscosité, les contraintes de cisaillement appliquées et la présence d'écoulement élongationnels [112]. L'extrusion favorise le mélange de deux polymères, notamment par l'apport des écoulements élongationnels dont les effets sur le nombre capillaire critique sont largement plus intenses que l'effet du cisaillement, notamment lorsque les rapports de viscosité sont élevés (Figure 25). La taille des gouttes est également influencée par la fraction volumique de la phase dispersée et la taille de la phase dispersée augmente avec la fraction volumique de la phase dispersée sous l'effet de la coalescence. Entre rupture et coalescence des gouttes, la coalescence peut être inhibée par l'utilisation d'agents compatibilisants. Les courbes d'émulsification décrivant la variation de la taille des gouttes avec la concentration en agents interfaciaux indique que la taille des gouttes est minimale pour une concentration dite critique en agents interfaciaux dans le système [113] [119] [120]. Cette concentration critique

correspond à la saturation de l'interface. La compatibilisation de mélanges de polymères peut être réalisée par l'utilisation de copolymères dédiés à un mélange de polymère donné. La diminution de la taille des gouttes de phase dispersée montre l'importance de la coalescence et qu'une réduction de son impact est possible, même après recuit des échantillons. Les morphologies de type goutte / matrice sont largement mises en oeuvre, notamment vis-à-vis de propriétés mécaniques des mélanges de polymères. Sous l'effet de traitements spécifiques, la phase dispersée peut prendre une forme dispersée fibrillaire [121], assurant une résistance mécanique maximale. Les propriétés mécaniques sont donc largement dépendantes de la composition volumique de chaque phase mais également des propriétés mécaniques intrinsèques de la phase dispersée, de la matrice et de l'adhésion générées entre les deux phases.

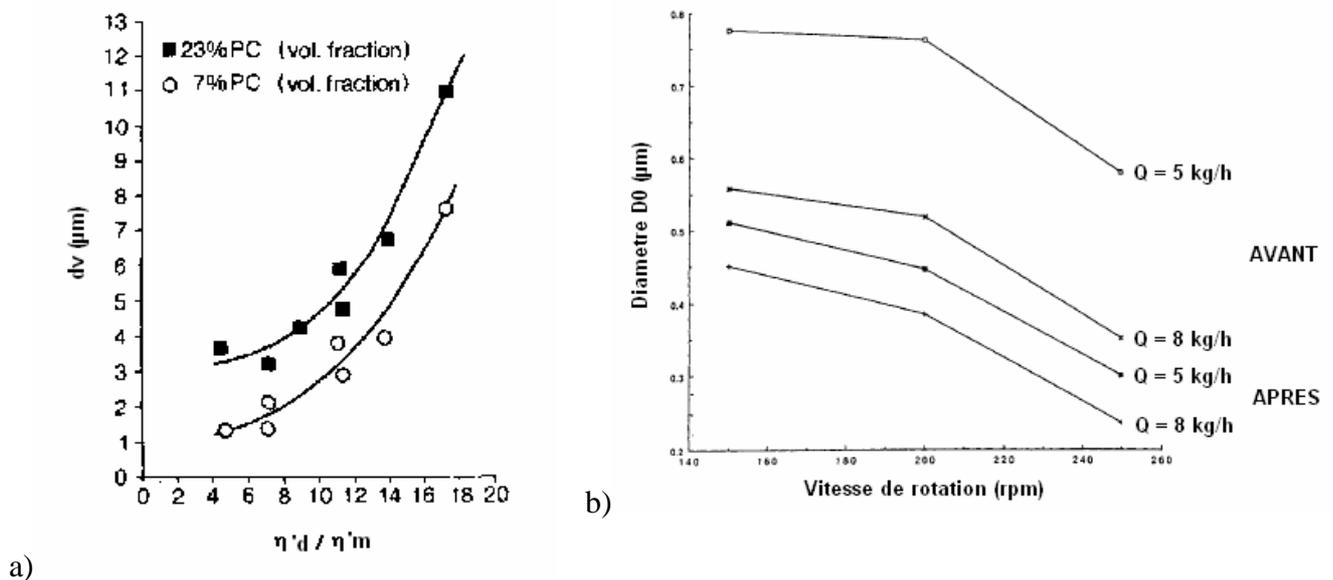


Figure 26 : Effet du rapport de viscosité sur le diamètre moyen volumique du PC dispersé dans une matrice de PP (a) [118] et évolution de la taille d'une phase dispersée de PE dans une matrice de PS avant et après des éléments malaxeurs d'une extrudeuse baxis en fonction de la vitesse de rotation des vis et du débit d'extrusion (b) [115]

2.1.3. Modèles mécaniques prédictifs

De nombreux modèles mécaniques sont disponibles dans la littérature et la plupart ont été développés dans le cadre de matériaux composites, à matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable renforcée par des particules sphériques ou fibres orientées. Ces modèles mécaniques permettent de prédire les valeurs du module d'élasticité, de la contrainte en traction et de l'allongement à la rupture d'un composite en fonction des paramètres mécaniques intrinsèques de la matrice et de la charge ainsi que du taux de charge. L'adhésion matrice / charge est une variable

récurrente et importante concernant les caractéristiques mécaniques des mélanges et peut être qualitativement approchée. Bien que ces modèles soient utiles pour estimer des valeurs approchées des caractéristiques mécaniques des composites, de nombreux paramètres restent inexplorés et l'expérimentation reste la meilleure méthode pour évaluer l'effet d'une variable, notamment dans le cadre des mélanges de polymères échappant généralement aux modèles prédictifs des composites renforcés.

Les modules élastiques ont été relativement bien décrits dans la littérature. Aux déformations faibles correspondant au domaine élastique de la matrice, le module élastique d'un composite peut être encadrée par deux valeurs découlant d'une association mécanique en série ou en parallèle de la matrice et de la charge. L'association des modules élastiques en série est décrite par la relation (7) et l'association en parallèle par la relation (8). Par une approche des contraintes isostatiques et des tensions uniformes s'exerçant sur une particule sphérique, Kerner [122] proposa un modèle plus complet en tenant compte du coefficient de Poisson de la matrice par la relation (9), et ce modèle de Kerner prévoit généralement des modules d'élasticité plus proches des modules expérimentaux de polymères chargés que les modèles série et parallèle, notamment dans le cas de charges sphériques (Figure 27) [123]. Le modèle de Kerner est également utilisé dans les mélanges de polymères bien que des différences puissent être observées, notamment en raison de variations de cristallinité de la matrice et de phénomènes de cristallisation autour de la phase dispersée [116].

$$E_c = \phi_m E_m + \phi_p E_p \quad (7)$$

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\phi_m}{E_m} + \frac{\phi_p}{E_p} \quad (8)$$

$$E_c = E_m \times \left(\frac{\frac{G_p \phi_p}{((7-5\nu)G_m + (8-10\nu)G_p)} + \frac{\phi_m}{(15(1-\nu))}}{\frac{G_m \phi_p}{((7-5\nu)G_m + (8-10\nu)G_p)} + \frac{\phi_m}{(15(1-\nu))}} \right) \quad (9)$$

avec E_c , module d'élasticité du composite, E_m , module d'élasticité de la matrice, G_m , module de cisaillement de la matrice, ν , le coefficient de Poisson de la matrice, E_p , module d'élasticité de la charge, G_p , module de cisaillement de la charge, ϕ_m , fraction volumique de la matrice et ϕ_p , fraction volumique de charge.

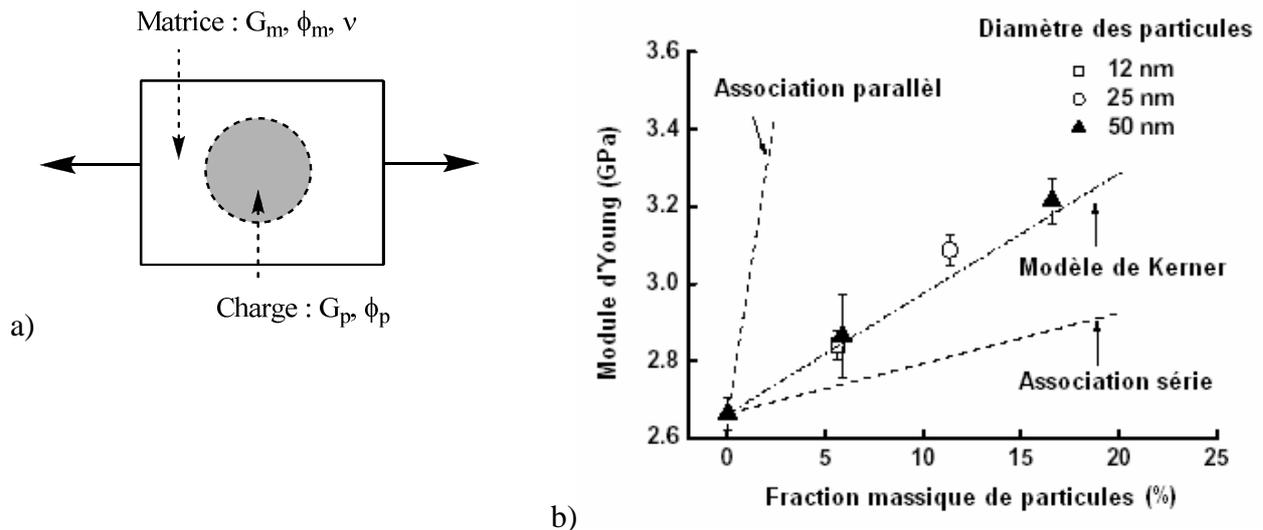


Figure 27 : Association d'une matrice et d'une charge sphérique avec le modèle de Kerner et comparaison du module réel d'un composite PA6 / nanocharges de silice avec les modèles prédictifs [123]

Concernant les contraintes et les déformations dans un composite, la présence de charges induit des zones de concentration de contraintes dans lesquelles les contraintes et les déformations locales subies par la matrice sont très différentes des contraintes et des déformations macroscopiques imposées aux composites. Le taux volumique de charge affecte donc la contrainte en traction et la déformation à la rupture du composite. La contrainte au seuil de plasticité, pouvant être reliée dans certains cas à la contrainte maximale en traction ou à la rupture, varie avec le taux de charge et peut être modélisée par la relation (10), proposée par Nicolais et al. [124]. Cette expression développée dans le cas de charges sphériques indéformables sans adhésion avec la matrice, découle de la réduction de la section effective de la matrice soumise à une contrainte due à la présence des charges dans la matrice. Dans le cas de non-adhésion avec des charges sphériques, les coefficients A et B sont égaux à -1,21 et 2/3, et le modèle prévoit une diminution rapide de la contrainte supportée par le composite.

$$\sigma_c = \sigma_m (1 + A \cdot \phi_p^B) \quad (10)$$

avec σ_c , contrainte au seuil du composite et σ_m , contrainte au seuil de la matrice.

L'allongement à la rupture a été modélisé par la relation (11) par Nielsen [125] et découle d'une association série des matériaux en tenant compte d'une adhésion parfaite entre la charge et la matrice.

$$\varepsilon_c^b = \varepsilon_m^b (1 - \phi_p^{1/3}) \quad (11)$$

avec ε_c^b , allongement à la rupture du composite et ε_m^b , allongement à la rupture de la matrice.

Cependant, les évolutions expérimentales des contraintes en traction et des allongements à la rupture dans les mélanges de polymères présentent régulièrement des déviations à la relation (10) et à la relation (11). Concernant les contraintes en traction, l'adhésion à l'interface provoque une augmentation des contraintes dues à un transfert de contrainte et le coefficient A apparaît donc supérieur à -1,21. Cet effet est largement observé dans les polymères chargés avec un coefficient A pouvant être positif en cas d'adhésion extrême avec une charge de diamètre inférieur au micromètre [123] [126]. Dans les mélanges de polymères, la contrainte en traction diminue généralement avec le taux de phase dispersée [116] [127] [128] mais des contraintes supérieures sont observées avec l'utilisation d'agents compatibilisants.

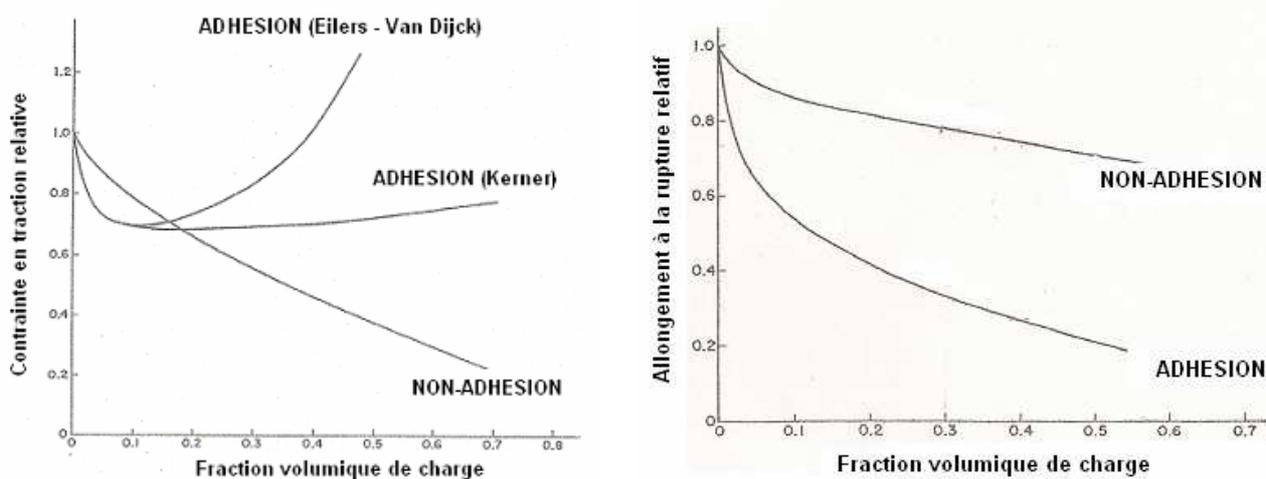


Figure 28 : Evolution théorique de la contrainte en traction et de l'allongement à la rupture en fonction du taux de charge et de l'adhésion charge / matrice [125]

Concernant l'allongement à la rupture, les mélanges de polymères immiscibles ne présentent pas d'additivité et de fortes réductions sont observées [116] [96]. Dans le cadre de charges indéformables, l'adhésion a tendance à diminuer fortement l'allongement à la rupture [126] [129]. Cependant, la taille des charges représente la variable la plus influente sur l'évolution de l'allongement à la rupture dans les polymères chargés par le biais des concentrations de contraintes [126] [129]. Cet effet est également mentionné dans les mélanges de polymères compatibilisés [96] [127] [128]. Nielsen proposa des évolutions théoriques de la contrainte en traction et de

l'allongement à la rupture en fonction du taux de charge et de l'adhésion [125] (Figure 28). Bien que les réponses mécaniques prédites puissent être suffisantes dans nombres de cas, la pertinence des évolutions présentées est à vérifier dans des systèmes spécifiques où la taille de la charge, la ductilité de la matrice, la ductilité de la charge et l'adhésion entre la charge et la matrice peuvent considérablement varier.

2.1.4. Etirage à l'état fondu des polymères et des mélanges

Les propriétés mécaniques à l'état fondu, et notamment l'étirabilité à l'état fondu, des polymères et des mélanges de polymères thermoplastiques représentent des paramètres de première importance vis-à-vis de leur mise en forme par des procédés comportant des écoulements élongationnels. En effet, l'extrusion gonflage, le thermoformage et le biétirage, font systématiquement appel à une phase d'étirage uniaxial, voire biaxial, à l'état fondu du polymère, d'intensité variable.

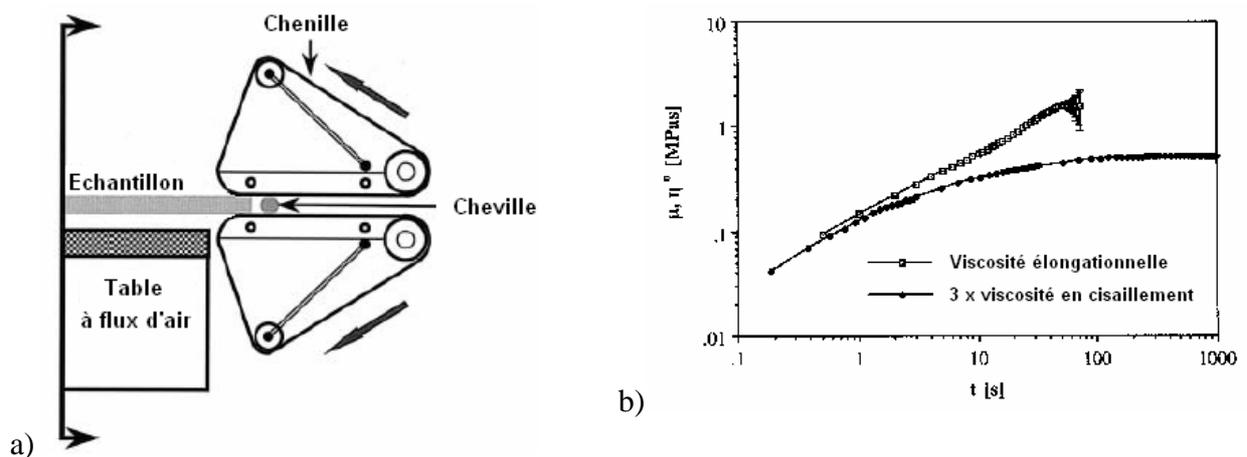


Figure 29 : Présentation du rhéomètre élongationnel RME de type Meissner [130] (a), comparaison entre la viscosité élongationnelle d'un polystyrène et la viscosité en cisaillement montrant le phénomène de durcissement sous contrainte (b) [131]

Les propriétés mécaniques à l'état fondu se caractérisent par la viscosité élongationnelle transitoire et sa mesure implique l'utilisation de rhéomètres spéciaux à écoulements élongationnels. Parmi ces rhéomètres, le plus populaire est le système RME, développé par Meissner et al. [131], permettant la mesure de la viscosité élongationnelle sur des gammes étendues de température, de vitesse d'étirage et de taux d'étirage. La détermination de la viscosité élongationnelle est basée sur la mesure de la force nécessaire à l'écoulement d'un échantillon fondu à vitesse de déformation constante. En

pratique, un échantillon rectangulaire, fondu in situ dans le rhéomètre, est maintenu en lévitation par un gaz inerte. Un ensemble de 4 chenilles permet ensuite l'étirage de l'échantillon fondu (Figure 29). Un capteur de couple enregistre ensuite en fonction du temps la force de tirage à vitesse de rotation constante des chenilles. Bien que l'utilisation et l'analyse des résultats soient simples en apparence, de nombreuses erreurs expérimentales imposent une mise en forme spécifique et délicate des échantillons ainsi que de multiples corrections à appliquer aux mesures [130].

Les résultats sont présentés sous forme de viscosité élongationnelle en fonction du temps. Selon les matériaux thermoplastiques étudiés, plusieurs comportements et domaines se distinguent sur les courbes de viscosité élongationnelle en fonction du temps. A vitesse de déformation faible, un plateau est observée aux temps long et la viscosité élongationnelle en fonction du temps, dite « viscosité troutonienne », suit la viscosité linéaire en cisaillement (Figure 29) [131]. La valeur de la viscosité élongationnelle est alors égale à trois fois la viscosité linéaire. A vitesse de déformation élevée, le comportement élongationnel peut devenir non-linéaire et un phénomène de durcissement sous contrainte peut être observé par une augmentation de la viscosité élongationnelle par rapport à la viscosité linéaire (Figure 29). Ce phénomène a largement été mis en évidence pour de nombreux polymères thermoplastiques et l'origine provient de la présence de temps de relaxation long [132]. Les viscosités élongationnelles sont donc extrêmement sensibles à la structure macromoléculaire à vitesse de déformation élevée. En effet, le phénomène de durcissement sous contrainte est systématiquement accentué par la présence de branchements longs [132] ainsi que par la présence de fractions de hautes masses molaires [133], même en faible concentration.

Les mesures de viscosité élongationnelle sont hautement représentatives des phénomènes rencontrés dans les procédés de mise en œuvre présentant des écoulements élongationnels et des tendances ont pu être dégagées avec l'extrusion-gonflage notamment vis-à-vis des la qualité des films ainsi obtenus [134]. En effet, des valeurs élevées de force de tirage ont été mises en relation avec la stabilité des bulles par le biais de la viscosité élongationnelle. La viscosité élongationnelle pilote donc la mise en forme par extrusion gonflage des polymères thermoplastiques et des valeurs élevées sont préférables pour une stabilité accrue du procédé. L'augmentation des masses molaires et l'apparition du durcissement sous contrainte permettent de remplir les conditions requises de stabilité et d'homogénéité des films gonflés.

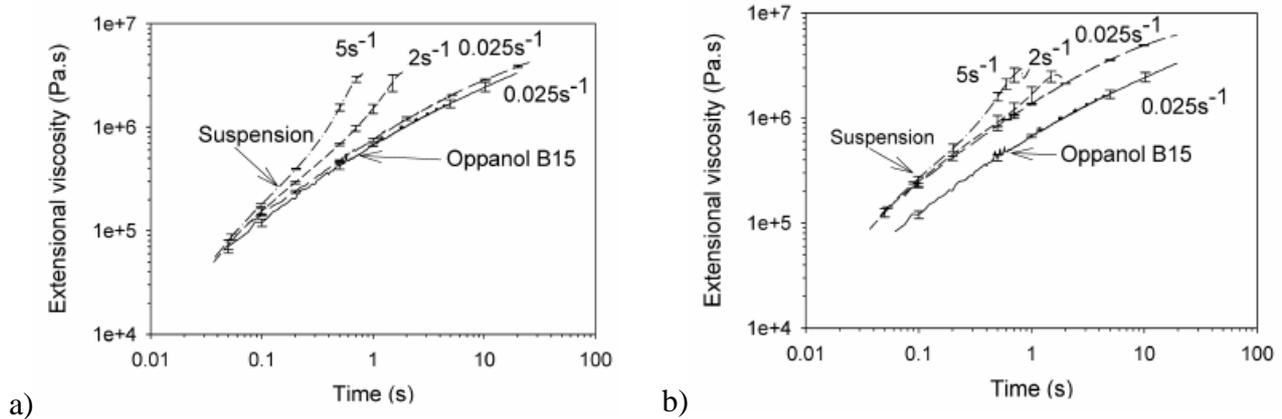


Figure 30 : Viscosité élongationnelle à 25°C d'un polyisobutène OPPANNOL B15 chargé avec des billes de polystyrène monodisperses de 700 nm à une fraction volumique de 0,06 (a) et de 0,25 (b) [135]

Concernant les polymères chargés, la présence des charges affecte le comportement élongationnel de la matrice, notamment, la viscosité élongationnelle et le phénomène de durcissement sous contrainte. Avec le taux de charge, les niveaux de viscosité élongationnelle sont tirés vers des valeurs supérieures mais les phénomènes majeurs apparaissent sur le durcissement sous contrainte (Figure 30). En effet, l'inhibition du durcissement est observée à taux de charge élevé et vitesse de déformation élevée [136]. Cet effet a été attribué à la présence d'un flux de matière complexe autour des particules, notamment par la présence d'un champ de déformation par cisaillement supplémentaire [135]. De manière générale, peu d'influence de taille des charges a été mentionné et les effets hydrodynamiques dominent le comportement élongationnel des polymères chargés.

Les mélanges de polymères ont également été étudiés et le phénomène de durcissement a été identifié sur plusieurs systèmes en fonction des caractéristiques mécaniques de la phase dispersée. Dans un mélange PS / LDPE à matrice PS, le durcissement sous contrainte n'apparaît pas fortement modifié par la présence du LDPE, conjointement une déformation à la rupture du mélange inchangée par rapport à la matrice PS (Figure 31) [137] [138] [139]. Similairement, une matrice ABS contenant des charges élastomériques de polybutadiène présentent un durcissement inchangé de la matrice jusqu'à 20% volumique de charges [140]. Cependant, le comportement de la matrice ABS apparaît sérieusement modifié par la présence de polybutadiène rigidifié avec une absence de durcissement de la matrice ABS (Figure 31). Ce phénomène peut être interprété par la déformation de la phase dispersée à l'état fondu, observé sous déformation élongationnelle dans le cas d'une phase dispersée de PS dans une matrice de PMMA par exemple [141]. L'absence d'écoulement cisailant autour des particules à déformation appréciable, permettant un durcissement classique de

la matrice sous contrainte. La déformation et la rupture de la phase dispersée sont corrélées au rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée ainsi qu'à la tension interfaciale. Le diamètre moyen des gouttes après déformation a été évalué par l'intermédiaire du nombre capillaire critique et une bonne corrélation est obtenue avec les diamètres expérimentaux [141]. La déformation des gouttes dans une matrice à l'état fondu est possible via un rapport de viscosité adapté. Le comportement en étirage à l'état fondu du mélange de polymère sera très proche de la matrice, notamment pour des taux faibles de phase dispersée. Le phénomène de durcissement sera limité voire inhibé par la présence de charges indéformables dans la matrice fondue.

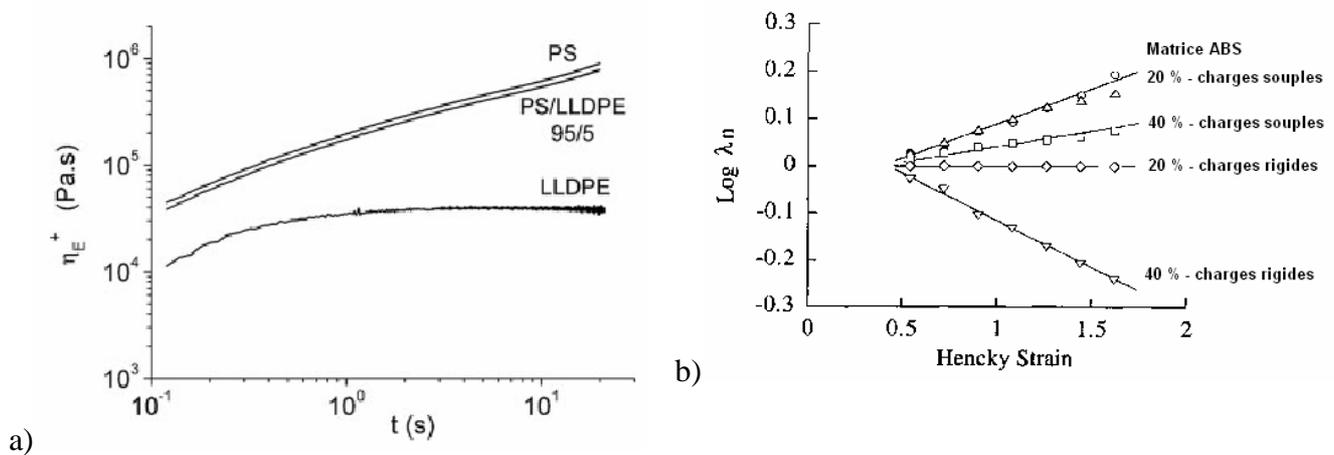


Figure 31 : Viscosité élongationnelle d'un mélange PS / LLDPE (95:5), de la matrice PS et de la goutte LLDPE (a) [137] et dépendance du paramètre de durcissement λ_n en fonction du taux et du type charge polybutadiène dans une matrice ABS (b) [140]

2.2. MELANGES DE POLYMERES A BASE D'AMIDON THERMOPLASTIQUE

De nombreux mélanges de polymères binaires et ternaires à base d'amidon plastifié et / ou gélatinisé avec des matrices thermoplastiques synthétiques ont été développés depuis une vingtaine d'années. En effet, la plastification de l'amidon étant un procédé de mieux en mieux connu, les mélanges d'amidon thermoplastique avec des matrices polymères représentent un moyen d'atteindre des objectifs de réduction de coûts en augmentant la part du polymère biosourcé tout en minimisant les pertes de propriétés mécaniques. Les mélanges majeurs ont été rassemblés dans les Tableau 3 et Tableau 4. En parallèle, de nombreux mélanges d'amidon thermoplastique avec des matrices polyester ont été industrialisés et commercialisés par différentes entreprises (Novamont, Sphère, Plantic, ...), témoignant de l'engouement autour des mélanges à base d'amidon thermoplastique. Par

la suite, seuls certains mélanges seront traités avec une attention particulière sur les mélanges à base d'amidon plastifié avec les matrices polyester compostables.

Tableau 3 : Liste non exhaustive des mélanges d'amidon thermoplastique avec des polymères synthétiques non compostables

Systèmes binaires étudiés	Références
Amidon thermoplastique / PE	[142–148], [108]
Amidon thermoplastique / PP	[148]
Amidon thermoplastique / PS	[149]
Amidon thermoplastique / EVOH	[150–152]
Amidon thermoplastique / PVA	[153]
Amidon thermoplastique / PVAc	[154]
Amidon thermoplastique / PA 11	[155]
Amidon thermoplastique / PU	[156]

Tableau 4 : Liste non exhaustive des mélanges d'amidon thermoplastique avec des matrices de type polyester synthétique compostable

Systèmes binaires (et ternaires) étudiés	Références
Amidon thermoplastique / PCL	[157–164]
Amidon gélatinisé / PCL	[165]
Amidon thermoplastique / PHA – PHB – PHBV	[166], [167]
Amidon thermoplastique / PLA	[158], [163], [168–172]
Amidon gélatinisé / PLA	[173]
Amidon gélatinisé / PLA / EVOH	[174]
Amidon thermoplastique / PEA	[157], [163], [175]
Amidon thermoplastique / PBSA	[157], [163], [175]
Amidon thermoplastique / PBS	[176]
Amidon gélatinisé / PBS	[165], [177]
Amidon thermoplastique / PBAT	[157], [163], [178]
Amidon thermoplastique / PCL / PLA	[179]
Amidon thermoplastique / PBAT / PLA	[180]
Amidon thermoplastique / PBAT / PHA	[181]
Amidon thermoplastique / PHEE	[182], [183]
Amidon thermoplastique / PPC	[184]

2.2.1. Plastification de l'amidon et contrôle de la morphologie

L'utilisation d'amidon thermoplastique ou gélatinisé permet le contrôle de la morphologie des mélanges avec des polymères synthétiques [164] [143] [159] [185] [182]. La viscosité et l'élasticité de l'amidon plastifié varie avec le taux de glycérol ajouté lors de la plastification et des morphologies dispersées de gouttes ou fibrilles d'amidon plastifié dans des matrices polymère thermoplastique peuvent être atteintes. L'utilisation d'un procédé d'extrusion monoétape rassemblant la plastification de l'amidon et son mélange (Figure 32) permet un contrôle de la morphologie par le rapport de viscosité entre la phase amidon thermoplastique et les matrices utilisées. En effet, selon les matrices utilisées, le taux de glycérol optimal est différent et a largement été corrélé avec le rapport de viscosité. Dans le cas de mélanges amidon thermoplastique / PE réalisé à 150°C, le taux de glycérol optimal est de 36% et 30% minimum de glycérol est requis afin d'observer une morphologie fibrillaire [143] (Figure 33).

Concernant les mélanges d'amidon gélatinisé avec des matrices de type PCL, la morphologie développée dépend des taux d'eau et de glycérol apportés lors de la gélatinisation de l'amidon [164]. Cependant, un gain morphologique par rapport à l'amidon granulaire n'est uniquement observé lorsque le taux d'eau apporté est élevé de l'ordre de 50 – 60% (base amidon sec). La présence d'eau peut être préjudiciable dans ces mélanges mais les temps de séjour faibles couplés à une évaporation efficace de l'eau de gélatinisation permettent de réduire la dégradation des matrices, et notamment des matrices polyester sensibles à l'humidité. Cependant, aucune influence du taux de glycérol et du rapport de viscosité n'a été notée sur la taille des gouttes dispersées d'amidon plastifié lorsque le taux de glycérol est supérieur à 36% dans les mélanges d'amidon thermoplastique / PCL réalisés à 110 – 130°C (selon les matrices PCL). En effet, les diamètres moyens en volumes des gouttes d'amidon plastifié sont systématiquement compris entre 1,8 et 2,6 μm [159]. Cette invariance de la tailles des gouttes d'amidon plastifié a été expliquée par la présence d'écoulements élongationnels en extrusion bivio plus efficaces que les écoulements cisailants pour la dispersion / déformation des gouttes. Une autre cause trouve son origine dans les interactions interfaciales naturelles entre l'amidon plastifié et certains polyesters, notamment la PCL, induisant un effet comptabilisant.

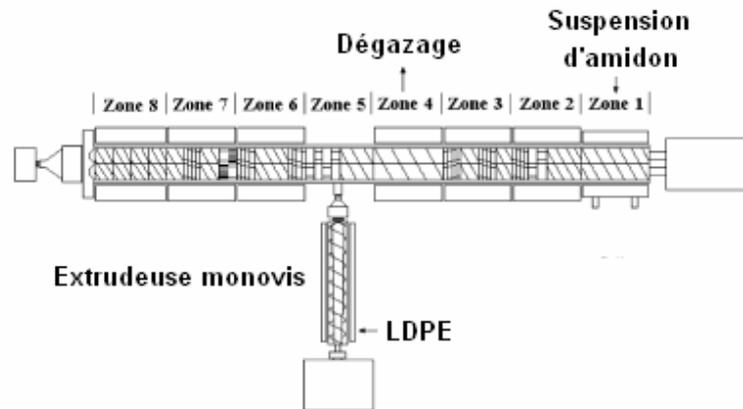


Figure 32 : Représentation schématique du procédé d'extrusion monoétape utilisé par Rodriguez-Gonzalez et al. pour les mélanges amidon thermoplastique / LDPE [143]

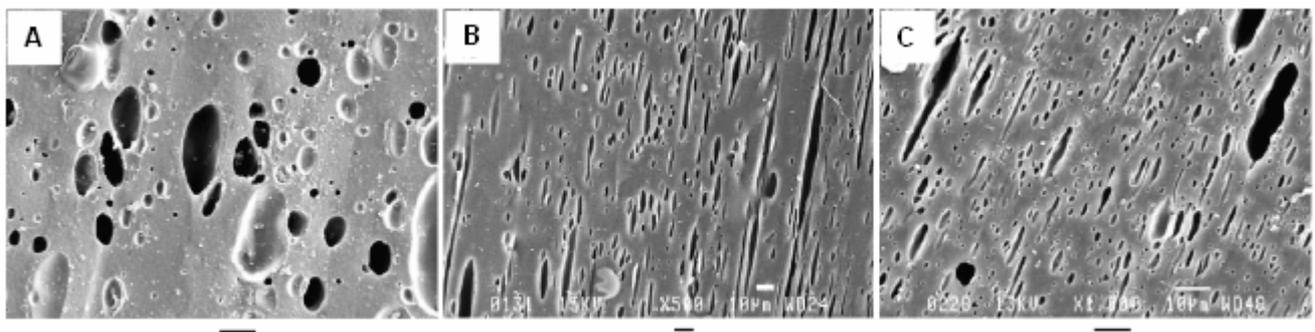


Figure 33 : Effet du taux de glycérol sur la morphologie développée dans les mélanges d'amidon thermoplastique à 30% massique avec une matrice LDPE dans un procédé d'extrusion monoétape à 150°C, 29% (a), 36% (b), 42% (c) [143]

2.2.2. Interfaces amidon thermoplastique / polyesters

Une phase fondue d'amidon peut être utilisée dans les mélanges de polymères par le biais d'une gélatinisation / plastification de l'amidon avant son mélange avec un polymère thermoplastique. Certains travaux ont montré des améliorations significatives au niveau de l'interface des mélanges. En effet, l'utilisation de l'amidon gélatinisé avec une matrice PLA provoque la disparition des cavitations interfaciales après cryofissuration [173]. Cet effet témoigne d'une meilleure adhésion interfaciale entre les amidons gélatinisés et les matrices PLA. Malgré un module d'élasticité légèrement inférieur dans le cas d'une charge d'amidon gélatinisé, une augmentation importante de

la résistance mécanique de 16,9 MPa à 27,8 MPa confirment la présence significative d'interactions interfaciales dans ces mélanges d'amidons gélatinisés à 30% massique avec une matrice PLA.

Des interactions interfaciales ont également été mentionnées dans les mélanges d'amidon thermoplastiques avec une matrice PCL [159]. En effet, une asymétrie apparaît sur les courbes de co-continuité avec un domaine de co-continuité compris en 55 et 65 % volumique d'amidon thermoplastique (Figure 34) témoignant d'une encapsulation préférentielle de la phase amidon thermoplastique par la PCL. Les interactions interfaciales entre la fonction carbonyle de la PCL et les fonctions hydroxyles de l'amidon a été démontrée dans ces systèmes par un déplacement de la bande d'absorption IR de la fonction carbonyle de la PCL. Les mélanges amidon thermoplastique / LDPE montrent une transparence accrue, cette observation a été discutée en relation avec l'absence de micro-cavitation à l'interface entre le LDPE et l'amidon [143] et la présence d'une fine couche de glycérol autour des particules d'amidon plastifié (Figure 35). En effet, l'interface entre l'amidon thermoplastique et les polyoléfines a été sondée par l'analyse des courbes d'émulsion suite à une compatibilisation interfaciale [144]. Les résultats indiquent que la concentration critique en compatibilisant est dépendante du taux de glycérol dans l'amidon plastifié. Une fine couche de glycérol autour de l'amidon plastifié apparaît crédible avec ces observations. De plus, une corrélation apparaît avec les variations de températures de transition vitreuse liée à la phase riche en glycérol. En effet, un déplacement de la température de transition des zones riches en glycérol vers des températures inférieures montrent la présence de cette fine couche de glycérol et d'interactions interfaciales dans les mélanges amidon thermoplastique / PCL [159].

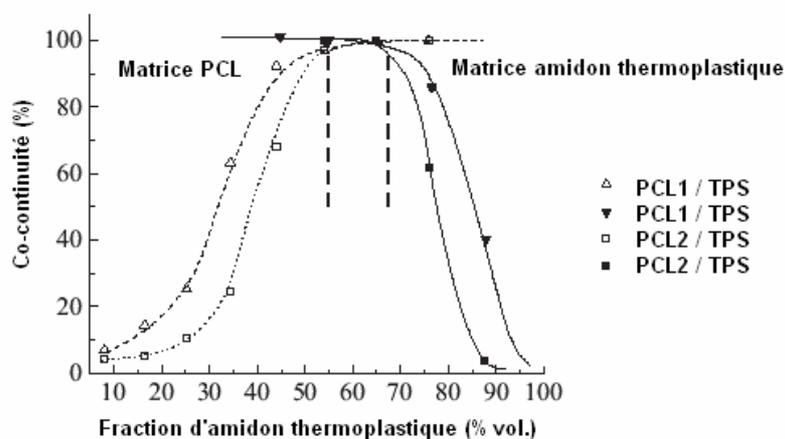


Figure 34 : Courbes de co-continuité PCL / amidon thermoplastiques avec 38% de glycérol en utilisant la technique d'extraction sélective [159]

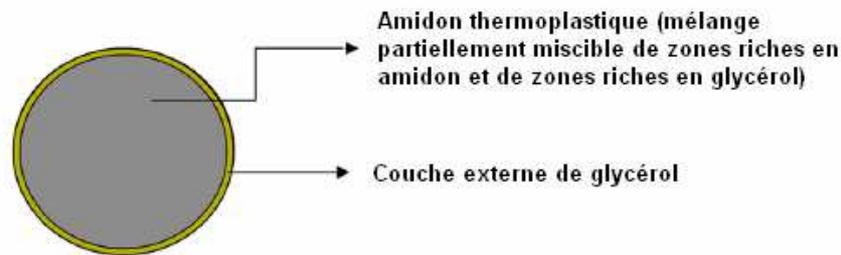


Figure 35 : Représentation schématique d'une goutte d'amidon thermoplastique dans une matrice LDPE [144]

2.2.3. Propriétés mécaniques des mélanges à base d'amidon thermoplastique

De nombreux travaux ont caractérisé les propriétés mécaniques des mélanges d'amidon plastifié avec des matrices diverses de type polyoléfines ou polyesters. Les propriétés mécaniques apparaissent largement dépendantes de la concentration en amidon thermoplastique, de son taux de glycérol et de son taux d'humidité.

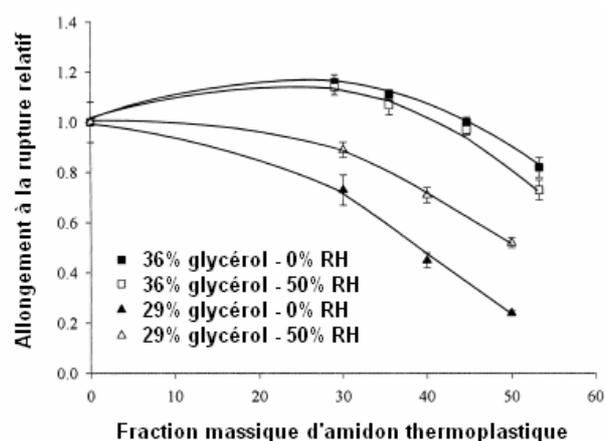
Les modules d'élasticité des mélanges d'amidon thermoplastique avec des matrices rigides, notamment de type PLA, diminuent systématiquement avec la fraction massique d'amidon thermoplastique indépendamment du taux de glycérol [170]. Avec des matrices moins rigides, de type PE [143], polyesters aliphatiques ou polyesters aromatiques / aliphatiques [157] [159] [175] [161], les variations de modules sont complexes et le taux de glycérol incorporé à l'amidon joue un rôle important. En effet, à taux de glycérol faible, une augmentation des modules d'élasticité est observée. A taux de glycérol élevé et d'humidité élevé, les modules d'élasticité ont tendance à diminuer. Le module de l'amidon thermoplastique étant dépendant du taux de glycérol, les variations s'expliquent globalement par des modèles mécaniques classiques de mélanges de type association série, parallèle et Kerner.

La contrainte au seuil des mélanges à base d'amidon thermoplastique diminue systématiquement avec la fraction d'amidon thermoplastique incorporée dans les matrices thermoplastique. Cependant,

l'évaluation du paramètre d'adhésion A du modèle de Nicolais et Narkis (relation (10)) fournit des valeurs négatives comprises entre -0,40 et -0,42 pour les mélanges amidon thermoplastique / LDPE [143], supérieures aux valeurs citées pour les mélanges à base d'amidon granulaire non plastifié. L'adhésion apparaît donc légèrement supérieure entre les matrices thermoplastiques et l'amidon thermoplastique. Les mélanges à matrice polyester présentant des interactions interfaciales significatives, révèlent un paramètre d'adhésion A de -0,75 pour les mélanges à matrice PCL [159] et de -0,83 pour les matrices PLA [172], confirmant également des interactions interfaciales de niveau relativement faible (Figure 36). L'utilisation des modèles mécaniques est néanmoins discutable étant donné que les morphologies fibrillaires de l'amidon thermoplastique ne remplissent pas les conditions requises pour l'utilisation des modèles en terme d'indéformabilité et de sphéricité de la charge.

Taux d'amidon thermoplastique	Contrainte au seuil	Module	Allongement à la rupture
wt.-%	MPa	MPa	%
0	19.1 ± 0.30	190.4 ± 0.7	>1 000
10	16.7 ± 0.60	162.1 ± 6.4	>1 000
20	14.4 ± 0.61	134.0 ± 5.5	>1 000
30	13.1 ± 0.51	118.0 ± 5.1	>1 000
40	11.2 ± 0.30	93.5 ± 2.0	>1 000
50	7.0 ± 0.45	73.1 ± 1.0	>1 000
60	5.0 ± 0.30	42.5 ± 1.2	836 ± 27
70	3.7 ± 0.40	31.7 ± 4.5	790 ± 47
80	2.2 ± 0.69	15.1 ± 2.0	455 ± 100
90	2.7 ± 0.30	21.0 ± 1.2	558 ± 130
100	0.5 ± 0.40	2.1 ± 1.0	181 ± 20

a)



b)

Figure 36 : Variation de la contrainte au seuil, du module d'élasticité et de l'allongement à la rupture des mélanges d'amidon thermoplastique à 38% de glycérol avec une matrice PCL (a) [159] et variation de l'allongement à la rupture des mélanges amidon thermoplastique / LDPE en fonction du taux de glycérol et du conditionnement de l'échantillon (b) [143]

Les modèles mécaniques relatifs à l'allongement à la rupture dans les systèmes non adhésifs et adhésifs prédisent une diminution rapide de l'allongement à la rupture dans les composites. Dans les mélanges à matrice PLA, cette diminution de l'allongement à la rupture après introduction d'amidon thermoplastique est largement observée en relation avec des tailles élevées des gouttes d'amidon plastifié [173] [170]. Cependant, certains systèmes présentent des caractéristiques mécaniques à la

rupture élevée jusqu'à des taux d'amidon plastifié de l'ordre de 40 – 50 % massique. Les mélanges d'amidon thermoplastique avec une matrice PCL, préparés par extrusion biphase monoétape, présentent des allongements à la rupture proches de la matrice PCL ($> 1000\%$), jusqu'à 50% massique d'amidon plastifié (Figure 36) [159]. Les allongements à la rupture peuvent également être supérieurs à la matrice dans le cas de mélanges à 30 % massique amidon thermoplastique dans une matrice LDPE. Cependant, le taux de glycérol et le conditionnement en humidité affectent l'allongement à la rupture et des taux élevés de glycérol favorisent des ductilités extrêmes, rarement observées dans les mélanges de polymères (Figure 36) [143]. Ces résultats montrent clairement que l'amidon thermoplastique participe aux propriétés mécaniques et à la ductilité du mélange par son élasticité et sa déformation, notamment à taux de glycérol élevé. Des interactions interfaciales apparaissent également nécessaires afin de réduire de la taille des gouttes et des fibrilles d'amidon plastifié lors de la mise en œuvre de la morphologie à l'état fondu.

3. COMPATIBILISATION DES MELANGES A BASE D'AMIDON

L'association de plusieurs polymères par mélange physique en extrusion représente une voie intéressante afin de réaliser des matériaux innovants en utilisant les propriétés de chaque phase polymère. Le développement de mélanges « haute performance » nécessite une compatibilisation entre les phases polymère en présence afin d'obtenir des propriétés globales satisfaisantes. En particulier, la compatibilisation vise à améliorer les propriétés mécaniques et les morphologies par le contrôle de l'énergie interfaciale, la génération d'une phase dispersée de taille réduite et l'amélioration du transfert de contraintes mécaniques entre la matrice et la charge [186].

La compatibilisation s'effectue souvent par extrusion réactive. En effet, les procédés batch requièrent généralement des temps de réactions longs et ne peuvent résoudre les problèmes de diffusion des réactifs et de gradient de température en raison des viscosités élevées des polymères. L'utilisation d'une extrudeuse baxis comme un réacteur chimique s'affranchit largement de ces limitations et permet de réaliser des réactions chimiques en absence de solvant. De plus, les conditions opératoires et les profils de vis variés proposés par l'extrusion baxis offrent un contrôle accru des temps de séjour des réactions. L'extrusion réactive permet donc de réduire les coûts de productions tout en limitant l'impact environnemental des matériaux dû à l'absence de solvant [186]. Les stratégies de compatibilisation des mélanges à base d'amidon sont nombreuses et impliquent des réactions chimiques entre les groupements hydroxyle de l'amidon et la matrice utilisée. Une interface peut donc être créée in-situ permettant de réduire l'énergie interfaciale. La fonctionnalisation des matrices thermoplastiques est la plus décrite dans la littérature mais n'est pas la seule à pouvoir atteindre les objectifs. La transesterification in-situ entre l'amidon et les polyesters est comparativement peu décrite mais sera également citée par quelques travaux innovants. Enfin, l'utilisation de copolymères amphiphiles sera évoquée par le biais de mélanges « non réactifs » étant donné que cette voie implique la synthèse préalable du copolymère. Enfin, la synthèse de copolymères à base d'amidon et de polyester sera décrite notamment par l'utilisation de la polymérisation par ouverture de cycle à partir des groupements hydroxyle de l'amidon.

3.1. STRATEGIES DE COMPATIBILISATION DES MELANGES A BASE D'AMIDON

3.1.1. Utilisation de matrices fonctionnalisées

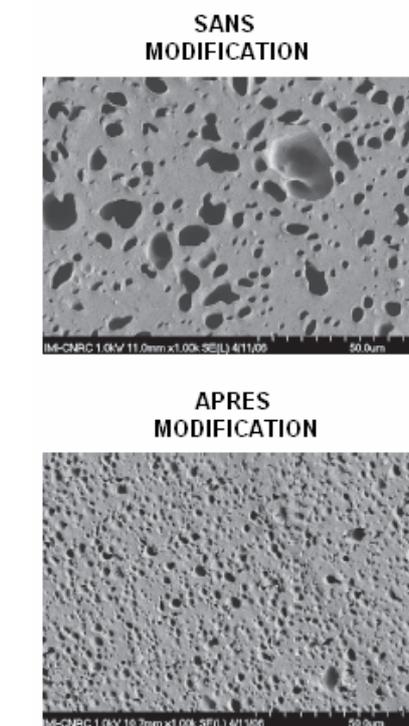
L'utilisation de matrices et de copolymères fonctionnalisés représente la stratégie de compatibilisation la plus commune. Dans le cadre des mélanges à base d'amidon, de nombreuses matrices fonctionnalisées avec des fonctions anhydride pendantes ont été utilisées et les principaux travaux ont été rassemblés dans le Tableau 5. La fonctionnalisation des matrices PE et polyester est souvent réalisée par le greffage d'anhydride maléique. Le greffage radicalaire de l'anhydride maléique est obtenu par l'action d'un peroxyde sur la matrice thermoplastique générant des radicaux sur le squelette carboné, permettant ainsi le greffage par le biais de l'ouverture de la double liaison de l'anhydride maléique [158] [187]. Le peroxyde le plus utilisé est le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (ou Luperox L101) qui, associé à 2% d'anhydride maléique (base massique PLA), produit des taux de maléation sur le PLA compris entre 0,2 et 0,65 % (base massique PLA), pour des concentrations en L101 de 0,1 à 0,5% (base massique PLA) [158]. La maléation du PLA peut s'effectuer aisément par extrusion réactive avec des concentrations de 0,25% de L101 pour 2% d'anhydride maléique [172]. Des réactions parallèles sont possibles par cette chimie engendrant des coupures de chaînes par β -scission [158] [188] sur les polyesters et des recombinaisons avec création d'espèces branchées et de structures gélifiées, notamment à taux de L101 élevé et température d'extrusion élevée [189]. La compatibilisation entre la matrice thermoplastique fonctionnalisée anhydride maléique avec l'amidon implique ensuite une réaction directe entre les fonctions anhydride pendantes et les groupements hydroxyle de l'amidon. Cette stratégie de compatibilisation nécessite néanmoins la fonctionnalisation préalable de la matrice et comporte donc deux étapes de mise en œuvre bien que des travaux ont montré la possibilité de générer les deux réactions simultanément (fonctionnalisation et réaction avec l'amidon) mais avec une efficacité moindre [172] [171].

Les morphologies sont ainsi améliorées, notamment dans les mélanges amidon thermoplastique / PLA avec une réduction de la taille de la phase dispersée, caractéristique de tensions interfaciales diminuées (Figure 37) [172]. Au niveau mécanique, des effets particulièrement notables se produisent sur l'allongement à la rupture des mélanges compatibilisés avec son augmentation drastique (Figure 37). Cet effet a été attribué à l'adhésion interfaciale à l'état solide entre les deux phases et à la réduction de la taille de la phase dispersée, par analogie avec les composites renforcés

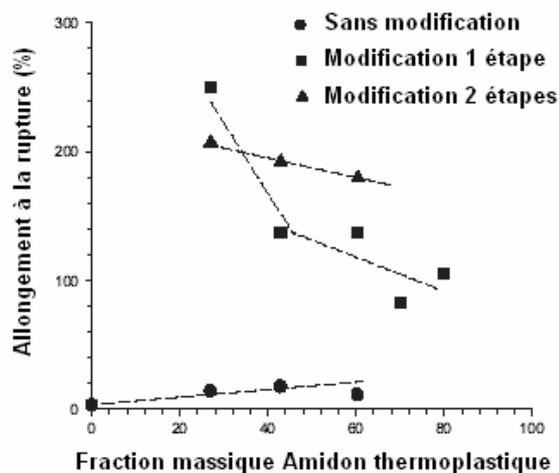
par des élastomères [172]. Cependant, ces effets ne sont pas systématiques. En effet, l'utilisation de PBAT-g-anhydride maléique dans des mélanges PBAT / talc, simulant une charge d'amidon, l'effet adhésif s'observe via une augmentation de la résistance mécanique et une légère diminution de l'allongement à la rupture dans les mélanges PBAT / talc [190].

Tableau 5 : Matrices fonctionnalisées utilisées en compatibilisation de mélanges à base d'amidon thermoplastique et amidon granulaire

Matrices ou copolymères réactif utilisé	Références
PE-g-anhydride maléique	[142], [144], [146], [191]
PLA-g-anhydride maléique	[158], [168], [172], [192]
PCL-g-anhydride maléique	[193–195]
PBAT-g-anhydride maléique	[190], [194], [196]
PBS-g-anhydride maléique	[194]



a)



b)

Figure 37 : Morphologies des mélanges amidon thermoplastique / PLA avec l'ajout de PLA-g-anhydride maléique (a) et allongement à la rupture de ces mélanges en fonction du taux d'amidon thermoplastique et du nombre d'étapes de modification (b) [172]

3.1.2. Utilisation de la transestérification

Les réactions de transestérification sont des réactions bien connues, notamment pour la production de biodiesel à partir d'acides gras [197], [198] et correspondent à des réactions équilibrées, soit, entre deux fonctions ester, soit entre une fonction ester et une fonction alcool (communément appelée alcoolyse) (Figure 38).

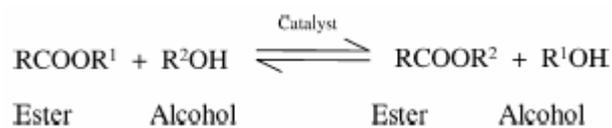


Figure 38 : Schéma général de la réaction de transestérification entre une fonction ester et une fonction alcool [197], [198]

L'utilisation de la transestérification entre l'amidon et les polyesters à des fins de compatibilisation, reste néanmoins relativement peu décrite. L'utilisation de réactions de transestérification entre l'amidon thermoplastique et un polyester a été mentionnée dans les travaux de Raquez et al., notamment par l'emploi d'un amidon thermoplastique préalablement fonctionalisé par des groupements acide carboxylique (Figure 39) [178] [199]. Un greffage a donc été rapporté entre la phase amidon thermoplastique et un effet compatibilisant observé sur les cryofractures et les propriétés mécaniques. Une adhésion significativement supérieure est obtenue avec une augmentation des modules d'élasticité, de la contrainte au seuil sans dégradation de l'allongement à la rupture. L'activation de la transestérification par l'introduction de l'anhydride maléique dans l'amidon se révèle largement supérieure comparée à l'activation de la transestérification via l'introduction de l'anhydride maléique dans le PBAT. Cet effet, observé lorsque l'amidon thermoplastique est en phase dispersée dans le PBAT, a été expliqué par une réactivité supérieure de l'amidon modifié. Des réactions d'estérification entre une fonction anhydride pendante d'un PBAT-g-anhydride maléique et un groupement hydroxyle d'une charge de talc, amorcés ou catalysés par l'octanoate d'étain et la DMAP, ont également été décrites par Raquez et al. [190]. Une augmentation de la masse greffée de PBAT sur le talc est observée par l'utilisation d'amorceurs ou de catalyseurs. Une amélioration nette de toutes les caractéristiques mécaniques est observée et les effets sont expliqués par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PBAT et la charge de talc, favorisant une meilleure dispersion des agglomérats de talc.

Des réactions de compatibilisation par transestérification sont mentionnées dans un système comprenant de l'amidon thermoplastique mélangé avec un poly(acétate de vinyle) (PVAc) en

présence de carbonate de sodium ou d'acétate de zinc ou de butanolate de titane [154]. Les réactions de transestérification entre l'amidon et le PVAc ont été observées par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C par l'apparition d'un acétate d'amidon et de poly(alcool vinylique) (PVA) (Figure 40). Des films homogènes, présentant une transition vitreuse unique, sont obtenus par cette méthode. Dans ces travaux, l'acétate de zinc possède la meilleure efficacité avec une augmentation drastique de la contrainte au seuil, preuve de l'adhésion à l'interface. La compatibilisation peut donc être effectuée in-situ en une seule étape par transestérification entre un amidon thermoplastique et des matrices présentant des fonctions esters.

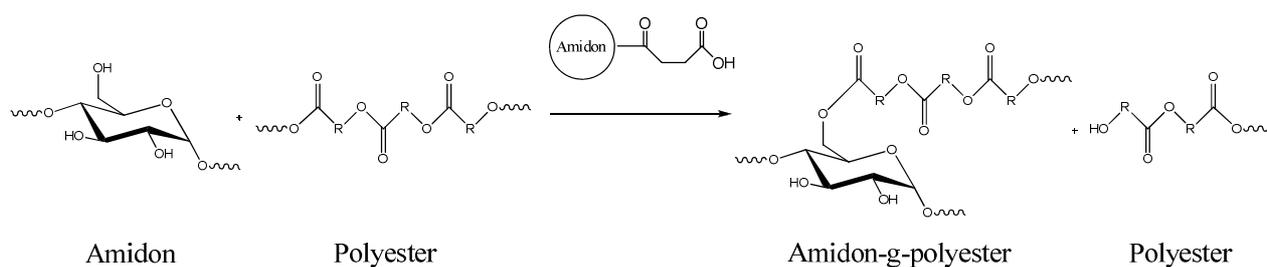


Figure 39 : Réaction de transestérification entre l'amidon thermoplastique et le PBAT, catalysée par l'amidon fonctionnalisé avec des groupements acide carboxylique [178]

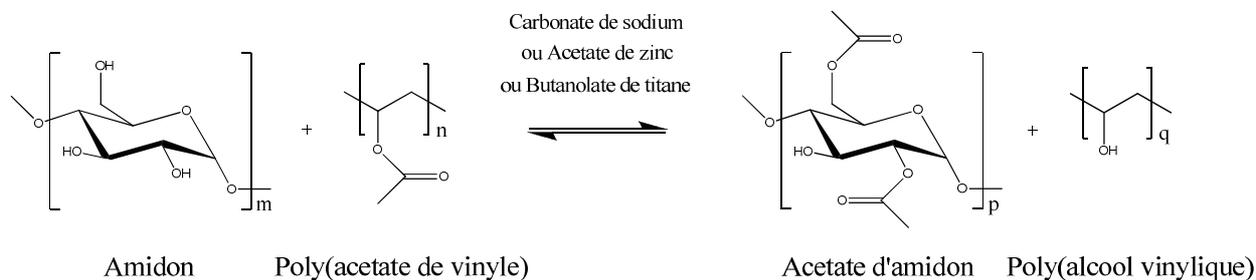


Figure 40 : Réaction de transestérification en présence de catalyseurs entre l'amidon et le PVAc [154]

3.1.3. Utilisation de copolymères amphiphiles

La compatibilisation d'un mélange de polymères à base de d'amidon granulaire ou thermoplastique peut également s'effectuer par l'incorporation de copolymères amphiphiles non réactifs à l'interface entre l'amidon et la matrice thermoplastique. En effet, sans réactions chimiques particulières, l'abaissement de l'énergie interfaciale par l'introduction du copolymère amphiphile peut être suffisant pour augmenter l'adhésion entre les deux phases.

Des copolymères de type amidon greffé PCL, dextrane greffé PCL, amidon greffé PLA ont été utilisés lors de mélanges d'amidon granulaire ou gélatinisé avec des matrices PCL et PLA [200] [201] [202] [203] [204]. Un effet compatibilisant à l'interface est systématiquement observé par analyse microscopique avec l'absence de cavitation à l'interface après ajout de compatibilisant. Les propriétés mécaniques sont également supérieures après l'introduction du compatibilisant, traduisant un réel effet d'adhésion à l'interface. Dans les mélanges amidon / PLA en présence de 5 à 10% massique de copolymère amidon-g-PLA, l'effet adhésif est particulièrement observé sur la contrainte au seuil et l'allongement à la rupture (Figure 41) [200]. Des effets similaires sur la contrainte au seuil sont observés dans les mélanges amidon / PCL compatibilisés avec 3 à 20 % massique d'amidon-g-PCL [203] [201] ou 5% massique de dextrane-g-PCL [202]. Cependant, des différences majeures de comportement mécanique apparaissent selon les architectures des copolymères introduits. Ces effets ont été analysés en terme de variation de cristallinité de la matrice polyester à proximité du copolymère et une relation apparaît avec la longueur de la chaîne polyester greffée sur le copolymère [201]. Une cristallinité supérieure de la matrice PCL est observée avec des copolymères à greffons PCL de longueur élevée, provoquant une chute drastique de l'allongement à la rupture du composites. Ces résultats montrent que l'effet compatibilisant n'est pas systématique et que l'architecture du copolymère doit être adaptée au système étudié.

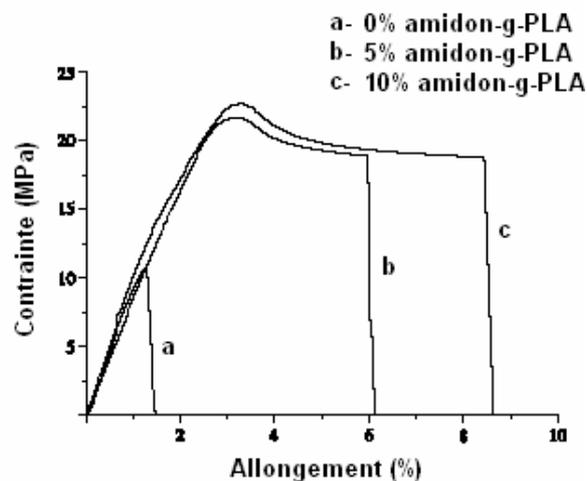


Figure 41 : Courbes contrainte – allongement en traction uniaxiale de mélanges amidon / PLA (40 : 60) en fonction de la concentration massique de copolymère amidon-g-PLA ajoutée [200]

Les copolymères amphiphiles de type amidon-g-PCL ont également été utilisés en substitution de l'amidon dans des matrices PCL [202]. Les analyses mécaniques révèlent un effet adhésif intense sur la contrainte au seuil avec une augmentation des modules d'élasticité attribuée à la cristallisation de la matrice PCL à proximité de l'amidon. La rigidité de l'interface peut donc être également

modulée dans ce type de mélange. D'une manière générale, les copolymères amphiphiles de type amidon greffé polyester présentent un pouvoir compatibilisant interfacial élevé. Cependant, leur synthèse doit être contrôlée et implique une phase de préparation spécifique. Une chimie basée sur la polymérisation par ouverture de monomères de type ester cyclique apparaît comme une solution appropriée à la synthèse de copolymères à architectures contrôlées.

3.2. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES AMIDON GREFFE POLYESTER PAR OUVERTURE DE CYCLES

La synthèse des polyesters est traditionnellement conduite par polycondensation à partir d'un hydroxyacide ou d'une combinaison de diols et diacides [186]. Cependant, cette polymérisation possède plusieurs inconvénients, notamment elle requiert des températures élevées et l'élimination de l'eau de condensation produite. Le contrôle des masses molaires des polyesters reste donc faible. Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle voie de synthèse des polyesters s'est imposée. La polymérisation par ouverture de cycle permet un contrôle des masses molaires ainsi que l'obtention de polyesters à hautes masses molaires [186].

Les mécanismes de la polymérisation par ouverture de cycle en présence d'amorceurs organométalliques et les récents catalyseurs organiques seront évoqués. Une attention particulière sera ensuite portée sur l'apport de l'extrusion réactive et le cas de l'ouverture des carbonates cycliques. La polymérisation par ouverture de cycle est également intéressante par la diversité des architectures macromoléculaires synthétisables. La synthèse d'amidon greffé polyester s'inspire largement de la polymérisation par ouverture de cycle et les principales architectures basées sur des motifs polysaccharides et polyesters seront traitées.

3.2.1. Polymérisation par ouverture de cycles carbonates et esters

3.2.1.1. Catalyseurs organométalliques et organiques

La polymérisation par ouverture de cycle esters et diesters de type ϵ -caprolactone et L-lactide nécessite l'utilisation d'amorceurs organométalliques de type alkoxides d'aluminium [205–207] ou alkoxide d'étain [208] par un mécanisme de coordination - insertion. Par ce mécanisme et en absence d'hydrolyse, la propagation des chaînes polyesters s'observe avec des débuts et des fins de chaînes parfaitement contrôlés par le métal M de l'alkoxide et du radical R de l'alkoxide. La

présence d'eau ou d'espèces hydroxylées engendre des réactions de transferts de chaînes [205] [206]. Cependant, l'utilisation des alkoxides d'aluminium implique des étapes de préparation lourdes, délicates et proscrites à des fins alimentaires, en raison de leur toxicité.

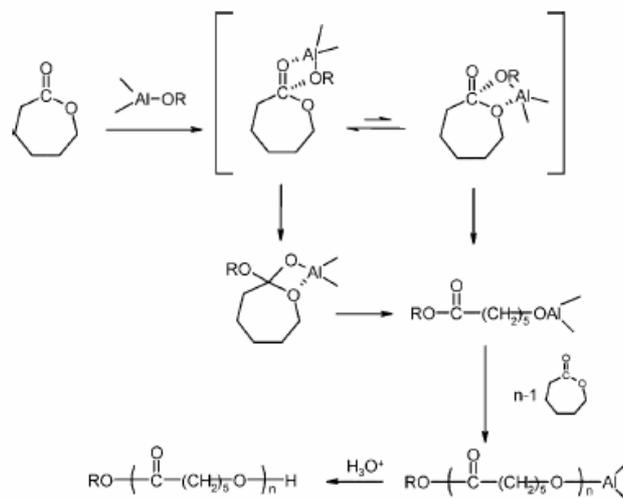
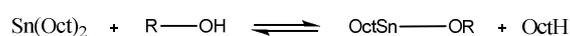


Figure 42 : Polymérisation par ouverture de cycle de l'é-caprolactone par un mécanisme de coordination – insertion [186]

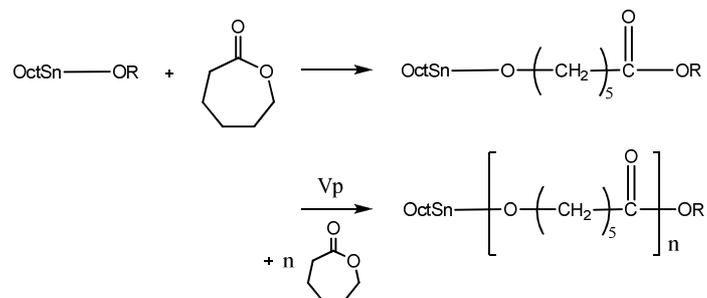
L'utilisation d'amorceurs à base d'étain(II) est largement préférée pour les applications alimentaires. L'octanoate d'étain, ou bis(2-ethylhexanoate) d'étain(II), est un amorceur largement décrit dans la littérature [209] [210] [211] [212] [208]. Un mécanisme de coordination-insertion, très proche des alkoxides a été démontré par des analyses MALDI-TOF. En effet, l'analyse des chaînes produites montre la présence de macromolécules en propagation liées à un atome d'étain et de macromolécules à fins de chaînes hydroxylées, temporairement désactivées par le biais des réactions de transfert. En solution, le mécanisme consiste donc en une étape préliminaire de production d'alkoxides d'étain in-situ via l'action d'une molécule hydroxylée, ou « co-amorceur » (Figure 43), suivie de la propagation des chaînes et de réactions de transfert dont les vitesses sont dépendantes de l'amorceur organométallique et du co-amorceur hydroxylé utilisé. En solution et à température de réaction modérée ($< 100^{\circ}\text{C}$), peu ou pas de terminaisons sont observées avec une relation linéaire entre la masse molaire du polyester et la conversion du monomère, démontrant le caractère vivant de la polymérisation des lactones et lactides avec l'octanoate d'étain [209]. En absence de co-amorceurs, la polymérisation de l'é-caprolactone est possible et apparaît contrôlée par les impuretés présentes dans le milieu réactionnel avec des cinétiques lentes [209]. Cependant, la présence d'un co-amorceur permet d'augmenter la vitesse de polymérisation et de contrôler la

masse molaire finale des polyesters par le contrôle du rapport $[La]_0/([Sn]_0+[OH]_0)$, dans le cas du L-lactide.

1) Formation de l'amorceur



2) Propagation des chaînes



2) Transfert de chaîne et début d'une nouvelle chaîne

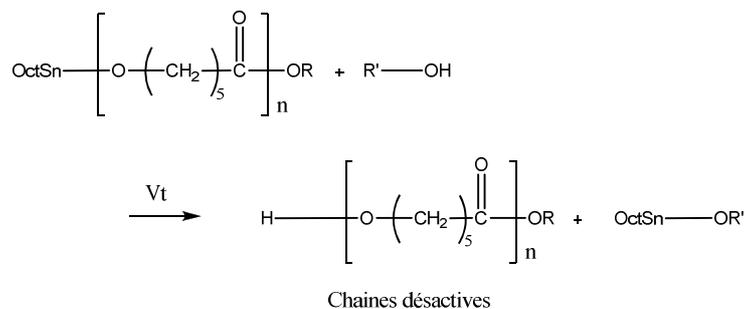


Figure 43 : Mécanismes simplifiés de polymérisation de l' ϵ -caprolactone par ouverture de cycle en présence d'octanoate d'étain et d'une fonction alcool

De nombreuses études sur la polymérisation du L-Lactide et de l' ϵ -caprolactone ont été menées en voie solvant, généralement dans du THF. Cependant, la production de tels polyesters peut également être conduite en masse et, notamment, par extrusion réactive. Des polyesters de hautes masses molaires peuvent être obtenus avec des temps de réactions de quelques minutes [189]. En effet, alors que la polymérisation du L-lactide requiert 40 min en ampoules scellées pour atteindre 98,5% de conversion du L-lactide, 99% de conversion du L-lactide a été obtenu en 7 min à 180°C avec un système amorçant $Sn(Oct)_2$ / triphénylphosphine $P(C_6H_5)_3$ et un ratio $[L - La] / [Sn] = 5000$ par extrusion bivis réactive ($D_{vis} = 25$ mm et $L/D = 48$). L'ajout de triphénylphosphine permet de retarder l'apparition des réactions de transestérification intra et intermoléculaires et des PLA de masse molaire moyenne en nombre proche de 90000 g.mol^{-1} et d'indice de polydispersité proche de 1,9 sont obtenus. Des résultats similaires sont mentionnés avec l' ϵ -caprolactone et un système amorçant à base de tri-*sec*-butanolate d'aluminium avec des temps de séjour de 2 min.

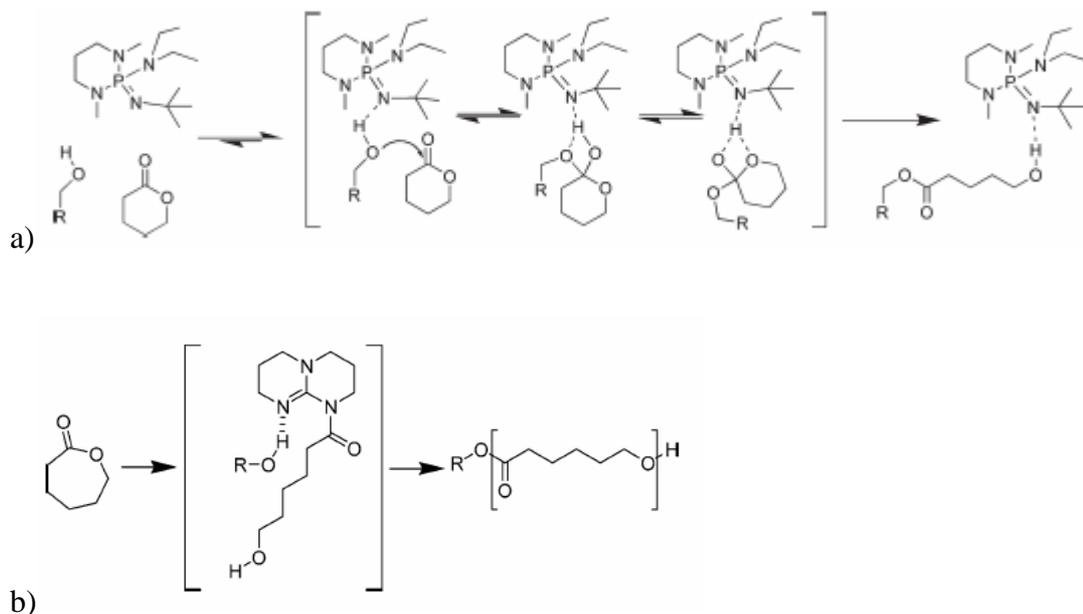


Figure 44 : Mécanisme proposé pour la polymérisation de la valérolactone avec activation des fins de chaînes par la superbase BEMP [213]; Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone par activation « bimoléculaire » du monomère et des fonctions alcool par le TBD [214]

Récemment, l'utilisation de catalyseurs 100% organiques a pris de l'ampleur dans la littérature scientifique [213] [215] [216]. Pyridines [217], guanidines [218] [214], amidines [214], systèmes thiourée – amines [219], carbènes N-hétérocycliques [220], superbases phosphazènes [221], phosphines [222], systèmes enzymatiques [223], acides aminés [224] et acides sulfoniques [225] provoquent la polymérisation des esters cycliques et diesters cycliques. A l'instar des amorceurs organométalliques, les catalyseurs organiques sont décrits comme de réels catalyseurs. En effet, bien que les mécanismes de la polymérisation avec les catalyseurs organiques soient toujours peu décrits, les premières études mécanistiques montrent que les catalyseurs organiques ne sont pas consommés durant la réaction, contrairement aux amorceurs organométalliques [213]. Les superbases phosphazènes de type BEMP sont capables de polymériser le L-lactide en quelques jours en solution à température ambiante et en présence d'une molécule hydroxylée [221]. Les études mécanistiques préliminaires ont montré un mécanisme pseudoanionique pour les superbases phosphazènes avec une activation des fonctions alcool de l'amorceur et des fins de chaîne (Figure 44). Dans le cas de la base guanidine TBD [218] [214], un mécanisme similaire a été proposé mais, étant donné son activité spectaculaire comparée aux autres bases guanidine, une activation simultanée du monomère et des fonctions alcool apparaît possible (Figure 44). En effet, le TBD présente une activité remarquable pour la polymérisation du L-lactide avec des temps de polymérisation inférieurs à 20s dans du CH_2Cl_2 à température ambiante pour des concentrations de

l'ordre de 0,1 % (base molaire L-lactide). Le PLA produit possède des masses molaires de l'ordre de 25 000 g.mol⁻¹ et des indices de polydispersité de l'ordre de 1,2 [218]. Ce système catalytique à base de TBD reste néanmoins un des seuls à pouvoir surpasser les amorceurs organométalliques. L'activité catalytique des catalyseurs organiques doit néanmoins être stoppée dans un excès d'acide afin de réduire les réactions de transestérification, montrant que la plupart des catalyseurs organiques sont également très actifs pour des réactions de transestérification.

3.2.1.2. Intérêt du triméthylène carbonate

Les carbonates cycliques à 5 atomes (propylène carbonate et éthylène carbonate) sont difficilement polymérisables par ouverture de cycle du fait de leur stabilité thermodynamique [226–228]. Cependant, les cycles carbonates à 6, substitués ou non, de type triméthylène carbonate (TMC ou 1,3-dioxan-2-one, Figure 45), peuvent aisément être polymérisés [229]. Les polycarbonates cycliques présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes ainsi que des propriétés physico-chimiques particulières. D'un point de vue environnemental, les polycarbonates peuvent être considérés comme consommateurs de CO₂ étant donné que leur synthèse peut être faite à partir CO₂ et d'un cycle de type oxirane (donnant un carbonate cyclique à 5 atomes) suivie d'une étape de transestérification avec des diols [226]. Cependant, les techniques de synthèse actuelles s'affranchissent de toutes ces étapes et les méthodes de synthèse du TMC les plus courantes en laboratoire consistent en une réaction entre l'éthylchloroformate et le propane-1,3-diol en présence de triéthylamine avec des rendements de l'ordre de 60% [229]. Cette voie possède l'avantage de pouvoir aisément introduire divers substituants sur le monomère TMC et d'augmenter la diversité des monomères cycliques de type carbonate. La polymérisation par ouverture du TMC fournit donc un polytriméthylène carbonate (PTMC). Il présente des propriétés thermiques et mécaniques d'intérêt. En effet, le PTMC est un polymère thermoplastique au comportement mécanique de type élastomère à température ambiante avec des modules d'élasticité faibles et des allongements à la rupture élevés [230] [231]. Ces propriétés résultent d'une absence de cristallinité et d'une température de transition vitreuse d'environ -15°C pour des masses molaires moyennes en nombre proches de 55 000 g.mol⁻¹. Le PTMC présente également la propriété d'être biocompatible, donc toléré pour des applications médicales et pharmaceutiques [232]. Son utilisation reste cependant restreinte à des applications dans le secteur médical où le PTMC est principalement copolymérisé avec du L-Lactide et de l' ϵ -caprolactone afin de contrôler la vitesse de dégradation et les propriétés mécaniques des copolymères [233] [234]. Actuellement, le PTMC peut trouver une place dans des applications à grande échelle par copolymérisation en voie fondue avec le PLA [235] ou par mélange physique PTMC / PLA, présentant des réactions spontanées de compatibilisation [236] par

transestérification à l'interface et apportant la souplesse et la ductilité nécessaire au PLA pour s'ouvrir à de nouvelles applications [237] [238].

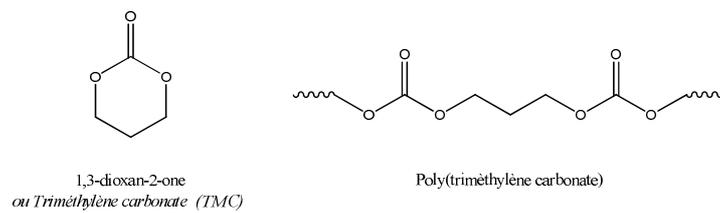


Figure 45 : Structure du TMC et du PTMC [229]

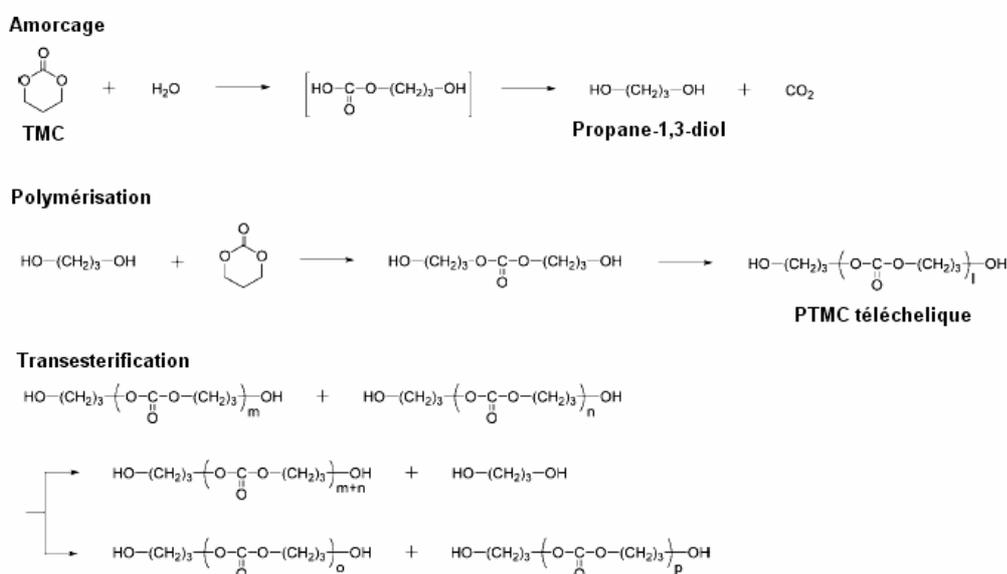


Figure 46 : Polymérisation du TMC en milieu aqueux, en absence de catalyseur et production de PTMC téléchelique [239]

Bien que la polymérisation du TMC soit connue depuis les années 1930 [240], son essor a suivi les travaux sur la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone et du L-Lactide. Récemment, sa polymérisation spontanée a été observée sous certaines conditions de purification [241]. Des réactions également spontanées entre l'eau et le TMC peuvent produire du propane-1,3-diol après décarboxylation et induire la polymérisation du TMC en PTMC téléchelique en absence d'amorceur et de catalyseur [239] (Figure 46). D'une manière générale, la polymérisation du TMC est donc aisée par rapport à l' ϵ -caprolactone et le L-lactide et présente des mécanismes de polymérisation très proches de ceux des esters et diesters cycliques avec les amorceurs à base d'étain et de co-amorceurs hydroxylés [229], [242], [243]. Les catalyseurs organiques de type base guanidine et superbases phosphazènes présentent également des activités intéressantes pour la

polymérisation du TMC [244–248]. Le Tableau 6 rassemble quelques données expérimentales et cinétiques comparatives entre différents systèmes d'amorçage de la polymérisation du TMC.

Tableau 6 : Liste de conditions expérimentales utilisée pour la polymérisation du TMC, conversion et masse molaires moyenne en nombre

Catalyseur / Amorceur	Co-Amorceur	Conditions (Solvant, Température, [TMC] ₀ :[catalyseur] ₀ :[OH] ₀)	Temps	Conversion (%)	Mn (g.mol ⁻¹)	Ref.
SnOct ₂	-	Chlorobenzène, 80°C, 20:1:0	72 h	5%	-	[242]
SnOct ₂	BenzOH	Chlorobenzène, 80°C, 500:1:1,7	80 h	93%	28000	[242]
SnOct ₂	-	En masse, 160°C, 500:1:0	4 h	92%	30000	[242]
BuSnCl ₃	-	En masse, Haute température	-	-	250000	[243]
TBD	BenzOH	HCl, 25°C, 50000:1:1000	15 min	> 99%	5000	[245]
TBD	BenzOH	HCl, 25°C, 50000:1:100	360 min	> 99%	42000	[245]
MTDB	BenzOH	HCl, 25°C, 50000:1:1000	180 min	> 99%	4800	[245]
Al(OTf) ₃	BenzOH	En masse, 150°C, 10000:1:10	20 min	92%	61000	[249]
DMAP	BenzOH	En masse, 110°C, 10000:1:20	120 min	97%	42000	[244]
TBD	BenzOH	En masse, 110°C, 10000:1:20	120 min	97%	45000	[244]
BEMP	BenzOH	En masse, 110°C, 10000:1:20	60 min	60%	29000	[244]
BEMP	GLY	En masse, 60°C, 500:1:5	20 min	94%	9100	[244]
-	H ₂ O	En masse, 145°C, 1:0:1,4	8 h	-	18000	[239]
-	-	En masse, 100°C,	7 jours	90%	65000	[250]

3.2.2. Synthèse des amidons greffés polyesters

La polymérisation par ouverture de cycle comme l' ϵ -caprolactone, le L-lactide ou le TMC est co-amorcée par tout type de groupement hydroxyle en combinaison avec des amorceurs organométalliques comme l'octanoate d'étain ou des catalyseurs organiques. Des matrices fonctionnalisées avec des groupements hydroxyle peuvent donc être utilisées comme substrat de base pour la polymérisation et la réalisation d'architectures macromoléculaires complexes. Par exemple, des architectures de type « doubles blocs » ont été réalisées à partir de matrices thermoplastiques fonctionnalisées PMMA-OH, PS-OH et PEO-OH en combinaison avec l'ouverture du TMC à l'aide de catalyseurs organiques [245]. De nouvelles structures à blocs de types PMMA-b-PTMC, PS-b-PTMC et PEO-b-PTMC ont donc été créées des DP compris entre 40 et 100 pour le

TMC et des rendements supérieurs à 99%. Des architectures en peigne peuvent également être obtenues à partir de poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH) [251]. L' ϵ -caprolactone a été polymérisé à partir des groupements hydroxyle de l'EVOH en masse à 180°C en utilisant l'octanoate d'étain comme amorceur et un EVOH-g-PCL a donc été synthétisé. De telles structures peuvent également être réalisées par extrusion réactive présentant l'avantage d'une modification rapide de matrices de type EVOH par l' ϵ -caprolactone, amorcé par l'octanoate d'étain [252]. A partir d'un poly(alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) présentant des groupements alcoolate anioniques résiduels, la polymérisation de l' ϵ -caprolactone est possible en absence d'amorceur. Des architectures en peigne avec des greffons PCL de DP compris entre 2 et 5,5 ont été obtenus et avec des taux de substitution de groupements hydroxyle compris entre 14 et 63%, dépendant du ratio initial $[\epsilon\text{-caprolactone}]_0 / [\text{OH}]_0$ [253].

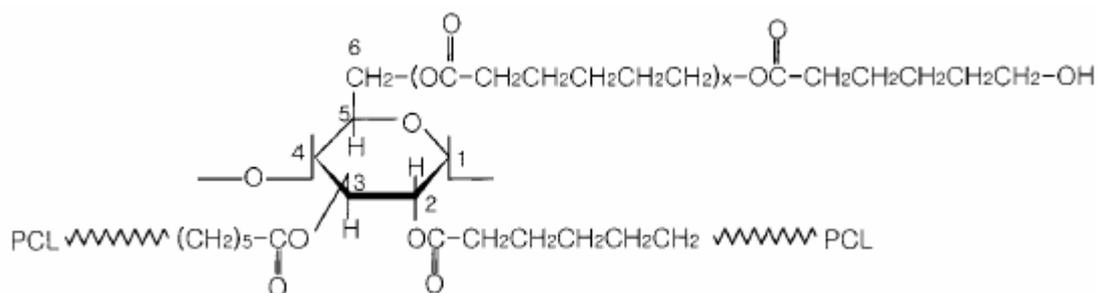


Figure 47 : Structure d'un copolymère amidon-g-PCL [254]

L'amidon et les polysaccharides présentent de nombreux groupements hydroxyle et le greffage de divers monomères sur les polysaccharides est largement mentionné. En marge du greffage de monomères, l'amidon peut aisément être modifié, en particulier en esters d'amidon via des réactions avec des anhydrides à pH et température élevés, en batch ou en extrusion réactive [255–258]. De nombreux monomères acryliques ont également été polymérisés par extrusion réactive avec l'amidon fournissant, par exemple, des copolymères amidons greffé polyacrylonitrile non biodégradables [259]. Cependant, les polymérisations par ouverture des lactones, lactides et carbonates cycliques à partir des groupements hydroxyle de l'amidon sont comparativement peu cités et font l'objet d'études récentes (Figure 47) (Tableau 7) [158], [254], [260–279]. Les principales difficultés résident dans la production importante d'homopolymère, des taux de greffage faibles et l'absence de contrôle des structures générées. En effet, une fraction homopolymère est généralement produite en marge du greffage sur l'amidon, notamment via l'utilisation de l'octanoate d'étain comme amorceur [254], [261]. L'homopolymérisation a été discutée en relation avec la présence d'humidité et de réactions secondaires de transestérification. La stratégie la plus efficace pour

greffer des polyesters sur les polysaccharides et contrôler l'architecture consiste à utiliser des amidons préalablement silylés, solubles dans des solvants organiques de type THF ou toluène [264] [270] [276]. Une autre stratégie consiste en la formation d'alkoxides directement sur les groupements hydroxyle de l'amidon, par une réaction préliminaire entre l'amidon et le triethyl aluminium. Des alkoxides d'aluminium sont ainsi formés à la surface des granules d'amidon et un greffage en masse peut être obtenu avec un taux de greffage proche de 90% en moins de 5 min [261]. Le couplage silylation – triethyl aluminum se positionne donc la meilleure méthode pour réaliser rapidement des amidons greffés polyesters à architectures contrôlées [260] [263]. Seul les imidazoles [268] et la DMAP [277] sont répertoriés comme catalyseurs organiques et ils semblent très prometteurs. La production des copolymères polysaccharides greffés polyester par extrusion réactive étant très peu décrite, mis à part quelques brevets [280], [281], les catalyseurs organiques y trouveront sans doute une place, notamment si les cinétiques de greffage et leur sélectivité vis-à-vis de l'humidité et de l'amidon sont intéressantes.

Tableau 7 : Liste des principaux résultats et conditions utilisées pour le synthèse de copolymères de polysaccharides greffés polyester obtenus par polymérisation d'ouverture de cycles ester et diester

Site d'amorçage	Monomère	Amorceur / Catalyseur	Conditions (préparations spécifiques, température, solvant, temps)	Résultats	Ref.
Amidon	ϵ -CL	SnOct ₂	150°C, 5h	Conversion = 99% Taux de greffage = 14 %	[261]
Amidon	ϵ -CL	Ti(OiPr) ₃	100°C, 24h	Conversion = 98,5% Taux de greffage = 20 %	[261]
Amidon	ϵ -CL	AlEt ₃	AlEt ₃ -Amidon 90°C, 3min	Conversion > 99,9% Taux de greffage = 90 %	[261]
Amidon	ϵ -CL	AlEt ₃	Silylation HDMS + AlEt ₃ -Amidon THF, 60°C, 70h	F _{PCL} = 0,6-0,9 DP _{PCL} = 13-20	[260]
Amidon	ϵ -CL	SnOct ₂	[AMIM]Cl, 110°C, 28h	Taux de greffage = 25 %	[262]
Amylose	L-lactide	SnOct ₂	Silylation BSA + AlEt ₃ -Amidon Toluène, 100°C, 20h	DS=0,06-0,99 DP _{PLA} = 20-200 Conversion = 43-70% F _{PLA} = 0,35-0,99	[263]
Dextrane	ϵ -CL	SnOct ₂	Silylation HDMS Toluene, 100°C, 40-70h	DS=0,6-0,9 DP _{PCL} = 5-30 Conversion = 83-100% F _{PCL} = 0,26-0,77	[264]

Site d'amorçage	Monomère	Amorceur / Catalyseur	Conditions (préparations spécifiques, température, solvant, temps)	Résultats	Ref.
Amidon	ϵ -CL	N-methyl imidazole	En masse, 150°C, 2-8h	Pas d'homopolymère Taux de greffage = 12 - 55 %	[268]
Triacétate d'amidon transglucosylé	ϵ -CL	SnOct ₂	En masse, 140°C, 18h	Conversion = 90-99% DP _{PCL} = 4-20 DS=0,2-0,6	[269]
Dextrane	L-lactide	SnOct ₂	Silylation HDMS Toluène, 100°C, 20h	DS=0,4-1,8 DP _{PCL} = 1,5-34 Conversion = 83-100% F _{PCL} = 0,10-0,88	[270]
Amidon	L-lactide	Sn(Oct) ₂	[AMIM]Cl, 100°C, 10h	Taux de greffage = 17-30 %	[272]
Ethylcellulose	ϵ -CL copolymérisé L-lactide	Sn(Oct) ₂	ϵ -CL : Xylène, 120°C L-Lactide : En masse, 120°C		[274]
Amidon	ϵ -CL	Sn(Oct) ₂	Gélatinisation En masse, 100°C, 20h	Conversion = 37 – 91% DS _{C6} = 0,045 – 0,17 DS _{C2-C3} = 0,33 – 0,60 DP = 1,1 – 4,7	[254]
Amidon	p-dioxanone	Sn(Oct) ₂	En masse, 80°C, 48h	Conversion = 37 – 91% DS _{C6} = 0,2 – 1,06 DS _{C2-C3} = 0,43 – 0,89 DP = 4,2 – 9	[275]
Amidon	ϵ -CL	Al(OiPr) ₃	Silylation HDMS THF, 50°C, 24h	DS=0,2-0,72 DP _{PCL} = 40-54 Conversion = 96,5 - >99% Taux de greffage = 28-58	[276]
Cellulose	L-lactide	DMAP	[AMIM]Cl, 80°C	MS = 0,99 – 12,28	[277]

CHAPITRE 2 : MATERIELS & METHODES

1. PLASTIFICATION DE LA FARINE & MELANGES AVEC LES POLYESTERS

1.1. EXTRUSION BIVIS : CONFIGURATION & REFERENCES MATERIAUX

1.1.1. Configuration A : Plastification de l'amidon et de la farine

Une farine de maïs standard, un amidon de maïs standard et un glycérol d'origine végétale (pureté 99%) ont été utilisés. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et les taux d'amylose de la farine et de l'amidon sont rassemblés en Annexe 1.

L'amidon et la farine ont été mis en œuvre avec une extrudeuse Clextral BC21 (rapport L/D = 600/25), équipée d'un fourreau à 6 modules de chauffage électrique et de refroidissement hydraulique

L'amidon ou la farine, préalablement séchés une nuit à 60°C, ont été introduits en zone n°1 par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique Ktron. Le glycérol est injecté par une pompe volumétrique en zone n°1 et la matière extrudée à travers une filière rhéologique, décrite en Annexe 5, de diamètre 3 mm et de longueur 25 mm. Le procédé d'extrusion de la farine est schématisé en Figure 48.

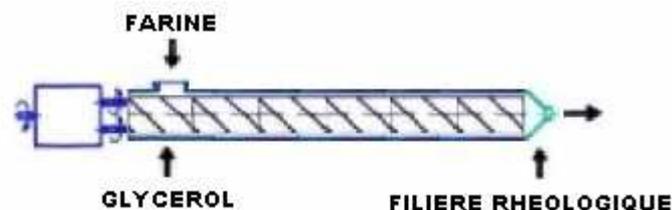


Figure 48 : Schéma du procédé d'extrusion de la farine et de l'amidon plastifié par la configuration A

Les conditions opératoires classiques d'extrusion de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée sont les suivantes :

- Débit amidon : $1150 \text{ g.h}^{-1} (\pm 50 \text{ g.h}^{-1})$
- Débit farine : $1250 \text{ g.h}^{-1} (\pm 50 \text{ g.h}^{-1})$
- Débit de glycérol : $400 \text{ g.h}^{-1} (\pm 5 \text{ g.h}^{-1})$
- Débit total : $1500 \text{ g.h}^{-1} (\pm 50 \text{ g.h}^{-1})$
- Vitesse de rotation des vis : $200 \text{ tr.min}^{-1} (\pm 5 \text{ tr.min}^{-1})$

A énergie mécanique spécifique contrôlée (calculée par la relation (2)), les formulations et les énergies mécaniques désirées sont atteintes en variant les débit d'amidon, de farine et de glycérol ainsi que la vitesse de rotation des vis dans les gammes suivantes :

- Débit amidon : $1150 \text{ g.h}^{-1} - 2150 \text{ g.h}^{-1} (\pm 50 \text{ g.h}^{-1})$
- Débit farine : $1250 \text{ g.h}^{-1} - 2350 \text{ g.h}^{-1} (\pm 50 \text{ g.h}^{-1})$
- Débit de glycérol : $195 \text{ g.h}^{-1} - 735 \text{ g.h}^{-1} (\pm 5 \text{ g.h}^{-1})$
- Débit total : $1300 \text{ g.h}^{-1} - 2900 \text{ g.h}^{-1}$
- Vitesse de rotation des vis : $50 - 430 \text{ tr.min}^{-1} (\pm 5 \text{ tr.min}^{-1})$

Pour chaque condition opératoire et formulation choisie, entre 200 et 500g d'extrudât sont granulés et stockés dans des sacs en polyéthylène en attendant les analyses ultérieures. Les granulés ont ensuite été moulés en barreaux rectangulaires de dimension 75x10x2 mm à l'aide d'une presse à injecter Babyplast. La température d'injection a été réglée à 130°C et la pression entre 60 et 100 bars, selon les échantillons.

1.1.2. Configuration B : Mélanges amidon / CGM

Une farine enrichie en protéines de maïs (« Corn gluten meal », CGM), un amidon de maïs standard et un glycérol d'origine végétale (pureté 99%) ont été utilisés. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et les taux d'amylase de la farine et de l'amidon sont rassemblés en Annexe 1. Les teneurs en humidité, albumines, globulines, zéine, glutélines et amidon du CGM sont présentés en Annexe 2.

Les mélanges amidon / CGM ont été mis en oeuvre avec une extrudeuse Clextral BC21 (rapport L/D = 600/25), équipée d'un fourreau à 6 modules de chauffage électrique et de refroidissement hydraulique.

L'amidon et le CGM, préalablement séchés une nuit à 60°C, ont été prémélangés dans un bidon scellé sous agitation régulière pendant 20 min puis introduits en zone n°1 par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique Ktron. Le glycérol et l'eau ont été injectés par une pompe volumétrique en zone n°1. Les mélanges ont été extrudés à travers une filière de diamètre 3 mm et de longueur 40 mm. Le procédé d'extrusion est schématisé en Figure 49.

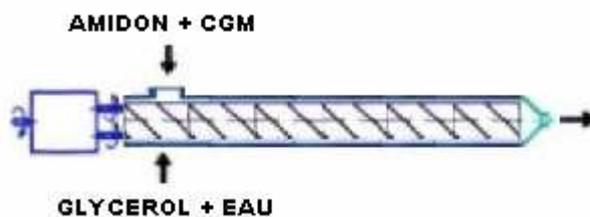


Figure 49 : Schéma du procédé d'extrusion et des mélanges amidon / CGM par la configuration B

Les taux de CGM étudiés dans les mélanges amidon / CGM ont été de 0%, 25%, 50%, 75% et 100% et les paramètres d'extrusion utilisés sont les suivants :

- Débit amidon : 0 – 1000 g.h⁻¹ (± 50 g.h⁻¹)
- Débit CGM : 0 – 1000 g.h⁻¹ (± 50 g.h⁻¹)
- Débit de glycérol : 400 g.h⁻¹ (± 5 g.h⁻¹)
- Débit d'eau : 140 g.h⁻¹ (± 5 g.h⁻¹)
- Vitesse de rotation des vis : 200 tr.min⁻¹ (± 5 g.h⁻¹)
- Débit total : 1550 g.h⁻¹

Pour chaque formulation, entre 200 et 500g d'extrudât ont été granulés puis stockés dans des sacs en polyéthylène scellés en attendant les analyses ultérieures. Les granulés obtenus ont été moulés en barreaux rectangulaires de dimension 75x10x2 mm à l'aide d'une presse à injecter Babyplast. La température d'injection a été réglée à 130°C et la pression entre 60 et 100 bars, selon les échantillons.

1.1.3. Configuration C : Mélanges polyesters / farine plastifiée

Une farine de maïs, un amidon de maïs standard et un glycérol d'origine végétale (pureté 99%) ont été utilisés. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et les taux d'amylose de la farine et de l'amidon sont rassemblés en Annexe 1. Le polybutylène (adipate-co-téréphtalate) (PBAT) et l'acide polylactique (PLA) ont été choisis comme matrice polyester compostable et les caractéristiques techniques sont rassemblées en Annexe 3.

Les mélanges amidon plastifié au glycérol / polyester et farine plastifiée au glycérol / polyester ont été réalisés avec une extrudeuse Clextral BC21 (rapport L/D = 900/25), équipée d'un fourreau à 9 modules de chauffage électrique et de refroidissement hydraulique.

L'amidon ou la farine, préalablement séchés une nuit à 60°C, ont été introduits en zone n°1 par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique Ktron. Le glycérol est injecté par une pompe volumétrique en zone n°1. La plastification de la farine, conventionnellement achevée en zone 6, est immédiatement suivie par l'introduction en zone 7 du polyester. Le mélange est ainsi réalisé de la zone 7 à la zone 9 puis extrudé à travers une filière de diamètre 3 mm et de longueur 40 mm. Le procédé d'extrusion est schématisé en Figure 50.

Les débits d'amidon, de farine, de PBAT (ou PLA) et de glycérol ainsi que les vitesses de rotation des vis étudiés sont compris dans les gammes suivantes :

- Débit d'amidon : 750 g.h^{-1} ($50 \pm \text{g.h}^{-1}$)
- Débit de farine : 850 g.h^{-1} ($50 \pm \text{g.h}^{-1}$)
- Débit de glycérol : 250 g.h^{-1} ($5 \pm \text{g.h}^{-1}$)
- Vitesse de rotation des vis : $50 - 200 \text{ tr.min}^{-1}$ ($\pm 5 \text{ tr.min}^{-1}$)
- Débit PBAT (ou PLA) : 1650 g.h^{-1} ($50 \pm \text{g.h}^{-1}$)
- Débit total : $2600 \text{ g.h}^{-1} - 2700 \text{ g.h}^{-1}$

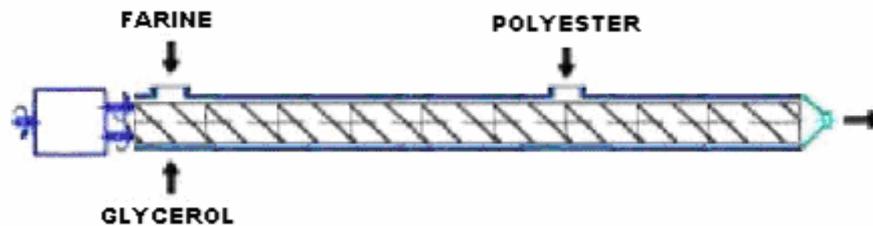


Figure 50 : Schéma du procédé d'extrusion monoétape des mélanges de farine plastifiée et de l'amidon plastifié avec les matrices polyester en configuration C

Pour chaque formulation, entre 200 g et 2 kg d'extrudât sont granulés puis stockés dans des sacs en polyéthylène scellés en attendant les analyses ultérieures. Les granulés ont été moulés en éprouvettes de traction ISO ½ et en barreaux rectangulaires de dimensions 80x10x4 mm à l'aide d'une presse à injecter Babypplast. La température d'injection a été réglée à 140°C et la pression entre 60 et 100 bars, selon les échantillons.

1.1.4. Configuration D : Mélanges compatibilisés PBAT / farine plastifiée

Une farine de maïs, un amidon de maïs standard et un glycérol d'origine végétale (pureté 99%) ont été utilisés. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et les taux d'amylose de la farine et de l'amidon sont rassemblés en Annexe 1. Le polybutylène (adipate-co-téréphtalate) (PBAT) a été choisi comme matrice polyester compostable et les caractéristiques techniques sont rassemblées en Annexe 3. Le triméthylène carbonate utilisé (TMC, Labso Chimie Fine, Blanquefort, pureté 99%) est un grade technique possédant un contenu acide inférieur à 0,05%. Le TMC a été utilisé sans purification préalable et stocké dans un dessiccateur. Le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD, Aldrich, pureté 98%) a été utilisé.

Les mélanges compatibilisés amidon plastifié / PBAT et farine plastifiée / PBAT ont été réalisés avec une extrudeuse CLEXTRAL BC21 (rapport L/D = 900/25), équipée d'un fourreau à 9 modules de chauffage électrique et de refroidissement hydraulique.

L'amidon ou la farine, préalablement séchés, ont été prémélangés avec le TBD dans un bidon en polyéthylène hermétique durant 20 min sous agitation en présence d'acétone afin de dissoudre le TBD et de le répartir de façon homogène dans l'amidon et la farine. Les mélanges amidon / TBD et

farine / TBD ont ensuite été séchés sous vide durant 2 jours afin d'extraire l'acétone puis introduits en zone n°1 de l'extrudeuse par l'intermédiaire d'un doseur pondéral Ktron. Le glycérol est injecté par une pompe volumétrique en zone n°1. La plastification de la farine, conventionnellement achevée en zone 3, est immédiatement suivie par l'introduction en zone 4 du TMC fondu dans une ampoule à brome chauffée à 100°C. La zone réactionnelle amidon plastifiée / TBD / TMC, conventionnellement achevée en zone 5, est suivie par l'introduction du polyester. Le mélange est ainsi réalisé de la zone 6 à la zone 9 puis extrudé à travers une filière de diamètre 3 mm et de longueur 40 mm. Le procédé d'extrusion réactive monoétape des mélanges compatibilisés amidon plastifié / PBAT et farine plastifiée / PBAT en présence de TBD et de TMC est schématisé en Figure 51.

Les débits utilisés et les conditions d'extrusion sont les suivantes :

- Débit d'amidon : $550 \text{ g.h}^{-1} - \text{g.h}^{-1} (\pm \text{g.h}^{-1})$
- Débit de farine : $595 \text{ g.h}^{-1} (10 \pm \text{g.h}^{-1})$
- Débit de glycérol : $200 \text{ g.h}^{-1} (\pm \text{g.h}^{-1})$
- Débit TBD : $0,5 \text{ g.h}^{-1}$
- Débit TMC : $30 \text{ g.h}^{-1} - 150 \text{ g.h}^{-1} (10 \pm \text{g.h}^{-1})$
- Débit PBAT : $1350 \text{ g.h}^{-1} (50 \pm \text{g.h}^{-1})$
- Débit total : $2100 - 2350 \text{ g.h}^{-1}$
- Vitesse de rotation des vis – extrudeuse bivirus : 200 tr.min^{-1}

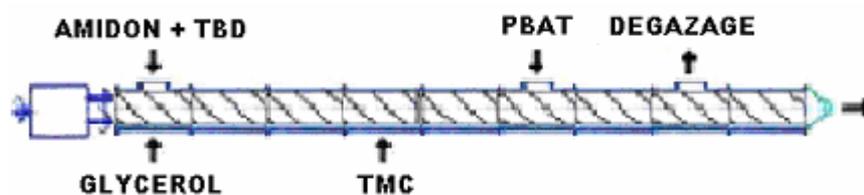


Figure 51 : Schéma du procédé d'extrusion des mélanges amidon plastifié et farine plastifiée avec le PBAT en présence de TBD et de TMC par la configuration D

Pour chaque formulation, entre 200 g et 2 kg d'extrudât sont granulés puis stockés dans des sacs en polyéthylène scellés en attendant les analyses ultérieures. Les granulés ont ensuite été moulés en

éprouvettes de traction ISO ½ et en barreaux rectangulaires de dimensions 80x10x4 mm à l'aide d'une presse à injecter Babyplast. La température d'injection a été réglée à 140°C et la pression entre 60 et 100 bars, selon les échantillons.

1.1.5. Formulations & références matériaux

Chaque condition opératoire et formulation choisie sont rassemblées dans les Tableau 8, Tableau 9 et Tableau 10 montrant la relation entre les formulations, en parts massiques relatives à l'amidon sec, les pourcentages massiques en base sèche et les références des matériaux étudiés.

Tableau 8 : Formulations et références des amidons plastifiés et farines plastifiées

Référence	Matière	Vitesse vis (tr.min ⁻¹)	Formulation (parts massiques base amidon sec)		Formulation (% base sèche)	
			Amidon	Glycérol	Amidon	Glycérol
AG40-50	Amidon	50	100	40	71	29
AG40-200	Amidon	200	100	40	71	29
AG30-200	Amidon	200	100	30	77	23
AG20-200	Amidon	200	100	20	83	17
FG40-50	Farine	50	100	40	71	29
FG40-200	Farine	200	100	40	71	29
FG30-200	Farine	200	100	30	77	23
FG20-200	Farine	200	100	20	83	17

Tableau 9 : Formulations et références des mélanges PBAT / amidon plastifié et PBAT / farine plastifiée

Référence	Matière	Vitesse de vis (tr.min ⁻¹)	Formulation (parts massiques base amidon sec)			Formulation (% base sèche)		
			PBAT	Amidon	Glycérol	PBAT	Amidon	Glycérol
PBAT AG40 - 200	Amidon	200	250	100	40	64	25	11
PBAT AG40- 50	Amidon	50	250	100	40	64	25	11
PBAT AG30- 50	Amidon	200	250	100	30	65	26	9
PBAT FG40- 200	Farine	200	250	100	40	64	25	11
PBAT FG40- 50	Farine	50	250	100	40	64	25	11
PBAT FG30- 200	Farine	200	250	100	30	65	26	9

Tableau 10 : Formulations et références des mélanges compatibilisés PBAT / amidon plastifié et PBAT / farine plastifiée

Référence	Matière	Vitesse de vis (tr.min ⁻¹)	Formulation (parts massiques base amidon sec)			Formulation (% base sèche)		
			Amidon	TBD	TMC	Amidon	TBD	TMC
PBAT AG40 TBD	Amidon	200	100	0,08	0	25	0,02	0
PBAT AG40 TBD TMC5	Amidon	200	100	0,08	5	25	0,02	1,3
PBAT AG30 TBD TMC10	Amidon	200	100	0,08	10	25	0,02	2,5
PBAT AG40 TBD TMC30	Amidon	200	100	0,08	30	24	0,02	7,1
PBAT FG40 TBD	Farine	200	100	0,08	0	25	0,02	0
PBAT FG40 TBD TMC5	Farine	200	100	0,08	5	25	0,02	1,3
PBAT FG30 TBD TMC10	Farine	200	100	0,08	10	25	0,02	2,5
PBAT FG40 TBD TMC30	Farine	200	100	0,08	30	24	0,02	7,1

1.2. MELANGEUR BATCH : METHODES EXPERIMENTALES

1.2.1. Présentation du mélangeur batch

Le mélangeur batch utilisé est un mélangeur Haake Rheomix 600 équipé de pâles Roller Rotors R600 (Figure 52). La chambre de malaxage mesure 70 cm³ et le volume de remplissage de la matière est calculé pour atteindre un volume proche de 50 cm³, correspondant à un taux de remplissage de 70%. La cuve du mélangeur peut être réglée à des températures comprises entre 25°C et 350°C, et la vitesse de rotation des pâles entre 0 et 250 tr.min⁻¹.

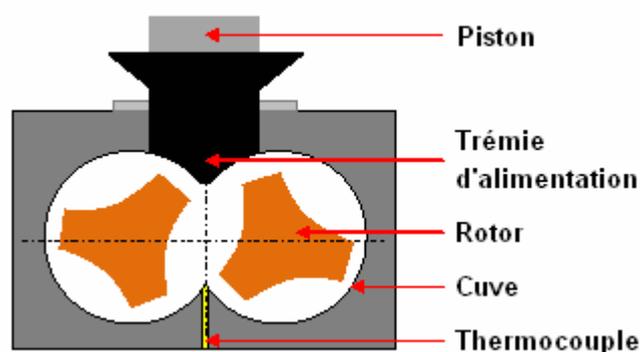


Figure 52 : Schéma du mélangeur batch utilisé

1.2.2. Déstructuration de la farine et de l'amidon

Une farine de maïs, un amidon de maïs standard, une farine enrichie en protéines de maïs (« Corn gluten meal », CGM) et un glycérol d'origine végétale (pureté 99%) ont été utilisés. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et les taux d'amylose de la farine et de l'amidon sont rassemblés en Annexe 1. Les teneurs en humidité, albumines, globulines, zéine, glutélines et amidon du CGM sont présentés en Annexe 2. L'amidon de type « waxy » (Aldrich, > 99% d'amylopectine) et l'amidon « high amylose » (Aldrich, ≈ 60% amylose) ont été utilisés. Le taux d'humidité de l'amidon ou de la farine est vérifié par un dessiccateur thermogravimétrique Sartorius MA40 à 140°C pendant 15 min. 46,7g d'amidon et 18,8g de glycérol sont mélangés avec les éventuels additifs dans un récipient en polyéthylène puis immédiatement introduits dans le mélangeur batch. Le mélangeur est préalablement réglé à 130°C et à la vitesse de rotation des pâles désirée. Après un temps de mélange de 5 min, le mélangeur est ouvert et le matériau rapidement retiré de la chambre.

1.2.3. Processabilité des protéines

Une farine enrichie en protéines de maïs (« Corn gluten meal », CGM) et un glycérol d'origine végétale (pureté 99%) ont été utilisés. Les teneurs en humidité, albumines, globulines, zéine, glutélines et amidon du CGM sont présentés en Annexe 2. La zéine (Aldrich) et le 2-mercaptoéthanol (Aldrich, pureté > 99%) ont été utilisés. Le taux d'humidité du CGM est mesuré par un dessiccateur thermogravimétrique Sartorius MA40 à 140°C pendant 15 min. 37,2g de CGM, 14,9g de glycérol et 7,5g d'eau sont mélangés dans un récipient en polyéthylène puis immédiatement introduits dans le mélangeur batch. Le mélangeur est préalablement réglé à 130°C et la vitesse de rotation des pâles à 100 tr.min⁻¹. Après un temps de mélange compris entre 5 et 10 min, le mélangeur est ouvert et le matériau rapidement retiré de la chambre.

1.2.4. Mélanges PBAT / Charges modèles

Le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) a été utilisé comme matrice polyester. Les caractéristiques techniques du PBAT sont rassemblées en Annexe 3. L'acide polylactique (PLA), deux élastomères, le Kraton de type styrène-éthylène-butylène-styrène SEBS greffé anhydride maléique (Kraton® FG1901X) et le polydiméthylsiloxane (PDMS, Bluestar) et des billes de verres non traitées (SiO₂, 3000CP00, Pottens-Ballotini) ont été utilisés comme charge dans la matrice PBAT. Les charges (PLA, billes de verre, Kraton, PDMS) ont été mélangées avec le PBAT, séché à 60°C durant une nuit, à une concentration de 35% volumique de charges. Le mélange est ensuite immédiatement introduit dans le mélangeur batch. Le mélangeur est préalablement réglé à 180°C et la vitesse de rotation des pales à 100 tr.min⁻¹. Après un temps de mélanges de 5 min, le mélangeur est ouvert et le matériau rapidement retiré de la chambre. Les mélanges ont ensuite été pressés (150°C, 10 min, 200 bars) en plaques de dimensions 100x70x2 mm puis des éprouvettes de traction ISO 1/6 ont été découpées à l'emporte-pièce.

1.3. TECHNIQUES ANALYTIQUES

1.3.1. Amidon plastifié et farine plastifiée

- Cristallinité

La cristallinité a été mesurée par diffraction des rayons X aux grands angles avec un spectromètre Bruker Advance D8 équipé d'un goniomètre de type Bragg-Brentano. Les échantillons ont préalablement été réduits en poudre durant 10 min avec un cryobroyeur à l'azote liquide. Un tube à rayons X « céramique » est utilisé avec un anode en cuivre et une tension d'alimentation de 43 kV

et 35 mA La source de rayons X sélectionnée est la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (0,154 nm). La détection est assurée par un détecteur PSD. L'acquisition des spectres de diffraction est effectuée toutes les 2 secondes sur une gamme d'angle 2θ de $4,5^\circ$ à 50° .

- Distribution des masses molaires

La distribution des masses molaires des amidons et des farines a été évaluée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec du DMSO à 90°C comme éluant. 10 mg d'échantillon a été dissout dans 5 ml de DMSO (Aldrich, anhydre pureté 99,9%) à 120°C pendant 2 heures sous agitation régulière ($C_{\text{amidon}} = 2 \text{ mg/ml}$). 100 μl de solution ainsi préparée est ensuite injecté dans le système de séparation chromatographique comprenant un filtre, une précolonne et trois colonnes de séparation Shodex (HT803, HT804, HT 807), le débit l'élution du DMSO étant de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La détection est assurée par un réfractomètre et un viscosimètre. Les résultats sont ensuite traités avec le logiciel Fityk pour la rectification de la ligne de base et la déconvolution des pics chromatographiques.

- Morphologies

La morphologie interne des farines et des amidons extrudés a été étudiée par microscopie électronique à balayage sur des éprouvettes fracturées après trempe cryogénique. Le faciès de rupture a été métallisé sous vide par un plasma or – palladium. Les images ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage Hitachi S3000N, fonctionnant sous une tension d'accélération de 5 kV.

- Analyses thermomécaniques

Les analyses thermomécaniques dynamiques en torsion ont été effectuées avec un rhéomètre ARES. L'échantillon sélectionné est introduit à température ambiante puis refroidi jusqu'à -100°C . L'analyse est ensuite effectuée à une fréquence d'oscillation de $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, une déformation de 0,001% et une rampe de température de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 100°C . Un capteur de couple de 2kg a été utilisé et la déformation a été ajustée jusqu'à 1,5% afin d'obtenir un couple mesuré au-delà de 100g.

- Analyses mécaniques à l'état solide et à l'état fondu

Le comportement mécanique de l'amidon plastifié, de la farine plastifiée et des mélanges amidon / CGM a été étudié sur des échantillons séchés (60°C , une nuit) et sur des échantillons conditionnés (60%RH, 2 jours). Les essais de traction uniaxiale (Instron DY22) ont été effectués sur des

éprouvettes de tractions ISO 1/6, préalablement injectées et découpées à l'emporte-pièce. La vitesse d'allongement choisie est de 50 mm.min^{-1} . La mesure de la viscosité élongationnelle a été réalisée par un rhéomètre Anton Paar équipé d'un module SER sur des échantillons préalablement injectés, redécoupés de dimensions $30 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ puis relaxés à température ambiante et 60%RH sur une période supérieure à 2 jours. La vitesse de déformation a été fixée à $0,01 \text{ s}^{-1}$ et la température fixée à 125°C .

1.3.2. Mélanges à matrice polyester

- Morphologies

Les morphologies et les distributions de taille de la phase dispersée ont été analysées par microscopie électronique à balayage et analyse d'image. Les éprouvettes de traction ISO 1/2 sélectionnées ont subi une fracture cryogénique suivie d'une dissolution de la phase dispersée par un mélange DMSO (Aldrich, anhydre pureté 99,9%) / HCl 32% (Merck) (4 : 1) durant 2h à température ambiante afin d'augmenter le contraste entre la matrice et la phase dispersée. Le faciès de rupture a ensuite été métallisé sous vide par un plasma or – palladium. Les images ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage Hitachi S3000N, fonctionnant sous une tension d'accélération de 5KV avec détection des électrons secondaires. Les diamètres des particules de la phase dispersée ont été mesurés par analyse d'image avec le logiciel ImageJ après une éventuelle augmentation manuelle du contraste. Les diamètres des particules ont ensuite été rassemblés en 10 classes représentatives d'une distribution normale.

- Analyses thermomécaniques et calorimétriques

Les analyses thermomécaniques dynamiques en torsion ont été effectuées avec un rhéomètre ARES et les analyses par calorimétrie différentielle à balayage avec une DSC TA Q10. Pour les analyses thermomécaniques, les échantillons, préalablement séchés une nuit à 60°C , sont introduits à température ambiante puis refroidis jusqu'à -100°C . L'analyse est ensuite effectuée à une fréquence d'oscillation de 1 rad.s^{-1} , une déformation de 0,001% et une rampe de température de 3°C.min^{-1} jusqu'à 100°C . Un capteur de couple de 2kg a été utilisé et la déformation a été ajustée jusqu'à 1,5% afin d'obtenir un couple mesuré au-delà de 100g. La température de transition α est déterminée par le maximum observé sur $\tan \delta$. Les analyses calorimétriques ont été effectuées avec des creusets hermétiques en aluminium et une référence vide. Pour les échantillons à base de PBAT, l'histoire thermique a été effacée en portant l'échantillon à 150°C pour 5 min, suivie de l'analyse de la cristallisation en refroidissement entre 150°C et -70°C avec une rampe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. La

transition vitreuse, correspondant au point d'inflexion du flux de chaleur avec la température, et les fusions éventuelles ont ensuite été observées avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre -70°C et 250°C . Pour les échantillons avec du PLA, l'histoire thermique a été effacée en portant l'échantillon à 200°C pour 5 min, suivie d'un refroidissement contrôlé entre 150°C et -70°C avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La transition vitreuse, les cristallisations et les fusions éventuelles ont ensuite été observées avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre -70°C et 250°C .

- Analyses mécaniques à l'état solide et à l'état fondu

Le comportement mécanique des matériaux a été étudié sur des échantillons pressés ou injectés à conditionnement spécifique (séchage sous vide, séchage à 60°C durant une nuit, conditionnement à 60% RH durant 2 jours, pas de conditionnement). Sauf mention contraire, aucun conditionnement spécifique n'est réalisé avec 2 jours de relaxation à température ambiante. Le taux d'humidité, si nécessaire, est mesuré par un dessiccateur thermogravimétrique Sartorius MA40 à 140°C pendant 15 min. Les essais de traction uniaxiale (Instron DY22) ont été effectués sur des éprouvettes de tractions ISO 1/6 pressés ou ISO 1/2 injectées. La vitesse d'allongement choisie est de $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La mesure de la viscosité élongationnelle a été réalisée avec un rhéomètre RME Rheometrics, de type Meissner, sur des échantillons injectés, relaxés à 150°C pour 5 min puis pressés ($T=150^{\circ}\text{C}$, 200 bars, 100 min) de dimensions $60\times 10\times 2\text{ mm}$. La vitesse de déformation a été fixée à $0,1\text{ s}^{-1}$ et la température fixée à 130°C . L'analyse des résultats est décrite en Annexe 5.

- Microscopie sous déformation

Les essais de traction sous MEB ont été réalisés avec une platine de traction pour microscope électronique à balayage Zeiss à effet de champ avec détection des électrons secondaires. Les échantillons ISO 1/6 pressés ont préalablement été dégradés en surface avec une brosse imbibée de CHCl_3 , puis métallisées par un plasma or – palladium. Après mise en place des échantillons sur la platine de traction sous vide, la longueur réelle de la zone subissant la déformation en traction à $500\text{ }\mu\text{m} / \text{min}$ est de 20 mm.

- Analyses rhéologiques

Les comportements rhéologiques à 130°C sous azote des matrices polyester avec et sans amidon plastifié et farine plastifiée ont été obtenus avec un rhéomètre plan – plan SR 5000 ($d = 25\text{ mm}$) à contrainte imposée. Les échantillons ont été pressés ($T = 150^{\circ}\text{C}$, 10 min, 200 bar) en disques de

diamètre 25 mm et d'épaisseur 2 mm puis séchés à 60°C pendant une nuit. Le balayage en déformation ont été réalisé à 1s^{-1} , le domaine linéaire a été déterminé pour le PBAT (< 5000 Pa) et une contrainte de 2500 Pa a été choisie. Le balayage en temps a été réalisé à 1s^{-1} sur une période de 7200 s. Le comportement dynamique a été approché par des expériences de fluage, converti en modules dynamiques après traitement de la complaisance de fluage en fonction du temps. Un balayage en température a également été réalisé à 1s^{-1} de 180°C jusqu'à 100 – 80°C avec une vitesse de refroidissement de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

- Masses molaires des matrices polyester

Les masses molaires moyennes des polyesters ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les échantillons ($m = 50\text{ mg}$) ont été dissous dans 10 ml de CHCl_3 (Carlos Erba Reagent, pureté 99,8%) ($C = 5\text{ mg/ml}$) durant une nuit à température ambiante sous agitation régulière puis filtrés avec des filtres PTFE de porosité $0,2\text{ }\mu\text{m}$. 100 μl de filtrat sont injectés le système de séparation comprenant une précolonne, une colonne de séparation et une triple détection réfractomètre (Waters), diffusion de lumière 3 angles (Threos) et viscosimètre (Viscostar), l'éluant étant le CHCl_3 avec un débit de $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. L'incrément d'indice de réfraction des polyesters dans le CHCl_3 a été déterminé par interférométrie ($(\text{dn}/\text{dc})_{\text{PBAT}} = 0,077$; $(\text{dn}/\text{dc})_{\text{PLA}} = 0,018$).

2. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE L'AMIDON : METHODES EXPERIMENTALES & ANALYTIQUES

2.1. Plastification de l'amidon par des monomères

Un amidon de maïs standard a été utilisé. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et le taux d'amylose de l'amidon sont rassemblés dans en Annexe 1. Le glycérol (Aldrich, anhydre pureté 98%), le D-sorbitol (Aldrich, pureté 98%), le β -D-glucose (Fischer, anhydre 99%), le propylène carbonate (Merck, pureté 99,9%) et l'éthylène carbonate (Merck, pureté 99%) ont été utilisés. Le carbonate de glycérol (Hunstmann), l' ϵ -caprolactone (Solvay, pureté 99%), le L-lactide (Labso Chimie fine, Blanquefort, pureté 99%) et le triméthylène carbonate (Labso Chimie Fine, Blanquefort, pureté 99%) ont également été utilisés.

- Procédures

La plastification de l'amidon par les molécules choisies a été réalisée avec un réacteur tricol de 250 ml régulé en température par un bain d'huile à 150°C. L'amidon a été séché sous vide à 80°C pendant une nuit. 25 g d'amidon sec a été mélangé avec 25 g du plastifiant potentiel choisi et ont été introduit dans le réacteur équipé d'un flux d'azote séché sur colonne de silice, d'un agitateur mécanique et d'une ancre d'agitation. Après un équilibrage de la température du réacteur durant 20 min, la plastification a été étudiée sur une période de 20 min à 200 tr.min⁻¹. Les mélanges ont ensuite été retirés du réacteur et refroidis en attendant les analyses ultérieures.

- Cristallinité

La cristallinité a été mesurée par diffraction des rayons X aux grands angles avec un spectromètre Bruker Advance D8 équipé d'un goniomètre de type Bragg-Brentano. Les échantillons ont préalablement été réduits en poudre durant 10 min avec un cryobroyeur à l'azote liquide. Un tube à rayons X « céramique » est utilisé avec un anode en cuivre et une tension d'alimentation de 43 kV et 35 mA. La source de rayons X sélectionnée est la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (0,154 nm). La détection est assurée par un détecteur PSD. L'acquisition des spectres de diffraction est effectuée toutes les 2 secondes sur une gamme d'angle 2θ de 4,5° à 50°.

2.2. Polymérisation par ouverture du TMC à partir de l'amidon

Un amidon de maïs standard a été utilisé. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et le taux d'amylose de l'amidon sont rassemblés en Annexe 1. L'amidon a été préalablement séché à 60°C afin de réduire le taux d'humidité à $2\% \pm 0,1\%$ (mesuré par gravimétrie à 140°C, 15 min). Le triméthylène carbonate utilisé (TMC, Labso Chimie Fine, Blanquefort, pureté 99%) est un grade technique possédant un contenu acide inférieur à 0,05%. Le TMC a été utilisé sans purification préalable et stocké dans un dessiccateur. Le propane-1,3-diol (PPD, Aldrich, pureté 98%), le glycérol (Aldrich, anhydre pureté 98%), le β -D-glucose (Merck, anhydre pureté 99%), le 2-hydroxyméthyltétrahydropyranne (tétrahydropyran-2-méthanol, THP2M, Aldrich, pureté 98%), le 4-hydroxytétrahydropyranne (tetrahydropyran-4-ol, THP4O, Aldrich, pureté 98%) ont été utilisés. L'octanoate d'étain, (SnOct_2 , Aldrich, pureté 95%), le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD, Aldrich, pureté 98%) et les superbases phosphazènes P1-t-Oct (Aldrich), solutions P2-t-Bu à 1M dans le THF (Aldrich) et P4-t-Bu à 1M dans l'hexane (Aldrich) ont également été utilisés.

- Procédures avec les co-amorceurs tetrahydropyranne

Le tétrahydropyran-2-méthanol (THP2M; 0,500 g; 4,30 mmol) et le TMC (2,19 g; $M_{\text{TMC}} = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 21,5 mmol; $[\text{TMC}]_0 / [\text{THP2M}]_0 = 5$) ont été introduits dans un ballon tricol de 50ml, équipé d'un flux d'azote et d'un agitateur magnétique, sous reflux durant 30 min à 150°C. L'octanoate d'étain (87,2 mg; 0,219 mmol; $[\text{TMC}]_0 / [\text{SnOct}_2]_0 = 100$) dilué dans de la butanone (Aldrich, analytique 99,7%) a ensuite été introduit dans le ballon sous reflux durant 60 min à 150°C. De faibles quantités du mélange réactionnel (environ 100 mg) sont régulièrement prélevées.

- Procédures avec l'amidon comme co-amorceur

L'amidon séché (15 g; $M_{\text{UAG}} = 162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n_{\text{UAG}} = 93 \text{ mmol}$; $n[\text{OH}]_0 = 280 \text{ mmol}$) et le TMC (31 g; 310 mmol; $[\text{TMC}]_0 / [\text{OH}]_0 = 1,11$) ont été introduits dans un réacteur tricol de 500 ml, équipé d'un flux d'azote séché sur colonne de silice, d'un agitateur mécanique et d'une ancre d'agitation. Après une période d'équilibre thermique de 10 min à 150°C sans agitation, une étape de gonflement de l'amidon dans le TMC est réalisée durant 30 min à 150°C et 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. L'octanoate d'étain (1,2 g; 3,1 mmol; $[\text{TMC}]_0 / [\text{SnOct}_2]_0 = 100$) dilué dans de la butanone (Aldrich, analytique 99,7%) a ensuite été introduit dans le réacteur pour 60 min. L'agitation mécanique a ensuite été stoppée pour de courtes périodes (15 s) afin de prélever de faibles quantités (environ 200 mg) du mélange réactionnel.

- Purification par extraction sélective

Les produits de réaction bruts amorcés par l'amidon ont été purifiés par extraction sélective avec du CH_2Cl_2 (Carlos Erba Reagent, analytique pureté 99,95%). Pour chaque prélèvement, une masse précise, typiquement 100 mg, a été dissoute dans 10 ml de CH_2Cl_2 durant 2 jours à 25°C sous agitation afin d'éliminer la fraction homopolymère de PTMC. La fraction d'amidon greffé PTMC a ensuite été récupérée par filtration à l'aide de filtres PTFE de porosité 0,2 μm et séchée une nuit à 60°C avant pesée de la masse purifiée. Cette procédure a été utilisée avec un mélange CH_2Cl_2 / acétone (Aldrich, analytique 99,9%) (75:25) pour les échantillons contenant du glycérol et du THF (Carlos Erba Reagent, analytique 99,8%) pour l'analyse de la fraction homopolymère de PTMC par CES.

- Taux de conversion du TMC par IRFT

Le taux de conversion du TMC a été mesuré par IRFT en mode réflexion totale atténuée (ATR). Une corrélation a été établie entre le taux de conversion et l'aire de la bande d'absorption à 680 cm^{-1} correspondant à une vibration du cycle TMC par analogie avec le L-lactide. La disparition de cette bande d'absorption indique qu'une mesure du taux de conversion est possible et une calibration a été réalisée avec des mélanges TMC / PTMC sur toute la gamme de concentration en TMC. Une relation linéaire est obtenue entre le taux de conversion et le rapport surfacique d'absorption des bandes à 680 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} (correspondant à la bande d'absorption de la fonction carbonyle du TMC et du PTMC) respectivement, pour des conversions supérieures à 40%. Les conversions mesurées par IRFT sont en accord avec les conversions mesurées par spectroscopie RMN ^1H , dans CDCl_3 , basée sur les attributions des résonances fournies en [242]. Pour les conversions faibles, l'IRFT ne permet pas de calculer un taux de conversion et la spectroscopie RMN ^1H est utilisée à l'aide d'un spectromètre Bruker DRX250 opérant à 250 MHz et 25°C.

- Résonance magnétique nucléaire

La caractérisation structurale des produits de réaction a été réalisée par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et des séquences DEPT ainsi que par spectroscopie RMN 2D (corrélation COSY, HMBC et HSQC). Les PTMC amorcés par le THP2M et le THP4O ont été dissous dans du DMSO-D_6 à une concentration de 15% volumique. Les spectres RMN ^1H , ^{13}C , DEPT et COSY ont été réalisés sur un spectromètre Bruker DRX250 opérant à 60°C, 250 MHz pour les spectres ^1H et 62,5 MHz pour les spectres ^{13}C . Les spectres 2D HMBC et HSQC ont cependant été réalisés sur un spectromètre Bruker DRX400 opérant à 60°C, 400 MHz pour le ^1H et 100 MHz pour le ^{13}C . Les fractions

purifiées d'amidon greffé PTMC ont été dissoutes dans du DMSO-D₆ à 60°C pour une heure à une concentration de 15% volumique pour les spectres ¹H et 30% volumique pour les spectres ¹³C. Tous les spectres ont été réalisés sur le spectromètre DRX400. Les déplacements chimiques sont tous référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et exprimés en ppm.

- Masse molaire de l'homopolymère

La masse molaire moyenne en nombre de la fraction homopolymère du PTMC a été analysée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) équipée d'une triple détection : réfractomètre Waters, viscosimètre Viscostar, et diffusion de lumière laser 3 angles Threos. Le THF à 25°C a été utilisé comme solvant sélectif de la fraction homopolymère du PTMC et également comme éluant à un débit de 1 ml.min⁻¹, la section séparative comprenant un jeu de 3 colonnes chromatographiques à exclusion stérique (WATERS HR05, HR3, HR4). L'incrément d'indice de réfraction du PTMC dans le THF a été mesuré précisément en utilisant un interféromètre ($[dn/dc]_{PTMC} = 0,059$ à 25°C dans le THF).

- Analyses microscopiques

La microstructure du milieu réactionnel a été observée par microscopie électronique à balayage. Le milieu réactionnel refroidi a subi une fracture cryogénique avant une métallisation par un plasma or – palladium. L'observation a ensuite été effectuée avec un microscope électronique à balayage Hitach S3000N opérant à 5 kV avec détection des électrons secondaires.

2.3. Modification de l'amidon plastifié en mélangeur batch

Un amidon de maïs standard a été utilisé. Les teneurs en humidité, protéines, lipides, sucres réducteurs et le taux d'amylose de l'amidon sont rassemblés dans en Annexe 1. Le triméthylène carbonate utilisé (TMC, Labso Chimie Fine, Blanquefort, pureté 99%) est un grade technique possédant un contenu acide inférieur à 0,05%. Le TMC a été utilisé sans purification préalable et stocké dans un dessiccateur. Le glycérol (Aldrich, anhydre pureté 98%), l'octanoate d'étain (SnOct₂, Aldrich, pureté 95%), le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD, Aldrich, pureté 98%) et la superbasse phosphazène P4-t-Bu en solution à 1M dans l'hexane (Aldrich) ont été utilisés.

- Procédures

35 g d'amidon plastifié (réalisation décrite en Chapitre 2 – Partie 1.1.1) a été introduit dans un mélangeur batch décrit précédemment (Chapitre 2 – Partie 1.2.1). Le mélangeur est préalablement réglé à 130°C et la vitesse de rotation à 100 tr.min⁻¹. Après 5 min de mélangeage / fusion de l'amidon plastifié, le mélangeur est ouvert durant 1 min afin de dégazer l'amidon plastifié et le catalyseur / amorceur (base molaire amidon sec) dilué dans de la butanone (Aldrich, analytique pureté 99,7%) a été introduit dans la chambre de malaxage pour 10 min. Le monomère TMC (base massique amidon sec) est ensuite introduit pour 10 min. Régulièrement, des échantillons d'amidon plastifié en cours de modification (500 mg) sont prélevés dans la chambre de malaxage et refroidis en attendant des analyses ultérieures. Après 10 min de réaction, le matériau restant est rapidement retiré de la chambre. Une partie est pressée (100°C, 5 min, 200 bars) en plaques de dimensions 60x14x2 mm puis découpée en éprouvettes de traction ISO 1/6 à l'emporte-pièce.

- Purification

La purification de l'amidon plastifié greffés PTMC a été réalisée par extraction sélective. L'amidon plastifié modifié PTMC a été refroidi à température cryogénique puis réduit en poudre avec un mortier et un pilon. La poudre ainsi obtenue a été dissoute dans un mélange CH₂Cl₂ (Carlos Erba Reagents, pureté 99,95%) / acétone (Aldrich, analytique pureté 99,9%) (50:50) durant 2 jours à 25°C sous agitation afin d'éliminer la fraction homopolymère de PTMC et le glycérol utilisé pour la plastification. La fraction d'amidon greffé PTMC a ensuite été récupérée par filtration à l'aide de filtres PTFE de porosité 0,2 µm et séchée une nuit à 60°C.

- Taux de conversion du TMC par IRFT

Le taux de conversion du TMC a été mesuré par spectroscopie IRTF en mode réflexion totale atténuée en utilisant la calibration obtenue précédemment en Chapitre 2 - Partie 2.2 entre le taux de conversion du TMC et le rapport surfacique des bandes d'absorption à 680 cm⁻¹ et 1730 cm⁻¹ respectivement.

- Résonance magnétique nucléaire

La caractérisation structurale des amidons greffés PTMC purifiés a été réalisée par spectroscopie RMN ¹H en utilisant la méthode décrite en Chapitre 2 – Partie 2.2. La dissolution a été réalisée dans du DMSO-d₆ à 60°C pour une heure à une concentration de 15% volumique et les spectres RMN ¹H

ont été réalisés sur un spectromètre DRX400 opérant à 400 MHz. Les déplacements chimiques sont tous référencés par rapport au tetramethylsilane (TMS) et exprimé en ppm.

- Analyses mécaniques

Les essais de traction uniaxiale (Instron DY22) ont été effectués sur les éprouvettes de traction pressées ISO 1/6. La vitesse d'allongement choisie est de 50 mm.min⁻¹.

2.4. Réaction carbonates amines

Le triméthylène carbonate utilisé (TMC, Labso Chimie Fine, Blanquefort, pureté 99%) est un grade technique possédant un contenu acide inférieur à 0,05%. Le TMC a été utilisé sans purification préalable et stocké dans un dessiccateur. L'octadecylamine (Aldrich, pureté 99%), la dioctylamine (Aldrich, pureté 98%), l'acide aminé L-lysine (Aldrich, pureté 97%) et l'acide aminé β -alanine (Aldrich, pureté 99%) ont été utilisés.

- Procédures

Le TMC (15 g; 150 mmol) et le réactif aminé ($[TMC]_0 / [NH_2]_0 = 1$) ont été introduits dans un réacteur tricol de 500 ml, équipé d'un flux d'azote séché sous colonne de silice, d'un agitateur mécanique et d'une ancre d'agitation. Le mélange est rapidement porté à 150°C avec un décapeur thermique sous agitation à 200 tr.min⁻¹. L'agitation mécanique a ensuite été stoppée pour de courtes périodes (15 s) afin de prélever de faibles quantités (environ 200 mg) du mélange réactionnel (200 mg).

- Taux de conversion du TMC par IRFT

Le taux de conversion du TMC a été mesuré par spectroscopie IRTF en mode réflexion totale atténuée en utilisant la calibration obtenue précédemment en Chapitre 2 – Partie 2.2 entre le taux de conversion du TMC et le rapport surfacique des bandes d'absorption à 680 cm⁻¹ et 1730 cm⁻¹ respectivement.

CHAPITRE 3 : DESTRUCTURATION & PROPRIETES DE LA FARINE DE MAÏS PLASTIFIEE

La déstructuration de l'amidon par apport d'énergie thermomécanique en extrusion bivis est un processus complexe mais cette opération se résume à une fusion de l'amidon en présence de glycérol. Lors de ce processus, l'amidon granulaire se transforme en un matériau thermoplastique homogène et fondu à caractère viscoélastique. La farine de maïs diffère de l'amidon par une pureté moindre en éléments mineurs, tels que les lipides et les sucres réducteurs, et la présence significative de protéines entre 9 et 10% de la masse sèche totale. Sa déstructuration et ses propriétés finales sont à évaluer.

Cette partie s'attachera donc à caractériser les différences entre la farine de maïs et l'amidon en terme de déstructuration en extrusion et de propriétés finales. La déstructuration de la farine par extrusion bivis sera étudiée par une approche comparative avec l'amidon plastifié en fonction de la formulation et des paramètres du procédé. Ensuite, une approche des paramètres gouvernant la cinétique de déstructuration et de dégradation de l'amidon sera entreprise et extrapolée à l'optimisation du procédé d'extrusion bivis. Enfin, les propriétés ultimes de la farine thermoplastique seront analysées afin d'identifier le comportement des protéines dans la farine plastifiée et leurs influences sur les performances de ce type de matériau.

1. DESTRUCTURATION DE LA FARINE PLASTIFIEE EN EXTRUSION BIVIS

Cette partie s'intéresse à la mise en œuvre de la farine de maïs par extrusion bivis, comparativement à l'amidon afin de déceler ses particularités. Une attention particulière sera portée à la mesure de l'énergie spécifique mécanique, à la caractérisation de la déstructuration, à l'évaluation de la dégradation et des paramètres rhéologiques régissant l'écoulement de la farine plastifiée au glycérol. Les méthodes expérimentales et analytiques liées à cette partie sont décrites en Chapitre 2 – Partie 1.1.1 & 1.3.1.

1.1. Fusion et recristallisation de la farine plastifiée

Le couple développé lors de l'extrusion de l'amidon et de la farine en présence de glycérol a été enregistré en fonction de la vitesse de rotation des vis après établissement d'un régime permanent. Le couple diminue avec la vitesse de rotation des vis (Figure 53) montrant la formation d'un matériau thermoplastique à caractère rhéofluidifiant. La fusion des mélanges amidon – glycérol et farine – glycérol est observée en zones 2-3, immédiatement après les zones d'introduction de la farine et du glycérol. Cependant, le remplissage est faible et se concentre dans les zones de malaxage, les contre-filets et les zones en amont de la filière. Le travail thermomécanique, la transformation de la farine et le temps de séjour sont donc majoritairement regroupés dans des éléments de type restrictifs, en accord avec des études antérieures sur l'amidon [29] [30] [35].

Bien que la diminution du couple soit significative, l'énergie mécanique spécifique fournie au produit (EMS), calculée par la relation (2), augmente avec la vitesse de rotation des vis. Le couple développé lors de l'extrusion de la farine avec du glycérol étant systématiquement supérieur à celui développé avec l'amidon, l'EMS est donc supérieure pour la transformation de la farine (Figure 53). Les différences entre la farine et l'amidon sont nombreuses (taux d'humidité, taux de lipides, taux de protéines, etc ...) et leurs influences ne sont pas évidentes à ce stade. Cependant, les analyses microscopiques des extrudats montrent clairement que la farine et l'amidon, granulaires à l'état natif, ont subi un processus de fusion suivie d'un compactage pour former un matériau thermoplastique homogène (Figure 54). L'échantillon d'amidon plastifié avec 29% de glycérol présente un faciès de rupture sans rugosité apparente en microscopie. La farine présente un faciès

plus rugueux et quelques cavités sont observées dans les extrudâts. Cependant, aucune trace de grains non fondus n'est observée et la déstructuration de la farine apparaît totale.

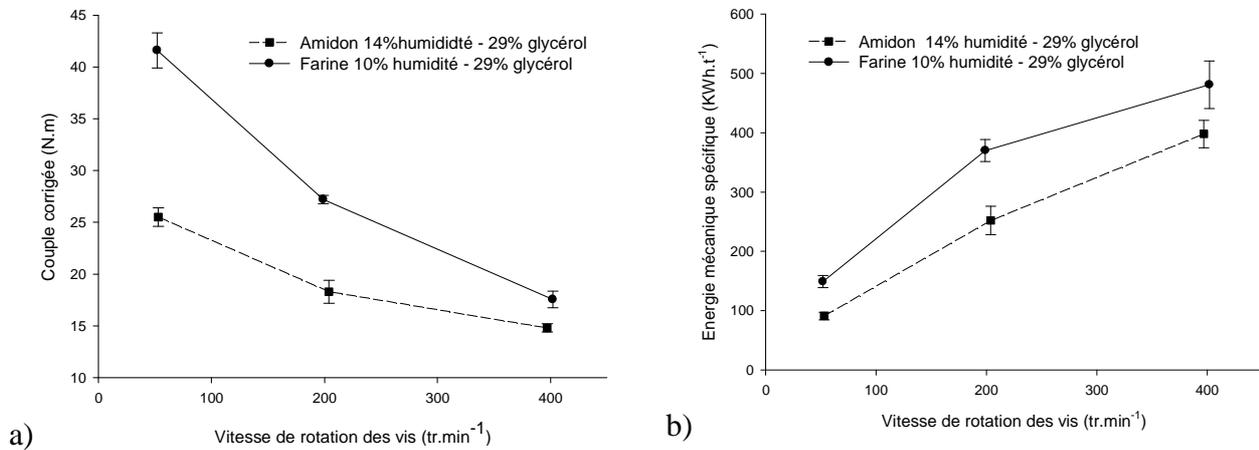


Figure 53 : Evolution du couple (a) et de l'énergie mécanique spécifique (b) en fonction de la vitesse de rotation des vis - 29% de glycérol, T = 130°C, débit total d'extrusion de 1,5 kg.h⁻¹

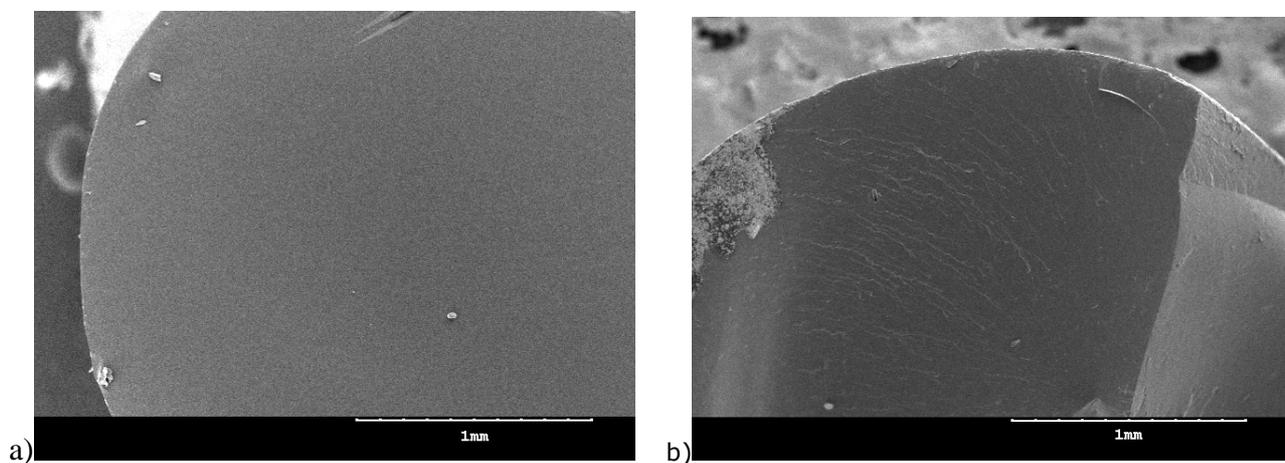


Figure 54 : Observation microscopique des extrudâts d'amidon plastifié (a) et de farine plastifiée (b) - 29% de glycérol, T = 130°C, 200 tr.min⁻¹, débit total d'extrusion de 1,5 kg.h⁻¹

La cristallinité native de l'amidon et de la farine, de type A (pics caractéristiques à $14,8^\circ$, $16,6^\circ$, $17,7^\circ$ et $22,6^\circ$), n'est plus observée après extrusion (Figure 55), similairement aux travaux de Van Soest et al. [25]. Les analyses de cristallinité confirment donc la déstructuration totale de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée avec 29% de glycérol à 200 tr.min^{-1} . Cependant, une phase cristalline apparaît clairement, de type V_a (pics caractéristiques à $13,5^\circ$ et $20,9^\circ$) typique des amidons extrudés sous faible humidité. Cette cristallinité s'observe par recristallisation de l'amylose en présence de lipides endogènes, due à une libération de l'amylose et de sa complexation avec les lipides [282]. Cette cristallinité est également caractéristique des amidons plastifiés au glycérol [45] [46]. Ce processus peut donc également être associé à l'extrusion de la farine en présence de glycérol sous faible humidité. Une différence nette d'intensité, et donc de quantité de cristaux formés, est observée entre la farine extrudée et l'amidon. Le taux de lipides peut en être directement responsable, étant donné que ce taux est légèrement plus important dans la farine, mais l'intensité du travail thermomécanique peut également influencer la recristallisation de l'amylose.

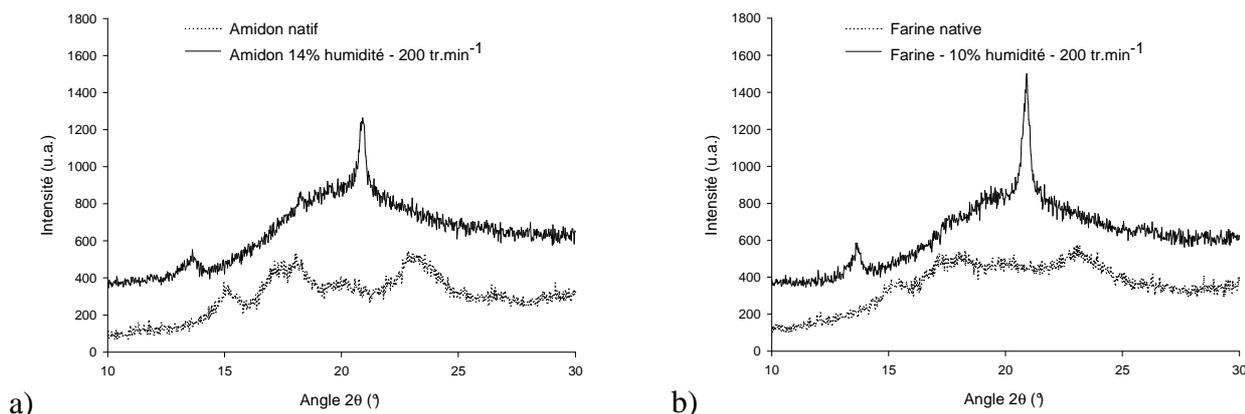


Figure 55 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles des échantillons d'amidon extrudé (a) et de farine extrudée (b) - 29% de glycérol, $T = 130^\circ\text{C}$, 200 tr.min^{-1} , débit total d'extrusion de $1,5 \text{ kg.h}^{-1}$

1.2. Viscosité de la farine plastifiée au glycérol

La viscosité de l'amidon et de la farine plastifiée avec du glycérol a été mesurée en fonction de la température de la filière sur une gamme $130^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$. Les viscosités suivent une loi d'Arrhenius classique avec la température et des coefficients de corrélation entre 0,95 et 1 sont relevés. Les énergies d'activation thermique réduites E_a/R ont été tirées des variations de viscosité (Figure 56) :

- E_a/R (Farine – 10% humidité – 29% glycérol) = 3600 K
- E_a/R (Amidon – 14% humidité – 29% glycérol) = 2200 K

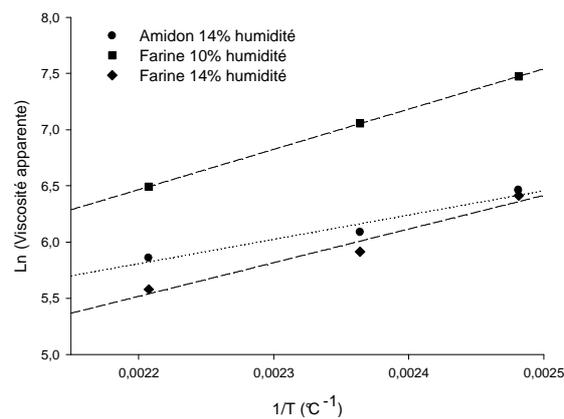


Figure 56 : Dépendance de la viscosité à la température pour l'amidon plastifié et la farine plastifié en fonction du taux d'humidité - 29% de glycérol, 200 tr.min⁻¹, débit total d'extrusion de 1,5 kg.h⁻¹

Ces énergies d'activations sont dans les gammes précédemment citées, bien que les valeurs d'énergie d'activation thermiques réduites soient très dispersées entre 2482K et 9700K [41], [44]. Entre 130°C et 180°C, la farine plastifiée possède une viscosité à l'état fondu largement supérieure à l'amidon plastifiée dans les mêmes conditions d'extrusion (vitesse, débit d'extrusion et formulation en glycérol) et même gradient de vitesse de cisaillement. L'humidité de la farine a été modifiée afin d'atteindre celle naturelle de l'amidon de 14% (masse totale). La viscosité mesurée pour la farine dans ces conditions apparaît, à présent, très proche de celle de l'amidon. L'humidité joue donc un rôle plastifiant prépondérant sur la viscosité de la farine et les EMS supérieures nécessaires pour l'extrusion de la farine s'expliquent donc par la différence de taux d'humidité entre la farine native et l'amidon natif. L'évaluation du coefficient de dépendance de la viscosité à l'humidité, α (relation (4)), mesuré à 130°C, fournit une valeur de 26,5 pour la farine, également proche de celles indiquées dans la littérature [44].

La viscosité de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée a ensuite été mesurée en fonction du taux de glycérol dans la gamme 18% à 29% (masse sèche amidon). Une diminution de la viscosité de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée est également observée avec l'augmentation du taux de glycérol (Figure 57). Le glycérol possède donc un effet plastifiant sur la viscosité. Similairement à la dépendance de la viscosité au taux d'humidité, sa dépendance au taux de glycérol peut être évaluée par le coefficient α' (relation (4)) :

- α' (Farine – 10% humidité) = 8,3
- α' (Amidon - 14% humidité) = 4,7

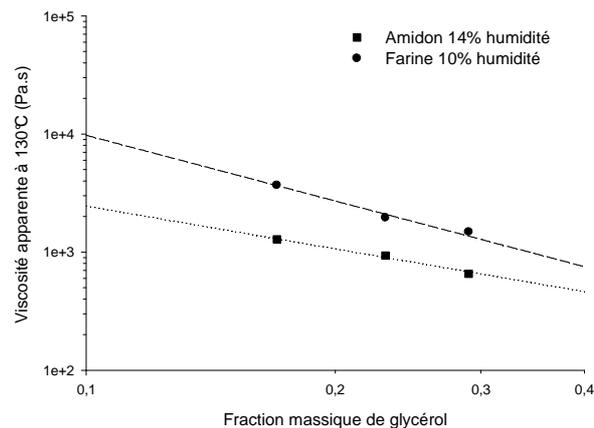


Figure 57 : Viscosité apparente de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée en fonction de la fraction massique de glycérol – $T = 130^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, débit total d'extrusion de $1,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$

Quelques valeurs de α' existent dans la littérature et correspondent à celles mesurées [44]. La valeur de ce coefficient, plus faible que celui du taux d'humidité, indique que l'effet plastifiant du glycérol est moins important que celui de l'eau. L'impact du glycérol sur la viscosité apparaît supérieur pour la farine par rapport à l'amidon. Cet effet peut être attribué au taux d'humidité inférieur de la farine. Les taux d'humidité faibles sont propices à une plastification plus efficace par le glycérol, étant donnée la présence réduite d'interactions intermoléculaires amidon – eau. Contrairement, à taux d'humidité élevée, les interactions amidon – eau en quantité importante réduiraient l'efficacité du glycérol en tant que plastifiant.

Les mesures de viscosité de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée sont dépendantes de l'EMS. L'intensité du traitement thermomécanique a largement été corrélée à la variation de la viscosité de l'amidon plastifié [41], [44]. En effet, l'augmentation de l'EMS délivrée à l'amidon thermoplastique, par le biais du débit d'extrusion et de la vitesse de rotation des vis provoque une diminution de la viscosité à l'état fondu et de la viscosité intrinsèque en solution, en relation avec une dégradation des masses molaires de l'amidon en extrusion. Le contrôle de l'EMS délivrée à l'amidon permet d'analyser correctement son impact sur la viscosité dans les conditions d'extrusion choisies.

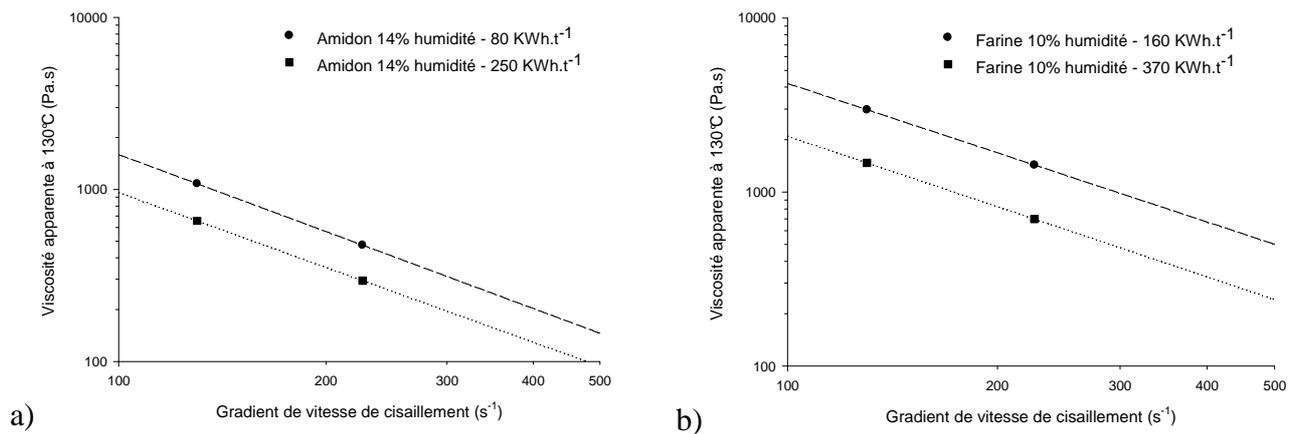


Figure 58 : Viscosité apparente de l'amidon plastifié (a) et de la farine plastifiée (b) en fonction de l'EMS - 29% de glycérol, T = 130°C

L'étude de l'impact du traitement thermomécanique via l'EMS a été réalisée à deux débits d'extrusion, fournissant deux gradients de cisaillement différents dans la filière de mesure. L'équivalence des EMS a été atteinte par la variation de la vitesse de la vis, via la relation (2), une méthode précédemment utilisée par Martin et al [44]. L'augmentation de l'EMS induit une baisse significative de la viscosité de la farine plastifiée à 130°C avec 29% de glycérol (Figure 58). Les viscosités mesurées à deux débits donnent accès à une partie de la courbe d'écoulement à deux EMS différentes, influençant majoritairement la consistance K de la loi d'écoulement du matériau thermoplastique à l'état fondu. L'indice de pseudoplasticité m apparaît cependant peu affecté par l'EMS. Similairement au taux d'humidité et au taux de glycérol, la dépendance de la viscosité à l'EMS peut être calculé par un terme β relation (4), dépendant de la variation de la consistance en fonction de l'EMS :

- β (Farine – 10% humidité – 29% glycérol - 130°C) = $2,9 \cdot 10^{-3}$ tonnes.KWh⁻¹
- β (Amidon – 14% humidité – 29% glycérol - 130°C) = $4,1 \cdot 10^{-3}$ tonnes.KWh⁻¹

La valeur du coefficient de dépendance de la viscosité à l'EMS peut cependant être biaisé par une élévation de température de l'extrudât due à la dissipation visqueuse à vitesse de rotation élevée. En se référant à l'énergie d'activation thermique de la farine plastifiée à 29% de glycérol ($E_a/R = 3600K$), une augmentation de température de 35°C serait nécessaire pour provoquer une baisse de viscosité comparable à celle observée par l'EMS. Or, l'augmentation de température expérimentale relevée ne dépasse pas 10°C, confirmant l'impact négatif de l'EMS sur la viscosité. De plus, ces

valeurs sont à nouveau très proches [44] de la littérature et les paramètres trouvés dans cette étude peuvent donc être validés.

1.3. Dégradation de la farine plastifiée

La dégradation de l'amidon est communément caractérisée par une diminution de la viscosité intrinsèque de l'amidon lors de sa mise en œuvre par extrusion bivis. Des corrélations entre l'EMS, la diminution de la viscosité à l'état fondu et la diminution de la viscosité intrinsèque ont été obtenues et quelques auteurs ont tenté de quantifier l'impact de l'EMS sur la masse molaire de l'amidon. Della Valle et al. ont montré que l'amylopectine est très sensible à l'EMS [41]. Par chromatographie d'exclusion stérique à chaud dans du DMSO, un solvant de l'amidon, Willett et al. ont quantifié les masses molaires de l'amylopectine suite à une opération d'extrusion, montrant une réduction d'un facteur 10 de la masse molaire de l'amylopectine [42]. Récemment, la dégradation de l'amylopectine le long d'une extrudeuse bivis a montré que sa masse molaire converge vers une valeur stable au cours du procédé [43].

Le temps d'éluion correspondant au pic de l'amylopectine à l'état natif se situe vers 14 min et se décale, presque intégralement, vers 16 – 17 min selon les conditions de mise en œuvre de la farine en extrusion (Figure 59). Les mesures de la distribution des masses molaires de la farine avant et après extrusion indiquent donc clairement une dégradation thermomécanique de la farine sur la fraction correspondant à l'amylopectine. L'extrusion de la farine impacte donc la masse molaire de l'amylopectine. La dégradation de l'amylopectine produit majoritairement des populations de masses molaires intermédiaires et la fraction correspondante à l'amylose ($t_{\text{elution}} = 20 - 24$ min) n'apparaît pas dégradée.

A EMS constante, un décalage du pic de l'amylopectine dégradée vers des temps d'éluion plus élevés est observé avec la diminution du débit d'extrusion. Les masses molaires de la farine déstructurée en présence de glycérol diffèrent donc avec le débit d'extrusion, même à EMS constante. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation du temps de séjour à débit d'extrusion faible mais reste difficile à apprécier en extrusion. Néanmoins, cette observation montre que le temps de séjour de la farine plastifiée dans un champ de contrainte de cisaillement et de déformation peut avoir une influence significative sur la dégradation de l'amylopectine. Une étude de cette dégradation en mélangeur batch s'impose afin d'analyser plus finement les variations de masses molaires en fonction du temps de séjour dans différentes conditions de cisaillement.

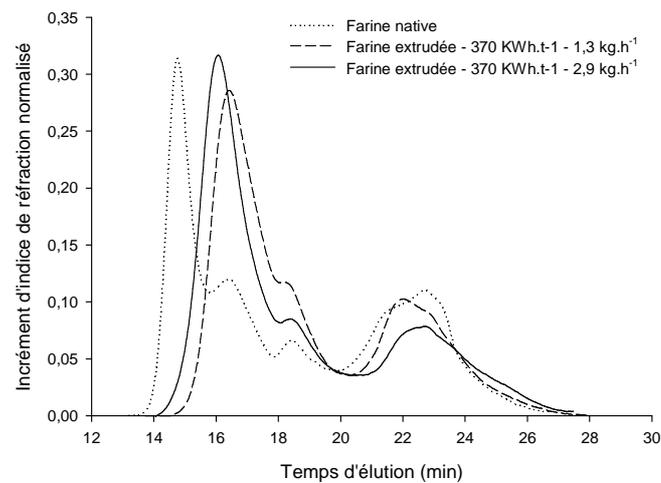


Figure 59 : Chromatogrammes d'exclusion stérique pour la farine native et des farines extrudées à énergie mécanique contrôlée (à droite) - 29% de glycérol, T = 130°C

1.4. Conclusions

La déstructuration de la farine via un processus de fusion dans un procédé d'extrusion baxis en présence de glycérol peut être totale. Similairement à l'amidon, la perte de cristallinité native et la recristallisation de l'amylose sont observées. La différence majeure réside sur l'EMS à fournir à la farine, apparaissant supérieure en raison d'un taux d'humidité plus faible et d'une viscosité supérieure. Le taux d'humidité, le taux de glycérol et l'EMS impactent directement la viscosité de la farine. A EMS constante, le débit d'extrusion semble jouer un rôle prépondérant sur la déstructuration de la farine et la dégradation de la fraction amylopectine et sera caractérisé dans la prochaine partie.

2. CINETIQUES DE DESTRUCTURATION ET DE DEGRADATION DE LA FARINE EN MELANGEUR BATCH

Afin de cerner les principaux verrous liés à la transformation de la farine, les cinétiques de déstructuration et de dégradation de la farine et de l'amidon ont été évaluées. Les différences entre la farine utilisée et l'amidon en terme de déstructuration ont également été identifiées. La déstructuration de la farine et de l'amidon plastifié au glycérol a été mise en œuvre en mélangeur batch, selon les méthodes décrites en Chapitre 2 – Partie 1.2.2 et 1.3.1.

2.1. Cinétiques de déstructuration de l'amidon et de la farine

Les évolutions du couple en fonction du temps de mélange présentent systématiquement les mêmes tendances (Figure 60). Immédiatement après l'introduction de la farine et de l'amidon dans le mélangeur batch, le couple mesuré est faible (<3 N.m). Une augmentation rapide est observée entre 30 s et 2 min de mélangeage, avec un pic de couple entre 20 et 30 N.m, suivie d'une chute progressive en fonction du temps.

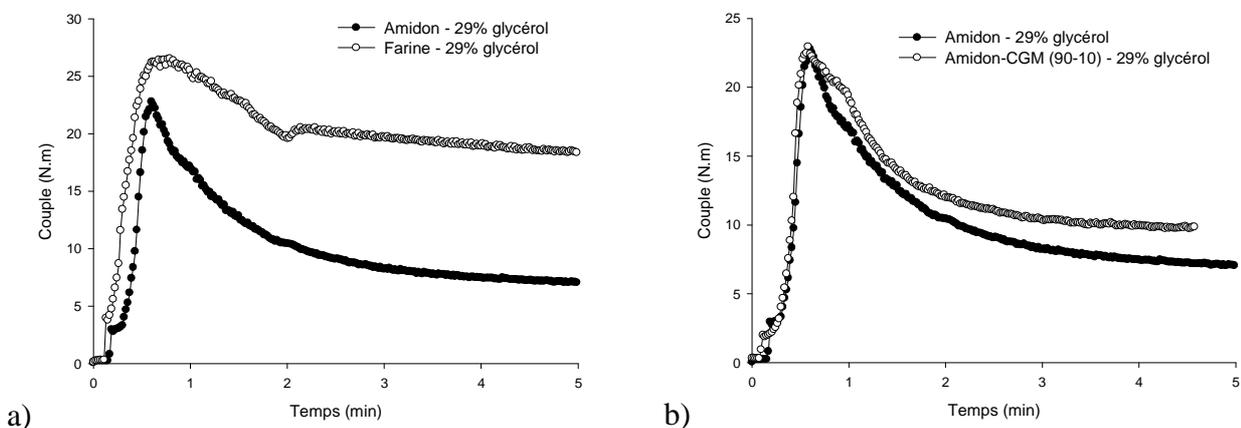


Figure 60 : Evolution du couple en fonction du temps de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée (a) et d'un mélange amidon / CGM (b) - 29% de glycérol, $T = 130^{\circ}\text{C}$ et $100 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$

Les mélanges amidon – glycérol et farine – glycérol étant introduits à 25°C dans un état solide, la température des mélanges augmente progressivement jusqu'à la température de consigne du mélangeur de 130°C et un dépassement est également observé par dissipation visqueuse. Un processus de fusion s'est déroulé et une recristallisation est observée, correspondant à des

complexes amylose – lipides de type V_h (pic caractéristique à $19,4^\circ$) [283]. Le mélange amidon – glycérol et farine – glycérol s'est donc transformé en matériau thermoplastique homogène et fondu.

Le couple maximal est supérieur pour la farine (26 N.m pour la farine et 23 N.m pour l'amidon) et ce dernier reste toujours supérieur aux temps longs pour la farine (Figure 60). Le couple mesuré est représentatif de la viscosité du matériau dans le mélangeur, apparaissant supérieure pour la farine plastifiée. De plus, à temps de séjour équivalent, l'EMS à fournir est supérieure d'un facteur 2 pour la farine (798 J.g^{-1} pour la farine plastifiée et 390 J.g^{-1} pour l'amidon plastifié, calculé par la relation (1)). Ces observations corréleront parfaitement avec les observations effectuées en extrusion bivis (Chapitre 3 – partie 1.1 et 1.2). L'effet des protéines du maïs sur la déstructuration a donc été étudié (Figure 60) mais révèle que l'ajout de Corn gluten meal (CGM) dans l'amidon modifie très peu la déstructuration. Les protéines n'influencent donc pas celle-ci. Le maximum du couple est observé en 35 s à 105°C pour l'amidon plastifié tandis que la farine nécessite 45 s et 125°C .

Durant la phase initiale, la température est trop faible pour induire le processus de fusion et cette phase correspond à un système d'amidon granulaire en rotation dans la chambre. La température du mélange amidon – glycérol s'élevant progressivement, l'augmentation brutale du couple indique le début du processus de fusion sous l'effet du traitement thermomécanique, de la diffusion du glycérol et de la formation progressive d'un matériau thermoplastique fondu. Le pic observé marque la fin du processus de fusion et de déstructuration, caractérisées par un suivi de la cristallinité par diffraction des rayons X (Figure 61). A taux d'humidité constant, ce pic de couple est observé en 1,5 min pour une température de 109°C à 20 tr.min^{-1} (Figure 61). Ce maximum apparaît en 40 s pour une température de 107°C à 100 tr.min^{-1} . Ces résultats montrent que la température de fusion pilote la déstructuration de l'amidon. Cependant, la cinétique de déstructuration semble être influencée par l'EMS. En effet, la fusion est observée pour une EMS fournie de $6 \text{ kWh.tonnes}^{-1}$ à 20 tr.min^{-1} et pour $15 \text{ kWh.tonnes}^{-1}$ à 100 tr.min^{-1} . La diminution du temps nécessaire à obtention du pic s'explique donc par une EMS fournie supérieure. Ces observations sont en accord avec les mécanismes de fusion sous traitement thermomécanique, décrit par Barron et al. [26], [27]. L'EMS agit sur l'élévation de température par dissipation visqueuse et friction entre grains broyés et la température de fusion est donc plus rapidement atteinte à vitesse de rotation supérieure (ou EMS supérieure).

Le taux d'humidité de l'amidon étant de 12 – 14 % et celui de la farine de 7 – 8 %, son influence a été évaluée. Le temps et la température observés pour atteindre le pic de couple sont nettement plus importants à 6% d'humidité, nécessitant 60s et 125°C, tandis que 35s et 105°C suffisent pour un amidon à 12% d'humidité (Figure 62). Le taux d'humidité faible de la farine est donc responsable d'une température de fusion plus élevée pour la farine, nécessitant une température supérieure de transformation.

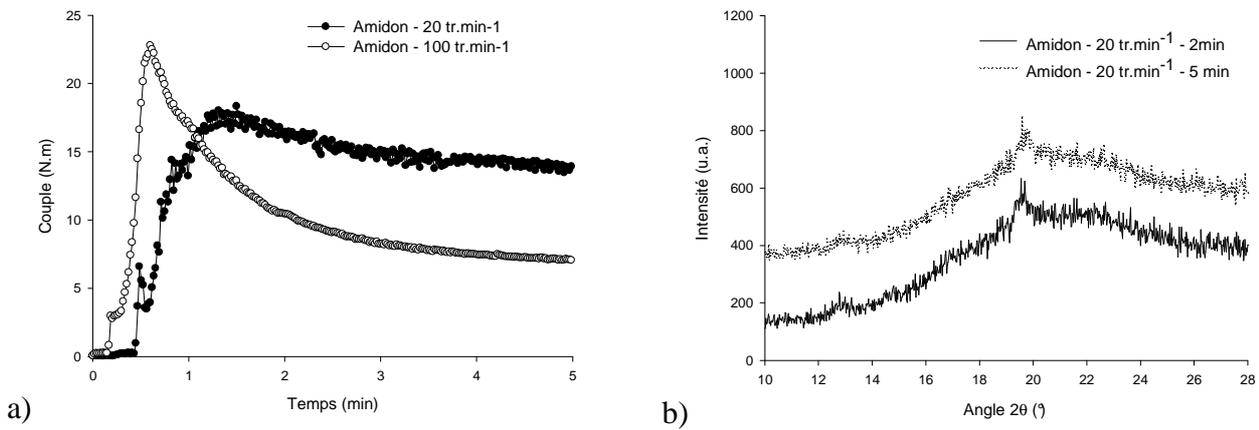


Figure 61 : Evolution du couple en fonction de la vitesse de rotation (a) et cristallinité en fonction du temps (b) de l'amidon déstructuré à 20 tours.min⁻¹ - 29% de glycérol, T = 130°C

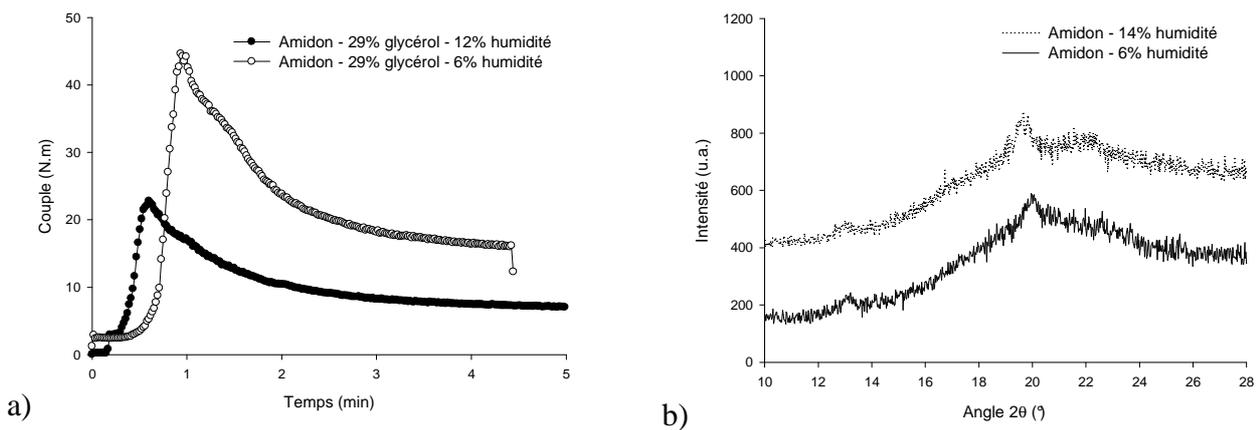


Figure 62 : Evolution du couple en fonction du taux d'humidité (a) et cristallinité en fonction du taux d'humidité (b) de l'amidon déstructuré - 29% de glycérol, T = 130°C et 100 tours.min⁻¹

L'humidité explique donc les évolutions différentes du couple entre l'amidon natif et la farine native plastifiée aux temps courts. Cependant, à taux d'humidité différent, les évolutions du couple pour l'amidon après le passage du pic montrent que le comportement aux temps longs est similaire et donc peu influencé par le taux d'humidité (Figure 62). Ce phénomène n'est pourtant pas observé avec la farine dont le comportement aux temps longs est différent (Figure 60). Le comportement de l'amidon thermoplastique aux temps longs, ou comportement post-fusion, est marqué par son autoéchauffement. Pour l'amidon, le couple chute de 16 N.m avec une température atteignant 144°C mais, pour la farine, cette chute n'est que de 8 N.m pour 162°C. L'autoéchauffement n'explique qu'en partie le comportement aux temps longs. Un autre paramètre influence le comportement post-fusion et la déstructuration isolée de l'amylopectine et de l'amylose peut apporter un regard nouveau sur l'effet du traitement thermomécanique vis-à-vis de la déstructuration de ces deux macromolécules. La mise en œuvre en mélangeur batch d'un amidon waxy et d'un amidon « high amylose » à 60% d'amylose met en évidence une évolution différente du couple post-fusion pour ces deux macromolécules à architectures différentes (Figure 63). En effet, la chute du couple post-fusion est plus rapide dans le cas de l'amylopectine que dans le cas d'un amidon à 60% d'amylose. Le taux d'amylose et d'amylopectine de la farine, et leur masse molaire respective, peuvent donc impacter sa transformation thermomécanique. Cependant, l'évolution réelle des masses molaires est difficile à suivre et à corrélérer avec l'unique observation du couple en fonction du temps. Un suivi des masses molaires en fonction du temps à différentes vitesse de rotation s'avère judicieux.

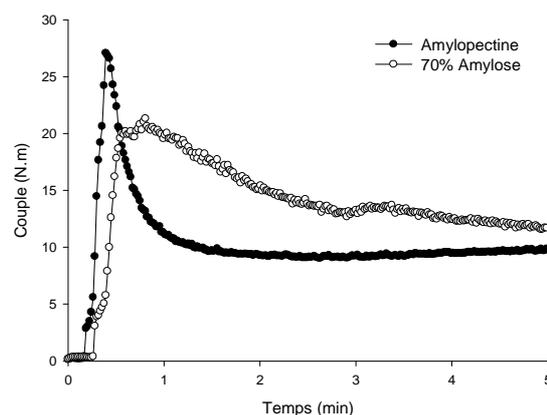


Figure 63 : Evolution du couple en fonction du taux d'amylose - 29% de glycérol, T = 130°C et 100 tours.min⁻¹

2.2. Cinétique de la dégradation de l'amidon

L'évolution des masses molaires a été étudiée en fonction du temps et de la vitesse de rotation des vis du mélangeur batch afin de rendre compte de la dégradation en extrusion bivis dans différentes conditions d'extrusion en terme de temps de séjour et de cisaillement appliqué à l'amidon thermoplastique.

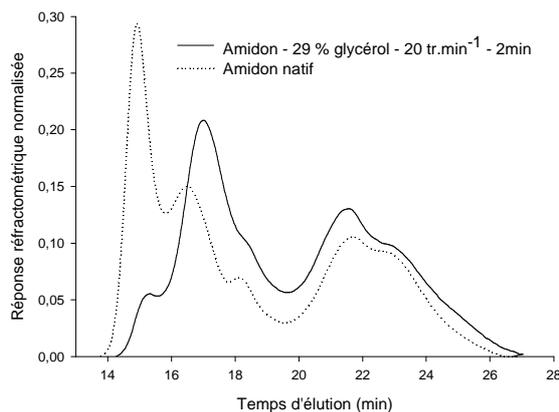


Figure 64 : Chromatogrammes d'exclusion stérique pour l'amidon natif et un amidon déstructuré - 29% de glycérol, T = 130°C et 100 tours.min⁻¹

2.2.1. Evolution de la distribution des masses molaires

La distribution des masses molaires de l'amidon natif et de l'amidon thermoplastique est présentée en Figure 64. L'amidon à l'état natif possède une distribution complexe des masses molaires. La fraction amylopectine est la plus importante avec un volume d'élution proche de 15 min, suivie de fractions intermédiaires. La fraction amylose, de masse molaire plus faible [5], possède un temps d'élution compris entre 20 et 26 min. La dégradation en mélangeur batch de l'amidon avec 29% de glycérol à 130°C et 20 tr.min⁻¹ durant 2 min montre clairement une évolution de la distribution des masses molaires de la fraction amylopectine. Un épaulement à 15 min, montrant qu'une fraction des amylopectines natives est toujours présente, est suivi d'un pic principal d'amylopectine dégradée à temps d'élution proche de 17 min. Une translation presque intégrale est observée de la fraction d'amylopectine native vers la fraction dégradée, en accord avec les récentes observations de la dégradation de l'amylopectine en extrusion bivis convergeant vers une masse molaire stable [43]. Les branchements en α -1,6 de l'amylopectine native semblent être extrêmement sensibles à la déformation, confirmés par la diminution de 6 % à 4 % du taux de branchement mesuré par RMN,

selon la méthode décrite en [284]. La fragmentation de l'amylopectine native semble donc suivre un cheminement préférentiel, avec l'apparition supplémentaire d'une deuxième fraction d'amylopectine dégradée ($V_{\text{élution}} = 18,5 \text{ min}$) avec le temps de séjour (Figure 65). La macromolécule d'amylopectine est donc fragile vis-à-vis du cisaillement avec une fragmentation intervenant sur des points bien précis de son architecture branchée en cluster, conduisant à une dégradation en populations de masses molaires bien déterminées.

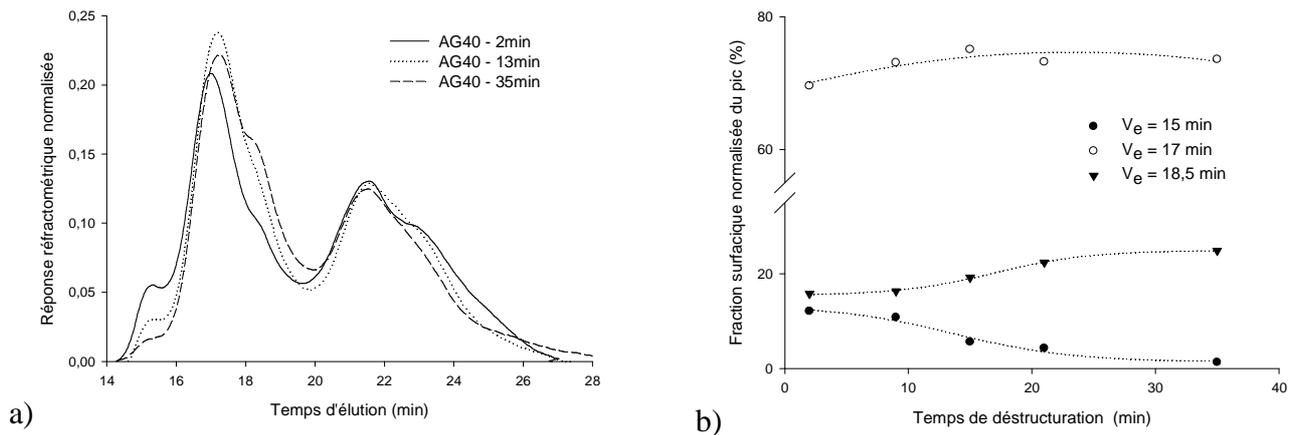


Figure 65 : Chromatogrammes d'exclusion stérique d'amidons déstructurés à différents temps de séjour (a), Evolution de l'aire du pic de l'amylopectine native ($V_e = 15 \text{ min}$) et des amylopectines dégradés ($V_e = 17 \text{ min}$ et $V_e = 18,5 \text{ min}$) (b) - 29% de glycérol, $T = 130^\circ\text{C}$ et $20 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

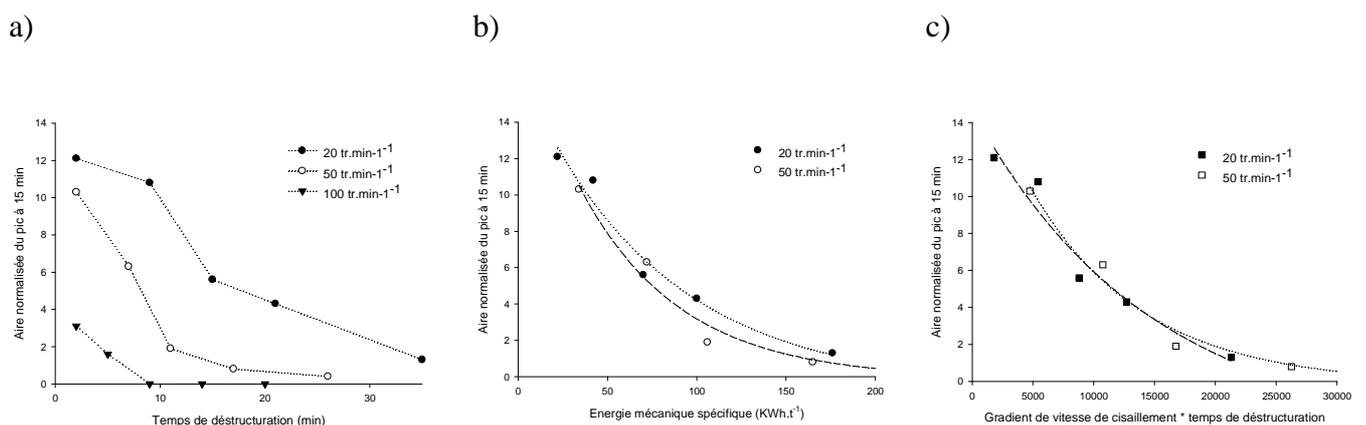


Figure 66 : Evolution de l'aire relative du pic lié à l'amylopectine native en fonction de rotation des vis du mélangeur et du temps (a), en fonction de l'énergie mécanique spécifique (b) et fonction de déformation appliquée (c) - 29% de glycérol, $T = 130^\circ\text{C}$ et $20 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

2.2.2. Dégradation de l'amylopectine

Le suivi de la dégradation en fonction du temps de séjour montre la disparition progressive du pic d'amylopectine native et le déplacement de la fraction dégradée vers des temps d'élution plus élevés (Figure 65). Les chromatogrammes mettent en évidence une dépendance de l'aire du pic chromatographique de l'amylopectine native avec le temps de séjour et avec la vitesse de rotation (Figure 66). En effet, à 20 tr.min⁻¹, le pic de l'amylopectine diminue d'intensité avec le temps de séjour. Par contre, lorsque la vitesse de rotation est portée à 100 tr.min⁻¹, le pic de l'amylopectine diminue significativement plus vite et une absence totale d'amylopectine native est observée en 9 min. A vitesse de rotation extrême de 250 min⁻¹, aucun pic d'amylopectine native n'est observé en 2 min.

Bien qu'une dégradation thermique permette de justifier une diminution du taux d'amylopectine native aux temps courts, cette hypothèse n'est envisageable aux temps longs étant donnée qu'aucune évolution des chromatogrammes n'est observée aux temps longs. L'intensité du pic d'amylopectine native a été corrélée avec l'EMS et la déformation imposée, produit du gradient de vitesse de cisaillement avec le temps (Figure 66). Ces observations montrent que le temps de séjour ne pilote pas la dégradation mais que l'EMS et la déformation imposée sont des critères pertinents concernant la dégradation de l'amylopectine native. La courbe maîtresse obtenue avec la déformation imposée montre que l'EMS est représentative de la déformation imposée. Dans ces conditions, l'EMS mesure donc un couplage entre le temps de séjour et le gradient de vitesse de cisaillement. La diminution de la viscosité avec l'EMS observée en extrusion peut donc être corrélée au taux d'amylopectine native restant.

Le temps d'élution du pic de dégradation principal de l'amylopectine, représentatif de sa masse molaire, évolue également en fonction de la vitesse de cisaillement vers des temps de rétention élevés (Figure 67). Cependant, un plateau est systématiquement observé aux temps longs dont le niveau est fonction de la vitesse de rotation. Le plateau de masse molaire atteint montre que l'EMS et le temps de séjour n'ont plus aucune influence sur la dégradation de l'amidon thermoplastique après une valeur dépendante de la vitesse de rotation utilisée. Une analyse rhéologique, basée sur la déformation de la macromolécule d'amylopectine, semble prédire ce comportement à condition que cette macromolécule possède des temps de relaxation très longs. Cette condition semble crédible étant donnée sa structure macromoléculaire branchée en clusters. La théorie sous-jacente indique que des coupures de chaînes localisées sont possibles sur une macromolécule si la vitesse de

déformation imposée est plus rapide que le temps de relaxation de cette même macromolécule. A ce stade, l'EMS représente la fréquence de l'évènement de rupture de chaînes. Un critère général pour l'observation de coupures mécaniques par déformation et cisaillement est proposé en relation (12).

$$\dot{\gamma}_{imposé} \times \lambda_{relaxation} \geq 1 \quad (12)$$

Ce critère, si rempli par l'amylopectine native, explique qu'elle se dégrade systématiquement, et de manière localisée, en masses molaires inférieures et de polydispersité faible, phénomène précédemment observé dans cette étude et d'autres travaux [43]. L'observation d'un plateau de masses molaires avec le temps de séjour indique que la relation (12) n'est plus satisfaite à partir d'un temps dépendant du gradient de vitesse de cisaillement imposé. Les coupures de chaînes altérant la masse molaire de l'amylopectine, sa dégradation progressive entraîne donc une diminution des temps de relaxation, expliquant la dépendance du plateau observé au gradient de vitesse de cisaillement.

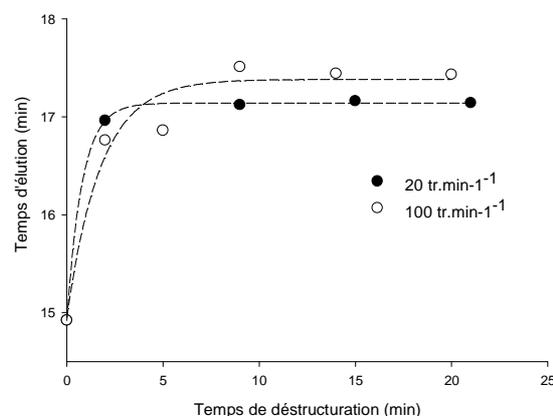


Figure 67 : Evolution du temps d'éluion de l'amylopectine dégradée en fonction de la rotation des vis du mélangeur et du temps - 29% de glycérol, T = 130°C

2.3. Conclusions et extrapolation à l'extrusion

La température d'extrusion, le temps de séjour et la vitesse de rotation des vis sont les variables pilotant la déstructuration de l'amidon et de la farine. La déstructuration totale intervient à une température précise dépendant du taux de plastifiant. Plus le taux de glycérol et d'humidité sont faibles, plus la déstructuration requiert une température élevée. La farine nécessite donc des

températures d'extrusion plus élevées que l'amidon, préconisées à 120°C pour l'amidon et à 130°C pour la farine. Mais, l'ajout d'eau peut contrecarrer cet effet. Les cinétiques de déstructuration sont rapides et un temps de séjour maintenu à 2 min assure la déstructuration totale. Ce temps de séjour peut être abaissé à 30 s si la vitesse de rotation des vis est suffisamment élevée, en raison de l'autoéchauffement à l'état fondu et friction à l'état granulaire. Le débit d'extrusion représente la variable limitante de la déstructuration et donc de la qualité de la farine thermoplastique. A vitesse de vis constante et pour une formulation donnée, l'augmentation du débit d'extrusion peut provoquer une déstructuration incomplète par un temps de séjour trop faible.

La dégradation, intervenant post-fusion, est plus complexe car elle dépend du temps de séjour et de la déformation appliquée, difficilement quantifiable en extrusion. Les amidons thermoplastiques présenteront systématiquement une dégradation significative de l'amylopectine par scission mécanique due à la présence de temps de relaxation longs. Une dégradation homogène apparaît être contrôlable par la déformation appliquée, approchée par l'énergie mécanique spécifique. L'EMS rend bien compte de la dégradation quantitative de l'amylopectine native, notamment aux temps courts. Cependant, aux temps longs lorsque la fusion du mélange amidon / glycérol et les coupures de chaînes sont finies, l'EMS devient excessive et une EMS limitée à 200 kWh.tonnes⁻¹ est suffisante pour assurer une dégradation homogène de l'amidon. Son augmentation sera ensuite effet sur la dégradation et la déstructuration. Concernant la farine, ces critères de dégradation semblent également pertinents et en accord avec les mesures effectuées en Chapitre 3 – Partie 1.3. L'EMS limite semble toutefois supérieure pour la farine étant donné que 370 kWh.tonnes⁻¹ n'est pas suffisant pour atteindre le plateau.

3. INFLUENCES DES PROTEINES ET PROPRIETES MECANIQUES DE LA FARINE PLASTIFIEE

La farine de maïs présente des différences significatives avec l'amidon en terme de déstructuration et de viscosité à l'état fondu dont les protéines du maïs n'en sont pas directement responsables. Toutefois, ces protéines sont susceptibles de modifier significativement le comportement mécanique des farines plastifiées au glycérol. Le comportement des protéines ainsi que l'influence des protéines sur les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié seront donc étudiés par le biais de mélanges modèles amidon / Corn gluten meal (CGM). Enfin, les propriétés thermomécaniques de la farine plastifiée seront caractérisées afin d'évaluer les performances et les applications potentielles de la farine thermoplastique. Les méthodes de mises en œuvre liées à cette partie sont décrites en Chapitre 2 – Partie 1.1.2, 1.2.3 et 1.3.1.

3.1. Influences des protéines sur le comportement mécanique

3.1.1. Déstructuration des protéines

La déstructuration du CGM diffère radicalement de l'amidon en présence de 29% de glycérol (Figure 68). En effet, l'évolution du couple ne met pas en évidence de phénomène de fusion et de plastification et une augmentation régulière du couple est observée en fonction du temps. La transition vitreuse du CGM plastifié avec 20 % de glycérol étant de 77°C [83], la viscosité du CGM à 130°C en présence de 29 % de glycérol ne devrait pas être rédhibitoire à la mise en œuvre du CGM. La zéine, représentant approximativement 40% de la fraction protéique du CGM, montre un comportement typique d'une plastification par le glycérol et une viscosité à l'état fondu très faible. Bien que le taux de glycérol soit élevé avec une exudation rapide de glycérol quelques heures après la mise en œuvre, le résultat obtenu avec la zéine est en accord avec les travaux antérieurs de plastification de la zéine commerciale [79]. La déstructuration des protéines par traitement thermomécanique est connue pour induire la réticulation des protéines et la formation d'un réseau tridimensionnel de protéines [61], [64], [65]. La réticulation est contrôlée par la température et une température de 70-80°C a été rapportée pour le gluten de blé. La mise en œuvre du CGM à 130°C peut donc potentiellement provoquer la réticulation du CGM. L'addition de 2-mercaptoéthanol, par son action réductrice de ponts disulfures, engendre une baisse du couple observé et une stabilisation du couple en 6 min. L'acide aminé cystéine et les ponts disulfures sont donc impliqués dans le comportement du CGM. Vis-à-vis de la mise en œuvre par extrusion, l'ajout d'eau a été envisagé et

étudié préalablement par mélangeur batch (Figure 69). L'ajout d'eau ne modifie pas significativement l'évolution du couple mais le plateau est observé pour des temps de mise en œuvre réduits (4 min) et un couple également réduit (10 N.m). L'action de l'eau peut s'expliquer par un effet destructurant et des réactions d'hydrolyse des fonctions amide des protéines induisant une chute probable de la masse molaire du CGM. Enfin, le couple observé au plateau de 10 N.m est proche du couple de l'amidon thermoplastique de 8 N.m. L'ajout d'eau a donc été préféré pour la réalisation des mélanges amidon / CGM par extrusion.

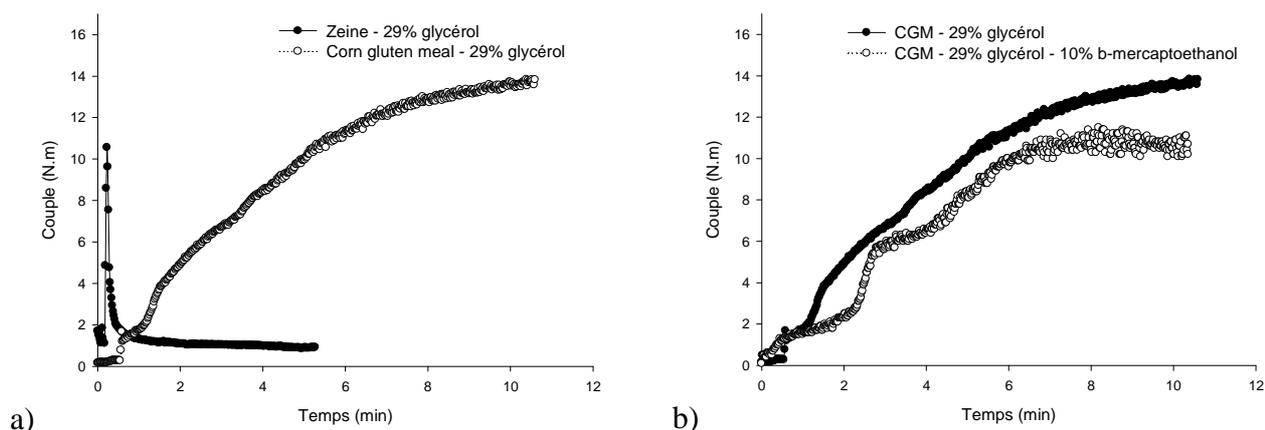


Figure 68 : Couple en fonction du temps de la zéine et du CGM (a) et effet de l'ajout de β -mercaptoethanol comme agent réducteur (b) - 29% glycérol, $T = 130^{\circ}\text{C}$, $100 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

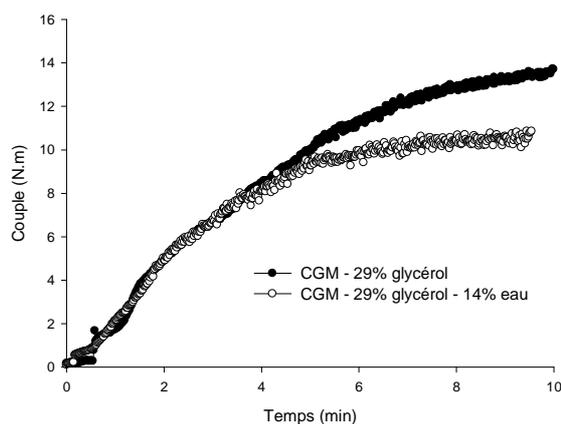


Figure 69 : Effet de l'eau sur le couple en fonction du temps de mise en œuvre du CGM en mélangeur batch - 29% glycérol, $T = 130^{\circ}\text{C}$, $100 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

3.1.2. Agrégation des protéines et immiscibilité amidon / protéines

L'observation du faciès de rupture cryogénique d'un échantillon de CGM extrudé avec 25% de glycérol et 12% d'eau montre clairement un phénomène d'agrégation du CGM (Figure 70). En effet, l'échantillon apparaît très poreux et ressemble à des protéines gonflées par le glycérol et agrégées. L'agrégation des protéines est un phénomène connu sur de nombreux systèmes protéiques [61], [64], [65] et a été mis en relation la réticulation des protéines. Lors des mélanges amidon / CGM, le phénomène d'agrégation est également observé et les mélanges à 25% de CGM avec l'amidon mettent en évidence une faible dispersion des protéines dans une matrice amylicée plastifiée (Figure 70). Le rapport de viscosité n'a pu être mesuré dans ces systèmes mais un rapport de viscosité défavorable semble plausible en parallèle du phénomène d'agrégation du CGM. La compatibilité du CGM et l'amidon plastifié apparaît extrêmement faible étant donné que des cavités interfaciales sont régulièrement observées.

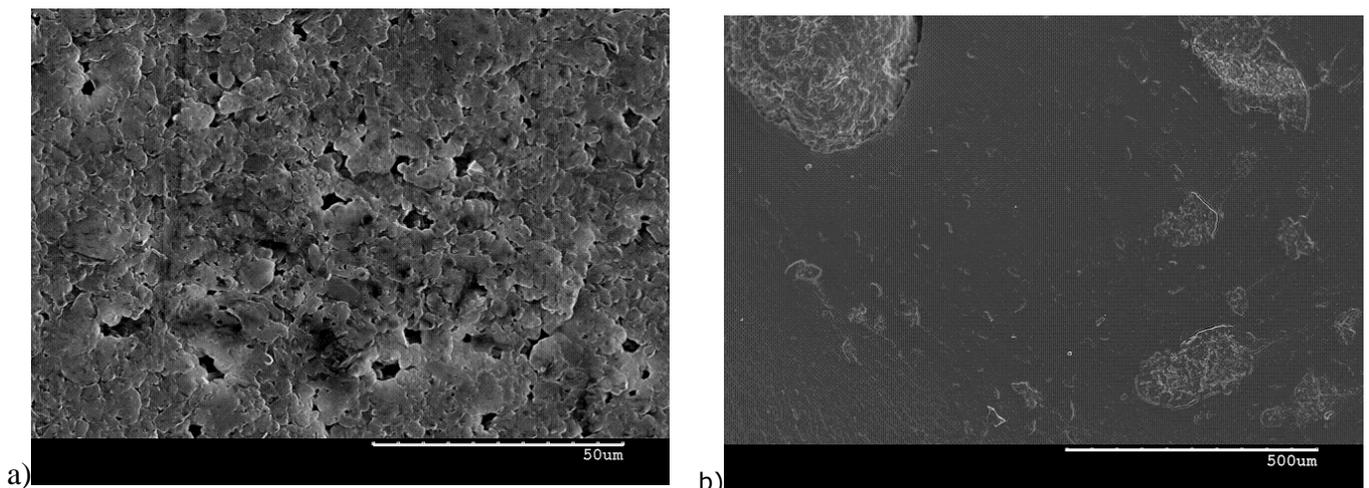


Figure 70 : Faciès de rupture d'un échantillon de CGM (a) et d'un mélange à 75% amidon et 25% CGM (b) après extrusion et injection – 25% glycérol, 12% eau, $T = 130^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$

3.1.3. Propriétés mécaniques des mélanges amidon / CGM / glycérol

Les observations microscopiques se répercutent immédiatement sur les propriétés mécaniques des mélanges amidon / CGM (Figure 71 et Figure 72-b). En effet, la diminution progressive de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de protéines est en accord avec les systèmes à matrice amidon plastifié chargée avec des particules de CGM à

très faible cohésion interne, faible adhésion avec la matrice et faible dispersion dans la matrice amyliacée plastifiée.

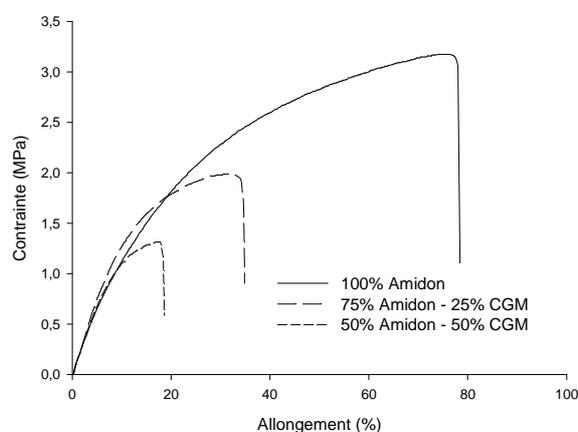


Figure 71 : Courbes de traction uniaxiale des mélanges amidon / CGM extrudés et injectés en fonction du taux de CGM – 25% glycérol, 12% eau, $T = 130^{\circ}\text{C}$, 200 tours.min⁻¹, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

Cependant, la mesure du module d'élasticité en fonction du taux de CGM présente des variations renseignant sur l'état de plastification de l'amidon et du CGM et du coefficient de partage du plastifiant entre l'amidon et le CGM (Figure 72). En effet, la comparaison entre les modules expérimentaux et les modules théoriques calculés par une loi de Kerner (relation (9)) montre que les modules des mélanges ne suivent pas une loi de mélange classique. L'introduction de CGM dans l'amidon plastifié, à raison de 25% de CGM, entraîne une augmentation du module d'élasticité. Cependant, l'augmentation du module est clairement atténuée dans les mélanges à 50% d'amidon et 50% de protéines et ces mélanges présentent un module légèrement supérieur au module théorique de Kerner, suivi d'une chute significative du module pour la composition à 75% de CGM.

Ces résultats peuvent s'interpréter en terme de coefficient de partage du glycérol entre l'amidon et le CGM. Les mélanges amidon / zéine présentent un partage du glycérol non homogène avec accumulation préférentielle du glycérol dans la phase amidon [79]. L'augmentation du module à 25% de CGM incorporé indiquent que la présence de protéines induit un effet de charge. Ce résultat est en accord avec une accumulation préférentielle de glycérol dans la phase amyliacée. Cependant ce phénomène s'estompe à taux de CGM élevée en raison d'une accumulation excessive de glycérol dans la fraction amyliacée. Les modules calculés par la relation (9) sont donc peu représentatifs du module réel dans des systèmes présentant des phénomènes de partage du plastifiant.

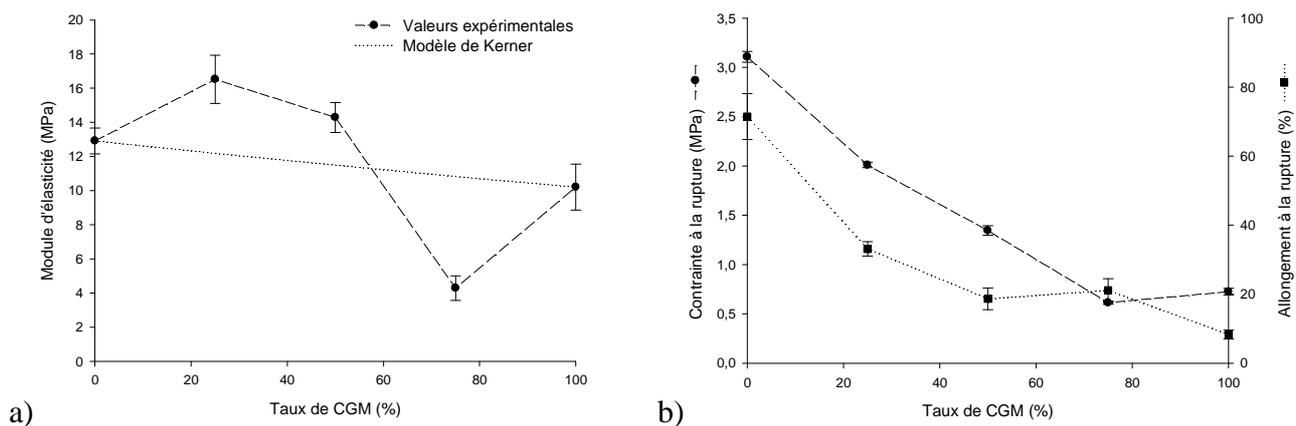


Figure 72 : Modules d'élasticité expérimentaux et calculés par un modèle de Kerner (a), contrainte à la rupture et allongement à la rupture expérimentaux (b) des mélanges amidon / CGM après extrusion et injection – 25% glycérol, 12% eau, $T = 130^{\circ}\text{C}$, 200 tours.min⁻¹, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

En conclusion, les protéines du maïs sans amidon présentent un phénomène d'agrégation, également observé dans les mélanges amidon / CGM et potentiellement dans la farine plastifiée. Ce phénomène, responsable de la faible dispersion du CGM dans l'amidon, est doublé d'une faible adhésion du CGM à la matrice amylicée. Dans ces conditions, les propriétés mécaniques de l'amidon sont dégradées en présence de protéines bien qu'un effet de charge sur le module d'élasticité à faible taux de protéine soit observé. Peu de données bibliographiques étant disponibles pour la farine plastifiée au glycérol, une caractérisation thermomécanique de la farine plastifiée en présence de 29% de glycérol est nécessaire afin de connaître le comportement réel de la farine sous chargement mécanique à l'état solide et fondu ainsi que la dégradation mécanique réelle induite par la présence des protéines.

3.2. Propriétés mécaniques de la farine plastifiée et conclusions

3.2.1. Propriétés mécaniques de la farine plastifiée

Les amidons thermoplastiques et les farines thermoplastiques à 29% de glycérol ont été comparés par analyse thermomécanique dynamique après conditionnement à 59% RH et après séchage à 60°C de l'amidon plastifié. Pour les échantillons de farine et d'amidon conditionnés à 59% RH, deux transitions thermiques sont observées sur l'évolution de l'angle de perte, $\tan \delta$, en fonction de

la température (Figure 73). La première transition apparaît à -65°C , proche de la transition thermique à -60°C des films d'amidon à 30% de glycérol et 12% d'humidité [285]. Cette transition a été attribuée à une transition α du plastifiant, synonyme de séparation de phase. Cette séparation de phase glycérol - amidon est également observée avec la farine. La deuxième transition à 5°C est liée à la transition α de l'amidon plastifié, en relation avec les températures de transition vitreuse et α de l'amidon plastifié relevées dans différents travaux [47], [48]. La transition α de l'amidon débute vers -40°C et se termine vers 50°C et, cette gamme de température étant très large, ce comportement est typique des polymères semi-cristallins en accord avec les mesures de cristallinité en sortie d'extrusion. La farine présente également une large transition α centrée sur 5°C . En première approche, le taux d'humidité apparaît donc équivalent entre l'amidon et la farine et les protéines n'interagissent donc pas avec l'amidon. La farine plastifiée présente un module G' à 20°C de l'ordre de 10^7 Pa, supérieur à l'amidon plastifié. Les protéines provoquent un effet de charge sur le module précédemment observé avec les mélanges amidon / CGM. Enfin, l'écoulement n'est observé pour l'amidon plastifié et pour la farine plastifiée en dessous de 100°C . Le séchage de l'amidon thermoplastique provoque l'augmentation de la transition vitreuse vers les températures supérieures à 100°C et, à température ambiante, les farines et amidons plastifiés avec 29% de glycérol et séchés présentent un comportement vitreux avec des modules de l'ordre de $10^8 - 10^9$ Pa.

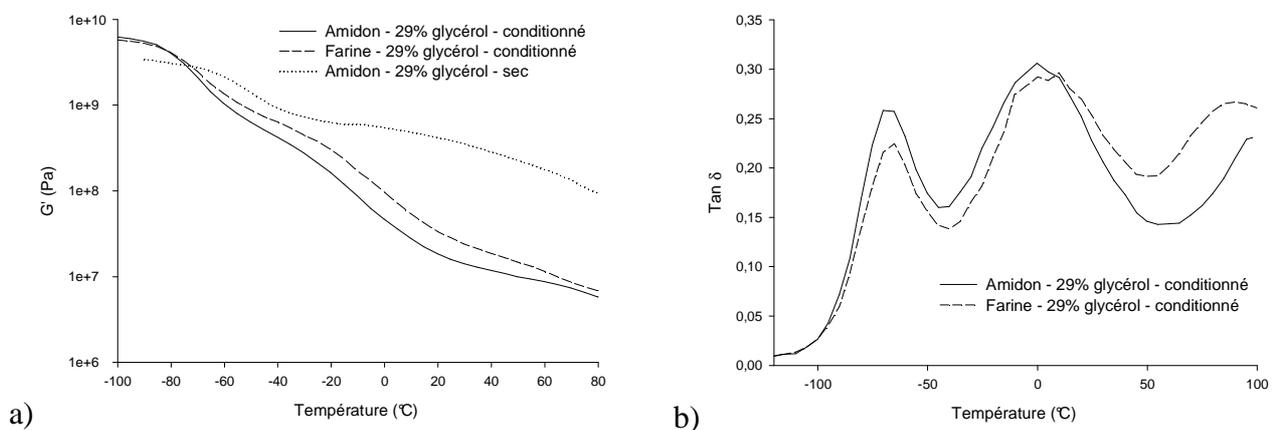


Figure 73 : Module de conservation, module de perte (a) et angle de perte (b) de l'amidon thermoplastique et de la farine thermoplastique - 29% glycérol, $T = 130^{\circ}\text{C}$, 200 tours. min^{-1} , vitesse d'allongement $50 \text{ mm}.\text{min}^{-1}$

A température ambiante, les propriétés mécaniques en traction de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée avec 29% de glycérol ont été évaluées (Figure 74). Les modules en traction des amidons plastifiés et des farines plastifiées sont en accord avec les analyses précédentes. L'amidon plastifié

avec 29% de glycérol présente un module de 28 MPa et une augmentation à 36 MPa est observée avec la farine plastifiée, expliqué par un effet de charge des protéines décrit par la relation (9). Les farines plastifiées et les amidons plastifiés à 29% de glycérol ont un comportement ductile avec une déformation plastique et un allongement à la rupture restant faible (< 90%). L'allongement à la rupture ne diminue que légèrement sur la farine plastifiée (70 % pour la farine plastifiée et 85 % pour l'amidon plastifié), cet effet peut traduire la faible adhésion entre l'amidon et ses protéines, selon les modèles de Nielsen [123], avec une dispersion très fine des protéines. Cette observation contraste avec les mélanges amidon / CGM indiquant que la farine plastifiée et la dispersion naturelle des protéines sont responsables de son comportement mécanique supérieur à l'amidon plastifié. Les variations minimales de propriétés mécaniques indiquent que les protéines ont globalement peu d'influences sur le comportement mécanique des farines plastifiées en raison d'une morphologie protéique finement dispersée [129]. Enfin, le séchage de l'amidon, provoquant la vitrification du matériau, rigidifie considérablement l'amidon et les propriétés mécaniques, obtenues après séchage de l'amidon thermoplastique, représentent les paramètres mécaniques maximaux et minimaux atteignables avec des amidons et des farines plastifiées au glycérol. Ces limites mécaniques sont extrêmement faibles en comparaison avec les matériaux thermoplastiques traditionnels utilisés dans l'emballage (Figure 74). De plus, les variations de propriétés mécaniques avec l'humidité absorbée par l'amidon thermoplastique font que l'amidon et les farines thermoplastiques ont peu de chance d'être industriellement mis en œuvre pour des emballages alimentaires.

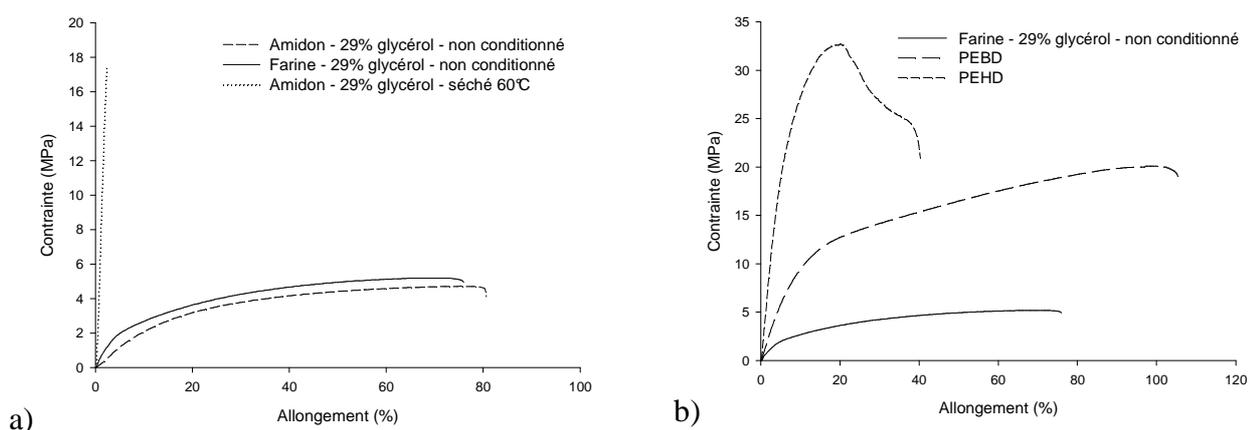


Figure 74 : Courbes de traction uniaxiale de l'amidon thermoplastique et de la farine thermoplastique à (a) et comparaison du comportement mécanique de la farine thermoplastique avec un PEBD et un PEHD (b) - 29% glycérol, $T = 130^{\circ}\text{C}$, 200 tours.min⁻¹, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

3.2.2. Étirabilité à 125°C de la farine plastifiée

L'amidon et la farine plastifiée à 29% de glycérol par traitement thermomécanique en extrusion bivis montrent un écoulement de ces matériaux à travers la filière et une étirabilité non quantifiable en extrusion. Cependant, l'étirabilité de l'amidon et de la farine plastifiée à 29% de glycérol est très faible (Figure 75) avec une viscosité élongationnelle mesurée très élevée ($> 10^6$ - 10^7 Pa.s). Leurs comportements à 125°C sous étirage uniaxial, en accord avec [286], indiquent que ces matériaux ne présentent plus d'écoulement à 125°C après rétrogradation. A l'état solide, l'allongement à la rupture est d'environ 80%, correspondant à un rapport d'étirage de 1,8. A l'état fondu, ce rapport chute à 1,4 pour l'amidon plastifiée et à 0,7 pour la farine plastifiée, indiquant que les farines plastifiées et amidons plastifiés au glycérol ont une étirabilité très limitée et, surtout, plus faible qu'à température ambiante. Bien que ces matériaux puissent évoluer par perte d'eau lors de la mise en température des échantillons dans le rhéomètre, la faible étirabilité et l'absence d'écoulement peuvent être largement mis en relation avec la recristallisation de l'amylose post-extrusion. La littérature présente régulièrement les amidons thermoplastiques et les gels d'amidons par une séparation de phase amylopectine / amylose suivie de l'enrobage de l'amylopectine par une phase continue d'amylose cristallisée et rigide. Cette structure semble coïncider avec nos observations.

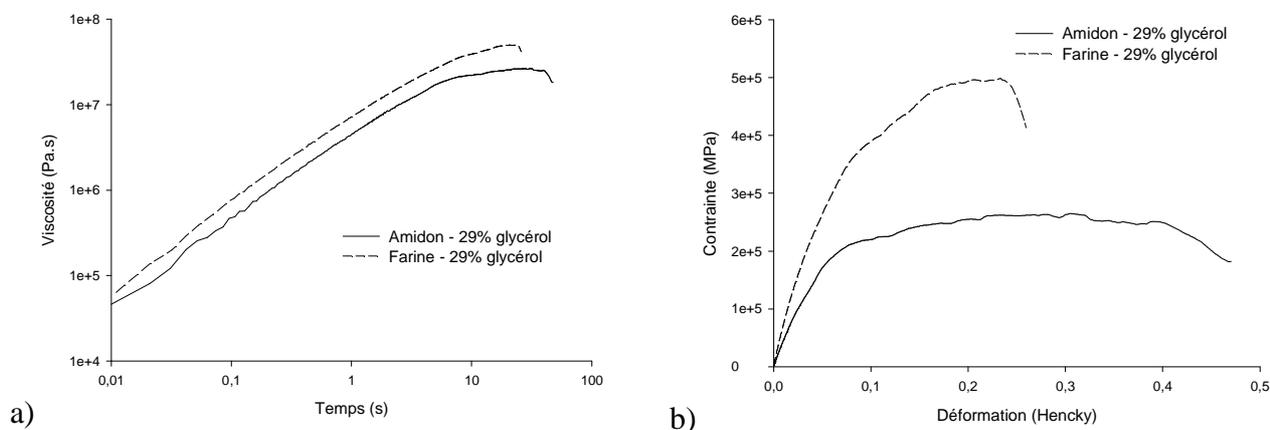


Figure 75 : Viscosité élongationnelle à 125°C de l'amidon thermoplastique et de la farine thermoplastique en fonction du temps (a) et contrainte en fonction de la déformation au sens de Hencky à 125°C - 29% glycérol, $T = 130^\circ\text{C}$, 200 tours.min⁻¹, vitesse de déformation 0,01 s⁻¹ (b)

Dans ce cas, la recristallisation de l'amylose post-extrusion est un paramètre fondamental pilotant le comportement mécanique des amidons et des farines thermoplastiques, responsables de l'absence d'écoulement post-extrusion. En effet, lors de la mise en œuvre par traitement thermomécanique en extrusion bivis, l'amidon et la farine native présentent une fusion suivie de l'écoulement.

Cependant, le refroidissement de ce type de matériau provoque l'apparition de la cristallinité de l'amylose dont la température de fusion est élevée. Cet effet réduit considérablement l'étirabilité de l'amidon thermoplastique et la possibilité de mises en forme multiples de l'amidon thermoplastique.

CHAPITRE 4 : MELANGES POLYESTERS / FARINE PLASTIFIEE

L'amidon et la farine peuvent être convertis en polymères thermoplastiques par une étape de transformation thermomécanique en extrusion bivis en présence de glycérol. Cependant, leurs propriétés d'usage faibles restent un frein important concernant leur avenir dans l'emballage alimentaire. La stratégie consiste donc à incorporer l'amidon et la farine thermoplastique dans des matrices thermoplastique synthétique assurant les propriétés mécaniques. La réalisation de films alimentaires compostables par extrusion – gonflage, thermoformage et biétirage nécessite l'emploi de matrices thermoplastique adaptées et les polyesters de type PBAT et PLA. En effet, ces deux polyesters montrent des propriétés de compostabilité. Leur mélange avec la farine thermoplastique semble être une voie intéressante vers une réduction des coûts de production du PBAT restant élevés à l'état vierge, et des temps de dégradation du matériau en environnement compost. Le PBAT, un copolyester aliphatique-aromatique, est un candidat extrêmement prometteur pour la réalisation de films minces par extrusion – gonflage à basse température, pouvant éventuellement remplacer le PEBD dans les applications packaging. Le PLA est devenu un polyester incontournable et connaît un réel engouement. Sa force réside dans ses propriétés mécaniques, notamment en terme de module élastique atteignant 3 GPa, et une transition vitreuse aux alentours de 60°C qui peut potentiellement remplacer le PET et le PS dans des applications spécifiques.

Suite aux travaux effectués sur la mise en œuvre par plastification en extrusion de la farine thermoplastique, cette partie s'intéresse aux mélanges de cette farine thermoplastique avec les polyesters compostables. Par un procédé d'extrusion bivis monoétape, les mélanges farine thermoplastique / PBAT et farine thermoplastique / PLA seront caractérisés par les différentes morphologies obtenues afin d'extraire les variables importantes les gouvernant dans ce procédé. La miscibilité et la stabilité thermique seront évoquées avec un focus sur le comportement rhéologique du PBAT et des mélanges à base de PBAT. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux propriétés mécaniques des mélanges PBAT / farine plastifiée présentant des comportements intéressants. Par le biais charges modèles dans le PBAT et d'analyses microscopiques sous déformation, une caractérisation précise du comportement réel de la farine plastifiée en phase dispersée et de l'adhésion à l'interface a pu être entreprise.

1. MORPHOLOGIES ET MISCIBILITE DANS LES MELANGES POLYESTERS / FARINE PLASTIFIEE

Suite à la plastification de la farine, les mélanges farine plastifiée au glycérol / polyesters compostables à 35% massique de farine plastifiée ont été réalisés par un extrusion bivis monoétape. En effet, les procédés multiétapes ne sont pas adaptés à la réalisation d'un mélange à base de farine plastifiée en raison d'une augmentation des coûts de production et de la recristallisation de la farine plastifiée avec le temps de stockage. Les morphologies obtenues seront étudiées en fonction des conditions opératoires afin de faire apparaître les paramètres clés de la dispersion de la farine plastifiée dans le PBAT et le PLA. Enfin, la miscibilité farine plastifiée / polyesters sera étudiée afin de préparer les caractérisations ultérieures des mélanges. Les méthodes expérimentales et analytiques liées à cette partie sont décrit en Chapitre 2 – Partie 1.1.3 et 1.3.2.

1.1. Relation Morphologies – Conditions opératoires

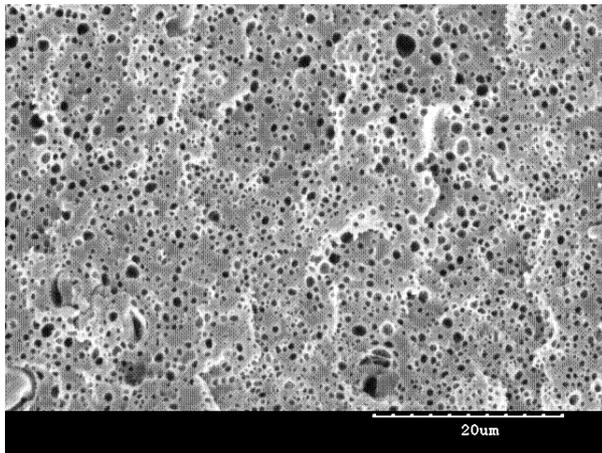
1.1.1. Morphologies développées dans les mélanges PBAT / farine plastifiée

Les morphologies des mélanges à matrice PBAT sont de type gouttes – matrice PBAT (Figure 76) et cette observation est en accord avec les travaux de Schwach et al. [163]. En effet, la continuité du polyester est très proche de 100% dans les mélanges et la phase dispersée ne présente pas de domaine de co-continuité. Le paramètre fondamental régissant la dispersion de la farine thermoplastique à 29% de glycérol dans une matrice PBAT est la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse avec une diminution du diamètre moyen volumique de 4,9 μm à 1,2 μm des gouttes observée entre 50 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement (Figure 77). Cette tendance est également mise en évidence pour l'amidon thermoplastique. Cet effet peut être expliqué avec la relation (13) décrivant l'évolution de la taille de la phase dispersée avec le nombre capillaire critique, l'énergie interfaciale, la viscosité de la matrice et du gradient de vitesse de cisaillement appliqué [112].

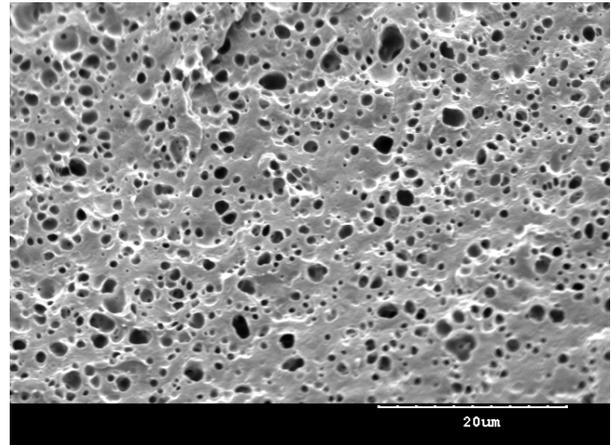
$$d_{\text{equilibre}} = \frac{C_a^{\text{crit}} V_{12}}{\sigma} = \frac{C_a^{\text{crit}} V_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \quad (13)$$

avec $d_{\text{equilibre}}$, diamètres des gouttes à l'équilibre, C_a^{crit} , nombre capillaire critique, V_{12} , l'énergie interfaciale, η_m , la viscosité de la matrice et $\dot{\gamma}$, le gradient de vitesse de cisaillement.

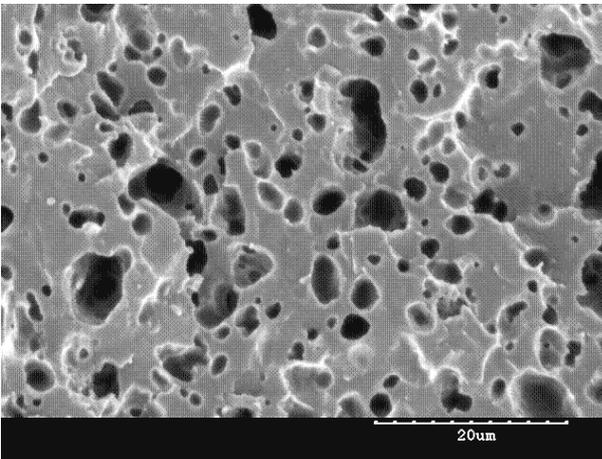
PBAT / FG40 - 200



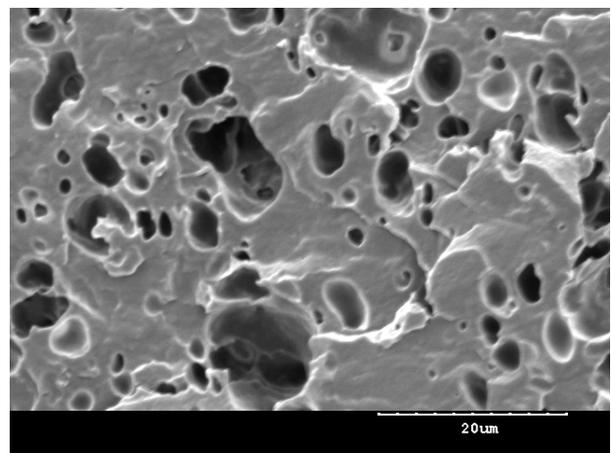
PBAT / AG40 - 200



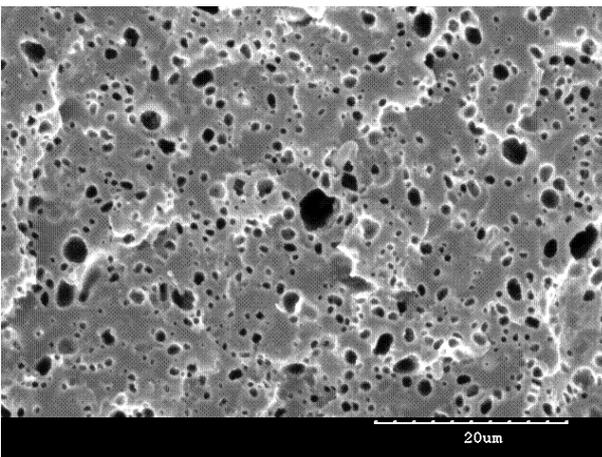
PBAT / FG40 - 50



PBAT / AG40 - 50



PBAT / FG30 - 200



PBAT / AG30-200

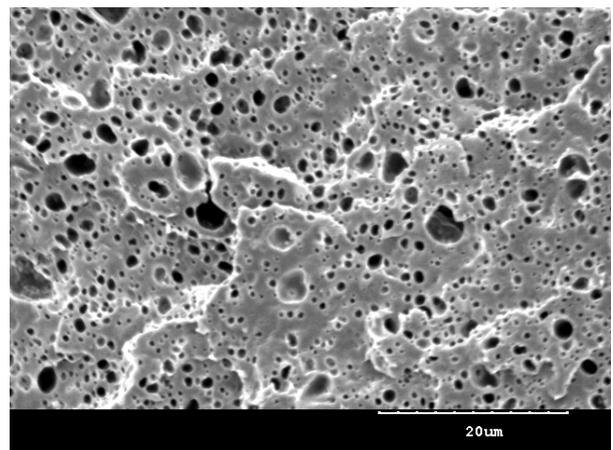


Figure 76 : Morphologies des amidons et farines plastifiés dans le PBAT par extrusion bivis en fonction de la vitesse de rotation des vis et du taux de glycérol – T= 180°C, 35% massique de farine plastifiée

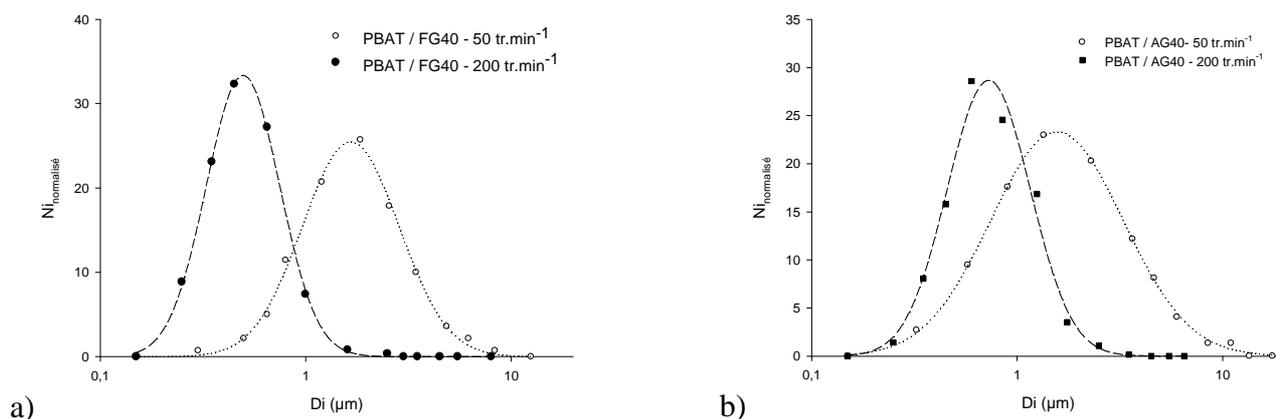


Figure 77 : Distribution du nombre de gouttes de farine plastifiée (a) et d'amidon plastifié (b) dans le PBAT en fonction du diamètre des gouttes et de la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse bavis – $T = 180^\circ\text{C}$, 29% glycérol, 35% massique de farine plastifiée

A nombre capillaire critique constant, énergie interfaciale constante et viscosité de la matrice constante, le diamètre moyen volumique diminue avec le gradient de vitesse de cisaillement. En première approche, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis de 50 à 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ représente une augmentation du gradient de vitesse de cisaillement par un facteur 4. Des rapports 4,1 et 3,5 sont observés sur la diminution du diamètre moyen volumique et en nombre, respectivement, des gouttes de farine thermoplastique à 29% de glycérol dispersées dans le PBAT. Le diamètre des gouttes mesuré est donc en accord avec la relation (13) et les écarts peuvent être mis en relation avec une augmentation de la viscosité de la matrice PBAT, présentant un comportement rhéologique de type rhéofluidiant avec le gradient de vitesse de cisaillement. La vitesse de rotation des vis contrôle donc la dispersion de la farine thermoplastique dans le PBAT.

A taux de glycérol constant, la dispersion de la farine thermoplastique dans le PBAT apparaît systématiquement plus fine que celle de l'amidon thermoplastique. En effet, à 29% de glycérol le diamètre moyen volumique des gouttes d'amidon thermoplastique dans le PBAT n'atteint que 1,6 μm contre 1,2 μm pour la farine thermoplastique (Figure 76 et Figure 78). Ce phénomène est également observé avec la diminution du taux de glycérol dans la farine thermoplastique. Lors d'une opération visant à mélanger deux polymères par extrusion, le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice thermoplastique est un des paramètres fondamentaux gouvernant les morphologies obtenues. La dispersion de la farine plastifiée dans une matrice polyester est donc

également soumise à l'influence du rapport de viscosité entre la farine plastifiée et le polyester PBAT, défini par la Relation (14).

$$\lambda_{\text{apparent}} = \frac{\eta_{\text{apparent}}(\text{Farine plastifiée})}{\eta_{\text{apparent}}(\text{PBAT})} \quad (14)$$

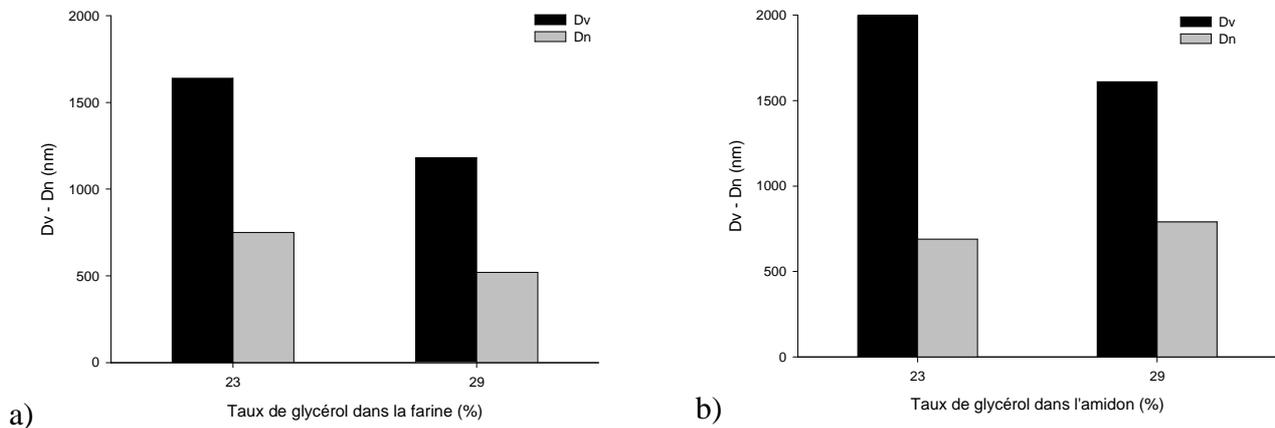


Figure 78 : Diamètre moyen en volume et en nombre de la farine plastifiée (a) et de l'amidon plastifié (b) dispersés dans le PBAT en fonction du taux de glycérol – $T = 180^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$, 35% massique de farine plastifiée

A énergie interfaciale constante, viscosité de la matrice constante et gradient de vitesse de cisaillement constant, le nombre capillaire critique contrôle la taille de la phase dispersée (relation (13)). Cependant, le rapport de viscosité modifie le nombre capillaire critique, présentant un minimum pour des rapports de viscosité proches de 0,8 - 1, avec une forte augmentation au-delà [112]. Afin de mesurer le rapport de viscosité apparent, un gradient de vitesse de cisaillement a été choisi à 120 s^{-1} , en relation avec les mesures de viscosité des farines et amidons plastifiés au glycérol effectuées en Chapitre 3 – partie 1.2. L'énergie d'activation thermique réduite de la viscosité apparente a été déterminée pour le PBAT ($E_a/R = 6450 \text{ K}$) et, en parallèle, les viscosités des farines et des amidons plastifiés au glycérol ont été extrapolées en fonction de la température en connaissant les énergies d'activation. Le rapport de viscosité apparent augmente systématiquement avec la température, pouvant s'expliquer par une énergie d'activation plus élevée pour la matrice PBAT que pour les farines et amidons plastifiés. Une comparaison est possible entre l'amidon plastifié et la farine plastifiée indiquant que la farine plastifiée à 29% de glycérol présente un rapport de viscosité plus favorable (proche de 1) que l'amidon à 29% de glycérol pour des températures inférieures à 200°C (Figure 79). Une diminution à 23% de glycérol dans la farine

permet de garder un rapport de viscosité favorable jusqu'à 180°C (Figure 79). Cependant, la diminution excessive du taux de glycérol induit une augmentation drastique du rapport de viscosité et, en dessous de 23% de glycérol, la dispersion de la farine plastifiée dans le PBAT peut donc être fortement compromise.

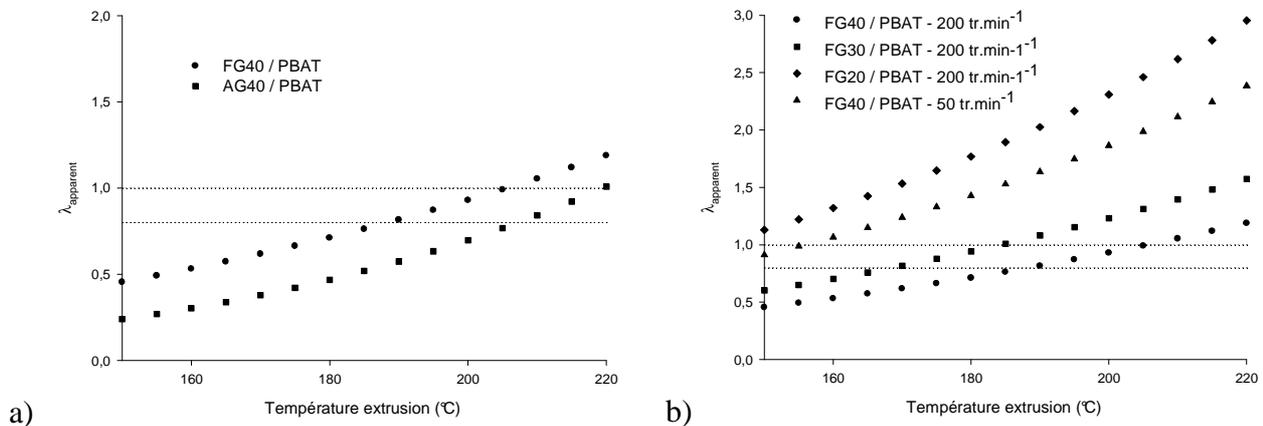


Figure 79 : Evolution du rapport de viscosité avec la température pour la farine plastifiée et l'amidon plastifié à 29% de glycérol (a) et en fonction du taux de glycérol et de la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse baxis (b)

Compte tenu de la température d'extrusion de 180°C avec un auto-échauffement significatif de 10 à 20°C, le diamètre des gouttes à l'équilibre est donc minimal pour la farine thermoplastique avec 29% de glycérol, et, dans ces conditions, les morphologies observées sont en accord avec les rapports de viscosité mesurés précédemment. En effet, la farine plastifiée à 29% de glycérol apparaît clairement mieux dispersée dans le PBAT que ne l'est l'amidon plastifié à 29 % de glycérol. De plus, la taille de la phase dispersée augmente avec la diminution du taux de glycérol à 23 % dans la farine et dans l'amidon (Figure 78). Le gain de taille des gouttes apparaît faible mais significatif (Figure 78) et le rapport de viscosité semble donc piloter la dispersion de la farine thermoplastique et de l'amidon thermoplastique dans le PBAT. Le taux de glycérol optimal dans la farine thermoplastique apparaît proche de 29% de glycérol, correspondant à un rapport de viscosité proche de 1 avec le PBAT. Cependant, bien que les observations expérimentales puissent largement être expliquées par les rapports de viscosité, ces derniers restent dans des gammes proches de 1. La modification de l'énergie interfaciale avec la farine thermoplastique, par rapport à l'amidon thermoplastique, ainsi que sa variation avec le taux de glycérol, pourraient également être envisagées.

1.1.2. Morphologies développées dans les mélanges PLA / Farine plastifiée

Suite aux travaux avec le PBAT, le remplacement de la matrice PBAT par une matrice PLA a été réalisé. La stabilité thermique de la matrice PLA a été caractérisée en premier lieu. La viscosité du PLA apparaît extrêmement sensible à la présence d'humidité avec une viscosité divisée par un facteur 2 en 300 s, caractéristique du séjour dans l'extrudeuse (Figure 80). Le séchage du PLA est donc indispensable et provoque une augmentation et une stabilisation de sa viscosité sur des durées supérieures à 10 min. Un balayage en fréquence révèle que le PLA séché possède une viscosité environ deux fois supérieure au PBAT non séché à 200°C et 100 rad.s⁻¹. L'utilisation d'une matrice PLA entraîne donc un rapport de viscosité moins favorable que dans le cas du PBAT. En effet, les rapports de viscosité sont grossièrement deux fois plus faibles avec le PLA qu'avec le PBAT.

Dans les conditions optimales de mélange pour le PBAT, les mélanges à base de PLA présentent des morphologies grossières (Figure 81). Ce résultat a été mentionné dans différents travaux [170], [172], [173]. De plus, l'instabilité thermique du PLA, pose problème en extrusion et nécessite un équipement de séchage continu difficilement réalisable. Des variations importantes de viscosité sont donc possibles en extrusion couplées à une possible dégradation du PLA en présence d'humidité, provenant de la farine et de l'amidon, et de glycérol.

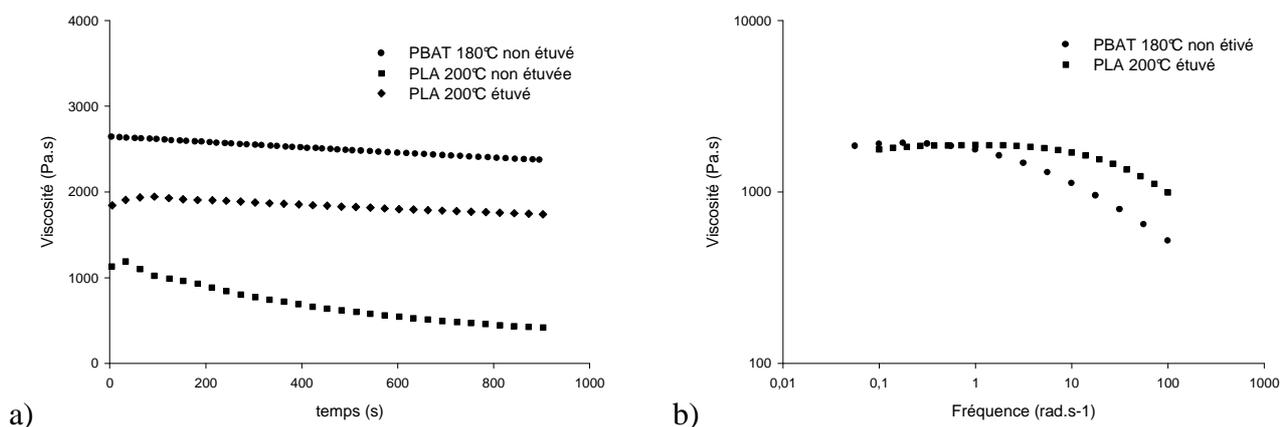
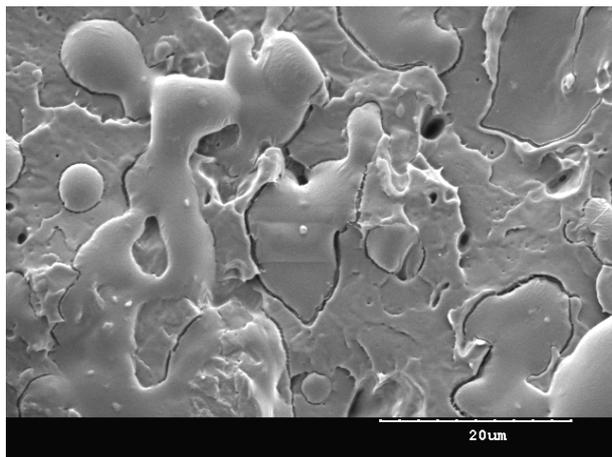


Figure 80 : Evolution des viscosités du PBAT non séché, PLA non séché et PLA séché en fonction du temps - 1 s⁻¹ (a), viscosité en fonction de la fréquence du PBAT non séché et PLA séché (b)

PLA / FG40 - 200



PLA / AG40 - 200

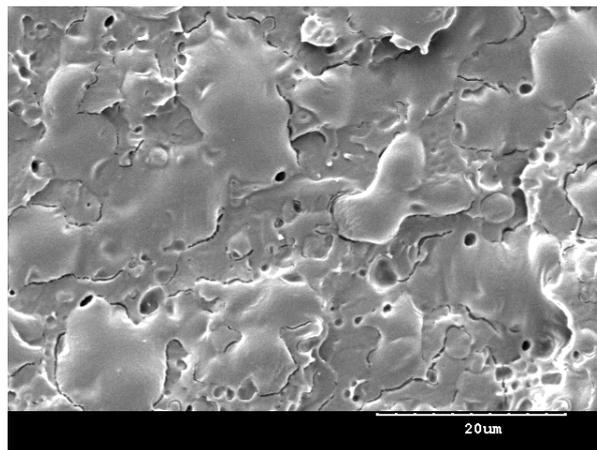


Figure 81 : Morphologies des amidons et farines plastifiés dispersés dans le PLA par extrusion bivis monoétape - $T = 180^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, 29% glycérol, 35% massique de farine plastifiée

1.2. Propriétés thermiques et miscibilité des mélanges

1.2.1. Miscibilité PBAT / Farine plastifiée

Les analyses thermomécaniques réalisées sur le mélange amidon plastifié / PBAT montrent clairement une immiscibilité totale entre l'amidon plastifié et le PBAT (Figure 82). En effet, la température de transition α de la matrice PBAT, mesurée à -25°C , n'est pas affectée par la présence de la phase amidon plastifié (Tableau 11). L'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température révèle une faible transition vers -50°C , correspondant à la présence de glycérol dans les amidons et farines plastifiés, observée en Chapitre 3 – partie 3.2.1. La présence de l'amidon plastifié provoque une augmentation significative des modules de conservation G' et de perte G'' par rapport au PBAT. Ce phénomène s'explique par un effet de charge lié à la présence d'une dispersion d'amidon plastifié et séché présentant des modules de conservation et de perte typiques d'un polymère à l'état vitreux, largement supérieurs au PBAT dans cette gamme de température étudié.

L'invariance de T_{α} du PBAT dans les mélanges s'observe également sur les analyses DSC. En effet, la transition vitreuse du PBAT à -32°C n'est pas affectée par la présence de farine plastifiée (Tableau 11). Cette observation traduit l'immiscibilité de la farine plastifiée avec le PBAT ainsi que la non-plastification du PBAT par le glycérol contenu dans la farine plastifiée lors du mélange par extrusion bivis monoétape. Le PBAT assure donc une encapsulation efficace de la farine plastifiée. Bien que la transition vitreuse du PBAT ne soit pas affectée par la présence de farine plastifiée, des

variations se sont produites au niveau de la température de fusion T_f du PBAT et de la cristallisation du PBAT (Tableau 11). Mis à part les transitions relatives à la matrice PBAT, les transitions liées à la phase dispersée amidon plastifié et farine plastifiée sont peu observables. Alors que l'amidon et la farine subissent une fusion sous traitement thermomécanique en présence de glycérol à des températures de l'ordre de 120°C , un pic endothermique est observé à des températures supérieures à 200°C . L'amidon plastifié et la farine plastifiée possèdent une cristallinité liée à la fraction amylose de type V_a et ce pic endothermique peut être associé à cette cristallinité. La fusion primaire de l'amidon lors du compoundage par extrusion apparaît donc unique et la recristallisation de l'amylose en types cristallins stables de type V_a empêche toute nouvelle fusion cristalline en dessous de 200°C minimum.

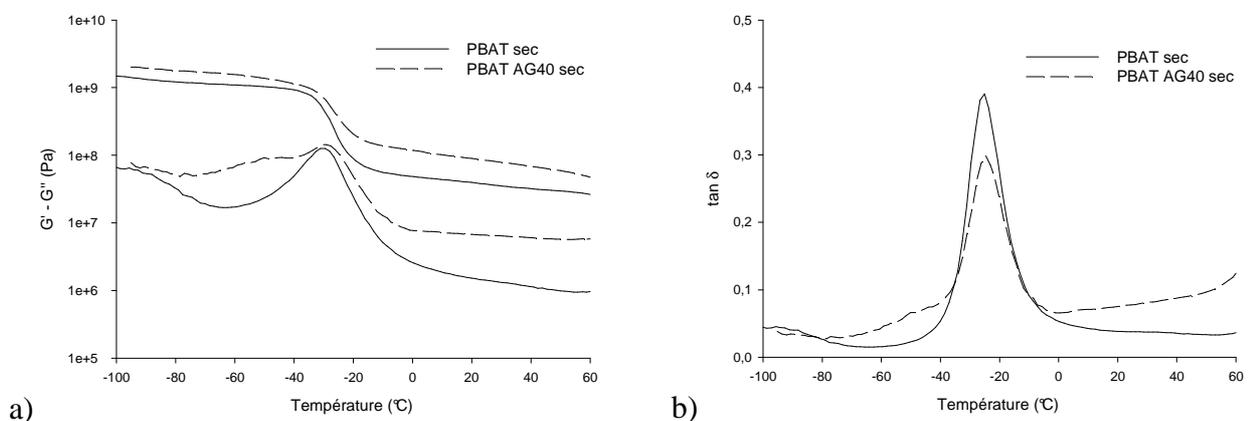


Figure 82 : Analyses thermomécaniques des modules de conservation et de perte (a) et de l'angle de perte (b) du PBAT séché et du mélange PBAT / AG40 – fréquence 1s^{-1} , déformation $0,001 - 1,5\%$

Tableau 11 : Température de transition α du PBAT, de transition vitreuse du PBAT, de fusion du PBAT, de cristallisation du PBAT et enthalpie de fusion du PBAT

	$T_{\alpha\text{-PBAT}} (^\circ\text{C})$	$T_{g\text{-PBAT}} (^\circ\text{C})$	$T_{f\text{-PBAT}} (^\circ\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J/gPBAT})$	$T_{c\text{-PBAT}} (^\circ\text{C})$
PBAT	-25,1	-32,1	128,6	9,2	92,1
PBAT AG40	-24,6	-32,0	125,1	11,1	84,3
PBAT FG40		-32,0	125,8	11,1	84,3

1.2.2. Miscibilité PLA / Farine plastifiée et cristallisation du PLA

Concernant les mélanges amidon plastifié / PLA et farine plastifiée / PLA, l'immiscibilité entre la matrice PLA et les amidons et farines plastifiés est directement observable par microscopie avec la présence de cavités vides à l'interface (Figure 81). Cependant, une forte dégradation du PLA lors de l'extrusion, même en absence d'amidon plastifié et de farine plastifiée, complexifie l'analyse par DSC. Le PLA est un polymère semi-cristallin à cinétique de cristallisation lente [287] et sa cristallinité peut être mesurée par la Relation (15). Au premier chauffage et le PLA vierge non extrudé présente une cristallinité élevée d'environ 40 %. Mais, sa cristallisation étant extrêmement lente dans les conditions d'analyses DSC, sa cristallinité chute à 3 – 4 %, au deuxième chauffage (Tableau 12).

$$X_{c-PLA} = \left(\frac{\Delta H_{f-PLA} - \Delta H_{c-PLA}}{\Delta H_{f\infty}} \right) \times 100 \quad (15)$$

avec X_{c-PLA} , taux de cristallinité du PLA, ΔH_{f-PLA} , enthalpie de fusion du PLA (J/g), ΔH_{c-PLA} , enthalpie de cristallisation du PLA (J/g) et $\Delta H_{f\infty}$, enthalpie de fusion des cristaux parfaits de PLA (= 93 J/g).

Tableau 12 : Température de transition vitreuse du PLA, de fusion du PLA, de cristallisation du PLA et taux de cristallinité du PLA mesuré au deuxième chauffage

	T_{g-PLA} (°C)	T_{f-PLA} (°C)	T_{c-PLA} (°C)	X_{c-PLA} (%)
PLA non extrudé	60,8	165,5	-	3,7
PLA extrudé	55,8	166,1	112,1	14,5
PLA AG40	55,1	155,6	102,8	30,0
PLA FG40	55,1	159,5	103,1	26,0

L'extrusion du PLA en absence de farine et d'amidon plastifiés induit une diminution de la transition vitreuse T_g du PLA avec une augmentation de la cristallinité à 14 – 15% (Tableau 12). Ces observations peuvent s'interpréter par une plastification du PLA par ses produits de dégradation. En présence de farine plastifiée, la température de transition vitreuse n'est pas

modifiée, signe d'une immiscibilité entre le PLA et la farine plastifiée (Tableau 12). En parallèle, une augmentation de cristallinité (26 – 30 %), indiquant un potentiel effet nucléant de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée, et une diminution de la température de fusion du PLA sont observées sur le PLA en présence de la farine plastifiée. Une caractérisation approfondie des mécanismes de dégradation des polyesters est nécessaire afin d'identifier l'origine des variations de température de fusion et de transition vitreuse.

1.3. Conclusions

La dispersion de la farine plastifiée dans des matrices polyester est possible en extrusion bivis monoétape. Les rapports de viscosité, favorables dans le cas du PBAT et défavorables dans le cas du PLA, permettent l'obtention d'une dispersion fine de la farine plastifiée dans le PBAT. La taille des gouttes dispersées dans le PBAT dépend donc principalement de la vitesse de rotation des vis et du taux de glycérol incorporé dans la farine. En terme de taille de goutte à conditions de mise en oeuvre similaire, la farine montre une légère supériorité par rapport à l'amidon par le biais de sa viscosité proche du PBAT.

La farine plastifiée est totalement immiscible avec les matrices polyester PBAT et PLA. Les propriétés thermiques montrent des variations significatives de température de fusion du PBAT et du PLA et de la température de transition vitreuse de PLA. Avant la caractérisation des propriétés mécaniques des mélanges, l'analyse de la dégradation des polyesters en présence d'amidon et de farine plastifiée semble nécessaire afin de connaître l'impact du procédé sur les matrices polyester. Des analyses du comportement rhéologique du PBAT avec et sans farine plastifiée viseront également à mieux cerner les structures générées dans ces matériaux.

2. DEGRADATION DES POLYESTERS ET COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES MELANGES POST-EXTRUSION

Bien que la taille des gouttes de farine plastifiée dans le PBAT puisse atteindre des valeurs faibles, principalement pilotés par les conditions d'extrusion, ces mélanges PBAT / farine plastifiée sont immiscibles et des variations de propriétés thermiques ont été détectées. La dégradation de la matrice polyester est d'une importance capitale étant donnée que les propriétés physico-chimiques d'un mélange de polymère seront pilotées par la matrice. Les modes de dégradation des matrices polyester seront étudiés dans un premier temps avec une attention sur les phénomènes d'hydrolyse et de dégradation thermique des polyesters. Après extrapolation aux mélanges d'amidon et de farine plastifiés avec les matrices polyester, les structures macromoléculaires seront évoquées par l'étude du comportement rhéologique de la matrice PBAT avec et sans présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée. Les méthodes expérimentales liées à cette partie sont décrit en Chapitre 2 – Partie 1.1.3 et 1.3.2 et en Annexe 6.

2.1. Stabilité thermique des matrices polyester

2.1.1. Hydrolyse et dégradation thermique des polyesters

L'évolution de la viscosité des matrices polyester séchées et non séchées a été étudiée par rhéométrie dynamique (Figure 83). Le séchage provoque dans tous les cas une élévation de la viscosité initiale des polyesters. Ce phénomène peut être expliqué par une action plastifiante de l'eau sur la viscosité des polyesters et / ou des phénomènes de condensation des polyesters sous séchage provoquant une augmentation de la masse molaire des polyesters.

Aux temps courts, la viscosité du PBAT non séché est stable sur les 500 premières secondes et l'hydrolyse du PBAT n'est donc pas observée. Concernant le PLA, les variations de viscosité aux temps courts indiquent clairement un comportement différent en fonction du séchage. Le PLA est donc largement plus sensible à l'hydrolyse que le PBAT et le séchage du PLA diminue l'impact de l'hydrolyse. Aux temps longs (> 500 s), une chute de la viscosité des polyesters est observée indépendamment du séchage. Une plastification des polyesters par leurs produits de dégradation

apparaît compatible avec ces observations. Ce phénomène s'observe avec un temps d'induction comparable aux temps de séjour usuels en extrusion et peut donc s'observer sur des produits extrudés.

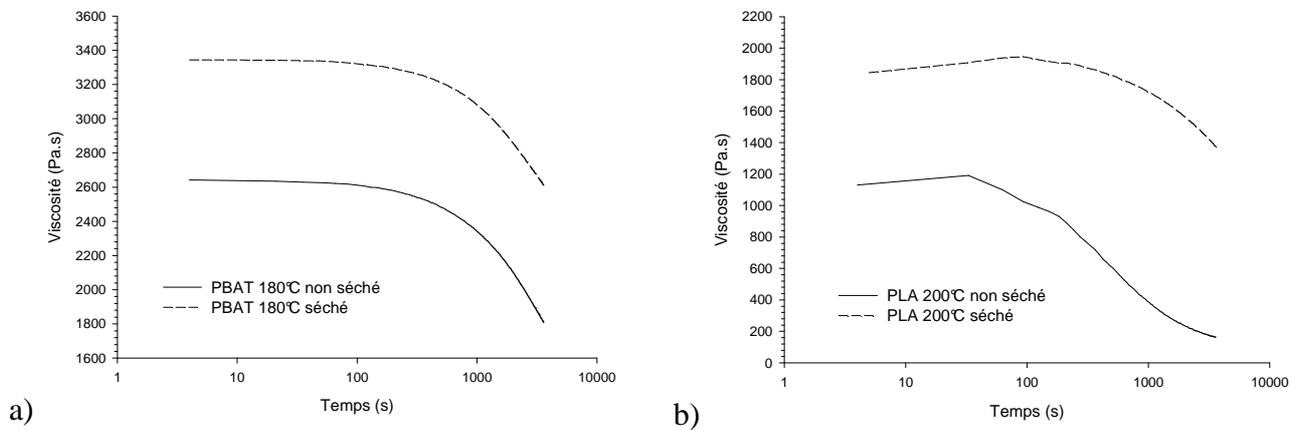


Figure 83 : Influence du séchage sur la variation de la viscosité en fonction du temps des polyesters PBAT (a) et PLA (b) – fréquence 1 s^{-1} , déformation 3%

Les analyses chromatographiques des polyesters dégradés sous azote aux temps longs (environ 3600 s) montrent l'apparition de produits de dégradation thermique (Figure 84). Le PBAT dégradé à 180°C présente deux pics chromatographiques. Le premier pic, observé à 6,2 min, correspond au polymère de PBAT. Le deuxième pic peut être attribué à des produits de dégradation de masses molaires faibles. Le temps d'éluion du PBAT dégradé à 180°C montre que la dégradation de la matrice PBAT est faible à cette température. Mais, une dégradation sévère du PBAT s'observe à des températures de l'ordre de 300°C par pyrolyse et coupures thermiques de chaînes. Le PLA présente exactement les mêmes mécanismes de dégradation par production de molécules de faibles masses molaires et coupures thermiques de chaînes à température élevée. Le PLA apparaît plus sensible à la dégradation thermique étant donné la hauteur importante du pic des produits de dégradation. Les analyses MALDI-ToF confirment la présence de molécules de masses molaires faibles (Figure 85) dans les matrices polyester dégradées à 180°C. En effet, les molécules présentes possèdent des masses molaires inférieures à 1500 g.mol^{-1} dont l'intensité diminue avec la masse molaire. L'analyse MALDI-ToF révèle que les produits de dégradation ressemblent fortement aux monomères (Figure 86). A 180°C, les produits de dégradation sont des monomères cycliques et oligomères cycliques de PBAT et de PLA et la présence d'oligomères linéaires semble exclue. Ce mode de dégradation est classique de la dégradation des polyesters par transestérification intramoléculaire et cyclisation des fins de chaînes [288]. En augmentant la température de

dégradation, les oligomères cyclisés de dégradation se trouvent mélangés à des oligomères linéaires de dégradation issus de coupures de chaînes. Ces analyses MALDI-ToF confirme que le pic chromatographique à 9 min correspond à ces produits de dégradation. Une plastification du PLA, par des oligomères cycliques degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) compris entre 2 (lactide) et 20, et du PBAT, par des oligomères cycliques de DP_n inférieur à 12, est donc possible. Dans les conditions de mise en œuvre par extrusion (180 – 200°C), les coupures thermiques de chaîne ne sont pas possible mais la dégradation thermique par transestérification intramoléculaire et cyclisation des fins de chaînes peut s’observer.

Les analyses MALDI-ToF révèlent la structure moléculaire du PBAT (Figure 85 et Figure 86). Le PBAT est un copolyester basé sur des monomères d’acide téréphtalique (AT) et d’acide adipique (AA) avec du butane-1,4-diol (BUT). Les produits de dégradation cyclisés correspondent à des enchaînements statistiques AA-BUT et AT-BUT. La distribution des masses molaires des produits de dégradation montre des massifs correspondant à des cycles à 6, 8, 10 et 12 monomères AA-BUT et AT-BUT. Les cycles à 6 et 8 monomères possèdent un enchaînement basé sur l’AA-BUT tandis qu’aucun cycle 100% basé sur l’enchaînement AT-BUT n’est observé dans la totalité des massifs. L’acide adipique est donc en excès par rapport à l’acide téréphtalique avec une structure macromoléculaire moyenne basée 2 - 3 AT-BUT pour 3 – 4 AA-BUT.

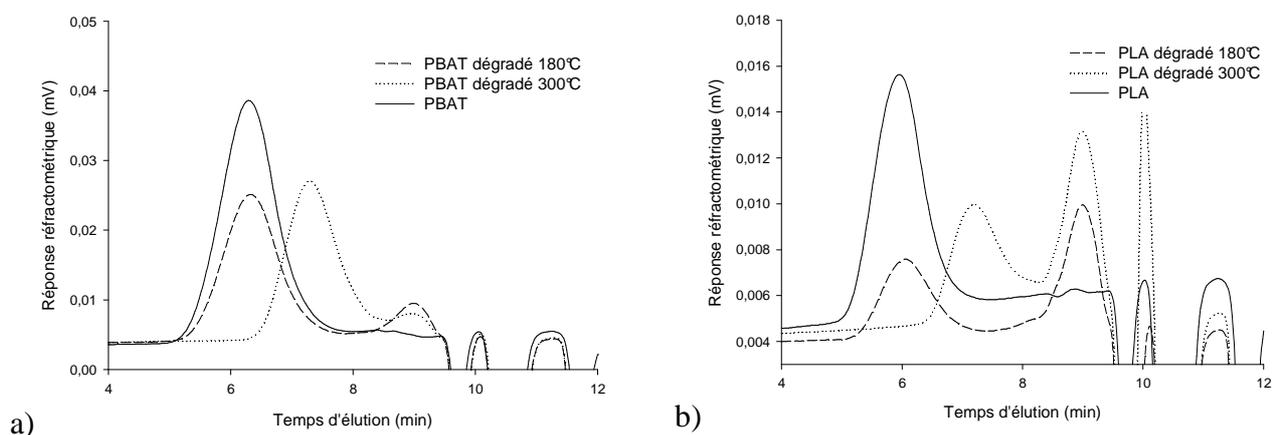


Figure 84 : Chromatographie d’exclusion stérique des PBAT dégradés sous azote en réacteur batch (a) et des PLA dégradés sous azote en réacteur batch (b) – éluant $CHCl_3$, 25°C, $1ml.min^{-1}$

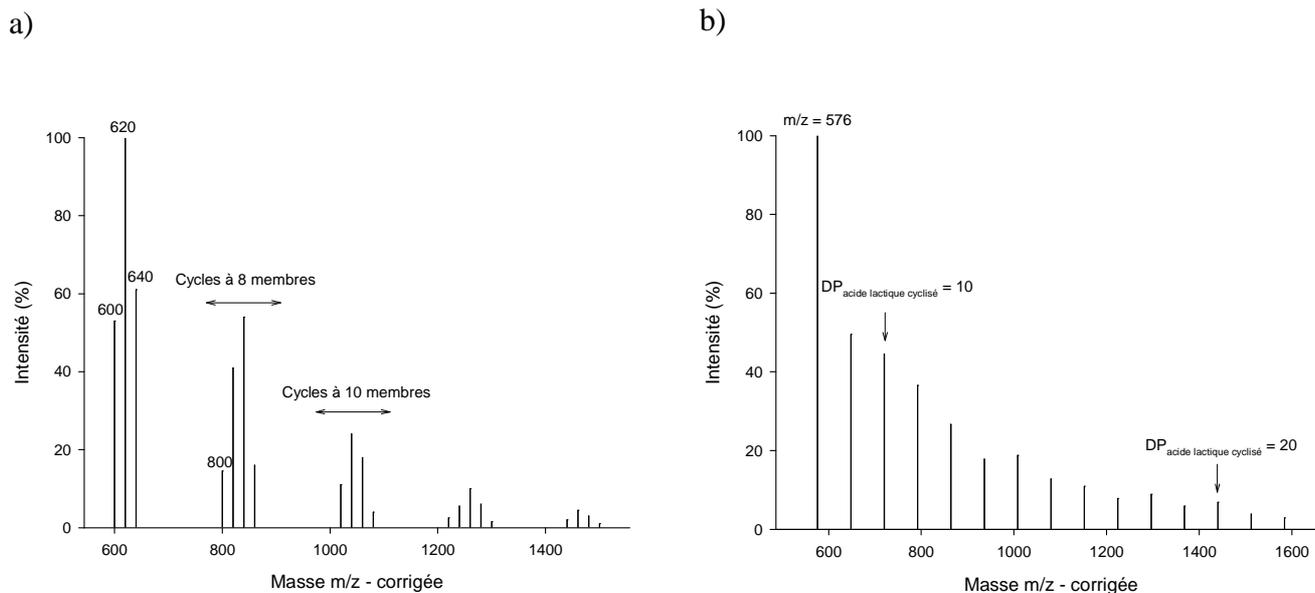


Figure 85 : Spectre MALDI-TOF du PBAT (a) et du PLA (b) dégradé sous azote en réacteur batch à 180°C

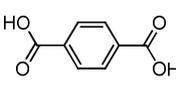
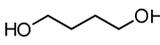
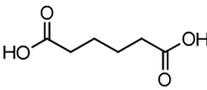
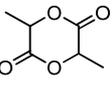
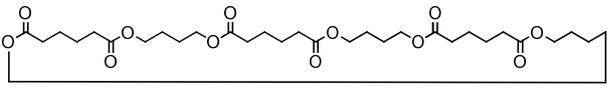
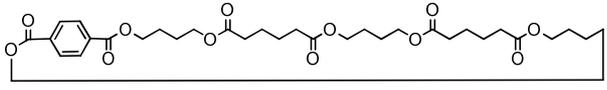
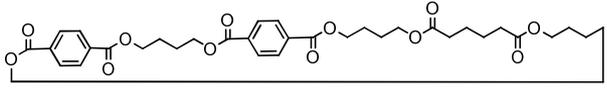
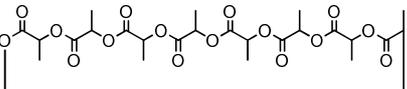
PBAT	PLA
<p>Monomères</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>m/z: 166,03</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>m/z: 90,07</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>m/z: 146,06</p> </div> </div>	<p>Monomères</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>m/z: 144,04</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>m/z: 90,03</p> </div> </div>
<p>Chaînes cyclisées à 6 monomères</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-bottom: 10px;">  <p>m/z: 600,31</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-bottom: 10px;">  <p>m/z: 620,28</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;">  <p>m/z: 640,25</p> </div>	<p>Chaîne cyclisée</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;">  <p>m/z: 576,17</p> </div>

Figure 86 : Corrélation entre les spectres MALDI-TOF du PBAT et du PLA dégradé sous azote à 180°C et les structures cyclisées typiques rencontrées

2.1.2. Dégradation du PBAT et du PLA en présence de farine plastifiée

La dégradation des matrices polyester PBAT et PLA en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée a ensuite été comparée avec les phénomènes présentés précédemment (hydrolyse, dégradation thermique et plastification).

Les matrices PBAT mise en œuvre par extrusion bivis monoétape en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée révèlent la présence des produits de dégradation thermique du PBAT en faibles quantités (Figure 87). La matrice PBAT a donc subi une légère dégradation thermique lors du mélange avec l'amidon plastifié et la farine plastifiée. Cependant, aucun décalage de la température de transition vitreuse du PBAT n'est observé (Tableau 11). La concentration des produits de dégradation est donc suffisamment faible pour être négligée dans le cas du PBAT. Toutefois, un décalage du temps d'éluion du PBAT vers des temps d'éluion élevés est observé. Les variations de température de fusion observées pour le PBAT en présence de farine (Tableau 11) sont en accord avec des mécanismes d'hydrolyse du PBAT diminuant la masse molaire moyenne en nombre et en poids du PBAT (Tableau 13) et de l'indice de polydispersité du PBAT.

Les matrices extrudées de PLA en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée montrent des phénomènes similaires avec une dégradation thermique plus intense (Figure 87). La diminution de la température de transition vitreuse (Tableau 12) semble être une conséquence d'une plastification du PLA par ses produits de dégradation. Une hydrolyse du PLA est également observée en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée (Tableau 13), avec une diminution de la masse molaire et de l'indice de polydispersité, en accord avec une modification de la température de fusion du PLA. La dégradation par hydrolyse apparaît bien moins intense en présence de farine plastifiée s'expliquant par un taux d'humidité inférieur pour la farine native.

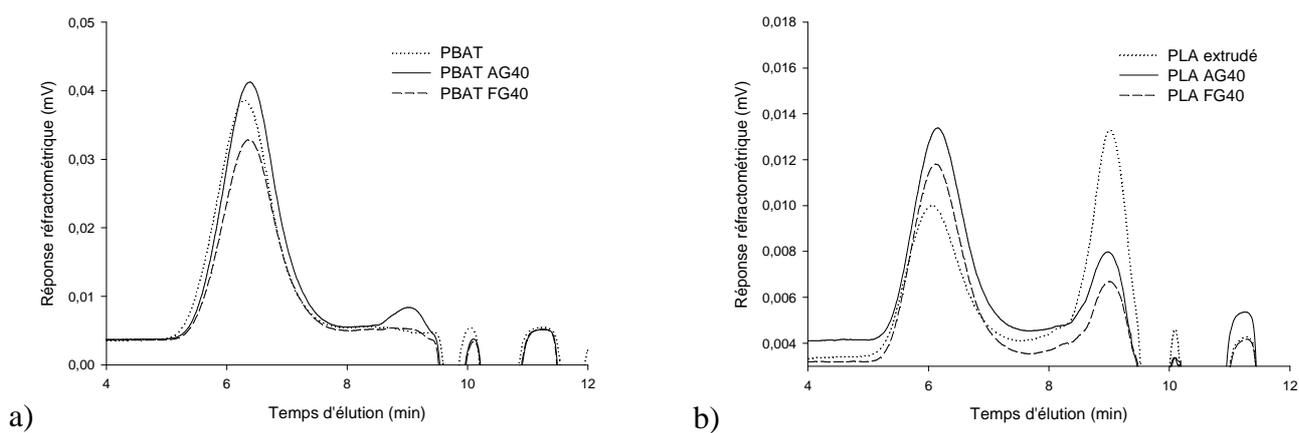


Figure 87 : Chromatographie d'exclusion stérique du PBAT vierge et des PBAT extrudés en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée (a) et du PLA vierge extrudé et des PLA extrudés en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée (b) – éluant CHCl_3 , 25°C , $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Tableau 13 : Masse molaire moyenne en nombre, en poids, indice de polydispersité et viscosité intrinsèque moyenne des polyesters vierges non extrudés, vierges extrudés et extrudés en présence d'amidon plastifié de farine plastifiée – éluant CHCl_3 , 25°C , $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	IP	$[\eta]_{\text{moyen}}$ (ml/g)
PBAT	47200	82000	1,73	96
PBAT AG40	39200	65000	1,66	86
PBAT FG40	39200	65100	1,66	85
PLA	112600	162100	1,44	152
PLA extrudé	83000	129300	1,56	126
PLA AG40	71900	104000	1,45	110
PLA FG40	81700	114500	1,41	115

2.2. Structures et comportement rhéologique des mélanges PBAT / Farine plastifiée

Les matrices PBAT et PLA sont caractérisées par une dégradation thermique et une hydrolyse lors du mélange avec l'amidon plastifié et la farine plastifiée. Le comportement rhéologique a donc été évalué afin de sonder plus finement les changements structuraux des matrices polyester et l'influence de la phase dispersée sur le comportement rhéologique. Le comportement rhéologique a été étudié à 130°C étant donné que cette température est visée dans les procédés de mise en forme ultérieurs, notamment par injection, extrusion gonflage, et biétirage.

Les modules de conservation (G') et de perte (G'') du PBAT en l'absence d'amidon à 130°C sous azote montrent un caractère évolutif de la matrice PBAT en fonction du temps de stockage ainsi que du temps de séjour à 130°C. A 130°C, le PBAT est dans un état fondu avec un comportement initial de type liquide viscoélastique, G'' étant au dessus de G' , mais les modules évoluent rapidement vers un système solide viscoélastique. Les expériences de fluage, converties en module dynamique, montre que l'écoulement du PBAT est systématiquement perturbé par la relaxation d'un réseau de macromolécules à temps de relaxation longs. En effet, les pentes de 2 pour G' et de 1 pour G'' ne sont jamais observées dus à l'apparition d'un plateau à basse fréquence associé à la relaxation d'un super-réseau (Figure 88). Le module d'élasticité G_e associé à ces objets est de l'ordre de 10^3 Pa évoluant nettement à 10^4 Pa avec le temps de séjour. La concentration et le temps de relaxation de ces objets augmentent donc significativement avec le temps de séjour par le biais de réaction de condensation structurant le réseau. Ce comportement atypique soulève des interrogations sur la structure macromoléculaire initiale du PBAT. L'augmentation du module G' avec le temps de séjour pour un PBAT non vieilli est observée (Figure 89) et traduit la présence de ces objets à l'état initial et non vieilli. Bien que le phénomène soit d'intensité faible, le PBAT ne semble pas être un polymère purement linéaire mais initialement branché évoluant et se structurant par condensation. Cependant, l'interprétation du comportement rhéologique du PBAT demeure délicate en raison des variations rapides de modules G' et G'' avec le temps de séjour et ne permet pas de conclure de manière certaine. Seule la présence d'un réseau après un temps de stockage long et un temps de séjour long est certaine. L'effet des UV et du vieillissement du PBAT [289–291] peut être en relation avec l'augmentation du taux de branchement du PBAT.

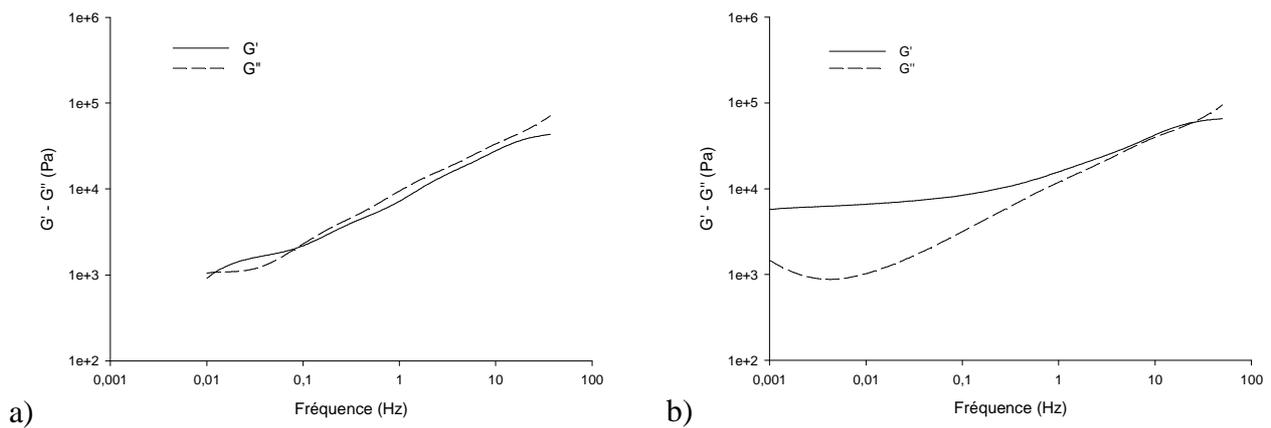


Figure 88 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence du PBAT vieilli et séché avant le croisement des modules (a) et après le croisement des modules (b) – sous N_2 , 130°C , contrainte 2500 Pa

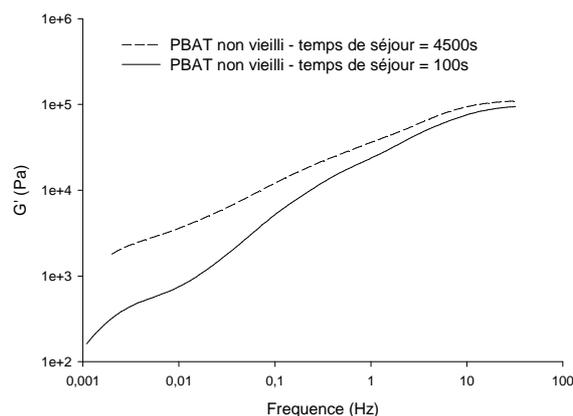


Figure 89 : Evolution de G' du PBAT non vieilli en fonction de la fréquence et du temps de séjour – sous N_2 , 130°C , contrainte 2500 Pa

Les phénomènes de gélification décrits pour le PBAT en absence d'amidon plastifié et de farine plastifiée restent valides dans le cas des mélanges. En effet, un super-réseau de module d'élasticité G_e compris en 10^3 et 10^4 Pa et sa relaxation sont observés à basse fréquence, traduisant l'augmentation de la concentration et de la masse de ces objets par condensation sous azote (Figure 90). Cependant, par comparaison avec le comportement du PBAT sans amidon plastifié, la structuration du réseau est moins rapide. La dégradation par hydrolyse de la matrice liée à la mise en œuvre des mélanges par extrusion bivis monoétape peut en être responsable étant donné les variations de masses molaires observées précédemment.

Le module G_e du réseau apparaît faiblement modifié en présence d'amidon plastifié et de farine plastifiée, montrant qu'ils participent peu à la structuration du réseau. Cette observation est confirmée par des balayages en température montrant que l'écoulement du PBAT est toujours possible et l'effet de charge par l'introduction d'amidon plastifié et rétrogradé sans écoulement apparent.

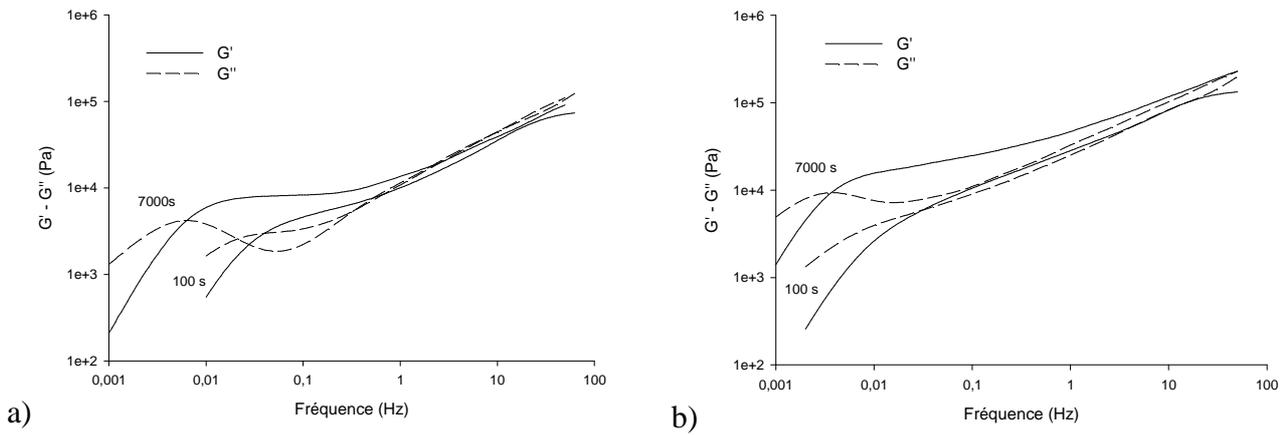


Figure 90 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence et du temps de séjour des mélanges séchés PBAT / AG40 (a) et PBAT / FG40 (b) – sous N_2 , $130^\circ C$, contrainte 2500 Pa

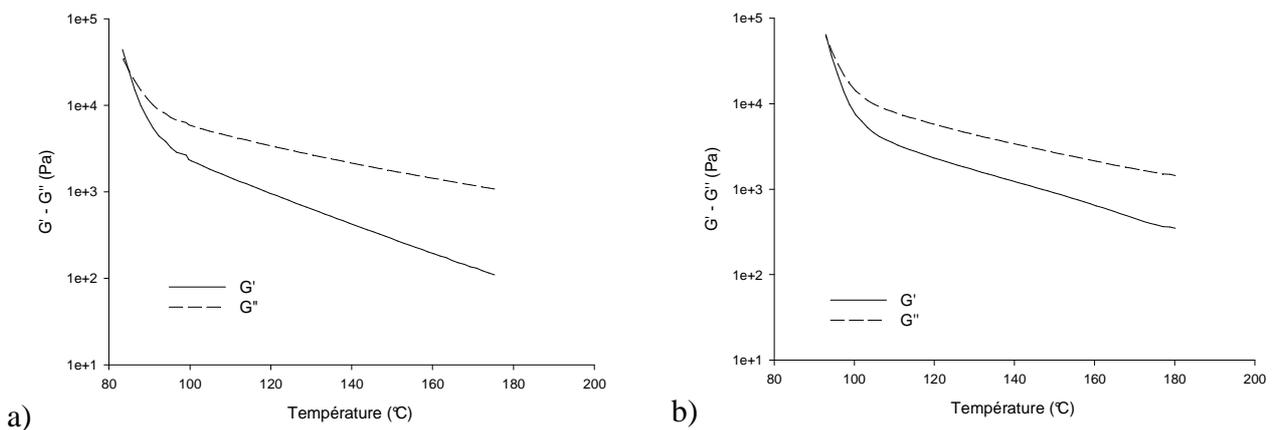


Figure 91 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la température du PBAT (a) et du mélange séché PBAT / FG40 (b) – $1 s^{-1}$, déformation 0,3%

2.3. Conclusions

Les mélanges d'amidon plastifié et de farine plastifiée avec les polyesters PBAT ou PLA présentent une dégradation de la matrice expliquant les propriétés thermiques observées. La diminution de la masse molaire du PBAT et du PLA par hydrolyse affecte la température de fusion de la matrice polyester. La dégradation par hydrolyse, en relation avec l'humidité apportée par l'amidon plastifié et la farine plastifiée, est donc moins intense avec la farine. Une dégradation thermique a été identifiée par la présence de produits de dégradation de faibles masses molaires issus de la cyclisation des fins de chaînes du polyester. Ce mode de dégradation influence particulièrement la transition vitreuse du PLA par plastification. Le comportement rhéologique du PBAT est marqué par la présence d'un réseau se structurant par condensation, affectant l'écoulement du PBAT. Toujours dominé par ces phénomènes de structuration, le comportement rhéologique des mélanges ne fait apparaître aucune contribution de l'amidon plastifié et de la farine plastifiée à ce réseau. L'amidon plastifié et la farine plastifiée apparaissent réduits à l'état de charge polymérique sans écoulement. L'analyse des propriétés mécaniques aidera à confirmer le comportement mécanique et rhéologique de l'amidon plastifié et farine plastifiée.

3. PROPRIETES MECANIQUES ET ETIRABILITE A L'ETAT FONDU DES MELANGES PBAT / FARINE PLASTIFEE

Des mélanges amidon plastifié et farine plastifiée à matrice polyester, PBAT ou PLA, et à morphologies de type goutte / matrice ont été mis en œuvre par extrusion bivaux monoétape. Les morphologies sont contrôlables et une dégradation des matrices a été identifiée. Afin de cerner le comportement mécanique des mélanges et de la farine plastifiée enrobée dans une matrice de PBAT, des mélanges à base de PBAT et de charges modèles ont été réalisés. Leur réponse mécanique à l'état solide et à l'état fondu a été évaluée, couplée à des analyses microscopiques. Le comportement mécanique du mélange farine plastifiée / PBAT a ensuite été analysé par analogie avec ces charges modèles. Enfin, les performances mécaniques de ces mélanges ont été comparées avec des matériaux compostables commerciaux afin d'indiquer les améliorations à apporter. Les méthodes expérimentales et analytiques liées à cette partie sont décrites en Chapitre 2 - Partie 1.1.31.2.4 et 1.3.2.

3.1. Mélanges PBAT / Charges modèles

3.1.1. Adhésion et cavitation avec les charges rigides

Des billes de verres non traitées et du PLA ont été utilisés comme charges dans le PBAT, permettant d'obtenir des énergies interfaciales diverses. Les courbes de traction uniaxiale à 25°C (Figure 92) révèlent un effet positif des charges rigides sur le module d'élasticité du mélange par rapport au PBAT vierge. Les billes de verres, de module d'élasticité de l'ordre de 75 GPa, et le PLA, de module d'élasticité compris entre 1,5 et 3 GPa, possèdent des modules largement supérieurs à la matrice PBAT (50 – 60 MPa) et l'effet de charge par l'introduction de billes de verre et de PLA peut être quantifié par un modèle de Kerner (relation (9)). Cependant, le comportement mécanique proposé par les deux composites diffère également par l'allongement à la rupture et par la résistance en traction. En utilisant les relations de Nicolais et Narkis (relation (10)) avec la contrainte à la rupture du composite, le paramètre d'adhésion A est évalué à -1,04 pour les billes de verre. Le paramètre obtenu dans le cas des billes de verre apparaît proche de -1,21 témoignant de l'adhésion faible entre les billes de verres et le PBAT à la rupture du composite bille de verre / PBAT. L'énergie interfaciale a été calculée par l'équation de la moyenne harmonique [292] (PBAT, $\gamma_s^D = 43$

mJ.m^{-2} , $\gamma_s^P = 11 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s = 54 \text{ mJ.m}^{-2}$ [163]; SiO_2 , $\gamma_s^D = 29 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s^P = 51 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s = 80 \text{ mJ.m}^{-2}$ [293]), fournissant une tension interfaciale entre le PBAT et le SiO_2 de 29 mJ.m^{-2} . Les observations morphologiques sous déformation (Figure 94) confirme que cette valeur de tension interfaciale provoque une décohésion interfaciale importante à partir de 10-25% de déformation. Dans le cas du PLA, une augmentation de la contrainte au seuil et à la rupture est observée. La tension interfaciale calculée entre le PLA et le PBAT est de 1 mJ.m^{-2} (PLA, $\gamma_s^D = 37 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s^P = 11 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s = 49 \text{ mJ.m}^{-2}$ [163]). Le transfert de contrainte vers la charge apparaît donc possible pour des valeurs faibles d'énergie interfaciale.

Les déformations et les contraintes locales sont liées à la qualité de l'adhésion charge / matrice et gouvernent l'allongement à la rupture macroscopique du matériau. Outre une diminution systématique de l'allongement à la rupture des mélanges par rapport au PBAT vierge qualitativement décrite par Nielsen, la diminution drastique de l'allongement à la rupture dans le cas des charges de PLA apparaît comme une conséquence de la faible tension interfaciale avec la charge indéformable [125]. Au niveau de l'interface indéformable et adhésive, les déformations locales de la matrice sont extrêmement élevées comparées à la déformation macroscopique mesurée et le critère de rupture propre à la matrice peut être localement et rapidement atteint. Le phénomène de décohésion charge / matrice s'oppose à cet effet et un allongement à la rupture supérieur apparaît dans les mélanges PBAT / SiO_2 , bien que limité par les concentrations de contraintes dues à la présence de charges rigides.

Le comportement à l'état fondu des composites PBAT / SiO_2 montre une augmentation des contraintes mesurées, se répercutant sur les viscosités du composite (Figure 93). A l'état fondu, la décohésion charge / matrice est possible mais la diminution des tensions de surface avec la température tend à abaisser les tensions interfaciales. Le phénomène de décohésion à l'état solide peut donc être moins intense, voire absent à l'état fondu. Dans le cas des mélanges billes de verre / PBAT, la viscosité est légèrement supérieure au PBAT et le phénomène de durcissement sous contrainte propre à la matrice PBAT est observé. La rhéofuidification de la matrice sous écoulement élongationnel en présence de charges n'est donc pas observé et l'orientation des chaînes de PBAT sous déformation à l'état fondu est possible sans modification de l'écoulement du PBAT. Cet effet n'est pas général mais une tension interfaciale toujours élevée à l'état fondu entre les billes de verres et le PBAT peut expliquer ce phénomène.

Le comportement à l'état solide, et en moindre mesure à l'état fondu, met en évidence une relation entre l'énergie interfaciale, la décohésion interfaciale et le transfert de contrainte entre une charge rigide et une matrice de type PBAT. Le comportement à la rupture du composite s'explique ensuite par les déformations locales subies par la matrice en présence des charges adhésives et / ou les concentrations de contraintes induites par des charges non-adhésives. A l'état fondu, les comportements obtenus avec les mélanges SiO₂ est proche du comportement de la matrice, indiquant un écoulement non perturbé et une décohésion potentielle à l'état fondu.

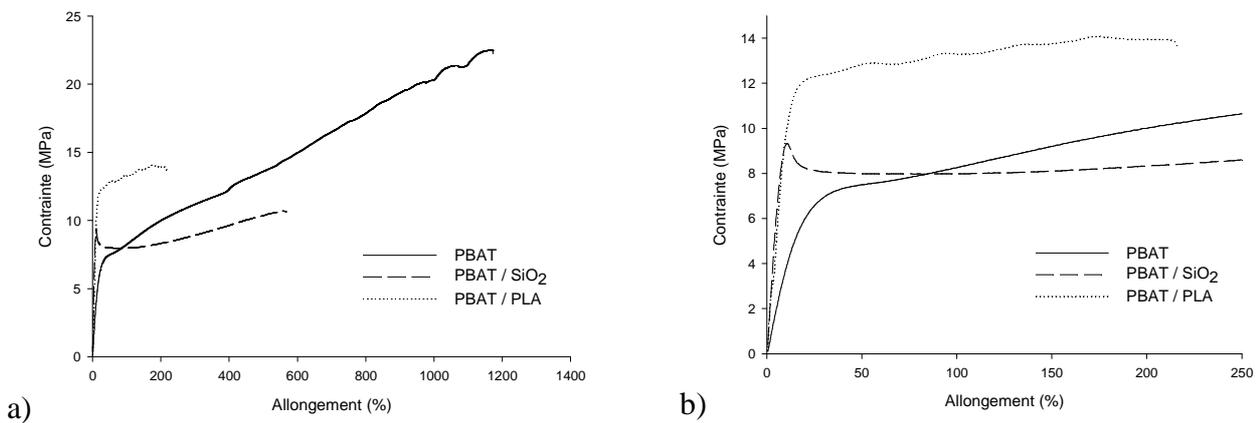


Figure 92 : Courbes contrainte - déformation du PBAT, PBAT / SiO₂, PBAT / PLA à l'état solide à 25°C (a), agrandissement aux faibles déformations (b) – 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

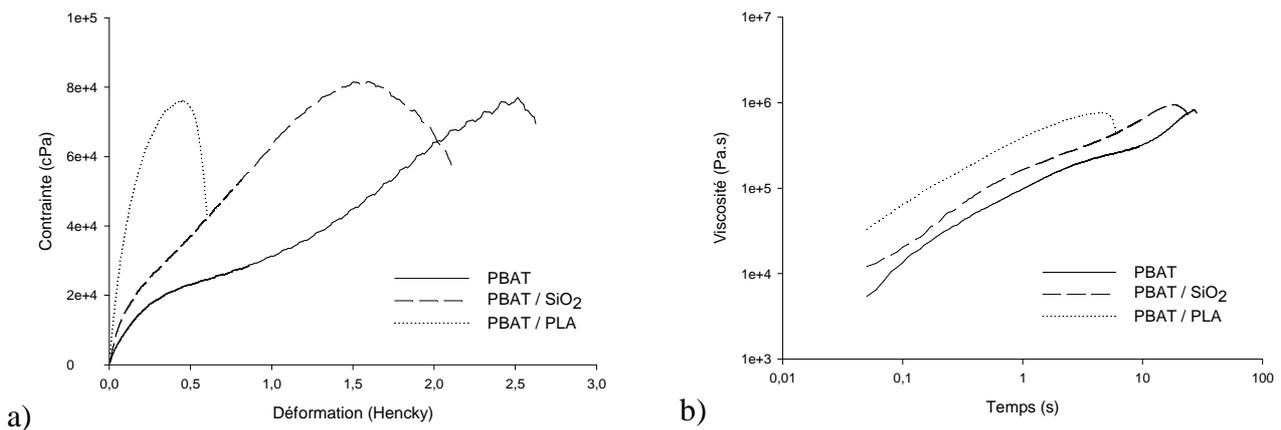


Figure 93 : Contrainte en fonction de la déformation (a) et viscosité en fonction du temps (b) du PBAT, PBAT / SiO₂, PBAT / PLA – 130°C, vitesse de déformation 0,1 s⁻¹

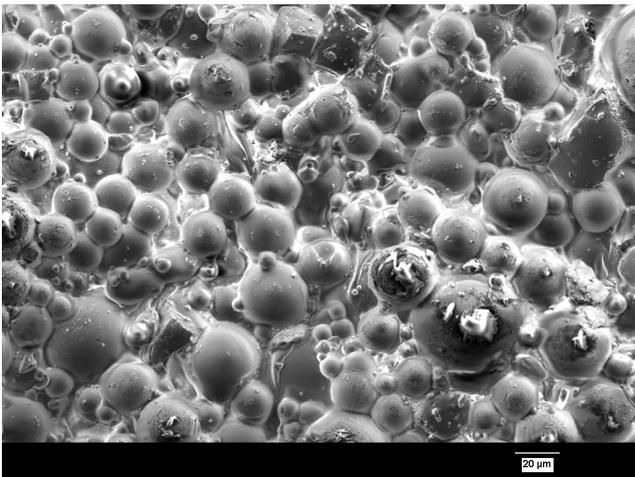
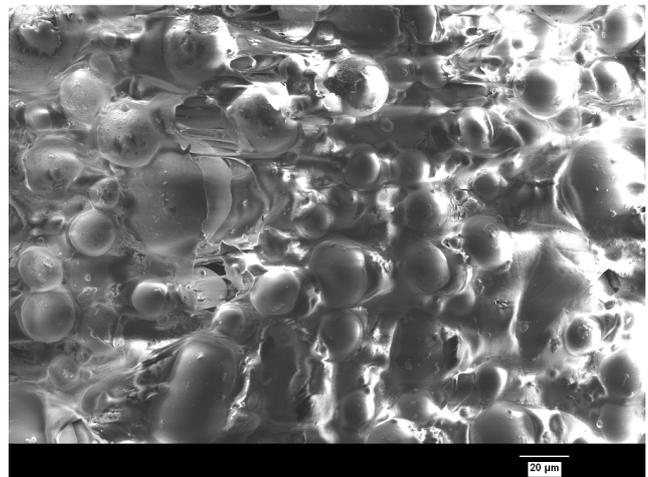
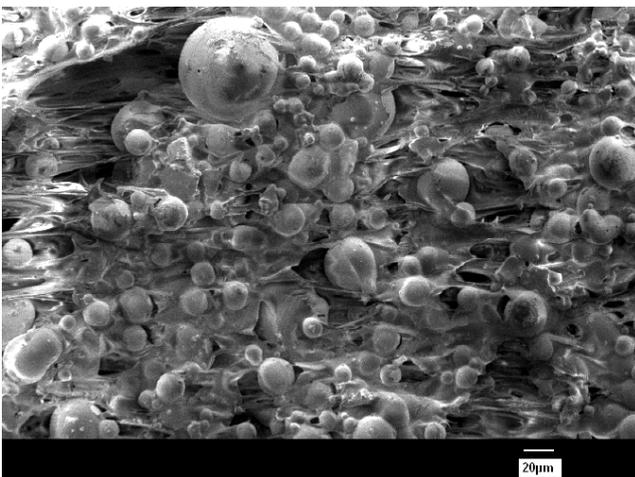
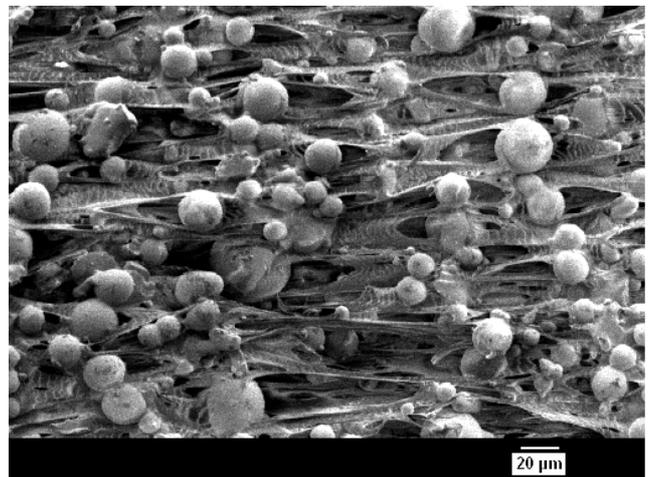
$\varepsilon = 0 \%$  $\varepsilon = 10 \%$  $\varepsilon = 25 \%$  $\varepsilon = 100 \%$ 

Figure 94 : Microstructure du mélange PBAT / SiO₂ en fonction de l'allongement observé in-situ par traction sous MEB - 25°C, vitesse d'allongement 500 μm.min⁻¹

3.1.2. Adhésion et déformation des charges élastomériques

Les observations mécaniques des composites charges rigides / PBAT ont été étendues aux cas de charges élastomériques, de type Kraton et de type PDMS, enrobées dans une matrice PBAT (Figure 95). Au niveau des modules d'élasticité, une diminution est observée, notamment dans le cas du PDMS. Le PDMS possède un module d'élasticité faible et la diminution du module peut à nouveau être modélisée par un modèle de Kerner (relation (9)). Contrairement aux charges rigides, le comportement de l'interface des composites PBAT / charges élastomériques est plus délicat à

analyser. Ces composites proposent des contraintes en traction largement inférieures au PBAT vierge. L'évaluation des paramètres d'adhésion du modèle proposé par Nicolais et Narkis (relation (10)) par la contrainte à la rupture fournit une valeur de -1,08 pour le PDMS, en accord avec l'énergie interfaciale entre le PDMS et le PBAT de 16 mJ.m^{-2} (PDMS, $\gamma_s^D = 18 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s^P = 2 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s = 20 \text{ mJ.m}^{-2}$), intermédiaire entre celle du SiO₂ avec le PBAT et celle du PLA avec le PBAT. Le Kraton étant greffé anhydride maléique, une interface covalente peut être créée avec le PBAT, en accord avec l'augmentation de la contrainte à la rupture. Néanmoins, le caractère déformables des charges affecte le comportement mécanique à la rupture. Les analyses microscopiques en déformation montrent l'absence de décohésion interfaciale apparente dans les systèmes à charges élastomériques (Figure 96). La déformabilité de la charge élastomérique apparaît possible par l'observation de fibrilles orientées dans le sens de la contrainte de traction. Dans le cas de charges élastomériques déformables, leur déformation sous contrainte entraîne des allongements à la rupture proche de la matrice PBAT vierge, indiquant que les concentration de contraintes dues aux charges sont faibles. Par le mécanisme de déformation des charges élastomériques, la rupture des composites charges élastomériques / PBAT est repoussée vers des déformations supérieures.

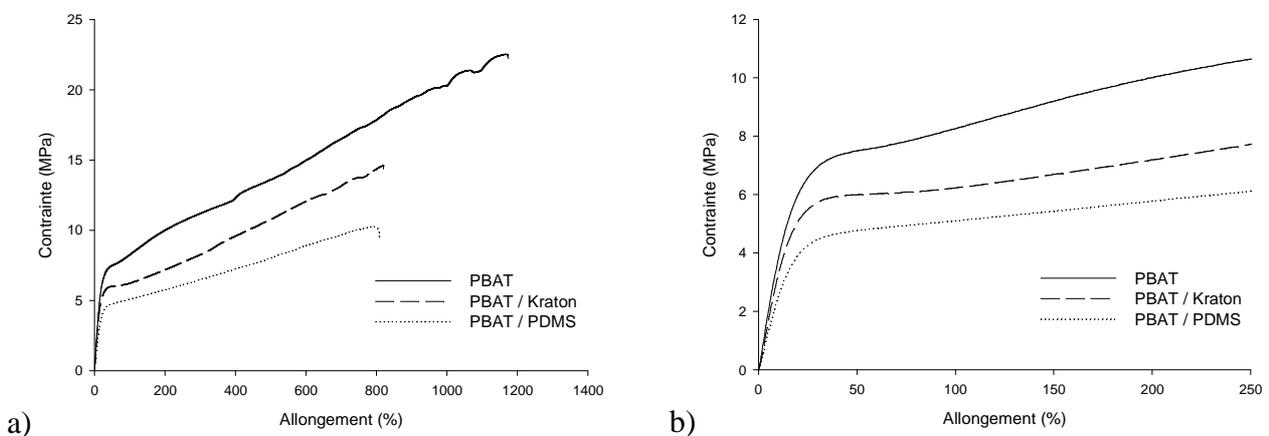
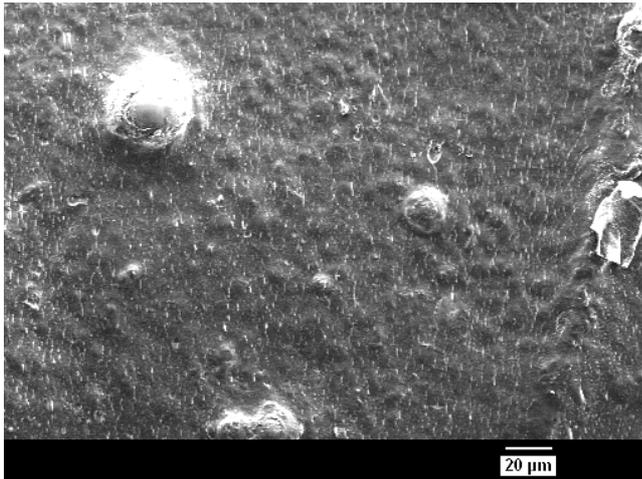


Figure 95 : Courbes contrainte - déformation du PBAT, PBAT / Kraton, PBAT / PDMS à l'état solide à 25°C (a), agrandissement aux faibles déformations (b) – 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min^{-1}

Bien qu'à l'état solide le comportement des deux charges soit relativement proche, le comportement à l'état fondu apparaît fort différent (Figure 97). Un durcissement sous contrainte prononcé de la matrice PBAT apparaît dans les mélanges PBAT / PDMS. Les déformations locales du PBAT dans ces mélanges apparaissent donc similaires au PBAT vierge et les systèmes chargés à énergie interfaciale élevée ne modifient donc pas l'écoulement de la matrice PBAT et son orientation. La déformation à la rupture apparaît élevée dans le cas du PDMS, indiquant leur déformation à l'état

fondu. Cependant, le Kraton, déformable en traction à 25°C, provoque une augmentation de la contrainte et une diminution de la déformation à la rupture sans durcissement de la matrice. Ce comportement est plus proche de charges rigides. L'absence de durcissement sous contrainte du PBAT s'explique par une perturbation importante de l'écoulement local du PBAT sous l'effet d'une faible énergie interfaciale, responsable d'une forte adhésion à l'état fondu dans ces systèmes.

$\epsilon = 0 \%$



$\epsilon = 100 \%$

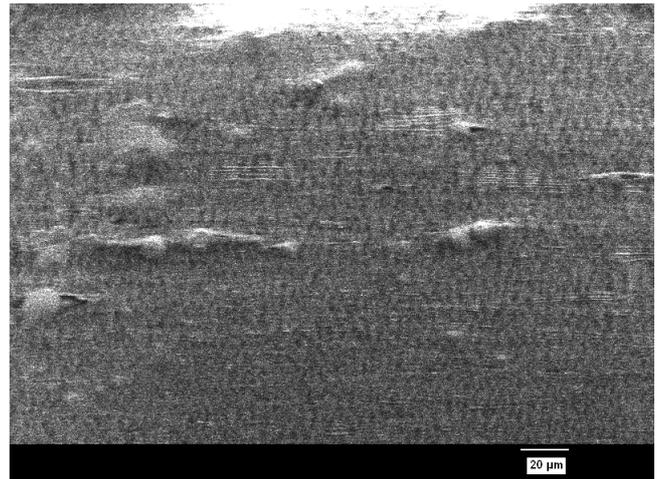


Figure 96 : Microstructure du mélange PBAT / Kraton en fonction de l'allongement observé in-situ par traction sous MEB – 25°C, vitesse d'allongement 500 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

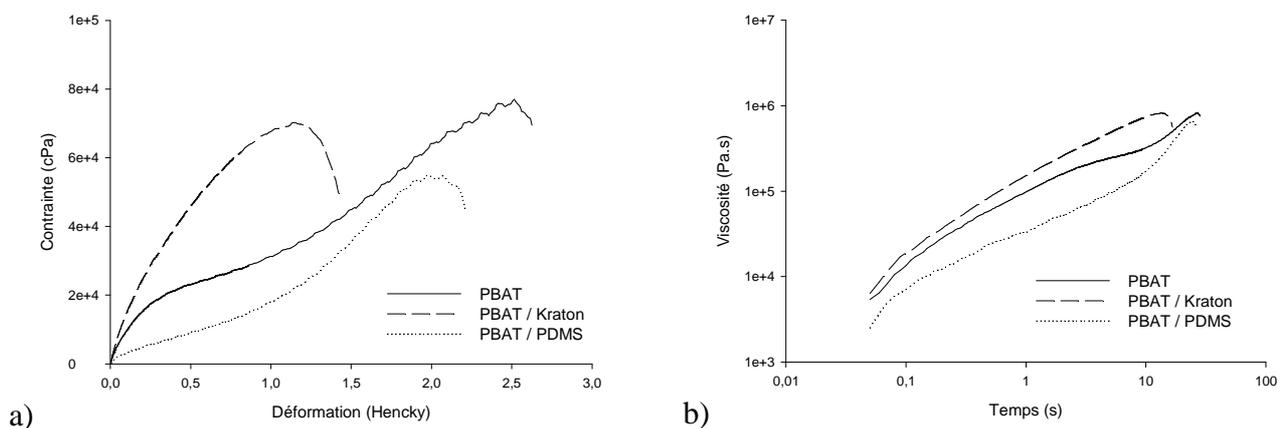


Figure 97 : Contrainte en fonction de la déformation (a) et viscosité en fonction du temps (b) du PBAT, PBAT / Kraton, PBAT / PDMS – 130°C, vitesse de déformation 0,1 s^{-1}

3.2. Comportement mécanique et étirabilité des mélanges farine plastifiée / PBAT

3.2.1. Analogies avec les charges modèles

Les mélanges d'amidon plastifié et de farine plastifiée avec la matrice PBAT montrent une forte analogie avec les mélanges billes de verre / PBAT (Figure 98). En effet, une augmentation des modules d'élasticité est observée dans mélanges d'amidon plastifié et de farine plastifiée à matrice PBAT. L'amidon plastifié et de la farine plastifiée possèdent donc des modules d'élasticité supérieurs au PBAT dans ces conditions d'expérimentation. Les analyses microscopiques sous déformation (Figure 99) montrent une décohésion charge / matrice importante, en accord avec une énergie interfaciale entre le PBAT et l'amidon plastifiée de 9 mJ.m^{-2} . (amidon plastifié au glycérol, $\gamma_s^D = 20 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s^P = 12 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_s = 32 \text{ mJ.m}^{-2}$ [163]). Cette valeur apparaît faible que celle avec le PDMS et le SiO_2 mais suffisamment élevée pour que l'adhésion soit faible. La farine plastifiée possède donc un comportement de type charge rigide sans adhésion avec le PBAT. Cependant, des différences sont observées au niveau de l'allongement à la rupture entre les mélanges amidon plastifié / PBAT et farine plastifiée / PBAT. Cette différence significative peut être en relation avec les propriétés mécaniques intrinsèques de la farine plastifiée et de l'amidon plastifié en terme de déformabilité. La taille de la phase dispersée étant proche entre les mélanges amidon plastifié / PBAT et farine plastifiée / PBAT, une déformabilité supérieure pour l'amidon plastifié dans le PBAT est possible.

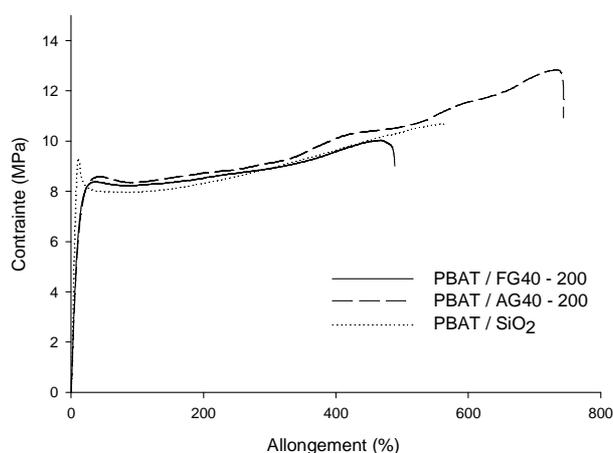


Figure 98 : Courbes contrainte - déformation des mélanges PBAT / AG40-200, PBAT / FG40-200 et PBAT / SiO_2 - 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min^{-1}

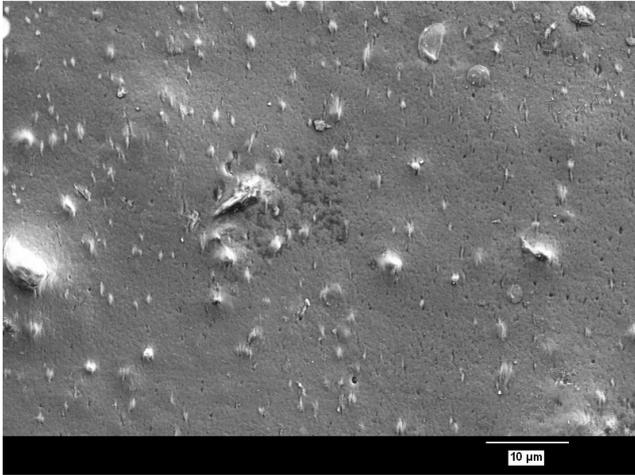
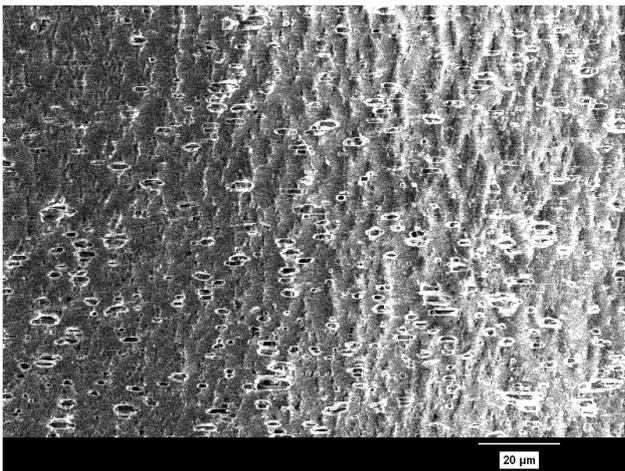
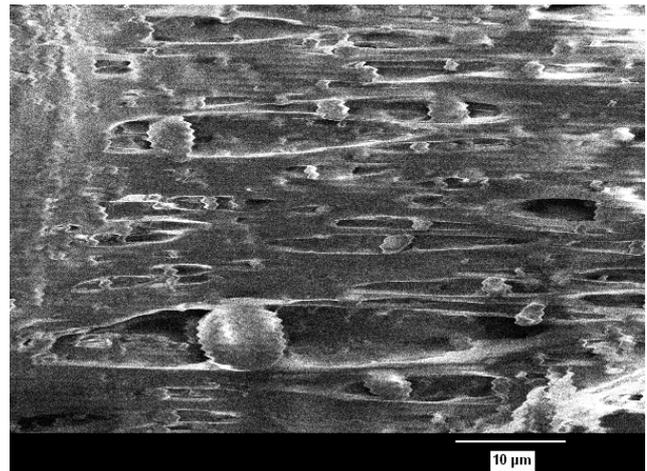
$\varepsilon = 0 \%$  $\varepsilon = 100 \%$  $\varepsilon = 100\%$ 

Figure 99 : Microstructure du mélange PBAT / AG40-200 en fonction de l'allongement observée in-situ par traction sous MEB – 25°C, vitesse d'allongement 500 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

3.2.2. Morphologies et influence des conditions de mise en œuvre

La taille de la phase dispersée est liée à la vitesse de rotation des vis et les propriétés mécaniques apparaissent également dépendante de ce paramètre opératoire (Figure 100). En effet, lorsque la vitesse de rotation des vis est faible (50 $\text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$), la contrainte et l'allongement à rupture diminuent, témoignant ainsi de la décohésion entre les charges de farine plastifiée, à diamètre de goutte élevée et non homogène, et la matrice PBAT. Les concentrations de contrainte induites par une charge de

diamètre élevée peuvent être largement être réduits par la mise en œuvre de morphologies fines et homogènes avec une vitesse de rotation des vis élevée ($200 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$).

Cependant, la réduction du taux de glycérol dans la farine impacte négativement l'allongement à la rupture. Cette observation peut de nouveau être expliquée par des phénomènes morphologiques liés à une taille des gouttes de farine plastifiée plus élevée et hétérogène à 23 % de glycérol. La diminution de l'allongement à la rupture avec le taux de glycérol peut également être provoquée par une déformabilité restreinte de la farine à 23% de glycérol. En général, les meilleures propriétés mécaniques sont observés lorsque les morphologies sont les plus fines et le taux de glycérol optimal.

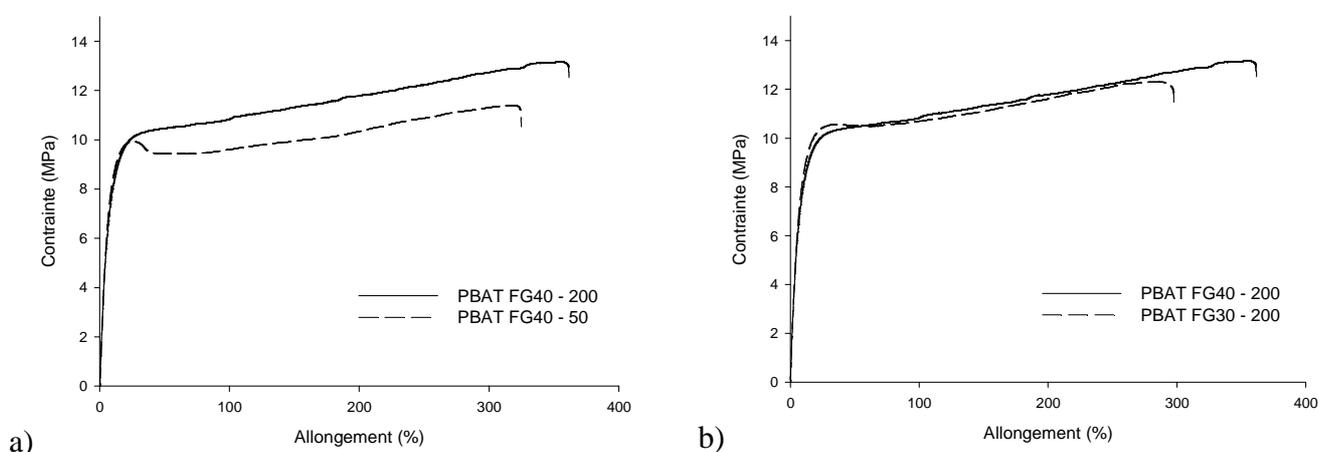


Figure 100 : Influence de la vitesse de rotation des vis (a) et du taux de glycérol (b) sur les propriétés mécaniques des mélanges PBAT / FG40 injectés - 25°C , vitesse d'allongement $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

3.2.3. Influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques

Le taux d'humidité et les conditions de stockage des mélanges d'amidon plastifié et de farine plastifiée avec la matrice PBAT apparaissent prépondérantes sur les propriétés mécaniques (Figure 101). En effet, par la réduction du taux d'humidité avec un séchage approprié, une augmentation des caractéristiques mécaniques est observée. Un conditionnement à 60% RH induit un taux d'humidité de l'ordre de 5 – 6 % dans les échantillons. Un module élastique et une contrainte faible avec un allongement à la rupture élevé ($> 800\%$) sont alors observés. Ce comportement est typique des mélanges PBAT / charges élastomériques et la déformation de la farine à taux élevée d'humidité

incorporée est donc observée. Cet effet est en accord avec la température de transition vitreuse observée en dessous de la température ambiante proche de 5°C (Chapitre 3 – Partie 3.2.1).

En l'absence de conditionnement, un taux d'humidité de l'ordre de 2 – 3 % est observé ainsi qu'une augmentation significative de la contrainte à la rupture sans diminution de l'allongement à la rupture, restant élevé (700%). L'adhésion entre la farine et le PBAT à taux d'humidité réduit apparaît possible. L'adhésion est confirmée par la rupture précoce des échantillons après un séchage sous vide poussé. L'origine de l'adhésion reste cependant inconnue mais des travaux ont montré la présence d'interactions interfaciales entre l'amidon plastifié et des polyesters aliphatiques de type PCL [159]. L'influence de l'humidité peut également s'exprimer à travers la structure de l'interface via des modifications de la couche superficielle de glycérol autour de l'amidon [144]. Le séchage des échantillons modifie, voire élimine, cette couche superficielle pour favoriser des interactions spécifiques amidon - polyester. Cependant, ces observations montrent que propriétés des mélanges farine plastifiée / PBAT sont donc toujours très sensibles au taux d'humidité et au conditionnement des échantillons.

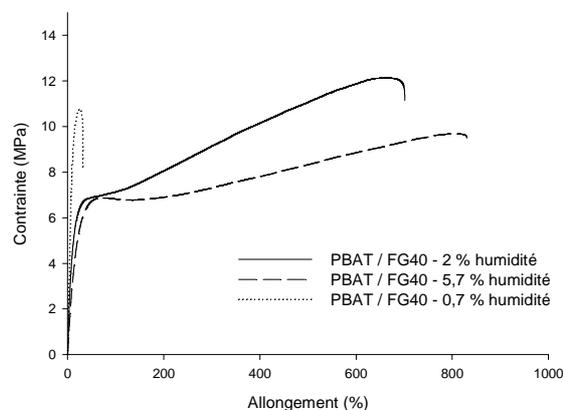


Figure 101 : Influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des mélanges PBAT / FG40-200 – 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

3.2.4. Etirabilité à l'état fondu des mélanges PBAT / farine plastifiée

Bien que le comportement à l'état solide des mélanges farine plastifiée / PBAT soit analogues aux mélanges PBAT / SiO₂, le comportement à l'état fondu montre cependant peu d'analogies avec ces systèmes de charge modèles avec la matrice PBAT. Contrairement aux composites SiO₂ / PBAT,

l'augmentation de viscosité et le durcissement sous contrainte, caractéristiques des charges rigides à faible tension interfaciale, sont absents (Figure 102). La matrice PBAT, jouant un rôle prépondérant sur le comportement mécanique, apparaît modifiée. En effet, la viscosité du mélange PBAT / farine plastifiée étant légèrement plus faible que la matrice PBAT, la dégradation par hydrolyse de celle-ci et l'absence de réseau structuré précédemment observée par les mesures DSC, CES et par rhéométrie plan-plan (Chapitre 4 – Partie 2.1.22.2) apparaissent responsable de ce comportement. Cependant, bien que le durcissement sous contrainte ne soit pas observé, la déformation à la rupture reste élevé. Les concentrations de contrainte liées à la présence de la farine plastifiée sont donc faibles et la morphologie fine développée dans les mélanges farine plastifiée / PBAT apparaît bénéfique vis-à-vis de l'étirage à l'état fondu du mélange.

Un séchage du mélange farine plastifiée / PBAT à 60°C ne provoque pas de variations importante du comportement à l'état fondu. L'augmentation de l'adhésion par réduction du taux d'humidité, observée à l'état solide, apparaît donc limitée à l'état fondu et indique que les effets interfaciaux sont peu influents à l'état fondu. Cette observation tend à indiquer que l'interface est systématiquement adhésive à l'état fondu. Cependant, la mise en forme des mélanges farine plastifiée / PBAT par des procédés comportant des écoulements élongationnels peut donc largement être envisagée.

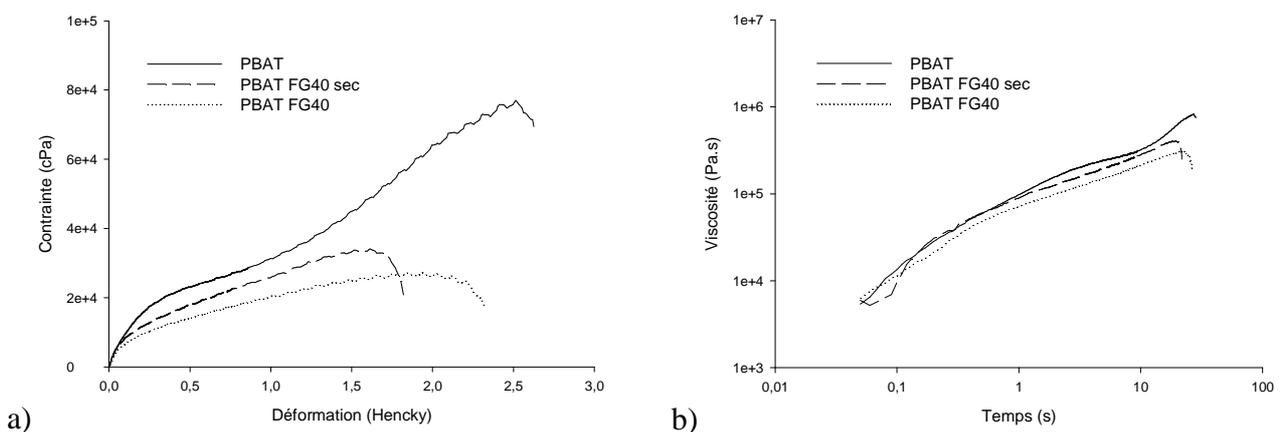


Figure 102 : Contrainte en fonction de la déformation (a) et viscosité en fonction du temps (b) du PBAT et des mélanges PBAT / FG40-200 – 130°C, vitesse de déformation $0,1 \text{ s}^{-1}$

3.2.5. Comparaison avec des matériaux compostables commerciaux et cas des mélanges à matrice PLA

Les performances mécaniques des mélanges amidon plastifié et farine plastifiée avec la matrice PBAT ont été comparativement évaluées avec des matériaux compostables existant sur le marché (Figure 103). Une augmentation des modules d'élasticité est systématiquement observée sur tous les matériaux testés par rapport au PBAT vierge et des modules d'élasticité supérieurs sont atteints avec la farine plastifiée (140 MPa) par rapport à l'amidon plastifié (120 MPa). Cet effet témoigne des propriétés intrinsèques supérieures de la farine plastifiée en tant que charge dans la matrice PBAT. Une réduction de l'allongement à la rupture (300 – 350 %) apparaît avec la farine plastifiée, restant néanmoins systématiquement supérieurs à 200%. Une étirabilité correcte est atteinte avec les mélanges PBAT / farine plastifiée à 29 % de glycérol mis en œuvre par extrusion bivis monoétape.

La principale différence entre les mélanges d'amidon plastifié et de farine plastifiée à matrice PBAT avec les matériaux compostables commerciaux réside sur la contrainte à la rupture. Elle est largement supérieure pour les matériaux compostables commerciaux et peut être mis en relation avec la qualité de l'adhésion charge / matrice assurant le transfert d'une partie de la contrainte. La décohésion observée entre l'amidon plastifié et le PBAT apparaît donc significativement limitante sur la contrainte à la rupture par l'absence des transferts de contrainte. La décohésion interfaciale est également un phénomène rédhibitoire concernant les perméabilités aux gaz en tout genre.

Une compatibilisation entre l'amidon plastifié et le PBAT est donc nécessaire afin de corriger ce défaut d'adhésion à l'interface. La compatibilisation s'avère d'autant plus nécessaire sur les mélanges à matrice PLA (Figure 104) que ces mélanges montrent une réduction de toutes les caractéristiques mécaniques. La réduction de propriétés mécaniques est néanmoins limitée avec la farine plastifiée en relation avec une moindre dégradation par hydrolyse de la matrice PLA en présence de farine plastifiée. La compatibilisation des mélanges PLA / farine plastifiée vise en priorité des effets morphologiques via une réduction de la taille de la phase dispersée.

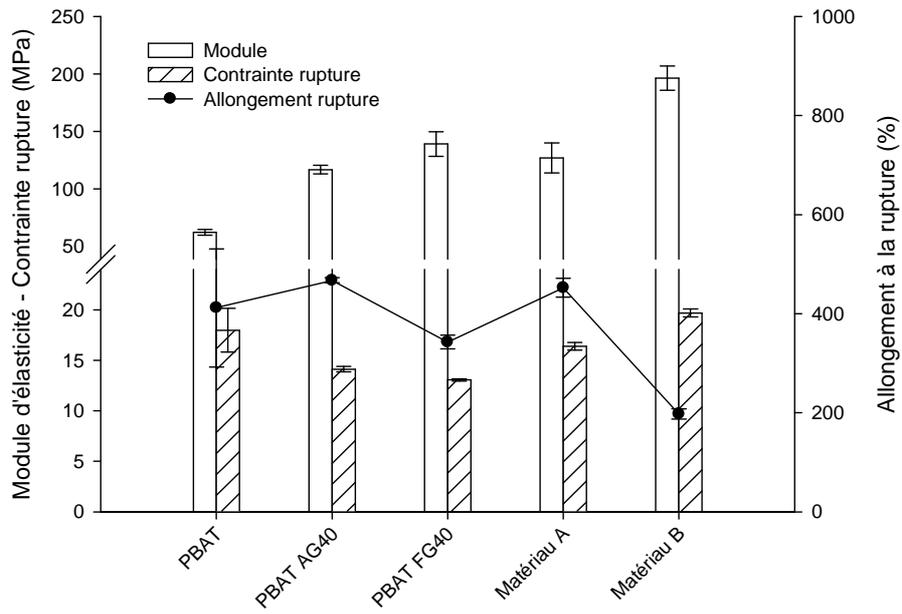


Figure 103 : Propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié et farine plastifiée avec la matrice PBAT et comparaison avec des polymères thermoplastiques compostables commerciaux – 25°C, vitesse d’allongement 50 mm.min⁻¹

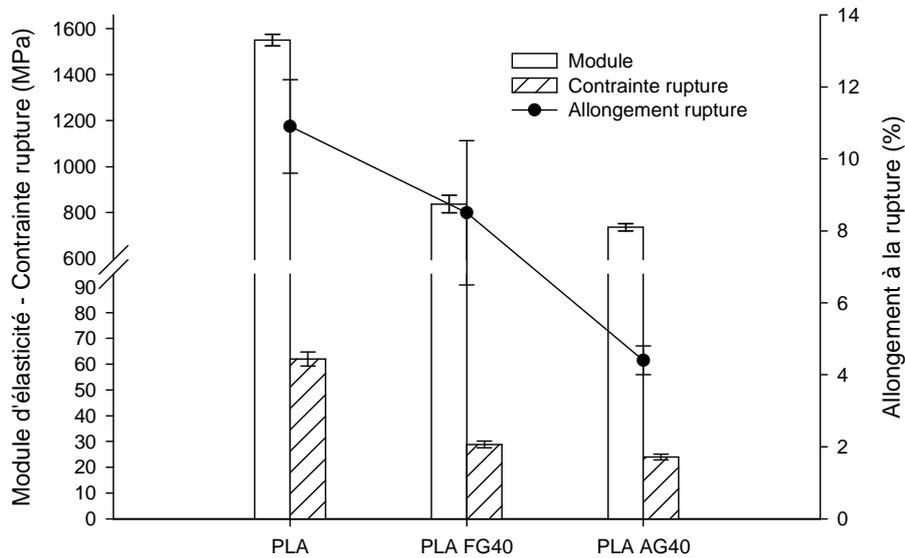


Figure 104 : Propriétés mécaniques des mélanges amidon plastifié et farine plastifiée avec la matrice PLA – 25°C, vitesse d’allongement 50 mm.min⁻¹

3.3. Conclusions

Les matrices PBAT peuvent présenter différents types de comportements mécaniques à l'état solide et à l'état fondu avec l'incorporation de charges à rigidité (rigides ou élastomériques) et énergies interfaciales diverses, responsables de l'adhésion charge / matrice et de la déformation des charges sous contrainte. Par analogie avec les charges modèles et par analyses microscopiques sous déformation, le caractère rigide peu déformable avec énergie interfaciale élevée a été montré pour des charges de farines plastifiées dispersées dans la matrice PBAT. Ce comportement, caractérisé par une décohésion farine plastifiée / PBAT, propose néanmoins des propriétés mécaniques intéressantes notamment en raison d'une morphologie goutte / matrice finement dispersée réduisant les concentrations de contrainte. La formulation, les conditions opératoires et le taux d'humidité impactent également le comportement mécanique à l'état solide. A l'état fondu, les mélanges farine plastifiée / PBAT sont marqués par l'influence de la dégradation de la matrice mais les comportements restent intéressants en terme de viscosité et de déformation en élongation. Une compatibilisation interfaciale est toutefois nécessaire afin de limiter la décohésion interfaciale entre la farine plastifiée et la matrice PBAT, introduisant une participation mécanique de la farine plastifiée. Une compatibilisation par extrusion réactive avec une chimie adaptée permettrait également de diminuer significativement la taille de la phase dispersée, surtout avec la matrice PLA, et d'éventuellement limiter l'exudation du glycérol.

CHAPITRE 5 : MODIFICATION CHIMIQUE DE L'AMIDON ET DE LA FARINE

La farine plastifiée préparée par traitement thermomécanique en extrusion bivis a été mélangée avec des matrices polyester de type PBAT et PLA par un procédé d'extrusion bivis monoétape. Les morphologies mises en œuvre de type goutte de farine plastifiée / matrice PBAT présentent une dispersion intéressante et contrôlable par les paramètres opératoires d'extrusion, notamment la vitesse de vis et le taux de glycérol incorporé dans la farine. Bien qu'une dégradation des matrices polyester sous l'effet de l'hydrolyse et de la dégradation thermique soit observée, les performances mécaniques en traction et en étirage en voie fondue apparaissent satisfaisantes au premier abord, notamment lorsque les morphologies et le taux d'humidité sont optimaux. Cependant, la farine plastifiée et le PBAT sont immiscibles et les propriétés mécaniques, dans les conditions d'usage, révèlent une décohésion interfaciale importante entre les matrices polyester et la farine plastifiée. Une compatibilisation chimique interfaciale est la voie retenue pour corriger ce défaut de décohésion. L'amidon présent dans la farine possède en effet une quantité importante de fonctions hydroxyle primaire ou secondaire qui peuvent servir à amorcer des réactions de polymérisation par ouverture de cycle de monomères cycliques type lactone, lactide ou carbonate. Cette méthode de greffage dite « grafting from » est intéressante d'un point de vue procédé, elle conduit en outre à un matériau qui conserve le caractère compostable initiale.

Toutefois, comme la farine est plastifiée par du glycérol dont les fonctions hydroxyle peuvent également amorcer la polymérisation par ouverture de cycle, nous avons dans un premier temps, étudié la possibilité de substituer le glycérol par d'autres plastifiants hydroxylés ou non. Puis, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la réaction entre le triméthylène carbonate et l'amidon granulaire, cette réaction étant menée en phase condensée à haute température. L'effet du glycérol ainsi que celui de différents catalyseurs ou amorceurs a également été étudié en mélangeur batch puis appliqué à un procédé continu d'extrusion réactive. Enfin, le rôle des fonctions amine présente dans les protéines de la farine a été précisé au moyen d'une étude modèle.

1. ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PLASTIFICATION DE L'AMIDON PAR DES MONOMERES

La substitution du glycérol par un autre plastifiant de type réactif et non hydroxylé a été étudiée, afin d'éviter toute compétition avec la modification chimique de l'amidon par ses fonctions hydroxyle. Des esters cycliques et des carbonates cycliques ont été retenus pour cela (figure 125, b et c). Dans un premier temps, la plastification par des polyols de faibles masses (figure 125, a) servira de référence pour l'étude d'éventuels nouveaux plastifiants. La détermination de leur efficacité à plastifier repose principalement sur la disparition de la cristallinité native de l'amidon et l'empêchement de la rétrogradation de l'amidon ainsi préparé. Les méthodes expérimentales et analytiques liées à cette partie sont disponibles en Chapitre 2 - partie 2.1.

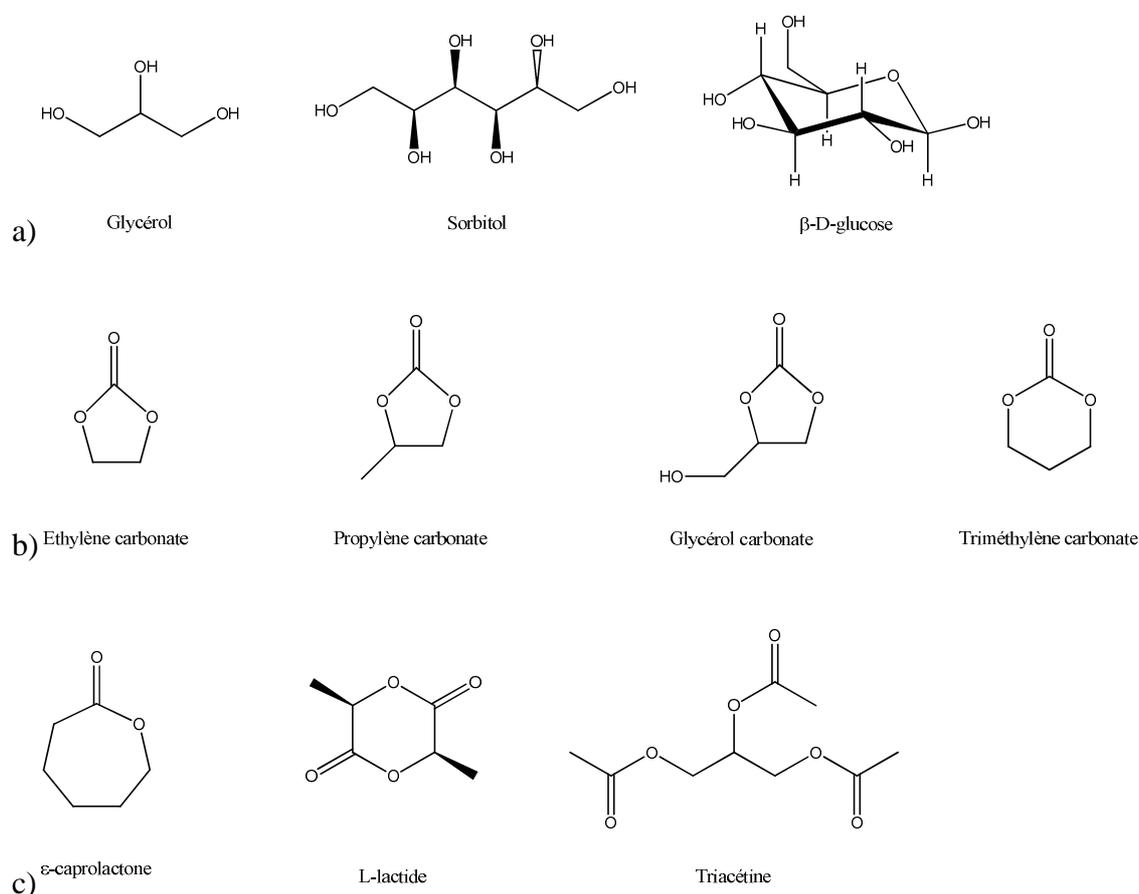


Figure 105 : Structure des polyols (a), des carbonates cycliques (b) et esters cycliques et linéaires (c) utilisés

1.1. Plastification de l'amidon par des polyols

La plastification de l'amidon par des polyols de type glycérol, sorbitol et β -D-glucose a été observée visuellement puis étudiée par diffractométrie de rayons X donnant accès au taux et à la nature de la cristallinité de l'amidon après plastification.

Pour les mélanges amidon/sorbitol comme pour ceux avec le glycérol, on observe un effet Weissenberg prononcé sur l'axe d'agitation en rotation, caractéristique d'un matériau thermoplastique viscoélastique, donc plastifié. Les analyses de diffraction X qui ne révèlent aucune présence de cristallinité native de type A caractérisée par les raies de diffraction aux angles 2θ de 15° , 17° , 18° et 23° confirme la plastification de l'amidon (Figure 106). Cependant, une recristallisation en type V de l'amylose de l'amidon est observée [25]. Cette recristallisation qui intervient entre l'essai de plastification et l'essai d'analyse a déjà été observée sur des amidons plastifiés en mélangeur batch et en extrusion baxis. La substitution du glycérol par du D-sorbitol ne pose donc pas de problème mais reste problématique pour toute modification chimique de l'amidon postérieure à l'étape de plastification.

Le monomère de la cellulose, le β -D-glucose, a également été testé. Cette molécule s'avère être un puissant plastifiant de l'amidon. Un effet Weissenberg prononcé et la disparition de la cristallinité native de l'amidon témoignent de la plastification de l'amidon (Figure 106). Le β -D-glucose se trouve être le plastifiant le plus efficace avec inhibition de la recristallisation de l'amylose. Le diffractogramme confirme l'absence totale de cristallinité. Le β -D-glucose est donc capable d'établir de fortes interactions avec les macromolécules d'amidon se manifestant par une stabilisation de l'état amorphe de l'amidon et l'absence de séparation de phase. Cependant, ce plastifiant ne peut être utilisé avec la farine en remplacement du glycérol car il implique une augmentation du nombre des extrémités réductrices. Ceci aurait en effet comme conséquence d'augmenter les sous-produits issus de la réaction de Maillard, sans pour autant résoudre le problème lié à la réactivité de ce plastifiant.

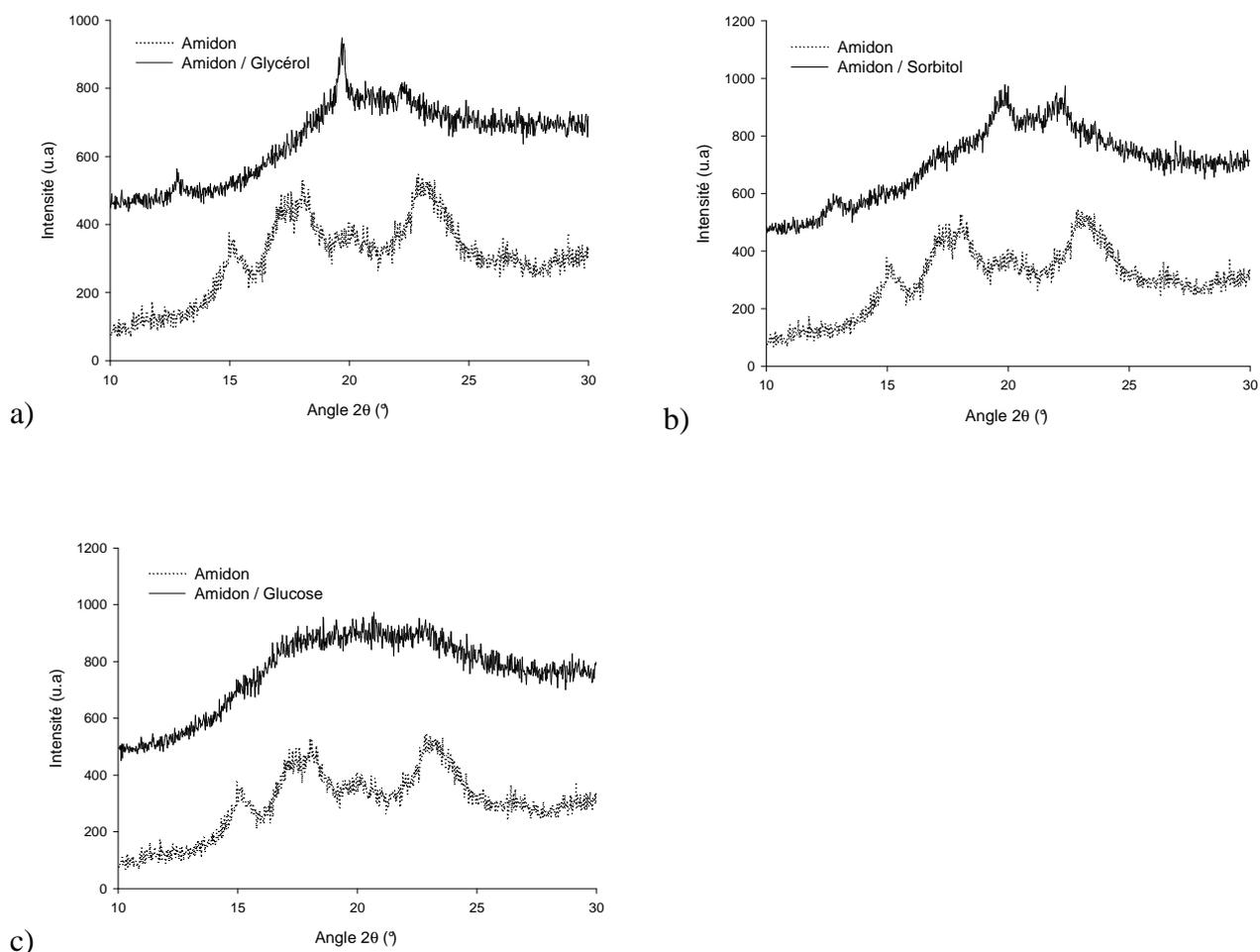


Figure 106 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles du mélange amidon / glycérol (a), amidon / D-sorbitol (b) et amidon / β -D-glucose (c) – T = 150°C, 50% massique amidon

1.2. Plastification par des monomères cycliques réactifs

La plastification par les carbonates cycliques a été tentée avec l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, le glycérol carbonate et le triméthylène carbonate. Contrairement aux polyols, aucun effet Weissenberg n'est observé en 20 min à 150°C. L'analyse de cristallinité des mélanges de carbonates cycliques et d'amidon montrent systématiquement la présence des pics de cristallinité native de type A de l'amidon (Figure 107). La plastification de l'amidon est impossible par les carbonates cycliques et ces systèmes correspondent à des suspensions de grains d'amidon dans un carbonate liquide. Seul le carbonate de glycérol montre une légère diminution de la cristallinité native mais non significative comparé à celle obtenue pour une réelle plastification de l'amidon. Les

carbonates cycliques de type éthylène carbonate et triméthylène carbonate, cristallisent en présence d'amidon et montrent de faibles interactions avec l'amidon.

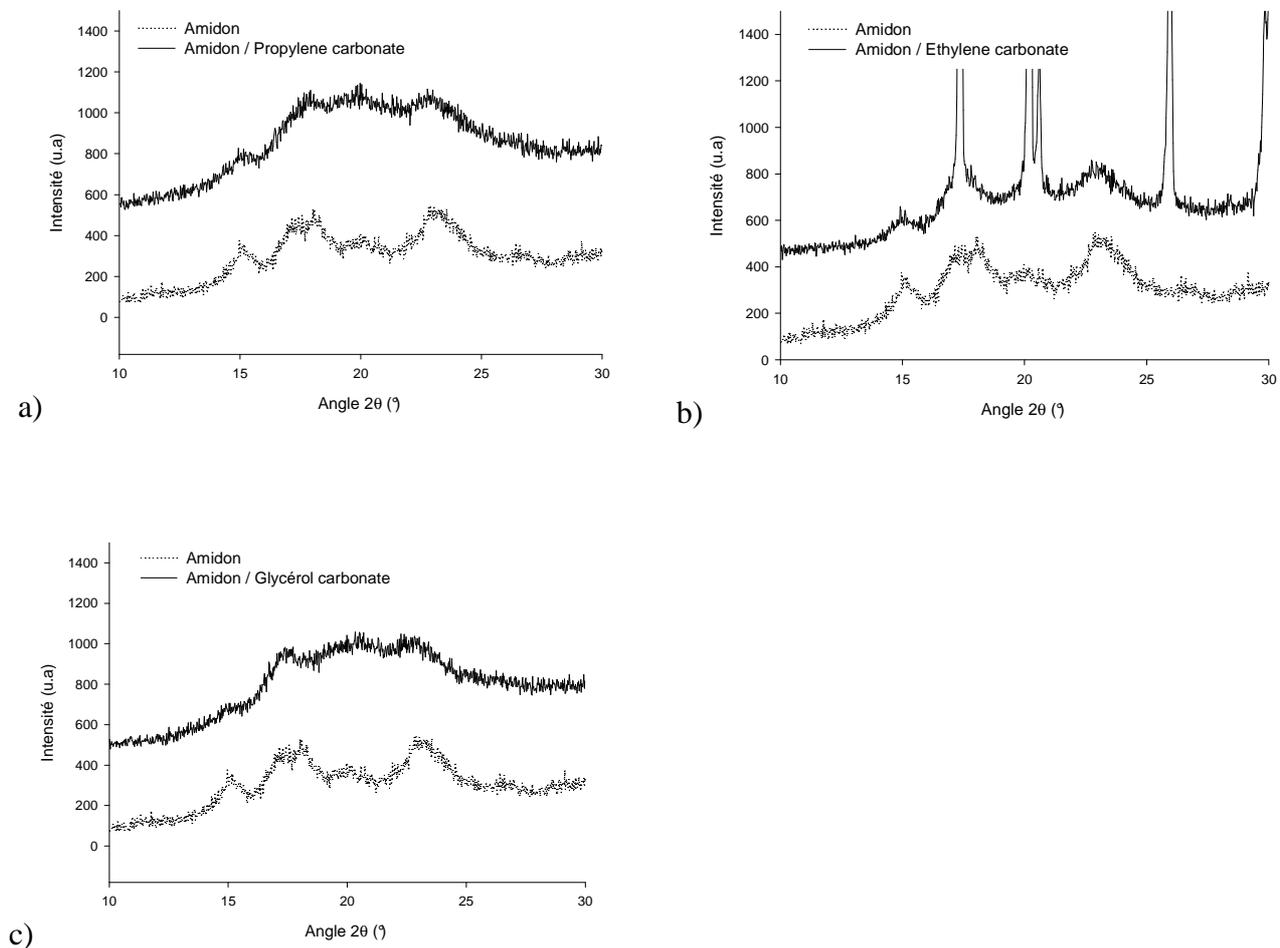


Figure 107 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles du mélange amidon / propylène carbonate (a), amidon / éthylène carbonate (b) et amidon / glycérol carbonate (c) – T = 150°C, 50% massique amidon

La plastification de l'amidon a ensuite été tentée avec des esters cycliques, de type L-lactide et ϵ -caprolactone, et linéaire, avec la triacétine. Comme pour les carbonates cycliques, aucun effet Weissenberg n'a été observé. De plus, les analyses de cristallinité se révèlent complexes à mettre en place, en raison de la présence de la cristallinité du L-Lactide (Figure 108), et la persistance d'une suspension, notamment pour l' ϵ -caprolactone, révélateurs d'une faible affinité avec l'amidon. La plastification par ces esters cycliques et linéaires n'est donc pas possible. De même, l'utilisation de la triacétine ou triester méthylique du glycérol, n'entraîne qu'une très légère diminution de la cristallinité de l'amidon.

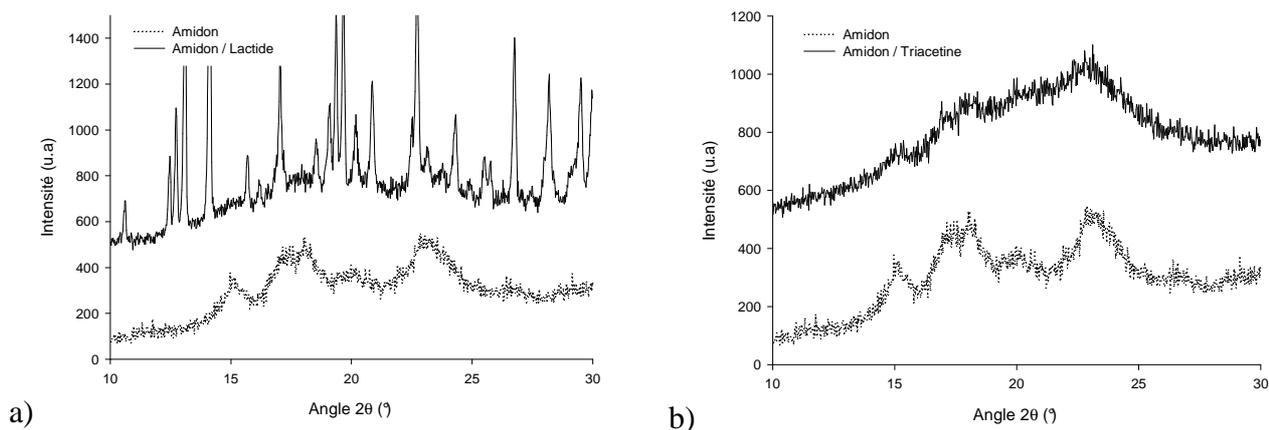


Figure 108 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles du mélange amidon / L-lactide (a) et amidon / triacétine (b) – T = 150°C, 50% massique amidon

1.3. Conclusions

Le glycérol peut être substitué par d'autres polyols : D-sorbitol et β -D-glucose, mais pas par un plastifiant non hydroxylé. Ainsi les carbonates cycliques et les esters cycliques, pouvant être polymérisés par ouverture de cycle, ne présentent pas d'effet plastifiant. Toutefois, un effet gonflant est observé avec ces monomères mais il reste insuffisant pour permettre une plastification de l'amidon en l'absence de glycérol. Par la suite, nous avons entrepris de tester l'ouverture des carbonates cycliques à partir des fonctions hydroxyle réactives de l'amidon en présence et en absence de glycérol afin de connaître l'influence du glycérol sur la diffusion de ces réactifs au sein de l'amidon. Par ailleurs la modification même partielle du glycérol peut être intéressante vis-à-vis de la réduction de son exsudation du matériau.

2. POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DU TRIMETHYLENE CARBONATE EN PRESENCE D'AMIDON GRANULAIRE

Afin de réaliser la compatibilisation des mélanges farine plastifiée / PBAT, une chimie basée sur la modification des fonctions hydroxyle de l'amidon en utilisant la polymérisation par ouverture d'un carbonate cyclique a été envisagée. En effet, l'ouverture de cycles carbonate se réalise aisément en présence de fonctions alcool qui amorcent ou co-amorcent la polymérisation. Le greffon polycarbonate qui en résulte est intéressant vis-à-vis de la compatibilisation avec les matrices polyester. Etant donné que le glycérol ne peut être totalement substitué, l'ouverture de cycles à partir des fonctions alcool de l'amidon doit être étudiée en masse en absence et en présence de glycérol. Afin d'être représentatif d'un procédé d'extrusion réactive, la réaction est étudiée à haute température (150°C).

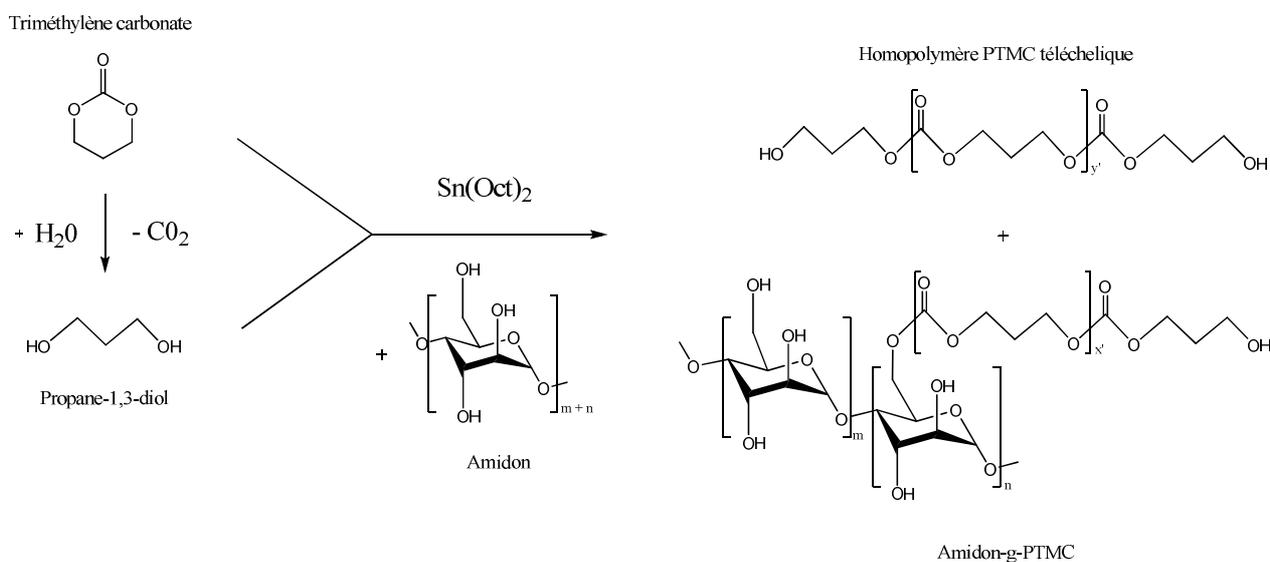


Figure 109 : Polymérisation par ouverture de cycle du triméthylène carbonate en présence d'amidon et de son humidité résiduelle

Le monomère choisi est le 1,3-dioxan-2-one ou triméthylène carbonate (TMC) (Figure 105-b). Le polytriméthylène carbonate (PTMC) est un élastomère biocompatible dont l'association avec l'amidon n'est, à notre connaissance, pas décrit dans la littérature. En condition anhydre, la réaction du TMC sur l'amidon est théoriquement possible et un amidon greffé PTMC exclusivement obtenu.

La présence d'humidité peut conduire à la formation de propane-1,3-diol (PPD), par réaction entre l'eau et le TMC, qui joue le rôle d'un co-amorceur pour former du PTMC non greffé [261], [254] (Figure 109). Les saccharides et les polysaccharides présentent plusieurs fonctions hydroxyles équivalentes. Ainsi, l'amidon en possède trois par unité anhydroglucose : deux fonctions hydroxyle secondaire (en position C2 et C3) et une fonction hydroxyle primaire (en position C6) (Figure 110-c). L'ouverture du TMC à partir des fonctions alcool peut donc théoriquement se produire à partir de ces trois positions, C2, C3 et C6.

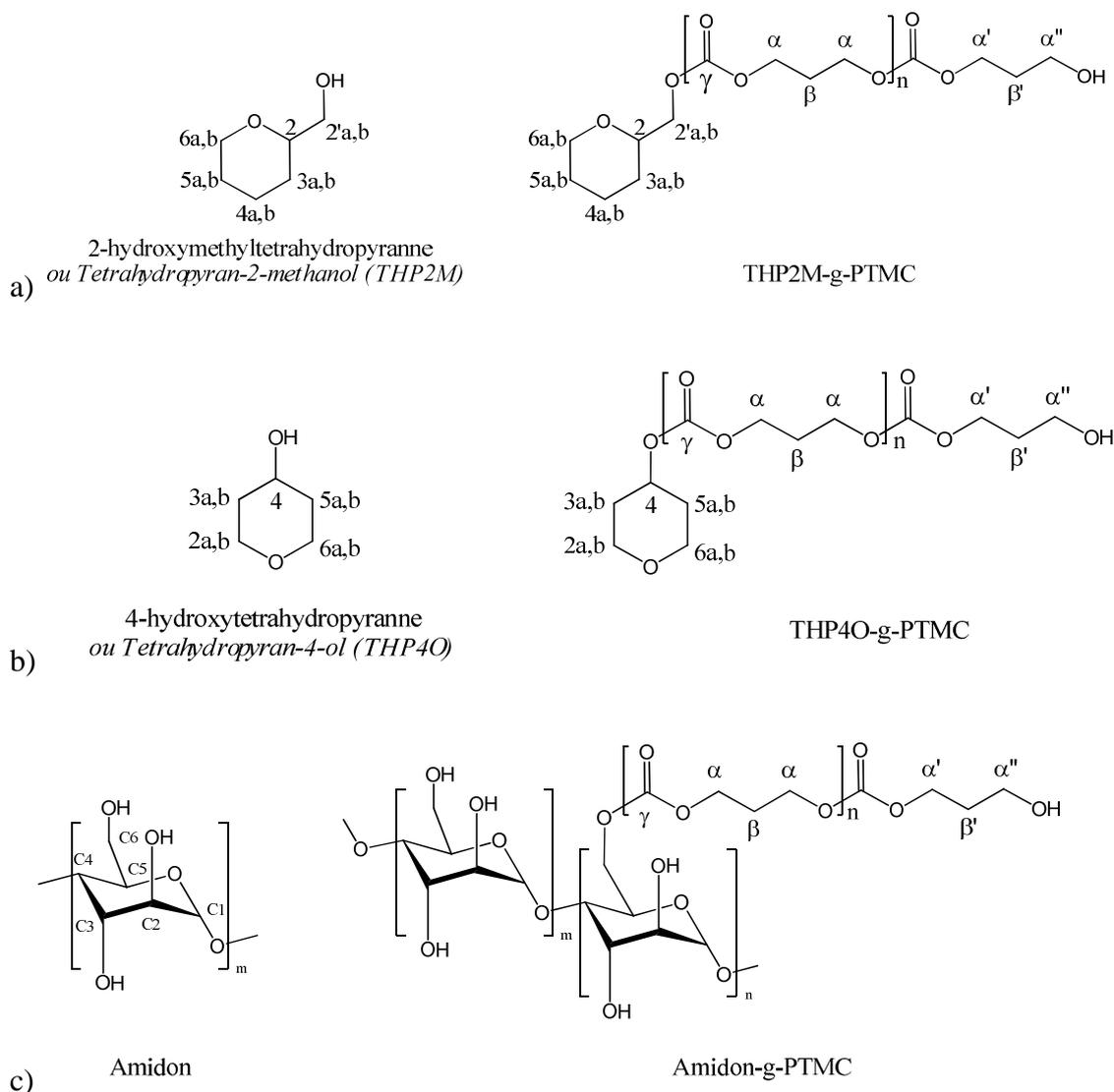


Figure 110 : Structure du THP2M et du THP2M-g-PTMC (a), du THP4O et du THP4O-g-PTMC (b), de l'amidon et de l'amidon-g-PTMC

Avant de caractériser les amidons greffés PTMC, des expériences préliminaires portant sur la réactivité des deux types de fonctions hydroxyle ont été menées. Des tétrahydropyrans substitués par des fonctions hydroxyle, modèles de celles de l'amidon, ont été testés. Les microstructures ont

été déterminées afin de quantifier le greffage du PTMC sur ce type de substrat et d'établir des relations entre la nature des fonctions et les architectures obtenues. Le greffage sur l'amidon, dont les fonctions hydroxyle peuvent être utilisées comme co-amorceur, a été ensuite étudié en utilisant un amorceur organométallique connu pour son efficacité en polymérisation par ouverture de cycle : le bis(2-éthylhexanoate) d'étain ou octanoate d'étain (SnOct_2) [209–212], [242], [254], [261]. L'efficacité d'autres catalyseurs 100% organiques a été évaluée. Enfin, la présence de glycérol dans le milieu réactif a été testé dans le but d'améliorer la diffusion / dispersion des réactifs bien que les fonctions hydroxyle du glycérol soient en compétition avec celles de l'amidon. L'effet global du glycérol avec ses deux effets antagonistes sera étudié. Les méthodes expérimentales et analytiques liées à cette partie sont disponibles en Chapitre 2 – partie 2.2.

2.1. Modélisation par des co-amorceurs de type tetrahydropyranne

Le 2-hydroxyméthyltétrahydropyranne (THP2M) possède une fonction hydroxyle d'environnement chimique très proche de celle du motif monomère de l'amidon en position C6 (Figure 110-a). L'amorçage de la polymérisation du TMC à partir du THP2M par l'introduction de l'octanoate d'étain est clairement observé par RMN ^1H par la disparition progressive de la résonance à 4,4 ppm du méthylène en α de la fonction carbonate du monomère TMC et l'apparition d'une résonance à 4,2 ppm correspondant à ce même méthylène dans la forme ouverte du TMC polymérisé. Parallèlement, plusieurs nouvelles résonances apparaissent. En utilisant la corrélation 2D HMBC, un signal intense de corrélation apparaît, entre un ^{13}C à 155 ppm et un ^1H à 4,2 ppm correspondant aux unités méthyléniques du PTMC directement liées à une fonction carbonate, ainsi qu'une corrélation entre un ^{13}C à 155 ppm et un ^1H à 4 ppm (Figure 111). Cette dernière corrélation apparaît être une preuve directe de la présence d'une unité carbonate greffée sur le THP2M étant donné que le signal à 4 ppm est également couplé à un signal ^{13}C à 74,5 ppm correspondant au co-amorceur THP2M. Par des corrélations complémentaires COSY et HSQC, la totalité des signaux ^1H et ^{13}C peuvent être attribués avec certitude (Tableau 14), et révèlent une structure type -O-CO-O-CH₂-CH₂-CH₂-OH en fin de chaîne PTMC dans les conditions de synthèse choisies. Les attributions permettent de développer les relations (16), (17), (18), donnant respectivement la conversion du THP2M (C_{THP2M}) et le degré de polymérisation du PTMC (DP)

$$C_{THP2M} = \frac{H_{4ppm}}{H_{1,2ppm}} \quad (16)$$

$$DP_{THP2M} = \frac{0,25 \times [H_{4,2ppm} + H_{4ppm}]}{0,5 \times H_{4ppm}} \quad (17)$$

$$DP_{OH-PTMC} = \frac{0,25 \times [H_{4,2ppm} + H_{1,8ppm} - H_{1,2ppm}]}{0,5 \times [H_{1,8ppm} - H_{1,2ppm}]} \quad (18)$$

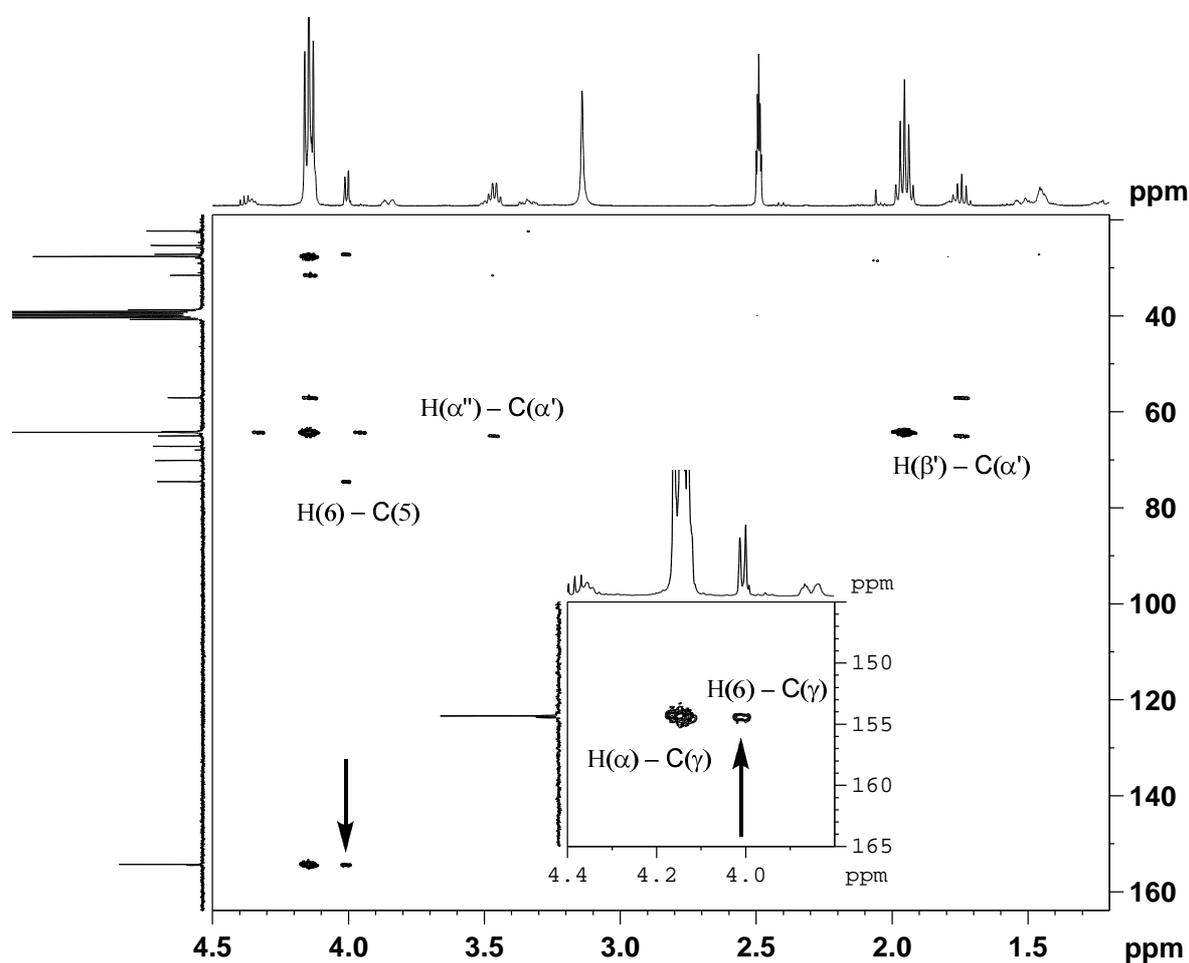


Figure 111 : Spectre RMN 2D HMBC du THP2M-g-PTMC dans le DMSO-d₆ à 60°C montrant la substitution de la fonction hydroxyle du THP2M par une fonction carbonate (attributions relatives à la Figure 110)

Tableau 14 : Attribution des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C RMN dans le DMSO- d_6 à 60°C de l'amorceur THP2M et du THP2M-g-PTMC (attributions relatives à la Figure 110)

	$\delta_{\text{ppm}} (^1\text{H})$		$\delta_{\text{ppm}} (^{13}\text{C})$	
	THP2M	THP2M-g-PTMC	THP2M	THP2M-g-PTMC
2	3,3	3,5	78,4	74,5
2'ab	3,3	4	65,0	70,1
3ab	1,2 / 1,5	1,2 / 1,5	28,1	27,2
4ab	1,5 / 1,5	1,5 / 1,5	26,1	25,3
5ab	1,5 / 1,8	1,5 / 1,8	23,0	22,3
6ab	3,3 / 3,8	3,3 / 3,8	67,4	67,1
$\alpha, \alpha', \alpha''$	-	4,2 / 4,2 / 3,5	-	64,3 / 65,0 / 57,1
β, β'	-	1,9 / 1,8	-	27,6 / 31,5

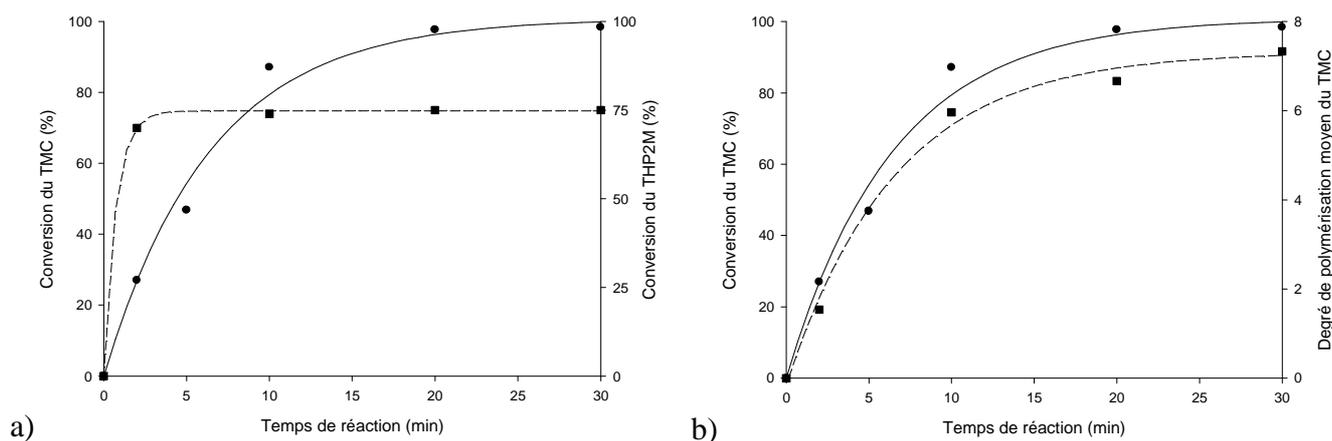


Figure 112 : Conversion du TMC (●) et conversion du THP2M (■) (a), conversion du TMC (●) et degré de polymérisation moyen du TMC (■) (b) en fonction du temps de réaction avec 1% de SnOct_2 (base molaire TMC) amorcé sur le THP2M ($[\text{TMC}]_0/[\text{OH}_{\text{THP2M}}]_0 = 5 \text{ mol/mol}$) à 150°C en masse

Le degré de polymérisation du PTMC (DP) peut être calculé par deux relations différentes, la relation (17) basée sur un site de début de chaîne (THP2M) et la relation (18) basée sur les fins de chaînes hydroxyle du PTMC. Ces deux grandeurs permettent d'évaluer la formation d'homopolymère PTMC à deux fins de chaîne hydroxyle, co-amorcé par du propane-1,3-diol (PPD) issu de la réaction du TMC avec de l'eau résiduelle, par l'apparition d'un déséquilibre entre les deux DP mesurés. Les mesures montrent que les deux DP mesurés ne diffèrent que de 5%. La production d'homopolymère est ici quasi-inexistante et la polymérisation du TMC est uniquement amorcée par le THP2M sans dégradation du PTMC produit. Aux temps longs, la saturation de la conversion du THP2M à 75% provoque la croissance progressive des chaînes de PTMC jusqu'à un DP de 7, supérieurs à ceux calculés à partir des conditions initiales en considérant toutes les fonctions alcools accessibles. La saturation de la conversion doit être prise en compte dans le calcul de la longueur des chaînes par la quantité réelle de fonctions alcool accessibles par la relation (19).

$$DP_{PTMC} = \frac{[TMC]_0}{[OH]_{disponible}} = \frac{[TMC]_0}{[OH]_0 \times C_{THP2M}^{saturation}} \quad (19)$$

L'analyse de la conversion du THP2M (C_{THP2M}) et du degré de polymérisation du TMC (DP) avec le temps de réaction est présentée (Figure 112). Une saturation de C_{THP2M} à 75% est observée en 2 min après l'introduction de l'octanoate d'étain avec une augmentation progressive du DP en fonction du temps de réaction pour atteindre une valeur proche de 7 en 10 min. La saturation de la conversion à une valeur inférieure à 100% indique qu'une fraction des fonctions alcool du THP2M n'aurait pas amorcé de chaînes de PTMC. Une saturation similaire a déjà été observée sur des systèmes polymère réactifs d'EVOH et ϵ -caprolactone en présence d'octanoate d'étain [251]. La croissance des chaînes de PCL sur l'EVOH produit un encombrement stérique limitant les réactions de transfert et la saturation du taux de substitution apparaît logique dans le cas de polymères hydroxylés utilisés comme co-amorceurs. Une conclusion similaire ne peut pas être tirée pour le PTMC amorcé par le THP2M étant donné qu'aucun encombrement stérique n'est présent sur le THP2M. La saturation de la conversion peut être expliquée dans le cas du système réactif THP2M / TMC par l'existence d'une séparation de phase dans le milieu réactif, confirmée par des observations microscopiques (Annexe 8). La limitation de la conversion du THP2M n'est donc pas d'ordre cinétique mais thermodynamique. Dans ce cas de séparation de phase, l'isolement d'une partie des molécules de THP2M leur empêche d'amorcer la croissance de nouvelles chaînes de PTMC.

Dans nos conditions de synthèse, l'octanoate d'étain est en défaut avec un atome d'étain pour 15 fonctions alcool primaire (compte tenu de la saturation). La saturation de la conversion du THP2M en 2 min est observée (Figure 112-a) indiquant que toutes les chaînes de PTMC ont rapidement été amorcées à partir du THP2M et atteignent un DP proche de 1,5 (Figure 112-b). Cette observation prouve la rapidité des réactions de transfert de l'atome d'étain vers le THP2M (réactions décrites en Chapitre 1 – Partie 3.2.1.1). En 2 min, 15 chaînes par atome d'étain ont été amorcées à partir du THP2M pour 22 monomères de TMC ouverts. La consommation molaire du THP2M est similaire à celle du monomère TMC. La vitesse de propagation par insertion du monomère TMC et la vitesse de transfert apparente de l'atome d'étain vers le THP2M sont donc du même ordre de grandeur. Le THP2M et sa fonction alcool primaire joue un rôle prépondérant d'agent de transfert, conformément aux conclusions de Kowalski et al. pour des rapports $[ROH]_0/[SnOct_2]_0$ supérieurs à 2 [209]. A chaque réaction de transfert, une fin de chaîne hydroxylée est produite, temporairement « désactivée » pour la propagation. La croissance lente du DP des chaînes de PTMC se poursuivant jusqu'à 30 min montre que la propagation des chaînes de PTMC activées est en compétition avec des réactions de transfert de l'atome d'étain vers des chaînes préalablement désactivées. L'avancement de la réaction étant piloté par la propagation des chaînes de PTMC activées, la cinétique de conversion du TMC suit la croissance progressive du DP (Figure 112-b), limitée par des vitesses de transfert élevées de l'atome d'étain, dans le cas de l'amorçage par la fonction alcool primaire du THP2M.

Tableau 15 : Attribution des déplacements chimiques 1H et ^{13}C RMN dans le DMSO- d_6 à 60°C de l'amorceur THP4O et du PTMC amorcé par le THP4O (attributions relatives à la Figure 110)

	$\delta_{ppm} (^1H)$		$\delta_{ppm} (^{13}C)$	
	THP4O	THP4O-g-PTMC	THP4O	THP4O-g-PTMC
2ab	3,3 / 3,7	3,4 / 3,8	64,9	64,1
3ab	1,4 / 1,7	1,5 / 1,8	35,5	31,3
4	3,6	4,7	65,1	72,7
5ab	1,4 / 1,7	1,5 / 1,8	35,5	31,3
6ab	3,3 / 3,7	3,4 / 3,8	64,9	64,1
$\alpha, \alpha', \alpha''$	-	4,2 / 4,2 / 3,5	-	64,3 / 65,0 / 57,1
β, β'	-	1,9 / 1,8	-	27,6 / 31,5

Le 4-hydroxytetrahydropyranne (THP4O) possède un environnement chimique de sa fonction hydroxyle secondaire très proche des fonctions hydroxyle secondaire de l'amidon en position C2 et C3 (Figure 110-b). La polymérisation par ouverture du TMC à partir du THP4O a été réalisée et montre de nouveau une corrélation 2D entre un signal ^{13}C à 155 ppm et un signal ^1H à 4,7 ppm prouvant le greffage du PTMC sur le THP4O par une fonction carbonate. Similairement au THP2M, l'attribution complète des résonances ^1H et ^{13}C a pu être réalisée (Tableau 15). Cependant, l'amorçage de la polymérisation du TMC par le THP4O présente des différences significatives avec le THP2M, en terme de vitesse de conversion du TMC et du THP4O ainsi que de degré de polymérisation du TMC.

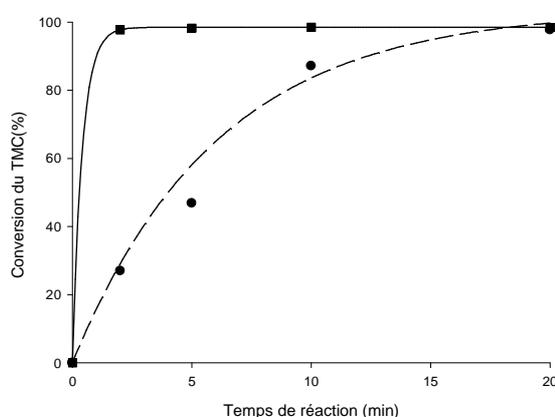


Figure 113 : Conversion du TMC en fonction du temps de réaction amorcé par le THP2M (●) ou le THP4O (■) avec 1% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (base molaire TMC) et $[\text{TMC}]_0/[\text{ROH}]_0 = 5 \text{ mol/mol}$ à 150°C en masse.

Concernant l'amorçage par le THP4O, la vitesse de conversion du TMC est largement supérieure à celle observée avec le THP2M. L'augmentation de la vitesse de conversion du TMC traduit des vitesses de propagation et de transfert différentes. En effet, le degré de polymérisation du TMC atteint un DP de 10 avec une conversion de 0,45, après seulement 2 minutes de réaction. L'octanoate d'étain est toujours en défaut dans ce système avec 1 atome d'étain pour 10 fonctions alcool. Cependant, 10 chaînes de PTMC par atome d'étain ont été amorcées et 100 monomères ouverts en 2 min. La vitesse apparente de transfert vers le THP4O est donc plus faible que dans le cas du THP2M et la vitesse de propagation par insertion de monomère supérieure. La compétition entre transfert de l'atome d'étain et l'ouverture du TMC est clairement en faveur de la propagation due à la limitation des réactions de transfert vers le THP4O par une accessibilité réduite à la fonction secondaire du THP4O. Ces conclusions sont en accord avec la conversion plus rapide du TMC, précédemment observée, lorsque des fonctions alcool secondaire sont utilisées (Figure 110),

et avec une réactivité supérieure des fonctions hydroxyle en C2 et C3 de l'amidon, montrée dans les travaux de Choi et al. [254] avec l' ϵ -caprolactone. D'une manière générale, l'ouverture du TMC avec l'octanoate d'étain en présence d'une fonction hydroxyle comme co-amorceur de type THP2M et THP4O est réalisable et montre systématiquement une unité carbonate rattachée. Aux temps longs, les architectures générées (longueurs des chaînes de PTMC greffé et conversion des fonctions hydroxyle) apparaissent pilotées par la concentration initiale des réactifs et la possibilité ou non d'une saturation de la conversion des fonctions hydroxyle. Les vitesses de transfert apparentes vers les co-amorceurs de type tétrahydropyranes et de propagation par insertion de monomère TMC dépendent de l'environnement chimique de la fonction hydroxyle utilisée. Les fonctions hydroxyle primaire du THP2M présentent des vitesses de transfert et de propagation similaires et compétitives, limitant la cinétique de conversion du TMC. Dans le cas des fonctions hydroxyle secondaire, la vitesse de transfert vers le co-amorceur réduite par l'accessibilité favorise une propagation rapide. La transposition de ces résultats aux co-amorceurs polyhydroxylés de type saccharides et polysaccharides peut donc se faire en tenant compte des caractéristiques propres de l'amidon.

2.2. Polymérisation du TMC en présence d'amidon

2.2.1. Greffage du TMC sur l'amidon avec SnOct₂

La polymérisation par ouverture du TMC en présence d'octanoate d'étain et d'amidon granulaire utilisé comme co-amorceur a été réalisée. Cette réaction de type « grafting from » conduit en théorie à des architectures peigne composées d'amidon greffées par des chaînes de PTMC (Figure 110-c). Cependant, on peut noter la présence de PTMC libre qui résulte d'un amorçage à partir du propane-1,3-diol qui est préalablement formé par hydrolyse du TMC (Figure 109) [254], [261]. Cette réaction est inévitable puisque l'amidon ne peut être séché complètement.

Après élimination du PTMC libre par extraction sélective au CH₂Cl₂, les spectres RMN ¹³C et les corrélations 2D HMBC mettent en évidence les fins de chaînes hydroxyle de l'amidon greffé PTMC par les résonances à 57,5 et 31,5 ppm (Figure 114). En revanche, aucune résonance n'a pu être attribuée à l'unité de l'amidon amorçant la polymérisation. Bien que ces résonances puissent être masquées par celles de l'amidon non modifié, la preuve du greffage par RMN n'est pas directement apportée. En effet, on pourrait penser que les résonances des fins de chaînes peuvent correspondre à une fraction homopolymère incomplètement extraite. Néanmoins, cette dernière hypothèse ne paraît pas crédible à cause de la largeur plus importante des résonances des fins de chaîne du PTMC par

rapport à celle observée pour du PTMC libre (Figure 114). En effet, une largeur des résonances importante indique une mobilité réduite des chaînes de PTMC compatible avec un greffage effectif du PTMC sur l'amidon. Plusieurs solvants et mélanges de solvants (D_2O , $CDCl_3$, $DMSO-D_6 / CDCl_3$, $DMSO-D_6 / D_2O$, $DMSO-D_6 / ATF$ -deutéié) ont été testés mais aucune augmentation de l'intensité des résonances caractéristiques du greffon n'a été observée. La solubilité de la fraction d'amidon greffé PTMC reste donc faible dans les solvants comme le $DMSO-d_6$. Les expressions développées pour le PTMC amorcé par le THP2M ont été adaptées à la mesure du degré de substitution apparent de l'amidon $DS^{apparent}$ (relation (20)), le degré de polymérisation apparent des greffons PTMC $DP^{apparent}_{PTMC}$ (relation (21)), et la substitution molaire apparente $SM^{apparente}$ (relation (22)).

$$DS^{apparent}_{amidon} = \frac{0,5 \times H_{1,8 ppm}}{H_{5 ppm}} \quad (20)$$

$$DP^{apparent}_{PTMC} = \frac{0,25 \times [H_{4,2 ppm} + H_{1,8 ppm}]}{0,5 \times H_{1,8 ppm}} \quad (21)$$

$$SM^{apparente} = DS \times DP_{PTMC} \quad (22)$$

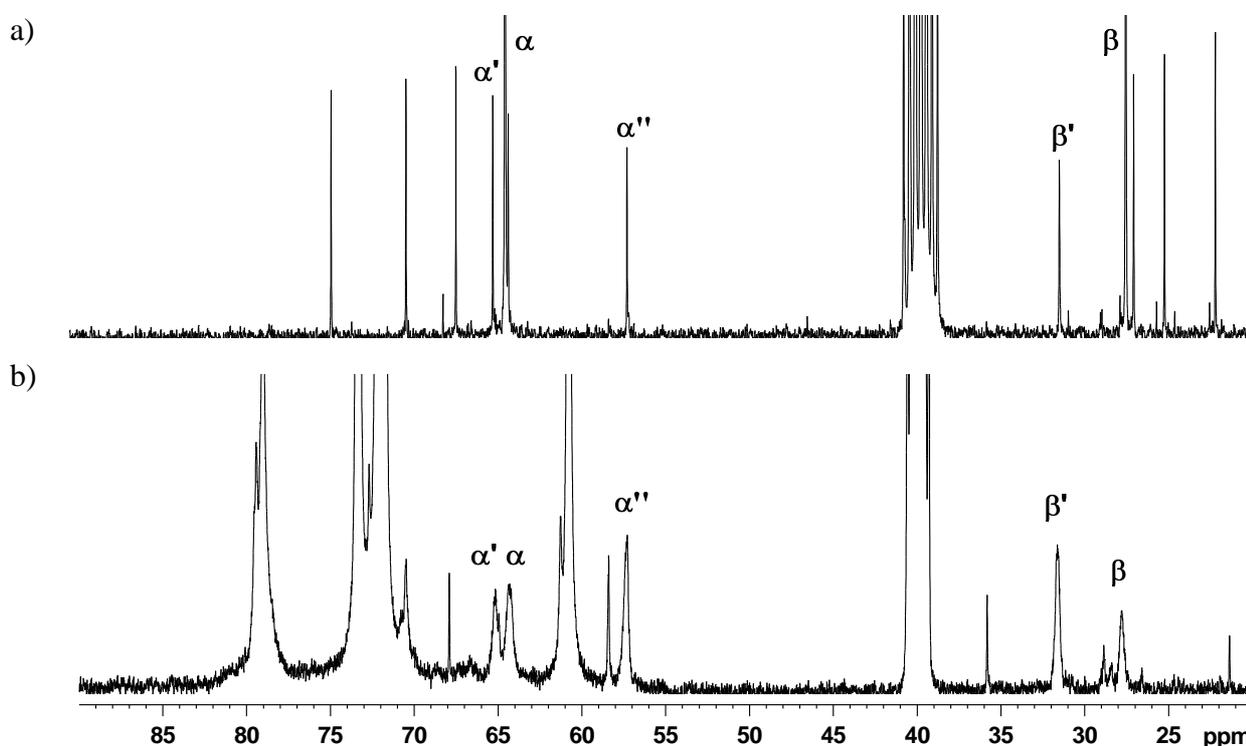


Figure 114 : Spectres RMN ^{13}C types du PTMC amorcé sur le THP2M dans le $DMSO-d_6$ à $60^\circ C$ (a) et d'une fraction purifiée d'amidon greffé PTMC (b) (attribution relative à la Figure 110)

2.2.2. Cinétiques et architectures générées

La polymérisation du TMC par l'octanoate d'étain en présence d'amidon a été réalisée avec un rapport $[TMC]_0/[OH_{\text{amidon}}]_0$ de 1,1. La conversion du TMC évolue rapidement avec le temps de réaction (Figure 115). Ainsi 80 % du TMC est converti en 5 min et une conversion quasi-totale est observée en 10 min. En parallèle, la SM a été mesurée et tend à augmenter avec le temps mais plafonne à 0,018 en 30 min. L'homopolymérisation du PTMC doit cependant être considérée, pour expliquer la SM faible. Les extractions sélectives indiquent que le ratio $m(\text{PTMCgreffé}) / m(\text{amidon})$ est proche de 0,07 pouvant être converti en SM de 0,11. La SM mesurée par RMN ^1H est donc inférieure d'un facteur 10 à celle mesurée par extraction sélective. La faible solubilité mentionnée précédemment provoque donc une sous-estimation de la SM par spectroscopie RMN ^1H .

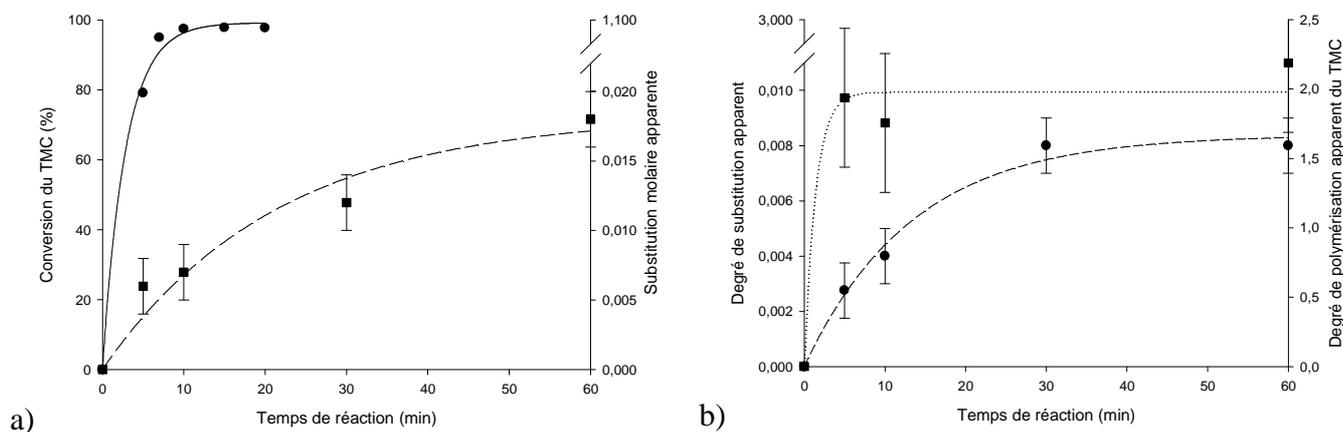


Figure 115 : (a) Conversion du TMC (●), substitution molaire (■), (b), degré de substitution (●) et degré de polymérisation moyen du TMC (■) (b) en fonction du temps de réaction à 150°C avec 1% SnOct_2 (base molaire TMC) et avec l'amidon granulaire comme co-amorceur ($[TMC]_0 / [OH_{\text{starch}}]_0 = 1,1$) à 150°C en masse

L'amidon granulaire, amorçant la polymérisation du TMC, présente un DS saturant à 0,008 après 30 minutes de réaction (Figure 115). Ce DS apparent est extrêmement faible et indique que la fraction de fonctions hydroxyle accessibles pour le greffage est également très faible. Si on considère que seules les fonctions de surface sont accessibles, on peut proposer le calcul suivant : sachant que les granules d'amidon ont un diamètre de l'ordre de 10 μm (Annexe 8) et considérant une densité de 1,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour l'amidon et une zone réactive comprise entre 5 et 20 nm (de l'ordre des rayons de giration de macromolécules), les fonctions hydroxyles de l'amidon localisées à la surface des granules représente entre 0,3% et 1,2% des fonctions hydroxyles totales. Un DS maximal compris entre 0,009 et 0,036 peut donc être obtenu. Ces conditions théoriques semblent être remplies étant

donné que le DS apparent mesuré de 0,008. Ces calculs confirment donc que le greffage du TMC se produit en surface des granules d'amidon.

Lorsque le DS sature à de faibles valeurs, des DP élevés des chaînes greffées sont attendues (relation (19)). La transposition de cette relation au système amidon / TMC, avec une SM de 0,11 et un DS à saturation de l'amidon à 0,008, fournit une valeur théorique du DP des chaînes de PTMC greffées proches de 15. Le DP apparent mesuré par RMN ^1H reste inférieur à 3, même après de longs temps de réaction (Figure 115), en accord avec les DP de chaînes PCL greffées sur l'amidon de l'ordre de 5 à 10 mentionné par Choi et al. [254]. La vitesse de propagation des chaînes de PTMC à partir de l'amidon apparaît donc faible et l'homopolymérisation du PTMC peut être mise en cause.

La formation de propane-1,3-diol (PPD) par réaction, entre le TMC et l'eau résiduelle, dans les conditions de synthèse choisies, a bien été observée par spectroscopie RMN ^1H prouvant l'existence de cette réaction. La diminution de la concentration en PPD après introduction de l'octanoate d'étain montre que le PPD est consommé par co-amorçage et/ou transfert de chaînes conduisant à la formation d'homopolymère de PTMC. Les mesures de la masse molaire moyenne en nombre par CES de l'homopolymère PTMC indiquent que le DP de l'homopolymère est dans la gamme 40 – 50 (Figure 116). La vitesse de propagation du PTMC à partir du PPD apparaît plus élevée que celle à partir de l'amidon. Ainsi, la réaction d'homopolymérisation entraîne la consommation d'une grande partie du TMC, ralentissant considérablement la croissance des chaînes sur l'amidon par manque de monomère.

Ces différences de réaction ont été également étudiées avec les co-amorceurs PPD ou β -D-glucose (Figure 116). Dans le cas du PPD, une conversion élevée du TMC est observée en 2 minutes avec des chaînes de PTMC de DP proche de 50. Dans les conditions de synthèse choisies, environ 4 chaînes de PTMC ont été amorcées et 25 monomères TMC insérés par atome d'étain. Une vitesse de propagation élevée est en relation avec la vitesse de conversion rapide. L'homopolymérisation pilote donc l'avancement de la réaction par une vitesse élevée de propagation des chaînes à partir du PPD dans le système amidon - TMC. Le β -D-glucose ne présente qu'une faible conversion en 1h de réaction (Figure 116). A partir des conclusions effectuées avec les co-amorceurs tetrahydropyranes, une vitesse de conversion lente est en relation avec des vitesses élevées de transfert vers les fonctions hydroxyles du co-amorceur. La propagation des chaînes de TMC à partir

du β -D-glucose apparaît donc extrêmement lente, en compétition avec des réactions de transfert vers les différentes fonctions hydroxyles du β -D-glucose.

De manière générale, les saccharides et polysaccharides sont donc de bons agents de transfert mais la propagation des chaînes de PTMC à partir de co-amorceurs polyhydroxylés (β -D-glucose et amidon) apparaît sévèrement limitée. Cependant, l'augmentation rapide du DP des greffons de PTMC sur l'amidon en 5 min (Figure 115) peut s'expliquer par un greffage préférentiel sur les fonctions alcool secondaire (en C2 et C3) de l'amidon, au détriment de sa fonction alcool primaire en C6. Ce résultat, évoqué dans différents travaux [254] [267], est en accord avec une propagation favorisée à partir des alcools secondaire, mis en évidence précédemment avec les co-amorceurs tétrahydropyrannes.

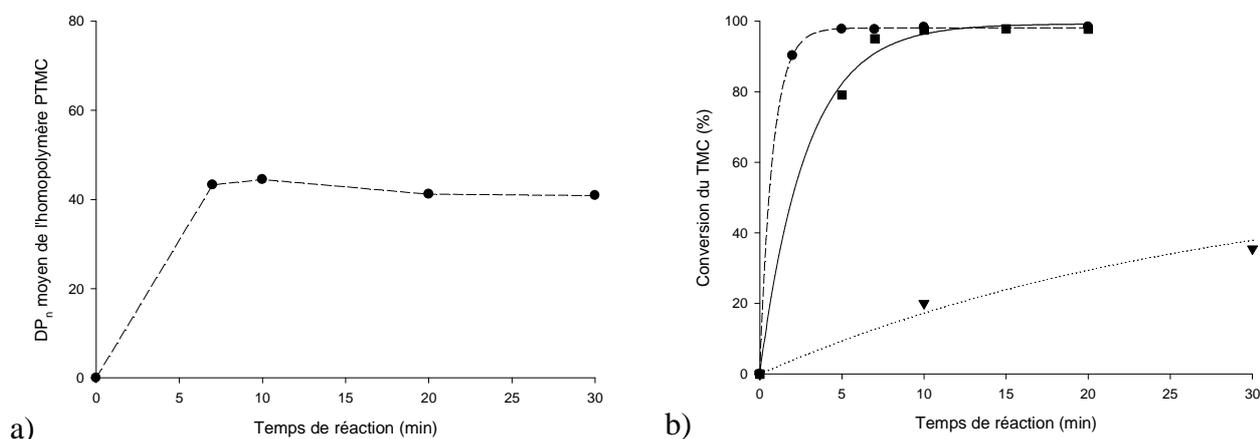


Figure 116 : (a) Degré de polymérisation moyen en nombre de l'homopolymère PTMC extrait en fonction du temps de réaction à 150°C avec 1% SnOct₂ et en présence d'amidon (mesuré par CES); (b) Conversion du TMC en fonction du temps de réaction avec 1% SnOct₂ à 150°C co-amorcé sur le propane-1,3-diol ([TMC]₀/[OH_{PPD}]₀ = 25) (●), l'amidon ([TMC]₀/[OH_{amidon}]₀ = 1,1) (■) et le β -D-glucose ([TMC]₀/[OH _{β -D-glucose}]₀ = 1,1) (▼)

En conclusion, une homopolymérisation importante du TMC est observée dans les systèmes réactifs amidon granulaire / TMC du fait de la présence d'eau qui favorise la formation de PPD. La propagation de ces chaînes étant rapide, des vitesses élevées de conversion du TMC sont globalement atteintes. Cette réaction est donc en compétition avec le greffage du PTMC sur les granules d'amidon. Ce dernier est néanmoins observé mais le DP des chaînes de PTMC qui en résulte est petit.

2.2.3. Utilisation de catalyseurs organiques

La polymérisation par ouverture du TMC en présence d'amidon granulaire a été testée avec des catalyseurs purement organiques dans les mêmes conditions opératoires qu'avec l'octanoate d'étain. En polymérisation par ouverture de cycle, les amorceurs ou catalyseurs organiques sont peu décrits comparativement aux amorceurs organométalliques. Néanmoins, leur efficacité peut être supérieure dans des conditions particulières de réaction [213], [214], [218]. Deux catalyseurs organiques ont été testés : une base guanidine le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) et trois superbases phosphazènes P1-t-Oct, P2-t-Bu et P4-t-Bu (Figure 117)

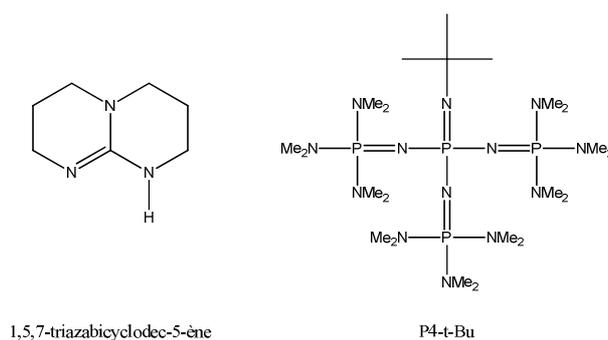


Figure 117 : Structure des catalyseurs organiques utilisés

Expérimentalement, on observe que le DS final est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour l'octanoate d'étain (Figure 118). Les DP des chaînes de PTMC greffées restent faibles et inférieurs à 3. Là encore, il semble que l'on obtient uniquement un greffage du PTMC à la surface de l'amidon granulaire. Le DP apparent des chaînes greffées n'étant pas modifié, la vitesse de propagation des chaînes de PTMC greffé apparaît limitée par les mêmes phénomènes cinétiques mentionnés précédemment. L'apport majeur des catalyseurs organiques se trouve dans les cinétiques de la réaction. En effet, une conversion totale du TMC est systématiquement observée en moins de 2 min avec 0,1% molaire de catalyseur organiques (type base guanidine ou superbases phosphazènes), une conversion appréciable étant même obtenue à 0,01% molaire (Figure 119). En comparaison, avec 1% molaire d'octanoate d'étain, la cinétique de conversion du TMC est beaucoup plus lente et quasi-nulle à 0,1% d'octanoate d'étain (base molaire TMC). En conséquence, la vitesse de greffage du TMC sur l'amidon est bien supérieure pour les catalyseurs organiques TBD et P4-t-Bu. La saturation des sites réactifs est effectivement obtenue après 5 à 7 minutes de réaction, alors que 30 minutes sont nécessaires avec l'octanoate d'étain à 1% (Figure 118). Les catalyseurs organiques semblent donc augmenter la vitesse de propagation du TMC à partir des fonctions alcool de l'amidon.

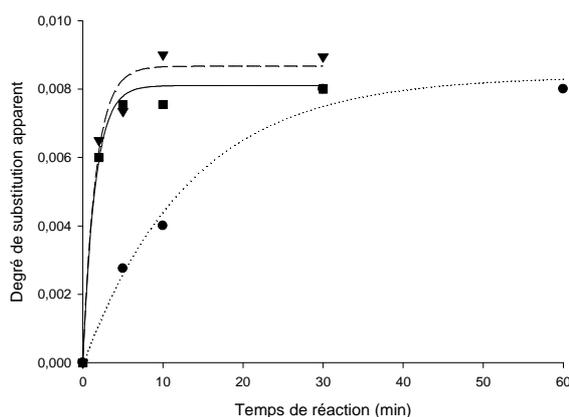


Figure 118 : Degré apparent de substitution de l'amidon en fonction du temps à 150°C avec 1% d'octanoate d'étain (●), 0,1% de TBD (■) et 0,1% de P4-t-Bu (▼) (base molaire TMC)

En parallèle, la réaction de propagation à partir du PPD, conduisant à l'homopolymère de PTMC, présente également une vitesse très supérieure avec les catalyseurs organiques comparativement à l'octanoate d'étain. Ainsi, des masses molaires moyennes en nombre de l'ordre de 2500 à 3500 g.mol⁻¹ sont atteintes en 2 minutes avec les catalyseurs organiques tandis que l'octanoate d'étain ne produit que de faibles masses molaires. En conclusion, les catalyseurs organiques conduisent à des vitesses de polymérisation du TMC dépassant largement celles de l'octanoate d'étain et permettent une diminution d'un facteur 100 de la quantité de catalyseur à utiliser. Cependant, l'homopolymérisation du TMC reste problématique dans tous les cas.

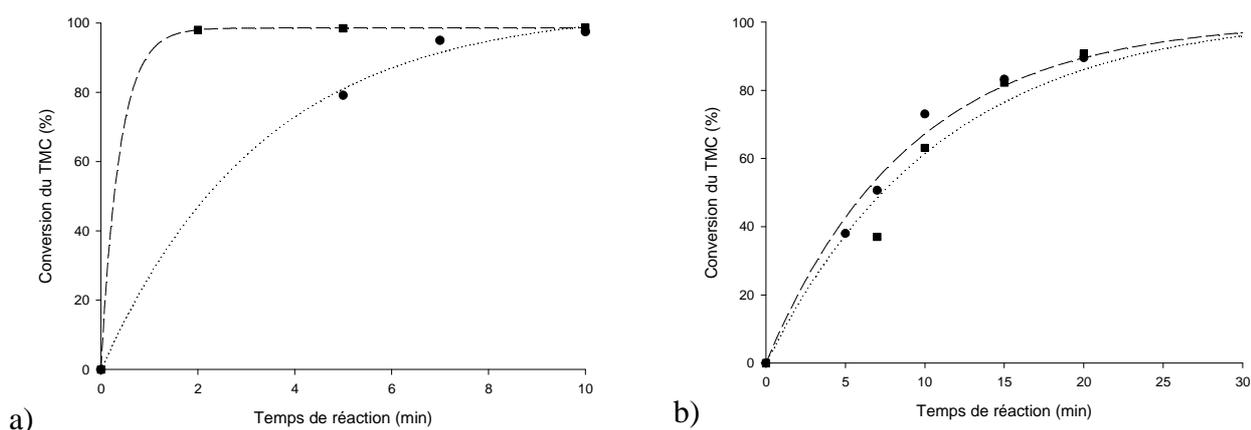


Figure 119 : Conversion du TMC en fonction du temps de réaction à 150°C avec (a) 1% de SnOct₂ (●), 0,1% de TBD (■), (b) 0,01% de TBD (●), 0,01% de P4-t-Bu (■) (base molaire TMC)

2.3. Influence du gonflement de l'amidon par le glycérol

La polymérisation par ouverture du TMC en présence de granules d'amidon doit conduire à la formation d'architectures en peigne théoriquement favorable à la compatibilisation interfaciale des mélanges d'amidon avec des matrices polyester. Cependant, comme nous l'avons montré précédemment le greffage a lieu uniquement à la surface des granules d'amidon et le degré de substitution moyen des fonctions alcool de l'amidon reste peu élevé. Des taux de substitution élevés et des longueurs de chaînes greffées plus grandes étant à priori préférables, nous avons vérifié si le glycérol utilisé pour plastifier l'amidon pouvait rendre possible le contact du TMC avec toutes les fonctions alcool de l'amidon par son gonflement, sans trop pénaliser le greffage. En effet, le glycérol peut également servir de co-amorceur et générer l'homopolymérisation du TMC à partir de ses propres fonctions alcool.

Une première expérience avec 9% de glycérol (base molaire amidon) révèle que le TMC est absorbé par l'amidon. Cette introduction en faible quantité favorise l'absorption du TMC en environ 30 min, avant l'introduction de l'octanoate d'étain, et induit un changement de morphologie de la suspension d'amidon granulaire devenant un solide constitué de grains gonflé par le TMC. Ce traitement réalisé à 150°C suffit à provoquer une réaction puisque le DS mesuré, après élimination de l'homopolymère de PTMC, est de 0,102 ce qui démontre que des réactions entre l'amidon et le TMC se sont produites même l'absence d'octanoate d'étain (Tableau 16). Etant donné que les réactions entre l'amidon et le TMC n'ont jamais été observées précédemment, on peut supposer que ces réactions ont été favorisées par la présence de glycérol et le gonflement de l'amidon. L'amidon contient naturellement une fraction non négligeable d'éléments emprisonnés en faibles proportions pouvant être libérés dans le milieu réactionnel après gonflement. L'influence des éléments de type acides aminées, sont connues pour leur contribution dans l'ouverture du TMC et des cycles esters [213].

L'augmentation du taux de glycérol dans le milieu à 18% (base molaire amidon) induit une augmentation du DS d'un facteur 2 après introduction de l'octanoate d'étain (Tableau 16). En revanche pour des concentrations en glycérol supérieures à 18%, le DS est beaucoup plus faible. Cette diminution peut correspondre à une saturation de l'absorption du glycérol par l'amidon, un phénomène bien décrit [48], [285], [294], et son accumulation dans la phase TMC qui favorise le greffage du TMC à partir du glycérol. Cependant, l'augmentation du DS de l'amidon ne

s'accompagne pas d'une augmentation de la longueur des greffons car la vitesse de transfert reste supérieure à celle de la propagation. Il n'en demeure pas moins que le compromis entre gonflement et réactivité permet un greffage homogène de l'amidon en présence d'un agent plastifiant, ici le glycérol. Dans les meilleures conditions, le degré de substitution de l'amidon augmente d'un facteur 20 par rapport au greffage sans glycérol. Une modification de l'amidon par traitement thermomécanique en extrusion bivis et en présence de glycérol peut donc être envisagée.

Tableau 16 : Polymérisation par ouverture de cycle du TMC amorcé sur l'amidon en fonction de la concentration en glycérol

$[\text{Glycérol}]_0/[\text{OH}_{\text{amidon}}]_0$ (mol/mol)	$[\text{TMC}]_0/[\text{SnOct}_2]_0$ (mol/mol)	$\text{DS}_{\text{apparent}}$ de l'amidon	$\text{DP}_{\text{apparent}}$ du PTMC greffé
0	100	0,004	1,6
0,09	-	0,102	1,5
0,18	100	0,217	1,5
0,23	100	0,089	1,4

2.4. Conclusions

La polymérisation par ouverture de cycle du TMC en utilisant les fonctions alcool de l'amidon comme co-amorceur est possible avec des amorceurs organométalliques de type octanoate d'étain et des catalyseurs organiques. Une étude préliminaire avec des molécules modèles type tetrahydropyranes qui possèdent des fonctions hydroxyles, représentatives de l'environnement chimique et stérique des fonctions hydroxyle de l'amidon, montre que les trois fonctions alcool de l'amidon en C2, C3 et C6 sont potentiellement accessibles pour amorcer la polymérisation du TMC. Des vitesses de transfert plus élevées dans le cas des fonctions hydroxyle primaire sont observées limitant la propagation des chaînes et l'avancement de la réaction. Les fonctions hydroxyle secondaire favorisent la propagation par des vitesses de transfert plus faibles. Cependant, les architectures apparaissent surtout contrôlées par les concentrations initiales des réactifs ainsi que par la compatibilité des réactifs déterminant la fraction accessible de fonctions hydroxyle.

En absence de gonflement de l'amidon, le greffage du PTMC est amorcé à la surface des granules d'amidon fournissant des amidons greffés à faibles taux de substitution. De faibles longueurs

apparentes de chaînes PTMC greffées sont systématiquement obtenues en relation avec une propagation rapide de la réaction à partir du propane-1,3-diol, produit par réaction avec l'eau résiduelle et conduisant à l'homopolymérisation rapide du TMC. Néanmoins, l'utilisation de catalyseurs organiques permet d'accélérer la cinétique de greffage rapide sur l'amidon y compris pour de très faible teneur en catalyseur organique.

Enfin, nous avons montré que la présence d'un agent gonflant de l'amidon, tel que le glycérol, favorise le greffage du TMC sur l'amidon puisque des DS supérieur à 0,2 ont été obtenus. Cette approche permet le contrôle du compromis entre accessibilité et réaction secondaire. Ainsi, la combinaison de la catalyse organique et du gonflement de l'amidon par le glycérol représentent une voie intéressante pour la modification chimique de l'amidon plastifié par un procédé d'extrusion réactive. Avant le passage vers le procédé d'extrusion réactive, une étude préalable en mélangeur batch doit être menée afin de vérifier la compatibilité des cinétiques chimiques avec le temps de séjour en extrudeuse de quelques minutes. La séquence d'introduction des réactifs à adopter sera également étudiée afin de réaliser une modification de l'amidon plastifié optimale.

3. MODIFICATION DE L'AMIDON PLASTIFIÉE PAR OUVERTURE DU TRIMETHYLENE CARBONATE EN MELANGEUR BATCH

La modification de l'amidon plastifié en mélangeur batch a été étudiée, notamment par une séquence d'introduction adaptée des réactifs issus des résultats précédents. L'influence de la concentration en catalyseur sur la vitesse de conversion et le degré de substitution ont été évalués, en particulier avec les catalyseurs organiques (TBD et P4-t-Bu). Enfin, les modifications de comportement mécanique seront exposées afin de visualiser les apports éventuels de l'amidon plastifié modifié TMC en terme de caractéristiques mécaniques en vue d'un mélange avec les matrices polyester.

3.1. Conversion et degré de substitution de l'amidon

3.1.1. Séquence d'introduction

Une séquence d'introduction des réactifs (amidon plastifié, catalyseur et TMC), spécifique et adaptée à la modification de l'amidon, a été testée préliminairement avec l'octanoate d'étain (Figure 120). En effet, afin de maximiser le gonflement de l'amidon et le nombre de sites réactifs accessibles pour une modification par le TMC, un amidon plastifié au glycérol a été réalisé préalablement en quantité suffisante par extrusion bivis. L'amidon plastifié a été introduit en premier dans la séquence de modification afin d'assurer l'équilibre thermique de l'amidon plastifié et sa fusion / dégradation sous traitement thermomécanique. Un dégazage en ligne de l'amidon plastifié est réalisé afin de réduire le taux d'humidité dû à l'amidon, mis en évidence par une augmentation du couple. Le dégazage suivi de l'introduction de l'octanoate d'étain permet la formation des alkoxides d'étain à partir des fonctions hydroxyle de l'amidon et du glycérol, minimisant ainsi la formation d'homopolymère de PTMC due à une répartition non homogène des alkoxides. Les alkoxides d'étain étant formés, observés par la stabilisation du couple entre 10 et 15 min de mélangeage, le système est donc préparé idéalement pour une modification totale de l'amidon et du glycérol par l'ouverture du TMC à partir des centres actifs préalablement formés.

A ce stade, l'introduction du TMC provoque une diminution rapide du couple dès l'introduction du TMC. Ce phénomène peut s'expliquer par la lubrification de la paroi du mélangeur par du TMC en ayant passé son point de fusion, limitant ainsi les frottements. La plastification de l'amidon par le

TMC s'opère également dès son introduction. Ces phénomènes ne sont toutefois observés qu'aux temps courts et le couple observé entame une progression jusqu'à sa stabilisation (Figure 120). Cette phase est caractéristique des réactions d'ouverture du TMC sur les fonctions alcool réactives accessibles dans le milieu entraînant la formation d'un amidon plastifié greffé PTMC. La mesure de la conversion en fonction du temps indique que la conversion du TMC atteint 85 à 90% en 10 min en utilisant 1% d'octanoate d'étain.

La conversion la plus faible (85%) est observée avec le taux de TMC le plus élevée de 30 parts massiques par rapport à l'amidon. La diminution du taux de TMC à 20 et 10 parts massique entraîne l'augmentation du taux de conversion à 90-91% en 10 min avec 1 % d'octanoate d'étain. Les conversions observées sont élevées mais montrent systématiquement la présence de TMC n'ayant pas réagi en quantité non négligeable. La diffusion du TMC apparaît être un facteur limitant tout comme l'auto-échauffement de la matière. En effet, les amidons plastifiés greffés PTMC présentent une porosité importante indiquant que le monomère atteint localement son point d'ébullition.

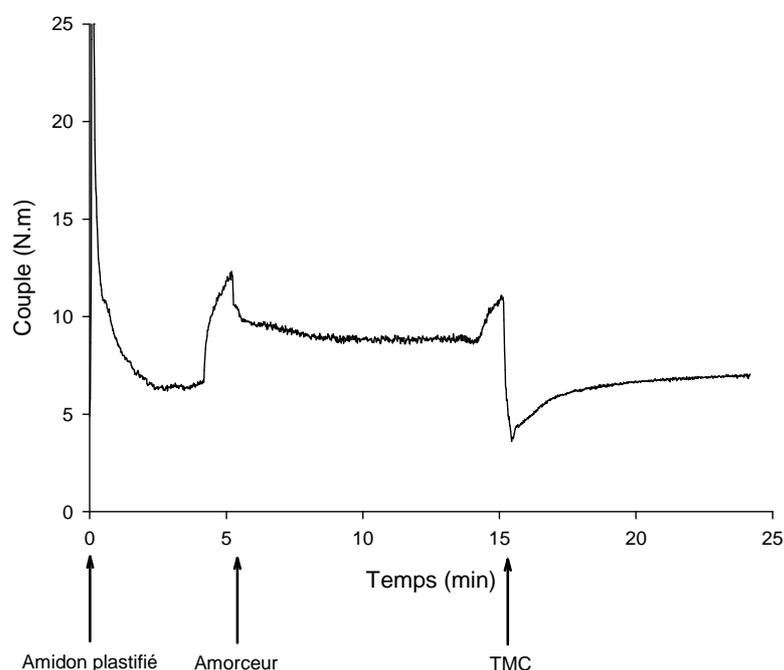


Figure 120 : Suivi de couple en fonction du temps en mélangeur interne et séquence d'introduction des réactifs et amorceurs pour la modification de l'amidon plastifié en mélangeur batch à 130°C avec 1% SnOct₂ (base molaire amidon sec) et 10 parts de TMC (base massique amidon sec)

3.1.2. Utilisation des catalyseurs organiques

Le TBD et la P4-t-Bu ont donc été testés avec la séquence d'introduction proposée précédemment. Afin d'identifier l'influence de la concentration en catalyseur organique, un essai a été réalisé en absence de catalyseur et montre une conversion du TMC non négligeable (Figure 121). Cette observation se corrèle avec l'observation de réactions spontanées à haute température entre le TMC et l'amidon, précédemment observées. La stabilité du TMC dans les conditions de synthèse choisies semble très faible et la présence d'impuretés dans l'amidon natif explique, de manière plausible, la conversion du TMC observée.

En présence de catalyseur TBD ou P4-t-Bu, une conversion supérieure du TMC est obtenue, particulièrement élevée aux temps courts (Figure 121). Le TBD et la P4-t-Bu présentent des vitesses de conversion du TMC similaires, dans les conditions de synthèse choisies, avec des conversions de l'ordre de 95% pour 0,1 % de TBD et de P4-t-Bu (base molaire amidon) en 10 min. Les catalyseurs organiques restent actifs jusqu'à 0,01% (base molaire amidon) et présentent, à ces concentrations, des conversions similaires à l'octanoate d'étain à 1%. La vitesse de conversion est très faiblement affectée par les concentrations en catalyseur. Leur supériorité s'observe également sur le degré de substitution de l'amidon (Tableau 17). En effet, des degrés de substitution des fonctions alcool de l'amidon d'environ 1% sont atteints avec les catalyseurs organiques à faible concentration.

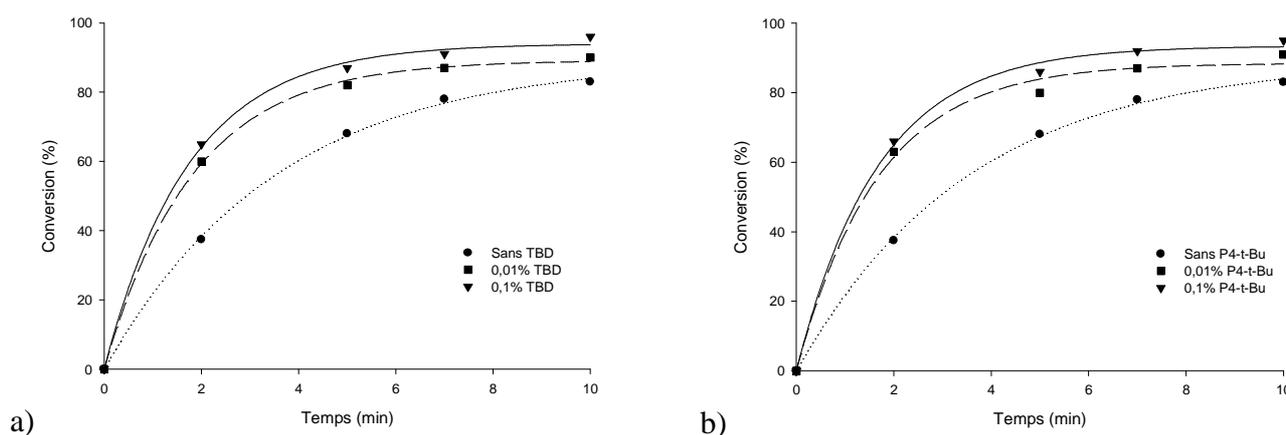


Figure 121 : Conversion du TMC en fonction du temps de réaction en mélangeur batch à 130°C sans TBD (●), avec 0,01% de TBD (■) et 0,1% de TBD (▼) (a) ; sans P4-t-Bu (●), avec 0,01% de P4-t-Bu (■) et 0,1% de P4-t-Bu (▼) (b) (base molaire amidon)

Tableau 17 : Degré de substitution de l'amidon obtenu en mélangeur batch en 10 min à 130°C en fonction du catalyseur / amorceur utilisé et de sa concentration

Catalyseur Amorceur	Concentration (% base molaire)	DS _{apparent} (amidon)
SnOct ₂	1	0,09
TBD	0,01	0,09
P4-t-Bu	0,01	0,06

3.2. Comportements mécaniques des amidons greffés PTMC

Les amidons plastifiés et modifiés TMC présentent des différences majeures avec les amidons plastifiés au glycérol au niveau du comportement mécanique, notamment de la résistance en traction et de la déformation à la rupture. Les modules d'élasticité et les contraintes maximales admissibles apparaissent clairement inférieurs à l'amidon plastifié au glycérol (Figure 122). En parallèle, une augmentation significative de l'allongement à la rupture est observée. En absence de conditionnement spécifique, l'amidon plastifié au glycérol possède une transition vitreuse proche de la température ambiante. Il est donc dans la zone de transition thermomécanique associée à sa transition vitreuse. L'incorporation de TMC par réaction avec les fonctions hydroxyle de l'amidon modifie les interactions moléculaires amidon / amidon et l'amidon plastifié greffé PTMC semble donc posséder un comportement caoutchoutique, caractéristique des matériaux thermoplastiques amorphes à transition vitreuse inférieure à la température ambiante. L'augmentation du taux de TMC provoque une augmentation significative de l'allongement à la rupture proche de 160%. Ce comportement de l'amidon plastifié est largement inhabituel, l'amidon plastifié au glycérol ne dépassant pas 100%.

L'absence d'exsudation du glycérol avec le temps de stockage montre que le glycérol a été modifié par les réactions d'ouverture du TMC. Lors du stockage, l'amidon plastifié greffé PTMC ne présente pas de rigidification excessive, contrairement à l'amidon plastifié au glycérol. Ce comportement est une preuve de l'inhibition relative de la recristallisation de l'amidon. Le comportement mécanique de l'amidon plastifié après modification se rapproche d'un comportement

de type amidon plastifié élastomère et présente des caractéristiques mécaniques intéressantes vis-à-vis de l'allongement à la rupture, par l'apport d'un surplus d'étirabilité, en addition d'une réactivité potentielle avec une matrice polyester.

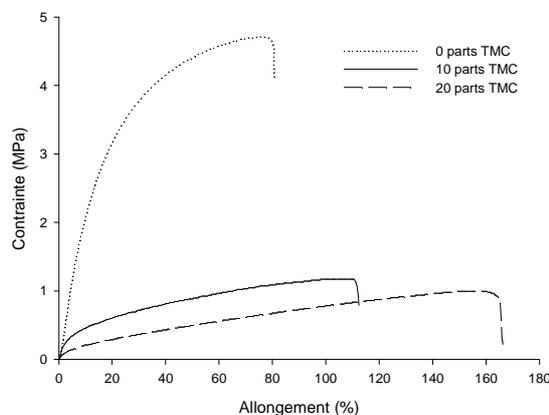


Figure 122 : Courbes contrainte – déformation à température ambiante des amidons greffés PTMC en fonction du taux de TMC incorporé (part massique base amidon) à 1 % d'octanoate d'étain (base molaire amidon), vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

3.3. Conclusions

La modification chimique de l'amidon plastifié par ouverture du TMC à partir des fonctions hydroxyle de l'amidon a été étudiée en mélangeur batch. Le succès de la modification est dépendante de la séquence d'introduction spécifique des réactifs et a du être déterminée pour l'élaboration du profil de vis d'un procédé d'extrusion réactive de modification chimique de l'amidon plastifié. Des zones spécifiques de mélange de l'amidon plastifié avec le catalyseur sont à prévoir en amont de zones réactionnelles avec le TMC. Les catalyseurs organiques ont de nouveau montré leur supériorité avec des concentrations faibles assurant la conversion du TMC et son greffage avec des temps de séjour courts. Le comportement mécanique des amidons greffés PTMC apparaît largement différent de l'amidon plastifié au glycérol par un comportement de type élastomère amorphe avec inhibition potentielle de l'exsudation du glycérol et de la recristallisation de l'amylose. L'amidon modifié reste réactif par la présence résiduelle des catalyseurs et des mélanges avec le PBAT semblent judicieux à étudier. Avant la réalisation de mélanges d'amidon modifié PTMC à la matrice PBAT par extrusion réactive monoétape, une étude complémentaire sur les réactions spontanées TMC / amine s'avère nécessaire afin de prédire le comportement des protéines dans le procédé réactif.

4. INTENSITE DES REACTIONS SPONTANÉES

CARBONATES – AMINES A HAUTE TEMPERATURE

Avant la réalisation du mélange d'amidon plastifiée modifié PTMC avec la matrice PBAT par un procédé d'extrusion réactive, l'influence des protéines sur l'ouverture du TMC a été étudiée. Les protéines ont été modélisées par des acides aminés porteurs des fonctions amines, réagissant facilement avec les carbonates cycliques et linéaires en formant une fonction carbamate. Les vitesses des réactions entre les carbonates et différentes fonctions amine, en absence de catalyseur et en conditions stœchiométriques, ont été étudiées puis évaluées dans le cas des acides aminés comme la L-lysine. Les résultats obtenus permettront d'évaluer à quel point les protéines de la farine perturbent l'ouverture du TMC.

4.1. Conversion du TMC en présence d'amines primaires et secondaires

Les réactions entre les carbonates et les amines sont des réactions bien connues pour leur rapidité [295], [296] même en absence de catalyseurs spécifiques. La formation d'une fonction carbamate résulte d'une fonction carbonate et d'une fonction amine, représentées ici par du TMC et une amine secondaire (Figure 123). Dans le cas d'une amine primaire (R ou $R' = H$), la réaction peut se poursuivre par l'addition d'une deuxième unité carbonate mais, dans nos conditions de synthèse à stœchiométrie unitaire, cette deuxième réaction est peu probable.

L'amine primaire choisie, l'octadécylamine, réagit très rapidement avec le TMC par l'obtention d'un milieu homogène en moins de deux minutes et une conversion quasi-totale de 100% (Figure 124). Le spectre IR de la molécule produite semble indiquer que la réaction décrite en Figure 123 s'est produite par l'obtention d'une bande d'absorption, caractéristique des carbamates à 1690 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ carbamate élongation = 1690 cm^{-1}) [297]. Les amines primaires réagissent donc quasi-spontanément avec le TMC, ce qui n'est pas le cas des amines secondaires. En effet, la dioctylamine, amine secondaire, ne présente aucune conversion significative et le milieu réactionnel reste hétérogène, au moins sur une période de 10 min. Une conversion significative est cependant obtenue en 30 min de réaction. L'accessibilité de la fonction amine apparaît ici essentielle pour une réaction TMC / amine, rapide et totale.

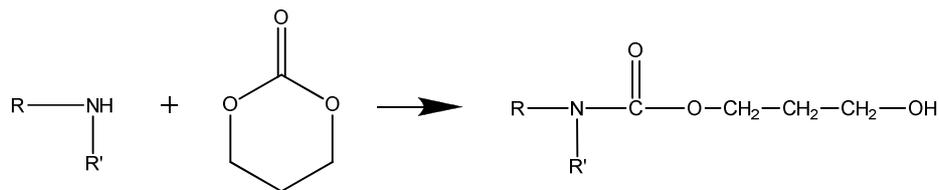


Figure 123 : Réactions potentielles TMC / amine avec formation d'une fonction carbamate

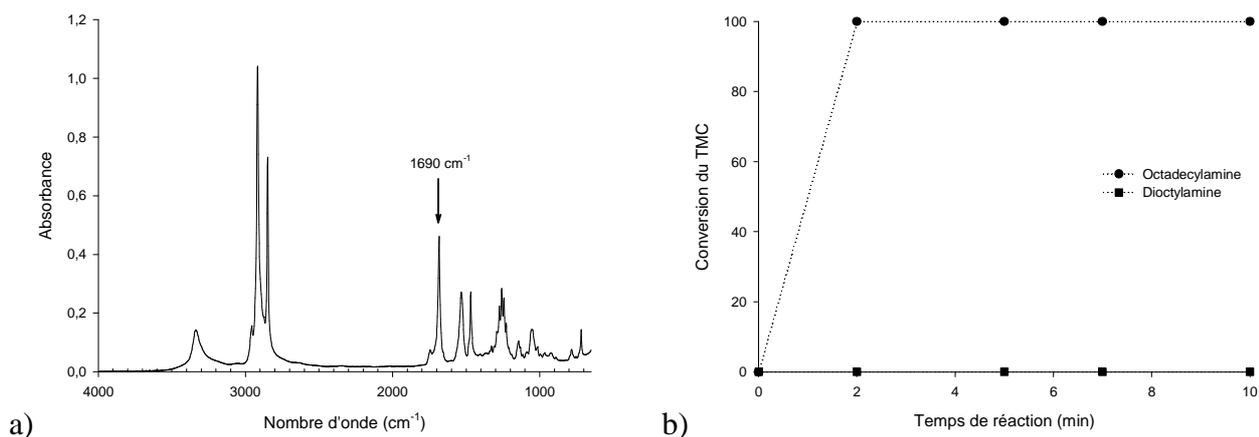


Figure 124 : Spectre IRTF en mode réflexion totale atténuée de l'octadecylamine après réaction avec le TMC à 150°C (a) et conversion du TMC en fonction du temps de réaction à 150°C avec l'octadecylamine et la dioctylamine (a) en conditions stœchiométriques

4.2. Conversion du TMC en présence d'acides aminés

Afin d'estimer le comportement des protéines, des acides aminés ont été choisis pour évaluer leur réactivité vis-à-vis des réactions carbonate – amine. L'acide aminé L-lysine est un acide aminé dit essentiel et sa présence dans les protéines est responsable de la majeure partie des réactions de Maillard avec des sucres réducteurs [10–17], [298]. L'acide aminé L-lysine possède deux fonctions amine primaire, l'une en α de l'acide carboxylique et l'autre en ϵ (Figure 125). La réaction entre le TMC et l'acide aminé L-lysine est aussi rapide que dans le cas de l'octadecylamine avec la formation d'un milieu homogène extrêmement visqueux (Figure 126). La viscosité très élevée peut s'expliquer par la formation d'une molécule de masse molaire élevée et de point de fusion élevé, sans doute plus élevé que la température du milieu réactionnel. En effet, la formation d'une fonction carbamate sur la L-lysine a été vérifiée par IR et, compte tenu de la vitesse de réaction similaire à l'octadecylamine, l'implication de la fonction amine non liée à l'acide carboxylique dans l'ouverture du TMC semble crédible. Ce point peut être corrélé à l'absence de conversion rapide

avec le β -alanine présentant une fonction amine en β (Figure 126). Les amines primaires ne sont pas forcément toutes réactives vis-à-vis de l'ouverture du TMC et la présence d'une amine protonée ou non peut donc avoir une influence très importante sur la vitesse des réactions TMC / amine, ainsi que des réactions de polycondensation. L'extrapolation de ces résultats aux autres acides aminés est donc hasardeuse. D'une manière générale, les fonctions amine des protéines, et notamment de la L-lysine, sont réactives vis-à-vis de l'ouverture du TMC même en absence de catalyseur. La rapidité des réactions entre le TMC et la L-lysine montre les réactions de Maillard, embarrassantes par l'absence de tout contrôle, peuvent être limitées. L'ouverture du TMC sur une fonction amine des protéines résulte également en la formation d'une fonction carbamate et d'une fonction hydroxyle, pouvant être active pour une polymérisation par ouverture cycle d'un monomère cyclique en présence d'un catalyseur approprié. Les protéines de la farine pourront donc être également fonctionnalisées par l'ouverture du TMC en extrusion réactive.

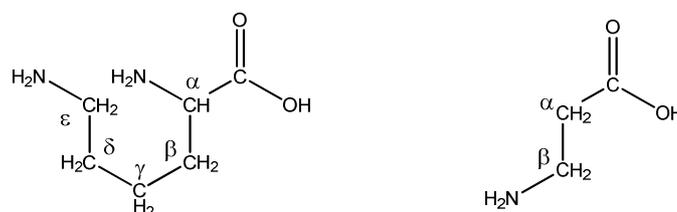


Figure 125 : Représentation de la L-lysine et du β -alanine

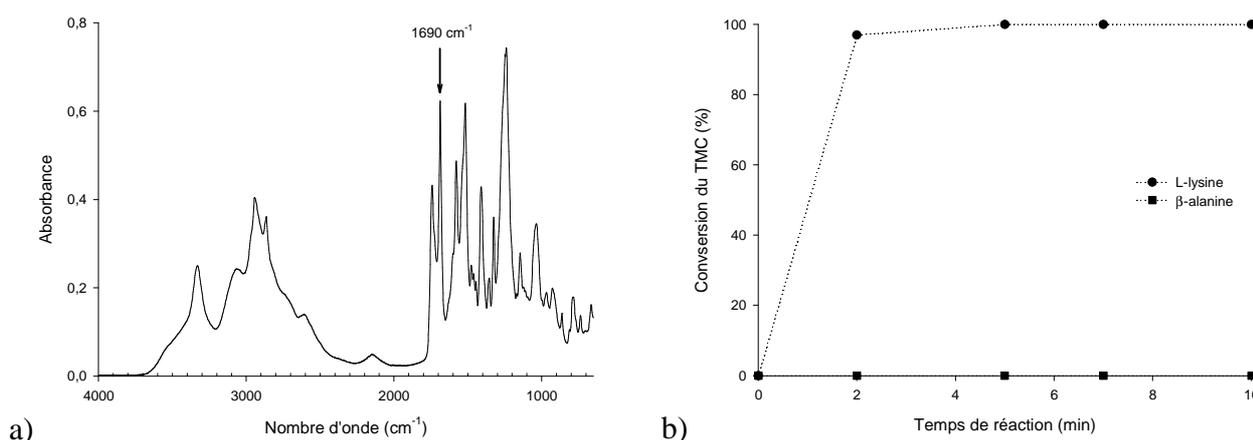


Figure 126 : Spectre IRTF en mode réflexion totale atténuée de la L-lysine après réaction à 150°C avec le TMC (a) et conversion du TMC en fonction du temps de réaction à 150°C avec le L-lysine et le β -alanine (b) en conditions stœchiométriques

4.3. Conclusions

L'influence des protéines sur la modification de l'amidon dans la farine plastifiée par l'ouverture du TMC peut donc être significative. Les amines secondaires étant peu réactives sur les temps de séjour en extrusion, les amines primaires supportent la majorité des réactions spontanées TMC / amine. La formation d'une fonction carbamate et d'une fonction hydroxyle montre que les protéines participeront à l'ouverture du TMC au même titre que l'amidon, générant des architectures en peigne. La réactivité de la L-lysine avec le TMC, responsable des réactions de Maillard entre la fraction protéique et les sucres réducteurs, permet d'entrevoir un potentiel du TMC, dans l'inhibition des réactions de Maillard.

CHAPITRE 6 : COMPATIBILISATION DES MELANGES PBAT / FARINE PLASTIFIEE

Les mélanges farine plastifiée / PBAT présentent des limites au niveau du comportement mécanique de la charge, la farine plastifiée rétrogradée de type rigide non déformable, et de l'interface non adhésive avec la matrice PBAT présentant des décohésions / cavitations interfaciales rapides sous chargement mécanique. La compatibilisation des mélanges via une chimie optimisée se révèle incontournable. La polymérisation par ouverture du TMC est cinétiquement appropriée à un procédé d'extrusion réactive de modification de l'amidon et l'utilisation de catalyseurs organiques de type base guanidine TBD et superbases phosphazènes garantissent une cinétique de modification acceptable à concentration faible. La présence de glycérol favorisant des degrés de substitution élevés de l'amidon, l'étude de la modification de l'amidon à l'échelle du mélangeur batch a été réalisée avec une séquence spécifique fournissant des indications vis-à-vis des profils de vis à utiliser en extrusion réactive. De plus, les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié greffé PTMC sont profondément affectées par la chimie mise en place et une compatibilisation entre la farine plastifiée modifiée PTMC et le PBAT peut donc être envisagée in situ par extrusion réactive.

Cette dernière partie s'intéresse donc à la mise en œuvre de la plastification de l'amidon et de la farine couplée à leurs modifications chimiques et à leurs mélanges avec le PBAT dans un procédé d'extrusion réactive monoétape. Les changements morphologiques liés à ce procédé réactif seront exposés avec un intérêt particulier sur l'influence du catalyseur et du monomère TMC. Les changements structuraux seront ensuite étudiés et, enfin, les propriétés mécaniques offertes par la compatibilisation tenteront de mettre en évidence les effets interfaciaux résultants de la chimie mise en place par extrusion réactive. Les méthodes expérimentales et analytiques liées à cette partie sont décrites en Chapitre 2 – Partie 1.1.4 et 1.3.2.

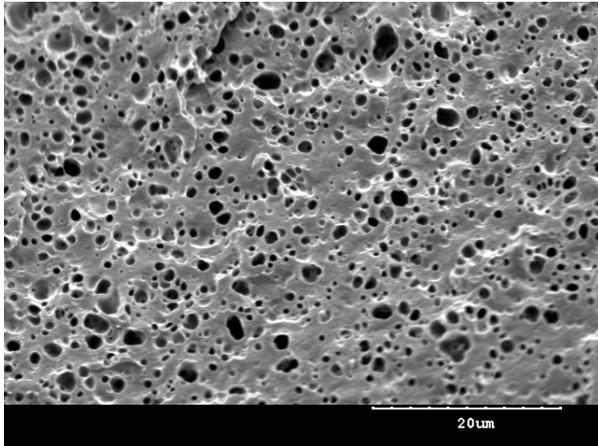
1. EFFET DE LA COMPATIBILISATION SUR LES MORPHOLOGIES DEVELOPPEES

1.1. Modifications morphologiques liées à l'utilisation du TBD

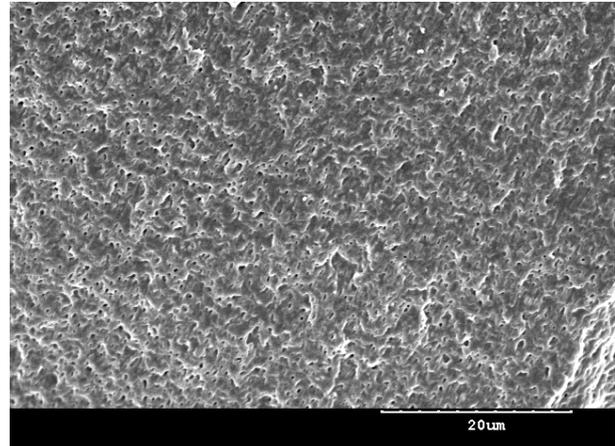
Les morphologies des mélanges d'amidon plastifié et de farine plastifiée avec la matrice PBAT en présence de TBD ont été caractérisées (Figure 127). Dans tous ces mélanges, des morphologies goutte / matrice sont de nouveau observées avec une réduction de la taille des gouttes d'amidon plastifié et de farine plastifiée dans la matrice PBAT. L'effet sous-jacent apparaît être une compatibilisation par formation in situ d'un copolymère amidon-g-PBAT réduisant, voire éliminant, la coalescence des gouttes par la réduction de l'énergie interfaciale à l'état fondu [120]. La formation in situ des copolymères est donc possible par l'utilisation du catalyseur TBD et, à ce stade, une copolymérisation directe amidon / PBAT par transestérification - alcoolyse semble une interprétation correcte des phénomènes observés. En effet, le TBD est décrit par son activité intense en transestérification et sa complexation avec des fonctions hydroxyles [213], [218]. L'introduction du TBD avec l'amidon active donc les fonctions hydroxyles de l'amidon pour des réactions directes avec le PBAT.

L'amidon plastifié ne montre que des différences minimales avec la farine plastifiée en terme de taille des gouttes. La farine et ses protéines n'interfèrent donc pas avec les réactions compatibilisantes amidon – PBAT et la désactivation du TBD avec les éléments mineurs de la farine n'est pas observée. Néanmoins, les morphologies obtenues avec l'amidon plastifié apparaissent extrêmement fines et l'observation de la dispersion de l'amidon plastifié, par augmentation du contraste avec une dissolution sélective reste difficile. La mesure du diamètre moyen en nombre et en volume des gouttes ainsi que leur distribution reflète la diminution de la taille observée. En présence de TBD, une distribution très homogène de la taille des gouttes est observée, de diamètre largement inférieur à 1 μ m (Figure 128). Les gouttes d'amidon plastifié et de farine plastifiée dispersées dans le PBAT en présence de TBD ont des diamètres moyens en nombre compris entre 200 et 400 nm et, en volume, entre 400 nm et 600 nm. Introduit à 200 ppm dans les mélanges amidon plastifié / PBAT et farine plastifiée / PBAT, le TBD provoque donc un effet compatibilisant extrêmement puissant. Son utilisation apparaît incontournable afin de réduire la taille des gouttes vers des diamètres très faibles, proche du diamètre critique induisant la transparence des films de mélanges de polymères.

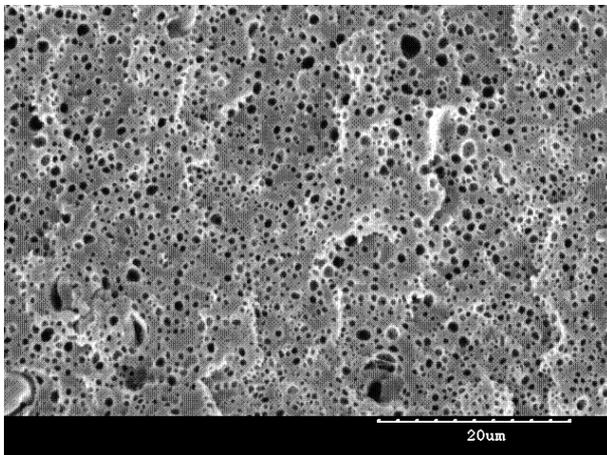
PBAT / AG40-200



PBAT / AG40-200 + TBD



PBAT / FG40-200



PBAT / FG40-200 + TBD

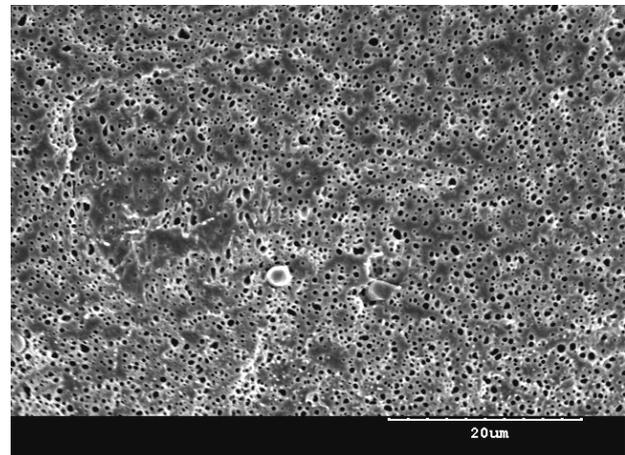


Figure 127 : Morphologies des amidons et farines plastifiées dispersées dans le PBAT par extrusion bivio monoétape avec et sans catalyseur organique TBD – $T= 180^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$, 35% massique de farine plastifiée

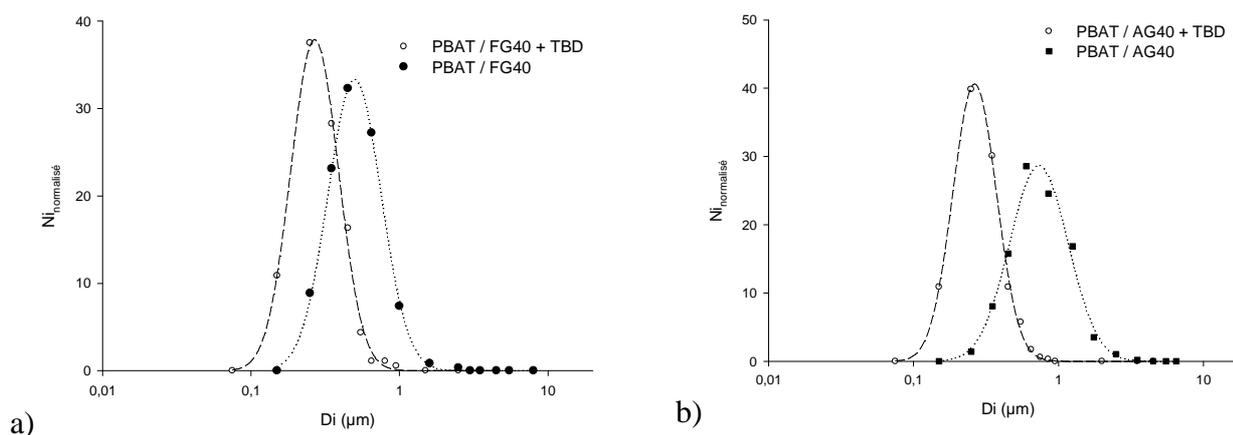


Figure 128 : Distribution du nombre de gouttes de farine plastifiée (a) et d'amidon plastifié (b) dans le PBAT en fonction du diamètre des gouttes avec et sans TBD – T= 180°C, 200 tours.min⁻¹, 35% massique de farine plastifiée

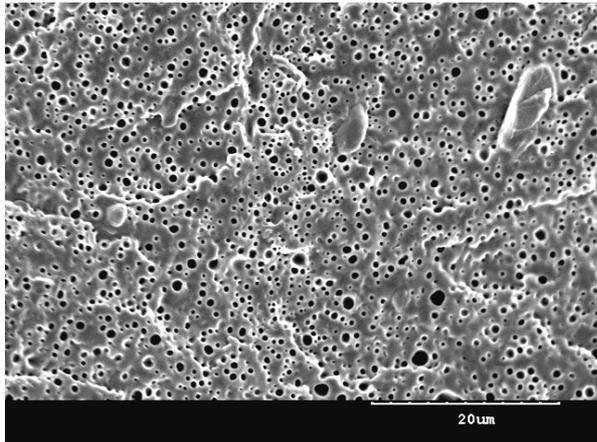
1.2. Modifications morphologiques liées à l'utilisation du TBD combiné au TMC

Le catalyseur TBD permet des réactions compatibilisantes de transestérification entre la farine plastifiée et le PBAT, et l'insertion de l'ouverture du TMC dans le procédé réactif a été réalisée. En première approche, les morphologies des mélanges d'amidon plastifié avec la matrice PBAT en présence de TBD et de TMC sont toujours de type goutte / matrice avec une homogénéité notable de la taille des gouttes sous l'influence d'un effet compatibilisant. Cependant, la taille de la phase dispersée dépend du taux de TMC ajouté. En effet, l'ajout de 5 parts de TMC (parts massique base amidon), produit une augmentation de la taille des gouttes (Figure 129) se poursuivant jusqu'à 10 parts de TMC. A partir de 30 parts de TMC (Figure 129 et Figure 130), une diminution de la taille est de nouveau observée. L'interprétation du phénomène reste délicate et une perte de l'effet compatibilisant semble se produire à taux de TMC inférieur à 10 parts et des réactions semblent probables entre le TMC et le PBAT.

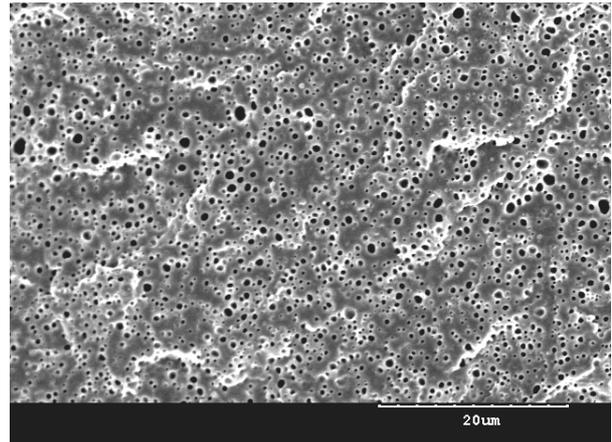
Concernant les mélanges de farine plastifiée avec le PBAT en présence de TBD et de TMC, une augmentation continue de la taille des gouttes avec le taux de TMC est observée, même à 30 parts de TMC (Figure 130). La morphologie des mélanges compatibilisés de farine plastifiée avec la matrice PBAT à taux de TMC élevé contraste avec celle obtenues avec l'amidon plastifié. La farine et les protéines semblent donc interférer grandement avec l'ouverture du TMC. Les protéines et leur

réactivité avec le TMC a été montrée par des réactions spontanées entre les acides aminés et le TMC. Ces réactions sont également probables en extrusion réactive et peuvent produire les effets observés. Les réactions amines – TMC activent les fonctions amines pour l'ouverture du TMC par la formation d'une fonction hydroxyle terminale réactive. La quantité de TBD et de TMC disponible pour le greffage sur l'amidon peut donc être sérieusement limitée et l'effet compatibilisant absent.

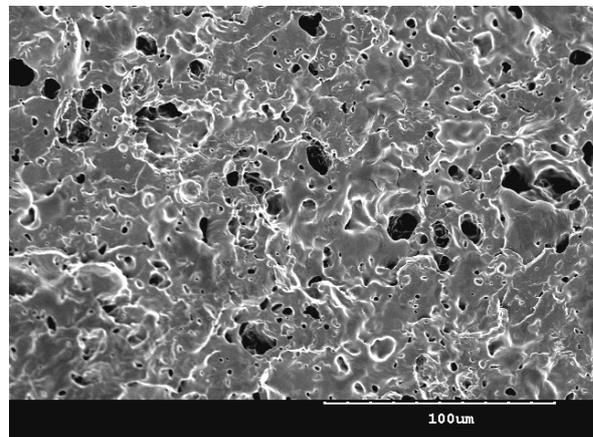
PBAT / FG40-200 + TBD + TMC5



PBAT / AG40-200 + TBD + TMC5



PBAT / FG40-200 + TBD + TMC30



PBAT / AG40-200 + TBD + TMC30

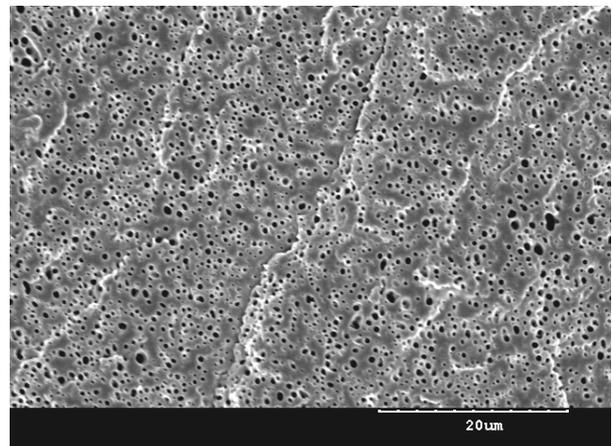


Figure 129 : Morphologies des amidons et farines plastifiées dispersées dans le PBAT par extrusion bivis monoétape avec catalyseur organique TBD en fonction du taux de TMC ajouté – T= 180°C, 200 tours.min⁻¹, 35% massique de farine plastifiée

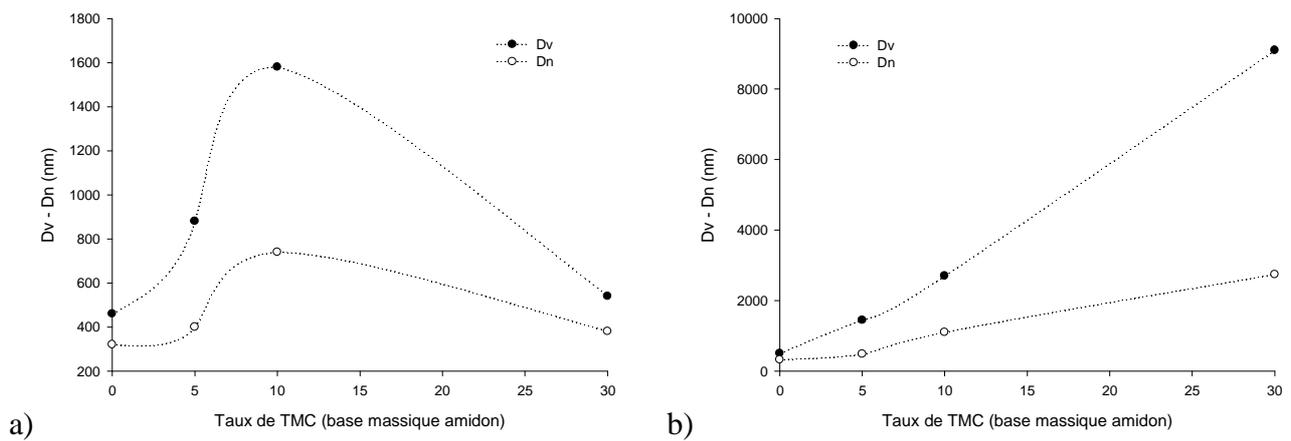


Figure 130 : Evolution du diamètre moyen en volume et en nombre en fonction du taux de TMC ajouté (base massique amidon) pour les mélanges d'amidon plastifié (a) et de farine plastifiée (b) avec la matrice polyester PBAT en présence de TBD - $T = 180^{\circ}\text{C}$, 200 tours.min⁻¹, 35% massique de farine plastifiée

2. COMPORTEMENT THERMIQUE ET RHEOLOGIQUE DES MELANGES COMPATIBILISES

2.1. Miscibilité et cristallisation du PBAT dans les mélanges compatibilisés

Les effets morphologiques liés à la présence de TBD dans les mélanges à matrice PBAT appartiennent à des effets compatibilisants par formation in situ d'un copolymère d'amidon avec le PBAT. Les propriétés thermiques et thermomécaniques de ces mélanges ont donc été sondées afin d'analyser les modifications structurales. Les analyses thermomécaniques révèlent une transition vers -50°C et vers -25°C (Figure 131). Par analogie avec les mélanges classiques amidon plastifié / PBAT, la première transition est liée à la séparation de phase du glycérol dans l'amidon plastifié. La seconde correspond à la transition α du PBAT, restant à température inchangée par rapport aux mélanges non compatibilisés avec le TBD. Les mélanges amidon plastifié / PBAT en présence de TBD restent donc immiscibles par l'invariance de la température de transition α du PBAT. Les analyses DSC confirment les observations précédentes. En effet, aucune variation de la température de transition vitreuse du PBAT, de la température de fusion et de la cristallinité du PBAT n'est significative et la quantité de copolymère semble faible (Tableau 18). Cependant, une faible transition thermomécanique apparaît dans la gamme $20^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$.

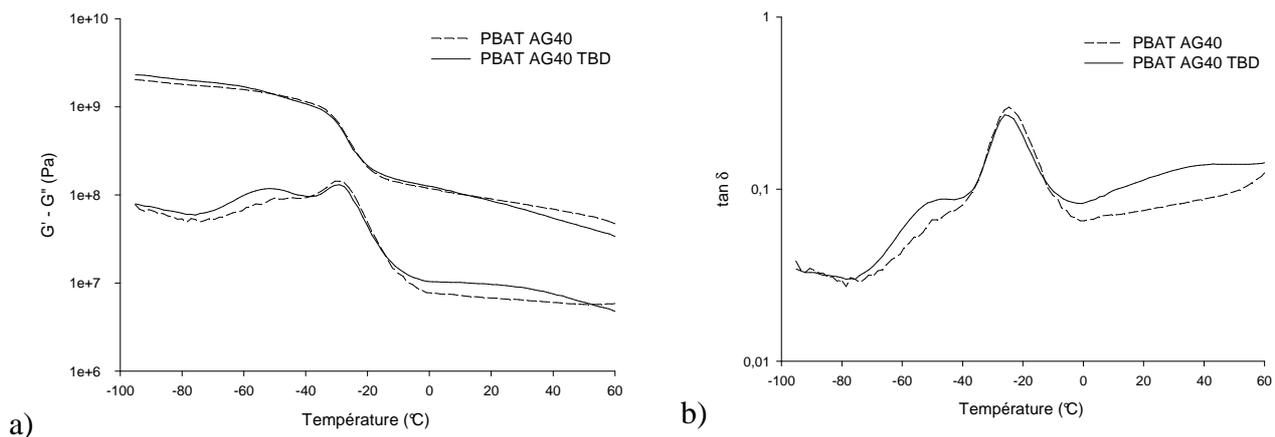


Figure 131 : Modules de conservation G' et de perte G'' (a) et angle de perte (b) en fonction de la température des mélanges séchés PBAT / AG40 non compatibilisé et compatibilisé avec le catalyseur TBD – fréquence 1s^{-1} , déformation 0,001 - 1,5%

L'analyse thermomécanique des mélanges d'amidon plastifié à matrice PBAT en présence de TBD et de TMC révèle clairement une diminution de la température de transition α du PBAT dans les mélanges incorporant du TMC. L'augmentation du taux de TMC provoque une diminution continue de la température de cette transition (Figure 132 et Tableau 18), confirmé par les analyses DSC des températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion. Ces observations sont en accord avec un transfert du TMC vers la matrice PBAT lors du mélange en extrusion. Une copolymérisation préférentielle PBAT – PTMC et / ou une plastification du PBAT par le TMC et ses oligomères sont des issues possibles mais ne peuvent être différenciées. Une faible transition peut correspondre à des amidons modifiés. Observée dans la gamme 20 – 40°C, cette transition semble être affectée par le taux de TMC. En effet, en présence de TMC en quantité faible (10 parts), cette transition disparaît alors que celle-ci apparaît vers 20°C avec intensité significative à 30 parts de TMC. De plus, la microstructure est en étroite corrélation avec cette transition : lorsque les morphologies sont fines, cette transition est observable alors qu'elle disparaît lorsque les tailles de gouttes sont élevées. Ces observations laissent penser qu'il s'agit d'une transition liée à l'amidon modifié PTMC. Une perte de l'effet compatibilisant par transfert intégral du TMC dans la matrice PBAT sans greffage sur l'amidon explique les variations de la taille des gouttes à 10 parts de TMC.

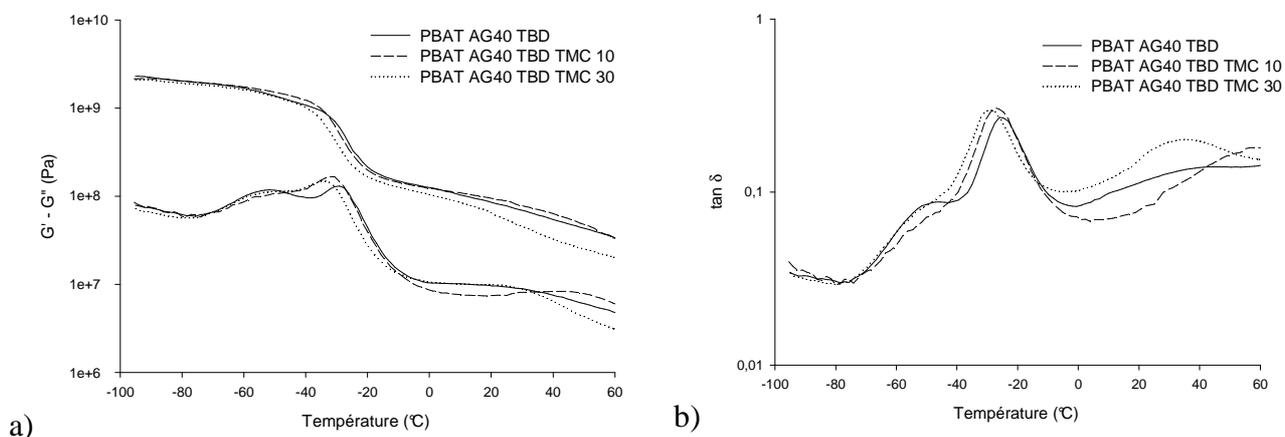


Figure 132 : Modules de conservation G' et de perte G'' (a) et angle de perte (b) en fonction de la température et de la quantité de TMC ajoutée (base massique amidon) pour les mélanges séchés PBAT / AG40 compatibilisés avec le catalyseur TBD – fréquence $1s^{-1}$, déformation 0,001 - 1,5%

Tableau 18 : Température de transition α du PBAT, de transition vitreuse du PBAT, de fusion du PBAT, de cristallisation du PBAT et enthalpie de fusion du PBAT dans les mélanges compatibilisés

	$T_{\alpha \text{ PBAT}}$ (°C)	$T_{g \text{ PBAT}}$ (°C)	$T_{f \text{ PBAT}}$ (°C)	ΔH_f (J/gPBAT)	$T_c \text{ PBAT}$ (°C)
PBAT AG40	-24,6	-32,0	125,1	11,1	84,3
PBAT AG40 TBD	-25,1	-31,2	125,2	10,0	79,6
PBAT AG40 TBD TMC	-27,5	-	-	-	-
PBAT AG40 TBD TMC	-29,4	-36,6	116,1	11,6	65,7

2.2. Copolymérisation PBAT – PTMC

Une dégradation par hydrolyse de la matrice PBAT dans les mélanges compatibilisés, d'intensité comparable aux mélanges classiques amidon plastifié / PBAT, est mise en évidence par une diminution de la masse molaire du PBAT en présence de l'amidon plastifiée et de son humidité sous-jacente (Tableau 19). La présence du catalyseur TBD et du TMC n'affecte donc pas la dégradation du PBAT en présence de d'amidon plastifié. La copolymérisation préférentielle PBAT – PTMC ou la plastification du PBAT par des oligomères de PTMC et / ou du monomère non réagi n'ont pu être différenciées par analyse thermomécanique. La copolymérisation PTMC – PBAT est cependant mise en évidence avec les profils d'élution chromatographiques des matrices (Figure 133). En effet, aucune fraction macromoléculaire de masse molaire faible, correspondant à des oligomères de PTMC ou du monomère TMC, n'apparaît sur les profils d'élution. Cependant, l'intensité des oligomères de PTMC peut être en dessous des seuils de détection chromatographique étant donné que le PTMC ne représente que 7 % au maximum de la masse totale du matériau. Le doute sur la copolymérisation pourrait éventuellement être levé par des analyses poussées en RMN ^1H , ^{13}C et corrélation 2D. Une architecture à blocs long de PTMC dans le PBAT semble exclue. En effet, la transition vitreuse unique du copolymère montre que les blocs de PTMC sont uniformément répartis dans la séquence macromoléculaire du PBAT et de degré de polymérisation courts. La température de transition vitreuse du PTMC est d'environ -20°C pour des masses molaires élevées de PTMC [230], [231] et de -35°C pour des PTMC des DP_n proches de 10. Des blocs courts de PTMC de DP inférieurs à 10 répartis uniformément dans la séquence PBAT représente donc l'architecture moléculaire la plus probable.

Tableau 19 : Masse molaire moyenne en nombre et en poids du PBAT vierge non extrudé et des mélanges PBAT / AG40 compatibilisés avec le catalyseur TBD en fonction de la quantité de TMC ajoutée (base massique amidon) – éluant CHCl_3 , 25°C , $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
PBAT	52850	83420
PBAT AG40 TBD	42220	57840
PBAT AG40 TBD TMC 30	42000	59080

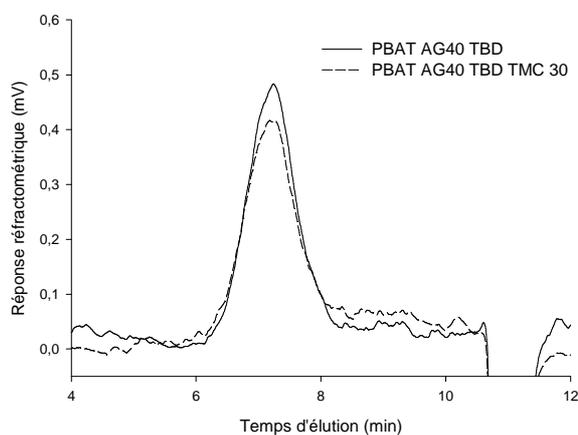


Figure 133 : Chromatographie d'exclusion stérique des mélanges PBAT / AG40 compatibilisés avec le catalyseur TBD en fonction de la quantité de TMC ajoutée (base massique amidon) – éluant CHCl_3 , 25°C , $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

2.3. Gélification et structures générées

Le comportement rhéologique des mélanges compatibilisés apparaît profondément affecté par la formation in situ du compatibilisant. En effet, une élévation globale des modules de conservation, G' , et du module de perte, G'' , est observée avec un angle de perte proche de 1 sur toute la gamme de température (Figure 134) pour les mélanges compatibilisés. Ce type de comportement est donc proche d'un comportement rhéologique d'une structure macromoléculaire gélifiée avec une participation de la phase dispersée. De telles structures semblent spécifiques à la présence du copolymère à l'interface formé in situ. L'amidon plastifié par le biais du copolymère amidon-g-

PBAT localisé à l'interface peut jouer le rôle de gels. Une structure des mélanges compatibilisés est donc proposée en Figure 135 et Figure 136 pour les mélanges compatibilisés en tenant compte de la transestérification in situ amidon – PBAT, la copolymérisation préférentielle du TMC avec le PBAT, du greffage du TMC sur l'amidon à taux élevée de TMC.

L'existence d'un seuil de percolation des gels d'amidon copolymérisé à l'interface dépend du taux de gel, représenté par le taux d'amidon, de la taille des gels, représentée par la taille de la dispersion d'amidon et de la largeur de la zone interfaciale à mettre en relation avec la distance interparticulaire entre des gels d'amidon plastifié-g-PBAT [299] (Relation (23)).

$$d_i = d \cdot \left(C \left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (23)$$

avec d_i , la distance interparticulaire, d , le diamètres de particules, ϕ , la fraction volumique de charges et C , une constante reliée à l'arrangement particulaire (1 pour un arrangement de type cubique centré et 1,12 pour un arrangement de type cubique face centrée)

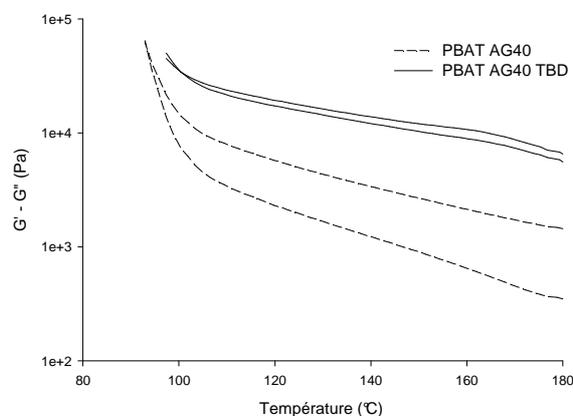


Figure 134 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la température du mélange séché PBAT / AG40 non compatibilisé et compatibilisé avec le catalyseur TBD – 1 s^{-1} , déformation 0,3%

Par réaction de transestérification amidon / PBAT induisant une diminution du diamètre moyen en nombre des gouttes à 350 nm et créant une interface cohésive, la distance interparticulaire descend à 95 nm. Cette distance peut correspondre aux rayons de giration de macromolécules greffées à l'interface et le phénomène de gélification trouve une explication. La principale incertitude concerne le rôle des réactions de post-condensation modifiant la largeur de la zone interfaciale. En effet, la génération de ces structures gélifiées par polycondensation in situ en extrusion réactive

n'est pas avérée et elles peuvent tout à fait être induites par la préparation des échantillons, cinétiquement favorisées par la présence la concentration en catalyseur TBD résiduel. De manière générale, le comportement rhéologique des mélanges compatibilisés est révélateur de la présence d'adhésion interfaciale par copolymérisation dans ce type de système.

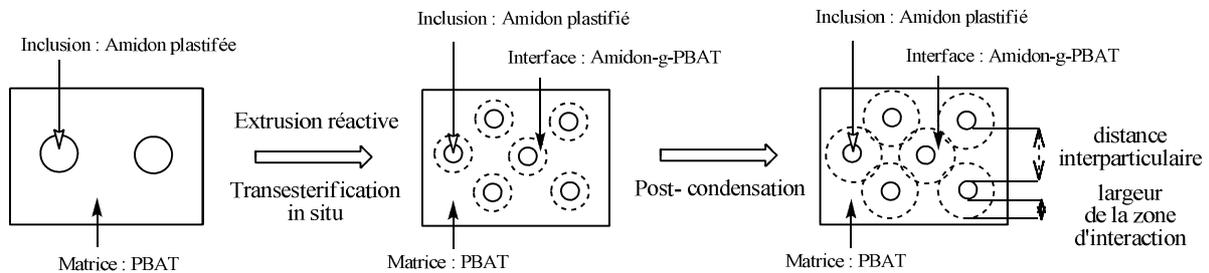


Figure 135 : Structures générées in situ par extrusion réactive des mélanges d'amidon plastifié avec ma matrice PBAT en présence de TBD et leur évolution sous condensation

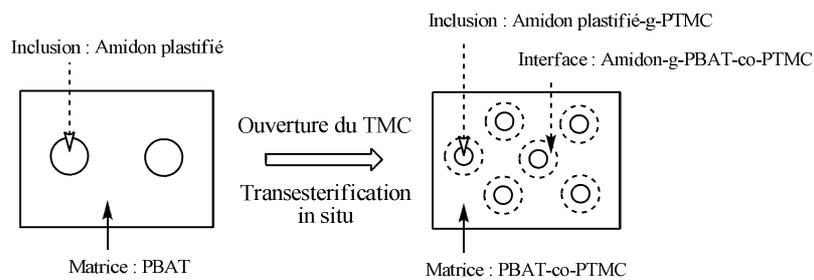


Figure 136 : Structures générées in situ par extrusion réactive des mélanges d'amidon plastifié avec la matrice PBAT en présence de TBD et de TMC

3. EFFET DE LA COMPATIBILISATION SUR L'ADHESION ET LE COMPORTEMENT MECANIQUE

3.1. Comportement mécanique des mélanges compatibilisés

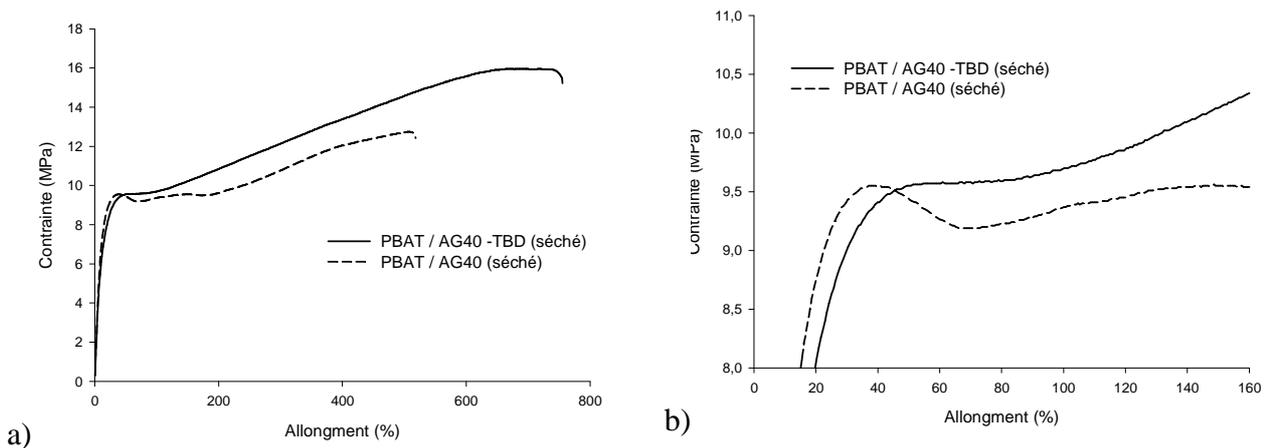


Figure 137 : Courbes contrainte - déformation du mélange séché PBAT / AG40 non compatibilisé et compatibilisé avec le catalyseur TBD (a), agrandissement aux faibles déformations (b) – 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

Le comportement mécanique des mélanges amidon plastifié / PBAT compatibilisés au TBD est marqué par une augmentation de la contrainte et de l'allongement à la rupture par rapport aux mélanges classiques (Figure 137). Par analogie avec les mélanges de charges modèles dans le PBAT et avec le modèle de Nicolais (relation (10)), une contrainte à la rupture supérieure est caractéristique d'une adhésion supérieure entre l'amidon plastifiée et le PBAT. Cependant, l'augmentation de l'allongement à la rupture ne suit pas les modèles d'adhésion de Nielsen [125]. Cet effet peut être mis sur le compte des concentrations de contraintes faibles dues aux morphologies fines [129] et une déformation de l'amidon plastifiée par transfert de contrainte. Ce comportement est confirmé par les analyses microscopiques en déformation. En effet, l'absence de décohésion interfaciale montre que l'énergie interfaciale est réduite dans les systèmes compatibilisés avec le TBD (Figure 138). De plus, l'orientation préférentielle des charges d'amidon plastifié dans le sens de la traction à 50% d'allongement traduit une déformation appréciable de la charge d'amidon plastifié dans ces mélanges. Enfin, un mode de rupture différent dans les mélanges compatibilisés est observé. Alors que les mélanges classiques présentent des amorces de rupture par

décohésions interfaciales et cavitation dans le sens de la traction, les mélanges compatibilisés au TBD présentent de fines fissures de la matrice dans le sens perpendiculaire à la traction. Ces fissures sont systématiquement initiées aux hémisphères des charges d'amidon plastifié et cette observation traduit une potentielle rupture des charges d'amidon plastifié sous l'effet d'un transfert de contrainte intense. Les systèmes d'amidon plastifié avec la matrice PBAT en présence de TBD présentent donc des caractéristiques mécaniques extrêmement intéressantes en terme d'adhésion et de participation de la charge aux propriétés mécaniques à l'état solide.

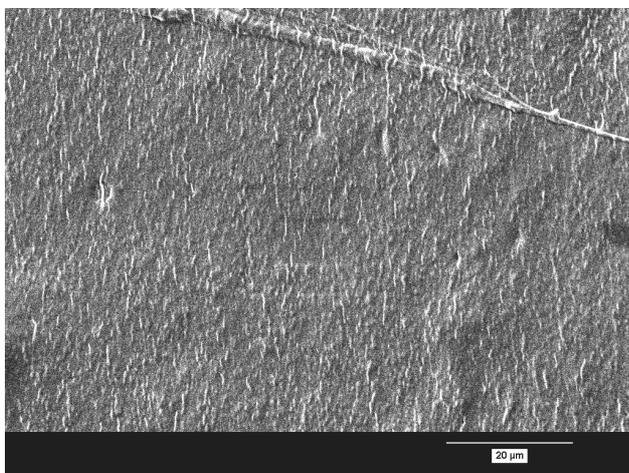
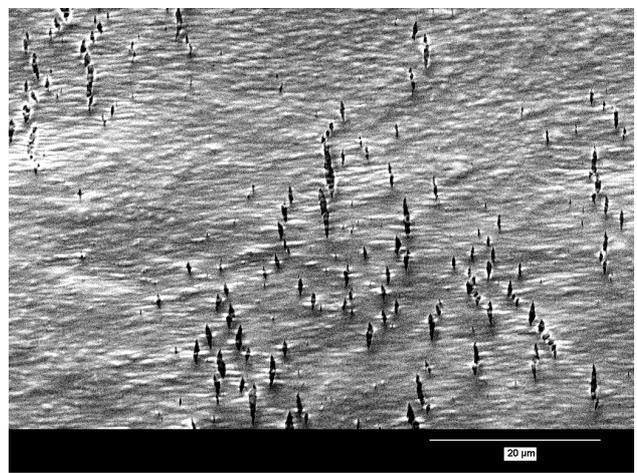
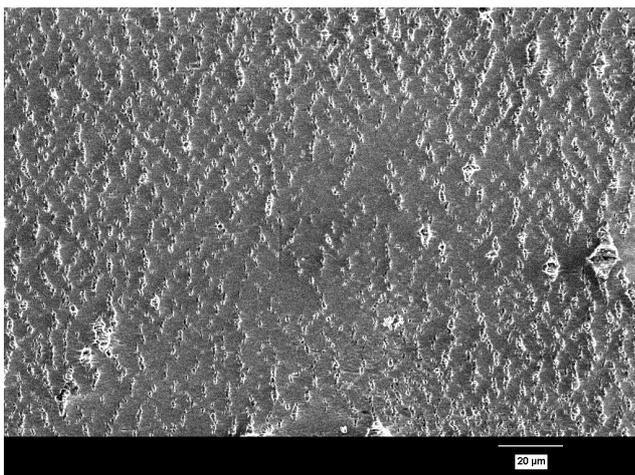
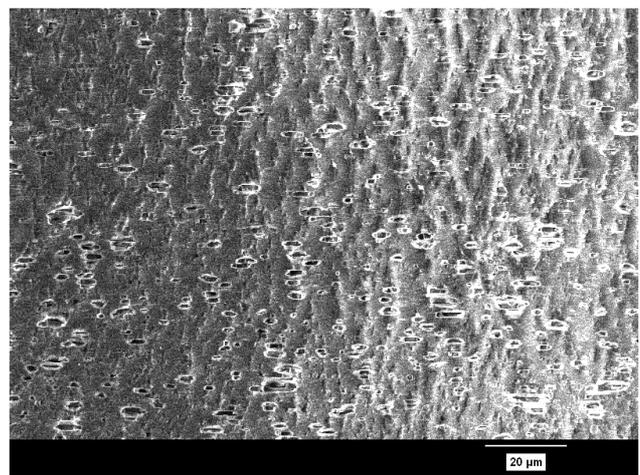
PBAT / AG40 TBD - $\epsilon = 0\%$ PBAT AG40 TBD - $\epsilon = 50\%$ PBAT AG40 TBD - $\epsilon = 100\%$ PBAT AG40 - $\epsilon = 100\%$ 

Figure 138 : Microstructure du mélange PBAT / AG40 compatibilisé avec le catalyseur TBD en fonction de l'allongement observée in-situ par traction sous MEB - 25°C, vitesse d'allongement 500 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

L'ajout de 5 et 10 parts de TMC diminue toutes les caractéristiques mécaniques des mélanges d'amidon plastifié avec la matrice PBAT en présence de TBD et de TMC (Figure 139). Les différences majeures avec les mélanges compatibilisés au TBD se situent au niveau des contraintes à la rupture et des allongements à la rupture présentant des niveaux largement inférieurs. Un effet adhésif moins intense est en accord avec les morphologies observées et l'absence de transition thermique liée au copolymère. Cependant, l'ajout de 30 parts de TMC produit une augmentation intense de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture des mélanges compatibilisés (Figure 139 et Figure 141). Les propriétés mécaniques étant majoritairement pilotés par la matrice, le copolymère PBAT – PTMC et / ou la matrice PBAT plastifiée par des oligomères de PTMC apparaissent responsables de l'absence de rupture de ces mélanges. L'augmentation drastique de la contrainte à la rupture témoigne d'une adhésion interfaciale intense entre la matrice modifiée et l'amidon modifié. L'absence de décohésion interfaciale et de fissures de la matrice jusqu'à 100 % d'allongement (Figure 140) avec des amorces de rupture similaires aux mélanges compatibilisés avec le TBD confirme l'adhésion interfaciale. Cependant, les analyses microscopiques en déformation ne révèlent pas de déformation de la charge. L'étirabilité extrême de ces mélanges d'amidon plastifié avec la matrice PBAT en présence de 30 parts de TMC réside donc dans les morphologies générées, l'adhésion entre un amidon modifié PTMC et une matrice modifiée PTMC et, plus particulièrement, la modification du critère de rupture de la matrice PBAT par sa modification avec le PTMC.

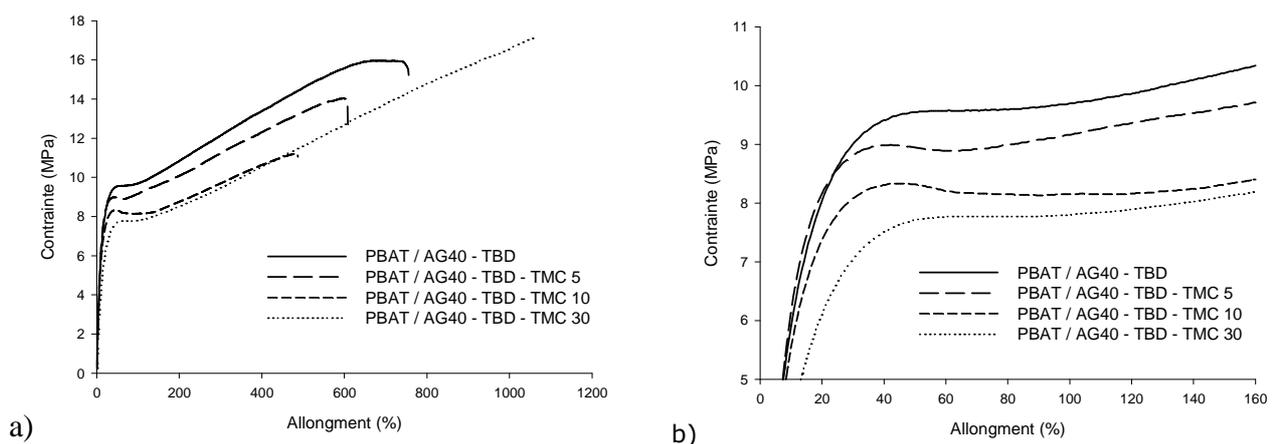


Figure 139 : Courbes contrainte – déformation des mélanges séchés PBAT / AG40 compatibilisés avec le catalyseur TBD en fonction de la quantité de TMC ajoutée (base massique amidon) (a), agrandissement aux faibles déformations (b) – 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

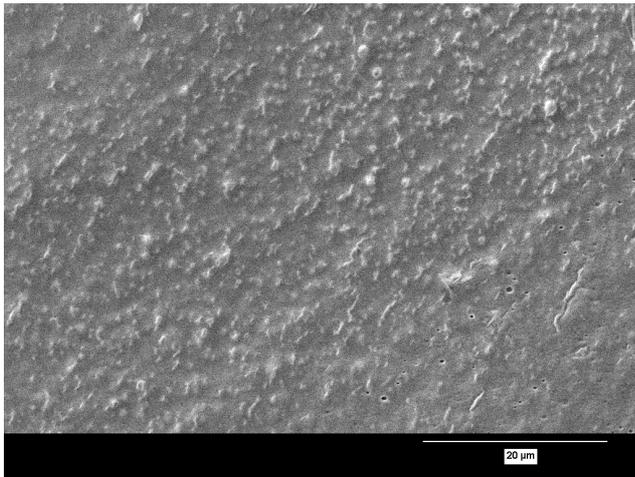
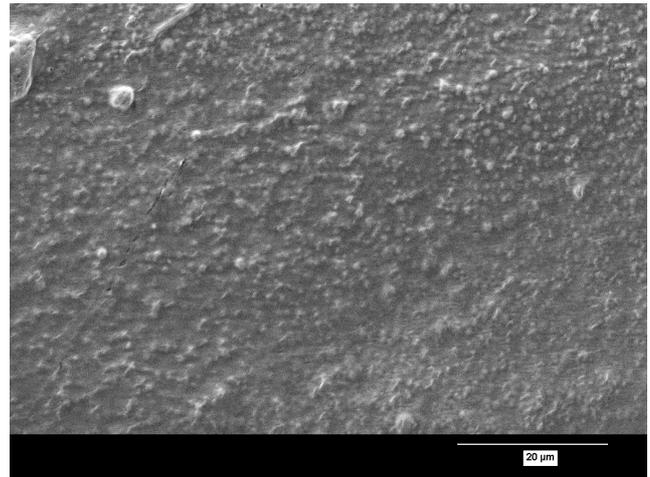
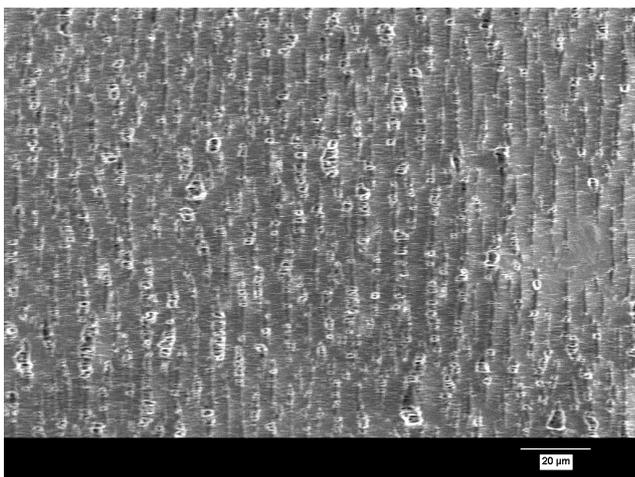
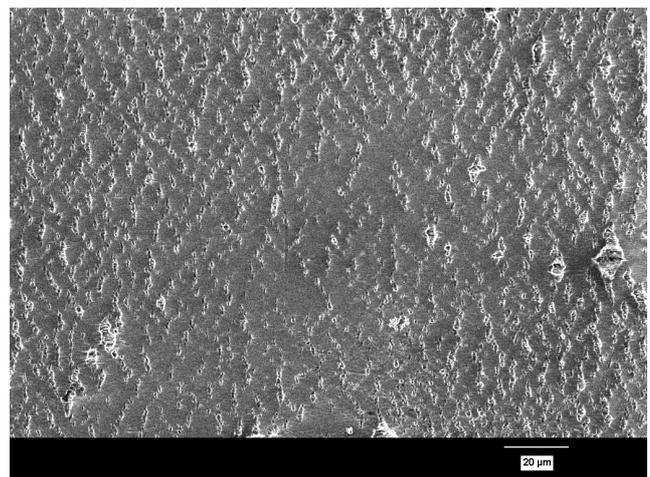
PBAT / AG40 TBD TMC 30 - $\epsilon = 0 \%$ PBAT / AG40 TBD TMC 30 - $\epsilon = 50 \%$ PBAT / AG40 TBD TMC 30 - $\epsilon = 100 \%$ PBAT / AG40 TBD - $\epsilon = 100 \%$ 

Figure 140 : Microstructure du mélange PBAT / AG40 compatibilisé avec le catalyseur TBD et 30 parts de TMC en fonction de l'allongement observée in-situ par traction sous MEB - 25°C, vitesse d'allongement 500 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$

Les mélanges compatibilisés de farine plastifiée avec la matrice PBAT en présence de TBD possèdent des caractéristiques mécaniques en tout point similaires aux mélanges compatibilisés d'amidon plastifié avec le PBAT. Cependant des différences significatives apparaissent lors de l'ajout du TMC dans les mélanges de farine plastifiée avec la matrice PBAT en présence de TBD. Les mélanges d'amidon plastifié avec la matrice PBAT en présence de TBD et de 30 parts de TMC montrent des allongements à la rupture très élevée (> 1200 %) conjointement à une contrainte à la rupture également très élevée. Cependant, aucune amélioration des caractéristiques mécaniques n'est observée dans les mélanges de farine plastifiée avec la matrice PBAT en présence de TBD et

de 30 parts de TMC, l'allongement à la rupture restant faible (Figure 141). Les morphologies développées sont extrêmement grossières témoignant d'une compatibilisation inexistante et expliquant le comportement mécanique observé à taux de TMC élevée avec la farine. L'absence d'effet compatibilisant au niveau morphologique et mécanique trouve une origine dans des réactions spontanées et rapides protéines – TMC, consommant le TMC avant son greffage sur l'amidon et avant son transfert vers la matrice PBAT. Le taux effectif de TMC disponible pour le greffage sur l'amidon et pour la copolymérisation avec le PBAT apparaît donc plus faible. Par ce mécanisme, la présence des protéines et de leurs fonctions amines repousse éventuellement les effets du TMC vers des taux plus élevés. Cependant, l'importance du greffage du PTMC sur l'amidon et du transfert du TMC vers le PBAT sur les morphologies et les propriétés mécaniques sous-jacentes en présence de 30 parts de TMC sont donc mis en évidence.

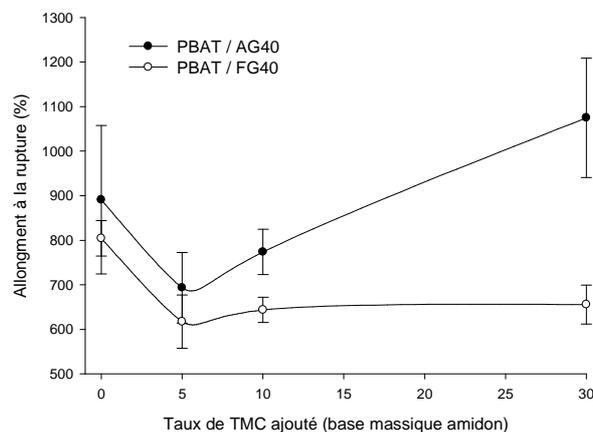


Figure 141 : Evolution de l'allongement à la rupture des mélanges séchés PBAT / AG40 et PBAT / FG40 compatibilisés avec le catalyseur TBD en fonction de la quantité de TMC ajoutée (base massique amidon) – 25°C, vitesse d'allongement 50 mm.min⁻¹

3.2. Etirage à l'état fondu des mélanges compatibilisés

En absence de TBD et de TMC, l'amidon plastifié possède un caractère rigide et peu adhésif à l'interface avec le PBAT. A l'état fondu, une déformation à la rupture élevée est maintenue par une taille de gouttes faible. Cependant, la dégradation par hydrolyse de la matrice PBAT lors des mélanges par extrusion monoétape réduit la viscosité élongationnelle et inhibe le phénomène de durcissement sous contrainte de la matrice PBAT. Les mélanges compatibilisés au TBD ne diffèrent guère des mélanges classiques (Figure 142). Les viscosités mesurées sont très proches mais une légère différence existe au niveau de la déformation à la rupture et du durcissement sous contrainte

de la matrice. L'étirabilité des mélanges compatibilisés est supérieure et peut être largement mise en relation avec les dispersions fines et homogènes de la taille des gouttes de farine dispersée dans la matrice. L'adhésion entre la farine plastifiée et le PBAT ne semble pas jouer un rôle important sur le comportement mécanique à l'état fondu. Cet effet tend, de nouveau, à confirmer que l'adhésion charge / matrice a peu d'influence sur le comportement des mélanges à l'état à l'état fondu, notamment dans les systèmes étudiés à matrice PBAT. L'adhésion semble donc systématique à 130°C par la diminution de l'énergie interfaciale avec la température. Par conséquence, à l'état fondu, les propriétés des mélanges sont majoritairement pilotées par la matrice et la taille des charges. Avec 30 parts de TMC ajoutés aux mélanges compatibilisés, la viscosité en élongation est réduite par l'intermédiaire de la modification de la matrice PBAT. Ce phénomène est en accord avec la diminution de la température de fusion de la matrice par transfert de TMC dans le PBAT suivi de la copolymérisation et / ou de la plastification du PBAT. Cependant, l'étirabilité à l'état fondu reste élevée, voire légèrement supérieure aux mélanges compatibilisé par le TBD (Figure 143). Le potentiel des mélanges compatibilisés vis-à-vis de la mise en forme par des procédés d'étirage est donc intact avec une légère augmentation de la déformation à la rupture. Le TMC, induisant une baisse de température de fusion, est intéressant à exploiter par une diminution des températures de mise en œuvre.

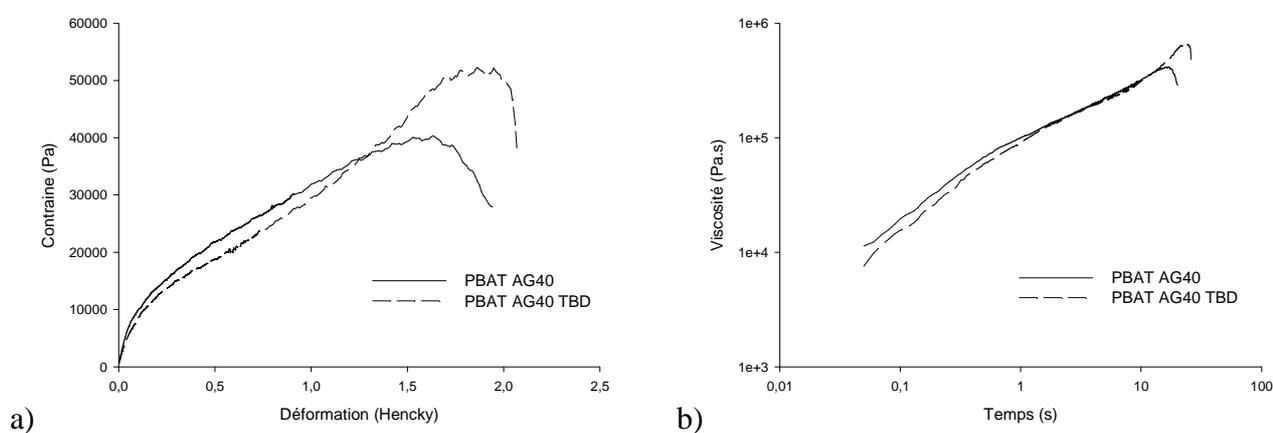


Figure 142 : Contrainte en fonction de la déformation (a) et viscosité en fonction du temps (b) du mélange séché PBAT / AG40 non compatibilisé et du mélange séché PBAT / AG40 compatibilisé avec le catalyseur TBD – 130°C, vitesse de déformation $0,1 \text{ s}^{-1}$

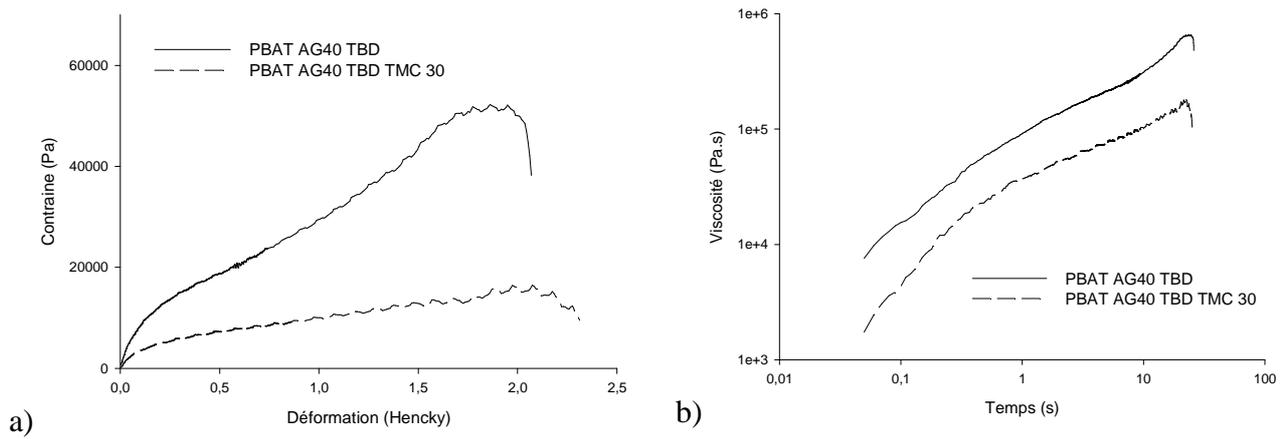


Figure 143 : Contrainte en fonction de la déformation (a) et viscosité en fonction du temps (b) des mélanges séchés PBAT / AG40 compatibilisés avec le catalyseur TBD et avec 30 parts de TMC - 130°C, vitesse de déformation $0,1 \text{ s}^{-1}$

4. CONCLUSIONS

Les mélanges réalisés par extrusion réactive monoétape d'amidon plastifié et de farine plastifiée avec la matrice PBAT en présence de TBD et de TMC possèdent globalement des performances supérieures. Par une séquence d'introduction adaptée et optimisée des réactifs TBD et TMC, une réduction drastique de la taille des gouttes de farine plastifiée dans la matrice PBAT est possible. Des réactions de transestérification à l'interface entre la farine plastifiée et le PBAT liées à la présence du TBD en faible concentration sont observées. Cependant, l'ouverture conjointe du TMC interfère avec ces réactions de compatibilisation par son greffage sur l'amidon et son transfert vers la matrice PBAT. Des taux élevés de TMC sont nécessaires pour observer un nouvel effet compatibilisant intense entre une phase dispersée amidon modifié PTMC et la matrice PBAT modifiée PTMC.

Au niveau mécanique, une adhésion supérieure apparaît dans les mélanges compatibilisés au TBD par une augmentation des contraintes à la rupture, l'absence de décohésion interfaciale et la déformation de la charge par transfert de la contrainte vers la charge. De plus, un allongement à la rupture supérieur est en relation avec la diminution de la taille de la phase dispersée et la déformation de la charge. Une étirabilité extrême à l'état solide est atteinte à taux de TMC élevé en raison d'une adhésion intense, entre une charge d'amidon modifié PTMC et une matrice modifié PTMC, et d'une modification du critère de rupture de la matrice PBAT modifiée PTMC.

Cet effet, n'est malheureusement pas observé avec la farine plastifiée et l'influence de la fraction protéique est en relation avec des réactions spontanées et rapides protéines – TMC consommant le monomère TMC et limitant son greffage sur l'amidon et son transfert vers le PBAT. Les mélanges compatibilisés gardent une étirabilité acceptable à l'état fondu, malgré une gélification du système compatibilisé. Le TMC trouve un intérêt particulier par une réduction de la viscosité induisant une diminution des températures de mise en œuvre et de mise en forme des mélanges compatibilisés en présence de TMC.

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

Les conclusions générales reprennent les grandes lignes développées dans les conclusions partielles en les rassemblant en une partie unique. Les différences avec l'amidon et l'intérêt de la farine dans les mélanges avec les polyesters sont également à expliciter.

En première partie, la déstructuration et plastification de la farine par du glycérol en extrusion bivis a été étudiée. Les principales différences rencontrées pour la transformation de la farine de maïs par rapport à l'amidon ont été observées sur le couple développé en extrusion et sur l'énergie mécanique spécifique, tous les deux supérieurs dans le cas de la farine. Le taux d'humidité plus faible de la farine (10% massique environ) en est directement responsable par le biais de la viscosité de la farine thermoplastique. Une température de fusion supérieure a été observée pour la farine, également reliée à son taux d'humidité. Le procédé de transformation de la farine reste très proche de l'amidon et apparaît maîtrisé. La température d'extrusion (120 – 130°C minimum) pilote la déstructuration et un temps de séjour de 2 minutes assure une déstructuration complète. Une déstructuration plus rapide et un débit d'extrusion plus important peuvent être envisagés à condition que la vitesse de rotation des vis soit suffisamment élevée pour permettre un autoéchauffement significatif. Dans tous les cas, une dégradation de la farine sera observée. La formation d'un matériau thermoplastique fondu est ainsi possible avec une viscosité contrôlée par le taux de glycérol. Le caractère mécanique de la farine thermoplastique reste faible mais proche de l'amidon en raison d'une dispersion naturellement fine des protéines. Cependant la recristallisation de l'amylose domine le comportement et affaiblit l'étirabilité de la farine thermoplastique à l'état fondu en repoussant la température de fusion vers des températures élevées (> 200°C).

Le mélange par extrusion bivis monoétape de cette farine thermoplastique avec 65% de PBAT permet d'éviter la recristallisation de la farine en développant in-situ une morphologie de type goutte / matrice, encapsulant de la farine thermoplastique dans le PBAT. A condition que la vitesse de rotation des vis soit suffisamment élevée et que le taux de glycérol soit ajusté autour de 29% dans la farine, une dispersion de la farine plastifiée dans le PBAT de l'ordre du micromètre est obtenue

en raison d'un rapport de viscosité proche de l'unité à des température de 180°C. Avec la matrice PLA, les rapports de viscosité ne sont pas favorables à cette température et les morphologies sont donc grossières. L'humidité de la farine est néanmoins responsable d'une légère hydrolyse du PBAT et du PLA lors de l'extrusion induisant une diminution de la température de fusion du PBAT. Cet effet se répercute sensiblement sur l'étirabilité à l'état fondu restant satisfaisante en vue de la réalisation de films par extrusion gonflage. Le comportement mécanique à l'état solide des mélanges à base de PBAT est marqué par l'augmentation des modules d'élasticité avec des étirabilités élevées dont la morphologie fine est responsable. La farine reste toutefois une charge sans déformation appréciable et sans adhésion avec la matrice PBAT, provoquant décohésions et cavitations à l'interface sous chargement mécanique. Dans le cas du PLA, les propriétés mécaniques résultantes des morphologies grossières sont dégradées.

Afin de rectifier les défauts morphologiques et interfaciaux, une chimie a été développée afin de compatibiliser une matrice polyester et un amidon, possédant de nombreux sites réactifs de type fonction hydroxyle primaire et secondaire. Le remplacement du glycérol n'étant pas possible, la polymérisation par ouverture de cycle du TMC à partir de fonctions hydroxyle modèle a été étudiée. Le greffage du polycarbonate a été mis en évidence ainsi que le contrôle des architectures, par la concentration des réactifs, et des cinétiques de réaction par l'environnement chimique et stérique de la fonction hydroxyle utilisée. La transposition à l'amidon a montré des verrous liés à la production d'homopolymère polycarbonate, mais des cinétiques intéressantes, liées à l'utilisation de catalyseurs organiques en faibles concentrations, et des degrés de substitution élevés, favorisées par la présence du glycérol, ont été obtenus. Dans des conditions proches de l'extrusion réactive avec une séquence adaptée d'introduction des réactifs, les cinétiques de greffage sur l'amidon sont largement satisfaisantes pour ce type de procédé, avec une modification importante des propriétés mécaniques de l'amidon plastifié greffé polycarbonate.

Cette chimie a donc été mise en œuvre par extrusion réactive monoétape rassemblant la déstructuration de la farine, sa modification chimique et son mélange avec le PBAT. Un potentiel de compatibilisation élevé a été observé, lié à l'unique présence du TBD par un mécanisme de transestérification in-situ à l'interface, avec une taille des gouttes descendant jusqu'à 300 nm. Des effets interfaciaux et morphologiques ont été observés sur les propriétés mécaniques avec l'augmentation de toutes les caractéristiques à la rupture, l'absence de décohésions à l'interface, la déformation mécanique de la charge par transfert de contrainte et rupture de celle-ci. La mise en

oeuvre conjointe de la compatibilisation par le TBD et l'ouverture du TMC est met en évidence des effets compatibilisants. Cependant, des taux élevés de TMC (7% massique) sont nécessaires pour une compatibilisation efficace par greffage du TMC sur l'amidon couplé à la modification de la matrice PBAT par le TMC. Dans ce cas, l'étirabilité et l'adhésion sont maximales, atteignant de niveaux inégalés dans notre étude. La modification de la matrice PBAT par le TMC semble principalement responsable de ce comportement par la modification du critère de rupture de la matrice. Malheureusement, les protéines interfèrent grandement avec l'ouverture du TMC par des réactions spontanées et rapides entre le TMC et les fonctions amines, mis en évidence par des études modèles. Ces réactions affectent le greffage du TMC et, surtout, le transfert du TMC vers le PBAT.

La question fondamentale des ces travaux concerne l'intérêt de la farine dans les mélanges à matrice polyester compostable et la réponse dépend du référentiel adopté. Par rapport aux matrices polyesters vierges, PBAT et PLA, l'impact économique est net avec une réduction des coûts de la matrice. Cet avantage est d'autant plus accentué qu'un procédé d'extrusion monoétape permet de générer des morphologies fines de la farine dans le PBAT avec une compatibilisation aisée. L'utilisation de la farine dans le PBAT impacte les propriétés mécaniques avec une augmentation significative des modules d'élasticité du PBAT. Un aspect, non développé dans notre étude, concerne les vitesses de dégradation de ces mélanges en environnement compost que l'on peut supposer supérieures en présence de farine, notamment avec le PBAT dont sa compostabilité vacille actuellement en raison sa dégradation sous UV. Par rapport au PLA, les morphologies présentées sont difficilement acceptables avec une réduction des propriétés mécaniques. Cependant, une compatibilisation peut permettre d'atténuer ces effets et un apport de ductilité par la farine plastifiée est espéré. Une augmentation de la vitesse de cristallisation du PLA a, tout de même, été notée en présence de farine. Ensuite l'apport de la farine par rapport à l'amidon peut s'analyser de manière similaire. En terme de propriétés mécaniques, une augmentation des modules d'élasticité a été montrée par rapport à l'amidon et des morphologies légèrement mieux dispersées ont été atteintes, un effet du rapport de viscosité. Cependant, l'effet majeur réside dans le taux d'humidité de la farine, permettant une mise en oeuvre avec le PBAT sans séchage drastique et une moindre dégradation des matrices polyester par hydrolyse. A terme, un matériau compostable à base de farine fera forcément valoir son atout économique en plus des avantages décrits plus haut, étant donnée que les protéines de la farine n'ont pas d'influences notables ni rédhibitoires sur la mise en oeuvre de la farine.

Certains aspects de ces travaux ouvrent des brèches sur de nombreux sujets. Sans être exhaustives, les principales perspectives peuvent être rassemblées en de grandes thématiques. Bien que ces perspectives découlent des travaux, elles ne se limitent pas aux emballages alimentaires compostables et aux films minces.

Concernant la farine, l'inhibition des réactions de Maillard serait la bienvenue et les travaux sur les carbonates cycliques donnent des idées. L'utilisation des carbonates linéaires ou cycliques peut effectivement permettre la diminution de l'intensité de ces réactions. Un autre point concerne la modification des protéines. Le procédé réactif décrit précédemment en présence de TBD et de TMC montre une réactivité importante des protéines. Bien que cette réactivité soit néfaste dans notre cas, son utilisation pour la modification chimique de polymères comportant des fonctions amine est envisageable.

Le comportement mécanique à l'état solide et fondu de l'amidon et de la farine plastifiée reste un verrou au développement à grande échelle de ces matériaux. Ce comportement est lié à la recristallisation de l'amylose et à la qualité des enchevêtrements macromoléculaires amylopectine – amylopectine et amylose – amylose. Une caractérisation de ces enchevêtrements est nécessaire afin de connaître les leviers potentiels. A long terme et de manière presque utopiste, le contrôle rigoureux de l'architecture macromoléculaire de l'amidon et des polysaccharides apparaît nécessaire afin de rivaliser avec les matériaux thermoplastiques synthétiques.

Les travaux concernant la polymérisation par ouverture de cycle du TMC doivent être complétés par des cinétiques de polymérisation du TMC à partir du THP2M et THP4O en fonction de la température, de la concentration en amorceur organométallique (ou de catalyseur organique) et de la concentration en TMC. Ce travail apparaît lourd mais des conclusions claires, en terme de réactivité propre à chaque fonction hydroxyle, pourront être tirées avec certitudes avec pour objectif principal : le contrôle de la cinétique de polymérisation. En parallèle, l'utilisation de différents co-amorceurs hydroxylé ou aminé peut éventuellement être considérée, tout comme, le gonflement de l'amidon et l'élimination de l'homopolymérisation avec les co-amorceurs de type polysaccharide.

Le comportement rhéologique et mécanique du PBAT amène de nombreuses interrogations. L'origine de la structuration du super-réseau par condensation est à étudier et à mettre en relation

avec le comportement mécanique à l'état solide et fondu. La compréhension de ce phénomène peut éventuellement être abordée par des polycondensats à architectures branchées et contrôlées, puis être transposé à différents systèmes (polyamides, polyesters aliphatique, aromatique, polyuréthanes... ?).

Enfin, la compatibilisation des mélanges d'amidon thermoplastique ou de farine thermoplastique avec le PBAT a montré des effets compatibilisants intenses. Avec le TMC, la copolymérisation avec le PBAT et le greffage sur l'amidon n'ont pas été prouvés explicitement et une caractérisation à court terme s'impose. Cette étude doit être étendue au PLA, afin de connaître le potentiel réel des catalyseurs organiques et du TMC dans ces systèmes. L'utilisation du TMC avec le PLA semble être une voie très intéressante pour apporter de la ductilité au PLA sans sa plastification. En parallèle, des voies concernent l'utilisation de nouveaux catalyseurs, la réduction des concentrations en catalyseurs organiques et l'amélioration de la séquence d'introduction des réactifs avec la farine afin d'éviter, ou réduire, les réactions secondaires carbonate – amines.

REFERENCES

- [1] « PlasticsEurope - Plastic statistics ». <http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-data.aspx>.
- [2] « WASDE ». <http://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/>.
- [3] K. Kulp et J. G. Ponte, *Handbook of cereal science and technology*. Marcel Dekker, 2000.
- [4] J. N. BeMiller et R. L. Whistler, *Starch: chemistry and technology*. Academic Press, 2009.
- [5] R. F. Tester, J. Karkalas, et X. Qi, « Starch - composition, fine structure and architecture », *Journal of Cereal Science*, vol. 39, n° 2, p. 151-165, 2004.
- [6] D. J. Gallant, B. Bouchet, et P. M. Baldwin, « Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization », *Carbohydrate Polymers*, vol. 32, n° 3-4, p. 177-191, 1997.
- [7] S. Pérez et E. Bertoft, « The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review », *Starch - Stärke*, vol. 62, n° 8, p. 389-420, 2010.
- [8] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, et S. Ball, « Starch granules: structure and biosynthesis », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, n° 2, p. 85-112, 1998.
- [9] J. R. Barone, K. Dangaran, et W. F. Schmidt, « Blends of Cysteine-Containing Proteins », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, n° 15, p. 5393-5399, juill. 2006.
- [10] S. I. F. S. Martins, W. M. F. Jongen, et M. A. J. S. van Boekel, « A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 11, n° 9-10, p. 364-373, 2000.
- [11] E. H. Ajandouz, L. S. Tchiakpe, F. D. Ore, A. Benajiba, et A. Puigserver, « Effects of pH on Caramelization and Maillard Reaction Kinetics in Fructose-Lysine Model Systems », *Journal of Food Science*, vol. 66, n° 7, p. 926-931, 2001.
- [12] E. H. Ajandouz, V. Desseaux, S. Tazi, et A. Puigserver, « Effects of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous model systems », *Food Chemistry*, vol. 107, n° 3, p. 1244-1252, 2008.
- [13] V. Fogliano, S. Maria Monti, T. Musella, G. Randazzo, et A. Ritieni, « Formation of coloured Maillard reaction products in a gluten-glucose model system », *Food Chemistry*, vol. 66, n° 3, p. 293-299, 1999.
- [14] M. A. J. S. van Boekel, « Kinetic aspects of the Maillard reaction: a critical review », *Food / Nahrung*, vol. 45, n° 3, p. 150-159, 2001.
- [15] D. Laroque, C. Inisan, C. Berger, É. Vouland, L. Dufossé, et F. Guérard, « Kinetic study on the Maillard reaction. Consideration of sugar reactivity », *Food Chemistry*, vol. 111, n° 4, p. 1032-1042, 2008.
- [16] W. Yang, M. Hattori, T. Kawaguchi, et K. Takahashi, « Properties of Starches Conjugated with Lysine and Poly(lysine) by the Maillard Reaction », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 46, n° 2, p. 442-445, 1998.
- [17] W. L. Dills, « Protein fructosylation: fructose and the Maillard reaction », *The American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 58, n° 5, p. 779S -787S, 1993.
- [18] P. S. Misra, E. T. Mertz, et D. T. Glover, « Studies on Corn Proteins. X. Polypeptide Molecular-Weight Distribution in Landry-Moureaux Fractions of Normal and Mutant Endosperms », *Cereal Chemistry*, vol. 53, p. 705-710, 1976.
- [19] P. R. Shewry et N. G. Halford, « Cereal seed storage proteins: structures, properties and role in grain utilization », *Journal of Experimental Botany*, vol. 53, n° 370, p. 947 -958, 2002.
- [20] P. R. Shewry et A. S. Tatham, « The prolamin storage proteins of cereal seeds: structure and evolution », *Biochemical Journal*, vol. 267, p. 1-12, 1990.
- [21] J. S. Wall, L. A. Cooker, et J. A. Bietz, « Structure and origin of maize endosperm alcohol-insoluble glutelin », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 36, n° 4, p. 722-728, 1988.

- [22] J. S. Wall et J. W. Paulis, « Corn and sorghum grain proteins », *Advances in cereal science and technology*, vol. 2, p. 135-219, 1978.
- [23] C. R. Lending et B. A. Larkins, « Changes in the Zein Composition of Protein Bodies during Maize Endosperm Development », *The Plant Cell Online*, vol. 1, n^o. 10, p. 1011 -1023, 1989.
- [24] J. W. Donovan, « Phase transitions of the starch–water system », *Biopolymers*, vol. 18, n^o. 2, p. 263-275, 1979.
- [25] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. de Wit, et J. F. G. Vliegthart, « Crystallinity in starch bioplastics », *Industrial Crops and Products*, vol. 5, n^o. 1, p. 11-22, 1996.
- [26] C. Barron, B. Bouchet, G. Della Valle, D. J. Gallant, et V. Planchot, « Microscopical Study of the Destructuring of Waxy Maize and Smooth Pea Starches by Shear and Heat at Low Hydration », *Journal of Cereal Science*, vol. 33, n^o. 3, p. 289-300, 2001.
- [27] C. Barron, A. Buleon, P. Colonna, et G. Della Valle, « Structural modifications of low hydrated pea starch subjected to high thermomechanical processing », *Carbohydrate Polymers*, vol. 43, n^o. 2, p. 171-181, 2000.
- [28] X. Zheng, W. Chiang, et S. S. Wang, « Effect of Shear Energy on Size Reduction of Starch Granules in Extrusion », *Starch - Stärke*, vol. 47, n^o. 4, p. 146-151, 1995.
- [29] P. Colonna, J.-P. Melcion, B. Vergnes, et C. Mercier, « Flow, mixing and residence time distribution of maize starch within a twin-screw extruder with a longitudinally-split barrel », *Journal of Cereal Science*, vol. 1, n^o. 2, p. 115-125, 1983.
- [30] C. Barres, B. Vergnes, J. Tayeb, et G. Della Valle, « Transformation of wheat flour by extrusion cooking: influence of screw configuration and operating conditions », *Cereal Chemistry*, vol. 67, n^o. 5, p. 427-433, 1990.
- [31] Z. Q. Liu, X. S. Yi, et Y. Feng, « Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch », *Journal of materials science*, vol. 36, n^o. 7, p. 1809-1815, 2001.
- [32] W. Wiedmann et E. Strobel, « Compounding of Thermoplastic Starch with Twin-screw Extruders », *Starch - Stärke*, vol. 43, n^o. 4, p. 138-145, 1991.
- [33] L. Janssen et L. Moscicki, *Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries*. Wiley-VCH, 2009.
- [34] J. J. G. van Soest, R. C. Bezemer, D. de Wit, et J. F. G. Vliegthart, « Influence of glycerol on the melting of potato starch », *Industrial Crops and Products*, vol. 5, n^o. 1, p. 1-9, 1996.
- [35] G. Della Valle, Y. Boché, P. Colonna, et B. Vergnes, « The extrusion behaviour of potato starch », *Carbohydrate Polymers*, vol. 28, n^o. 3, p. 255-264, 1995.
- [36] R. M. van den Einde, A. Bolsius, J. J. G. van Soest, L. P. B. M. Janssen, A. J. van der Goot, et R. M. Boom, « The effect of thermomechanical treatment on starch breakdown and the consequences for process design », *Carbohydrate Polymers*, vol. 55, n^o. 1, p. 57-63, janv. 2004.
- [37] R. M. van den Einde, C. Akkermans, A. J. van der Goot, et R. M. Boom, « Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects », *Carbohydrate Polymers*, vol. 56, n^o. 4, p. 415-422, 2004.
- [38] N. Igura, I. Hayakawa, et Y. Fujio, « Effect of Longer Heating Time on Depolymerization of Low Moisturized Starches », *Starch - Stärke*, vol. 49, n^o. 1, p. 2-5, 1997.
- [39] R. M. van den Einde, M. E. van der Veen, H. Bosman, A. J. van der Goot, et R. M. Boom, « Modeling macromolecular degradation of corn starch in a twin screw extruder », *Journal of Food Engineering*, vol. 66, n^o. 2, p. 147-154, 2005.
- [40] A. J. F. Carvalho, M. D. Zambon, A. A. S. Curvelo, et A. Gandini, « Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, n^o. 1, p. 133-138, 2003.
- [41] G. Della Valle, « Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches », *Journal of Rheology*, vol. 40, n^o. 3, p. 347, 1996.
- [42] J. L. Willett, M. M. Millard, et B. K. Jasberg, « Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin », *Polymer*, vol. 38, n^o. 24, p. 5983-5989, 1997.
- [43] W.-C. Liu, P. J. Halley, et R. G. Gilbert, « Mechanism of Degradation of Starch, a Highly Branched Polymer, during Extrusion », *Macromolecules*, vol. 43, n^o. 6, p. 2855-2864, 2010.
- [44] O. Martin, L. Averous, et G. Della Valle, « In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing », *Carbohydrate Polymers*, vol. 53, n^o. 2, p. 169-182, 2003.

- [45] R. Shi et al., « Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, n^o. 1, p. 574-586, 2007.
- [46] J. J. G. Van Soest et D. B. Borger, « Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, n^o. 4, p. 631-644, 1997.
- [47] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, et P. Colonna, « Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials », *Polymer*, vol. 38, n^o. 21, p. 5401-5406, 1997.
- [48] P. M. Forssell, J. M. Mikkilä, G. K. Moates, et R. Parker, « Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch », *Carbohydrate Polymers*, vol. 34, n^o. 4, p. 275-282, 1997.
- [49] P. Myllärinen, R. Partanen, J. Seppälä, et P. Forssell, « Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films », *Carbohydrate Polymers*, vol. 50, n^o. 4, p. 355-361, 2002.
- [50] J. J. G. van Soest, K. Benes, D. de Wit, et J. F. G. Vliegthart, « The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch », *Polymer*, vol. 37, n^o. 16, p. 3543-3552, 1996.
- [51] J. Yu, J. Gao, et T. Lin, « Biodegradable thermoplastic starch », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, n^o. 9, p. 1491-1494, 1996.
- [52] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hullemann, D. de Wit, et J. F. G. Vliegthart, « Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity », *Carbohydrate Polymers*, vol. 29, n^o. 3, p. 225-232, 1996.
- [53] S. H. D. Hullemann, F. H. P. Janssen, et H. Feil, « The role of water during plasticization of native starches », *Polymer*, vol. 39, n^o. 10, p. 2043-2048, 1998.
- [54] G. Della Valle, A. Buleon, P. J. Carreau, P.-A. Lavoie, et B. Vergnes, « Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch », *Journal of Rheology*, vol. 42, n^o. 3, p. 507, 1998.
- [55] S. B. Ross-Murphy, « Structure–property relationships in food biopolymer gels and solutions », *Journal of Rheology*, vol. 39, n^o. 6, p. 1451, 1995.
- [56] M. J. Miles, V. J. Morris, P. D. Orford, et S. G. Ring, « The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch », *Carbohydrate Research*, vol. 135, n^o. 2, p. 271-281, 1985.
- [57] M. A. Huneault, P. J. Carreau, P. G. Lafleur, et V. P. Gupta, « Extrudate swelling and viscoelasticity of rigid PVC compounds », *Journal of Vinyl Technology*, vol. 14, n^o. 4, p. 175-181, 1992.
- [58] V. M. Hernandez-Izquierdo et J. M. Krochta, « Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation—A Review », *Journal of Food Science*, vol. 73, n^o. 2, p. R30-R39, 2008.
- [59] C. J. R. Verbeek et L. E. van den Berg, « Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 295, n^o. 1, p. 10-21, 2010.
- [60] J. R. Barone, W. F. Schmidt, et N. T. Gregoire, « Extrusion of feather keratin », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, n^o. 2, p. 1432-1442, 2006.
- [61] A. Redl, S. Guilbert, et M.-H. Morel, « Heat and shear mediated polymerisation of plasticized wheat gluten protein upon mixing », *Journal of Cereal Science*, vol. 38, n^o. 1, p. 105-114, 2003.
- [62] S. Domenek, M.-H. Morel, J. Bonicel, et S. Guilbert, « Polymerization Kinetics of Wheat Gluten upon Thermosetting. A Mechanistic Model », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, n^o. 21, p. 5947-5954, 2002.
- [63] T. D. Strecker, R. P. Cavalieri, R. L. Zollars, et Y. Pomeranz, « Polymerization and Mechanical Degradation Kinetics of Gluten and Glutenin at Extruder Melt-Section Temperatures and Shear Rates », *Journal of Food Science*, vol. 60, n^o. 3, p. 532-537, 1995.
- [64] A. Redl, M. H. Morel, J. Bonicel, B. Vergnes, et S. Guilbert, « Extrusion of Wheat Gluten Plasticized with Glycerol: Influence of Process Conditions on Flow Behavior, Rheological Properties, and Molecular Size Distribution », *Cereal Chemistry*, vol. 76, n^o. 3, p. 361-370, 1999.
- [65] A. Redl, M. H. Morel, J. Bonicel, S. Guilbert, et B. Vergnes, « Rheological properties of gluten plasticized with glycerol: dependence on temperature, glycerol content and mixing conditions », *Rheologica Acta*, vol. 38, n^o. 4, p. 311-320, 1999.

- [66] M. Pommet, M.-H. Morel, A. Redl, et S. Guilbert, « Aggregation and degradation of plasticized wheat gluten during thermo-mechanical treatments, as monitored by rheological and biochemical changes », *Polymer*, vol. 45, n^o. 20, p. 6853-6860, 2004.
- [67] M. Pommet, A. Redl, M.-H. Morel, S. Domenek, et S. Guilbert, « Thermoplastic processing of protein-based bioplastics: chemical engineering aspects of mixing, extrusion and hot molding », *Macromolecular Symposia*, vol. 197, n^o. 1, p. 207-218, 2003.
- [68] R. Shukla et M. Cheryan, « Zein: the industrial protein from corn », *Industrial Crops and Products*, vol. 13, n^o. 3, p. 171-192, 2001.
- [69] T. Gillgren, S. A. Barker, P. S. Belton, D. M. R. Georget, et M. Stading, « Plasticization of Zein: A Thermomechanical, FTIR, and Dielectric Study », *Biomacromolecules*, vol. 10, n^o. 5, p. 1135-1139, 2009.
- [70] J. W. Lawton, « Plasticizers for Zein: Their Effect on Tensile Properties and Water Absorption of Zein Films », *Cereal Chemistry*, vol. 81, n^o. 1, p. 1-5, 2004.
- [71] B. Ghanbarzadeh, A. R. Oromiehie, M. Musavi, P. M. Falcone, Z. E. D-Jomeh, et E. R. Rad, « Study of mechanical properties, oxygen permeability and AFM topography of zein films plasticized by polyols », *Packaging Technology and Science*, vol. 20, n^o. 3, p. 155-163, 2007.
- [72] M. Tillekeratne et A. J. Easteal, « Modification of zein films by incorporation of poly(ethylene glycol)s », *Polymer International*, vol. 49, n^o. 1, p. 127-134, 2000.
- [73] B. Ghanbarzadeh et A. R. Oromiehi, « Studies on glass transition temperature of mono and bilayer protein films plasticized by glycerol and olive oil », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, n^o. 5, p. 2848-2854, 2008.
- [74] B. Ghanbarzadeh et A. R. Oromiehi, « Thermal and mechanical behavior of laminated protein films », *Journal of Food Engineering*, vol. 90, n^o. 4, p. 517-524, 2009.
- [75] L. Di Gioia, B. Cuq, et S. Guilbert, « Thermal properties of corn gluten meal and its proteic components », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 24, n^o. 4, p. 341-350, 1999.
- [76] L. di Gioia, B. Cuq, et S. Guilbert, « Effect of Hydrophilic Plasticizers on Thermomechanical Properties of Corn Gluten Meal », *Cereal Chemistry*, vol. 75, n^o. 4, p. 514-519, 1998.
- [77] J. W. Lawton, G. W. Selling, et J. L. Willett, « Corn Gluten Meal as a Thermoplastic Resin: Effect of Plasticizers and Water Content », *Cereal Chemistry*, vol. 85, n^o. 2, p. 102-108, 2008.
- [78] S. J. Batterman-Azcona, J. W. Lawton, et B. R. Hamaker, « Microstructural changes in zein proteins during extrusion », *Scanning*, vol. 21, n^o. 3, p. 212-216, 2006.
- [79] E. Corradini, E. Souto de Medeiros, A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, et L. H. C. Mattoso, « Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, n^o. 6, p. 4133-4139, 2006.
- [80] E. Habeych, B. Dekkers, A. J. van der Goot, et R. Boom, « Starch-zein blends formed by shear flow », *Chemical Engineering Science*, vol. 63, n^o. 21, p. 5229-5238, 2008.
- [81] H. Chanvrier, P. Colonna, G. Della Valle, et D. Lourdin, « Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state », *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, n^o. 1, p. 109-119, 2005.
- [82] H. Chanvrier, G. D. Valle, et D. Lourdin, « Mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state: A matrix-particle interpretation », *Carbohydrate Polymers*, vol. 65, n^o. 3, p. 346-356, 2006.
- [83] E. Corradini, J. M. Marconcini, J. A. M. Agnelli, et L. H. C. Mattoso, « Thermoplastic blends of corn gluten meal/starch (CGM/Starch) and corn gluten meal/polyvinyl alcohol and corn gluten meal/poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (CGM/PHB-V) », *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, n^o. 2, p. 959-965, 2011.
- [84] D. Paton et W. A. Spratt, « Component Interactions in the Extrusion Cooking Process: Influence of Process Conditions on the Functional Viscosity of the Wheat Flour System », *Journal of Food Science*, vol. 49, n^o. 5, p. 1380-1385, 1984.
- [85] S. J. Batterman-Azcona, J. W. Lawton, et B. R. Hamaker, « Effect of Specific Mechanical Energy on Protein Bodies and α -Zeins in Corn Flour Extrudates ¹ », *Cereal Chemistry*, vol. 76, n^o. 2, p. 316-320, 1999.
- [86] M. Li et T.-C. Lee, « Relationship of the Extrusion Temperature and the Solubility and Disulfide Bond Distribution of Wheat Proteins », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 45, n^o. 7, p. 2711-2717, 1997.

- [87] M. Li et T.-C. Lee, « Effect of Cysteine on the Functional Properties and Microstructures of Wheat Flour Extrudates », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 44, n° 7, p. 1871-1880, 1996.
- [88] N. Cervone et J. M. Harper, « Viscosity of an intermediate moisture dough », *Journal of Food Process Engineering*, vol. 2, n° 1, p. 83-95, 1978.
- [89] S. I. Fletcher, P. Richmond, et A. C. Smith, « An experimental study of twin-screw extrusion-cooking of maize grits », *Journal of Food Engineering*, vol. 4, n° 4, p. 291-312, 1985.
- [90] A. Senouci et A. C. Smith, « An experimental study of food melt rheology », *Rheologica Acta*, vol. 27, n° 5, p. 546-554, 1988.
- [91] M. Padmanabhan, « Flow behavior and exit pressures of corn meal under high-shear-high-temperature extrusion conditions using a slit die », *Journal of Rheology*, vol. 35, n° 3, p. 315, 1991.
- [92] S. Ilo, U. Tomschik, E. Berghofer, et N. Mundigler, « The Effect of Extrusion Operating Conditions on the Apparent Viscosity and the Properties of Extrudates in Twin-Screw Extrusion Cooking of Maize Grits », *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, vol. 29, n° 7, p. 593-598, 1996.
- [93] H. Madeka et J. L. Kokini, « Effect of addition of zein and gliadin on the rheological properties of amylopectin starch with low-to-intermediate moisture », *Cereal Chemistry*, vol. 69, n° 5, p. 489 - 494, 1992.
- [94] M. Zeng, Y. Huang, L. Lu, L. Fan, C. Mangavel, et D. Lourdin, « Mechanical Properties of Thermo-moulded Biofilms in Relation to Proteins/Starch Interactions », *Food Biophysics*, vol. 6, n° 1, p. 49-57, 2010.
- [95] Y. Wang et G. W. Padua, « Tensile Properties of Extruded Zein Sheets and Extrusion Blown Films », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 288, n° 11, p. 886-893, 2003.
- [96] J. W. Barlow et D. R. Paul, « Polymer blends and alloys—a review of selected considerations », *Polymer Engineering & Science*, vol. 21, n° 15, p. 985-996, 1981.
- [97] X. Li, S. H. Goh, Y. H. Lai, et A. T. S. Wee, « Miscibility and interactions in blends of carboxyl-containing polysiloxane with poly(1-vinylimidazole) », *Polymer*, vol. 42, n° 12, p. 5463-5469, 2001.
- [98] X. Li, S. H. Goh, Y. H. Lai, et A. T. S. Wee, « Miscibility of carboxyl-containing polysiloxane/poly(vinylpyridine) blends », *Polymer*, vol. 41, n° 17, p. 6563-6571, 2000.
- [99] Y. Wang, S. H. Goh, et T.-S. Chung, « Miscibility study of Torlon® polyamide-imide with Matrimid® 5218 polyimide and polybenzimidazole », *Polymer*, vol. 48, n° 10, p. 2901-2909, 2007.
- [100] Z. Qiu, M. Komura, T. Ikehara, et T. Nishi, « Poly(butylene succinate)/poly(vinyl phenol) blends. Part 1. Miscibility and crystallization », *Polymer*, vol. 44, n° 26, p. 8111-8117, 2003.
- [101] P. Iriondo, J. J. Iruin, et M. J. Fernandez-Berridi, « Thermal and infra-red spectroscopic investigations of a miscible blend composed of poly(vinyl phenol) and poly(hydroxybutyrate) », *Polymer*, vol. 36, n° 16, p. 3235-3237, 1995.
- [102] M. G. Cascone, G. Polacco, L. Lazzeri, et N. Barbani, « Dextran/poly(acrylic acid) mixtures as miscible blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, n° 11, p. 2089-2094, 1997.
- [103] M. Dionísio, A. C. Fernandes, J. F. Mano, N. T. Correia, et R. C. Sousa, « Relaxation Studies in PEO/PMMA Blends », *Macromolecules*, vol. 33, n° 3, p. 1002-1011, 2000.
- [104] R. E. Robertson et D. R. Paul, « Stress-strain behavior of polyolefin blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 17, n° 8, p. 2579-2595, 1973.
- [105] E. Nolley, J. W. Barlow, et D. R. Paul, « Mechanical properties of polypropylene-low density polyethylene blends », *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, n° 5, p. 364-369, 1980.
- [106] D. W. Bartlett, J. W. Barlow, et D. R. Paul, « Mechanical properties of blends containing HDPE and PP », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27, n° 7, p. 2351-2360, 1982.
- [107] J. P. Robin, C. Mercier, R. Charbonnière, et A. Guilbot, « Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch », *Cereal Chemistry*, vol. 51, p. 89, 1974.
- [108] N. St-Pierre, B. D. Favis, B. A. Ramsay, J. A. Ramsay, et H. Verhoogt, « Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends », *Polymer*, vol. 38, n° 3, p. 647-655, 1997.
- [109] R. Mani et M. Bhattacharya, « Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters », *European Polymer Journal*, vol. 37, n° 3, p. 515-526, 2001.

- [110] C. Z. Chuai, K. Almdal, et J. Lyngaae-Jørgensen, « Phase continuity and inversion in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends », *Polymer*, vol. 44, n° 2, p. 481-493, 2003.
- [111] N. Marin et B. D. Favis, « Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends », *Polymer*, vol. 43, n° 17, p. 4723-4731, 2002.
- [112] L. A. Utracki et Z. H. Shi, « Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence—a review », *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, n° 24, p. 1824-1833, 1992.
- [113] U. Sundararaj et C. W. Macosko, « Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization », *Macromolecules*, vol. 28, n° 8, p. 2647-2657, 1995.
- [114] Z. H. Shi et L. A. Utracki, « Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part II: Theoretical derivations », *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, n° 24, p. 1834-1845, 1992.
- [115] V. Bordereau, M. Carrega, Z. H. Shi, L. A. Utracki, et P. Sammut, « Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part III: Experimental procedure and preliminary results », *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, n° 24, p. 1846-1856, 1992.
- [116] A. Leclair et B. D. Favis, « The role of interfacial contact in immiscible binary polymer blends and its influence on mechanical properties », *Polymer*, vol. 37, n° 21, p. 4723-4728, 1996.
- [117] B. D. Favis et J. P. Chalifoux, « Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends », *Polymer*, vol. 29, n° 10, p. 1761-1767, 1988.
- [118] B. D. Favis et J. P. Chalifoux, « The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing », *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, n° 21, p. 1591-1600, 1987.
- [119] B. D. Favis, « Phase size/interface relationships in polymer blends: the emulsification curve », *Polymer*, vol. 35, n° 7, p. 1552-1555, 1994.
- [120] C. W. Macosko, P. Guégan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, et T. Inoue, « Compatibilizers for Melt Blending : Premade Block Copolymers », *Macromolecules*, vol. 29, n° 17, p. 5590-5598, 1996.
- [121] Z. Li, M. Yang, B. Xie, J. Feng, et R. Huang, « In-situ microfiber reinforced composite based on PET and PE via slit die extrusion and hot stretching: Influences of hot stretching ratio on morphology and tensile properties at a fixed composition », *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, n° 3, p. 615-628, 2003.
- [122] E. H. Kerner, « The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media », *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 69, n° 8, p. 808-813, 1956.
- [123] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, et J. Varlet, « Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6 », *Polymer*, vol. 42, n° 21, p. 8759-8768, 2001.
- [124] L. Nicolais et L. Nicodemo, « The Effect of Particles Shape on Tensile Properties of Glassy Thermoplastic Composites », *International Journal of Polymeric Materials*, vol. 3, n° 3, p. 229-243, 1974.
- [125] L. E. Nielsen, « Simple theory of stress-strain properties of filled polymers », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10, n° 1, p. 97-103, 1966.
- [126] M. E. J. Dekkers et D. Heikens, « The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene-glass-bead composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, n° 12, p. 3809-3815, 1983.
- [127] M. Denac, V. Musil, et I. Smit, « Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n° 9, p. 1282-1290, 2005.
- [128] C. P. Papadopoulou et N. K. Kalfoglou, « Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization », *Polymer*, vol. 41, n° 7, p. 2543-2555, 2000.
- [129] I. L. Dubnikova, S. M. Berezina, et A. V. Antonov, « Effect of rigid particle size on the toughness of filled polypropylene », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, n° 5, p. 1917-1926, 2004.
- [130] J. S. Schulze et al., « A comparison of extensional viscosity measurements from various RME rheometers », *Rheologica Acta*, vol. 40, n° 5, p. 457-466, 2001.
- [131] J. Meissner et J. Hostettler, « A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids », *Rheologica Acta*, vol. 33, n° 1, p. 1-21, 1994.
- [132] M. H. Wagner et al., « The strain-hardening behaviour of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows », *Rheologica Acta*, vol. 39, n° 2, p. 97-109, 2000.

- [133] M. Okamoto, A. Kojima, et T. Kotaka, « Elongational flow and birefringence of low density polyethylene and its blends with ultrahigh molecular weight polyethylenet », *Polymer*, vol. 39, n°. 11, p. 2149-2153, 1998.
- [134] H. Münstedt, T. Steffl, et A. Malmberg, « Correlation between rheological behaviour in uniaxial elongation and film blowing properties of various polyethylenes », *Rheologica Acta*, vol. 45, n°. 1, p. 14-22, 2005.
- [135] J.-F. Meins, P. Moldenaers, et J. Mewis, « Suspensions of monodisperse spheres in polymer melts: particle size effects in extensional flow », *Rheologica Acta*, vol. 42, n°. 1-2, p. 184-190, 2003.
- [136] M. Kobayashi, T. Takahashi, J.-ichi Takimoto, et K. Koyama, « Influence of glass beads on the elongational viscosity of polyethylene with anomalous strain rate dependence of the strain-hardening », *Polymer*, vol. 37, n°. 16, p. 3745-3747, 1996.
- [137] Z. Starý et H. Münstedt, « Morphology development in PS/LLDPE blend during and after elongational deformation », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 46, n°. 1, p. 16-27, 2008.
- [138] U. A. Handge, K. Okamoto, et H. Münstedt, « Recoverable deformation and morphology after uniaxial elongation of a polystyrene/linear low density polyethylene blend », *Rheologica Acta*, vol. 46, n°. 9, p. 1197-1209, 2007.
- [139] M. Heindl, M.-K. Sommer, et H. Münstedt, « Morphology development in polystyrene/polyethylene blends during uniaxial elongational flow », *Rheologica Acta*, vol. 44, n°. 1, p. 55-70, 2004.
- [140] T. Takahashi, W. Wu, H. Toda, J.-ichi Takimoto, T. Akatsuka, et K. Koyama, « Elongational viscosity of ABS polymer melts with soft or hard butadiene particles », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 68, n°. 2-3, p. 259-269, 1997.
- [141] N. Mechbal et M. Bousmina, « Uniaxial deformation and relaxation of polymer blends: relationship between flow and morphology development », *Rheologica Acta*, vol. 43, n°. 2, p. 119-126, 2004.
- [142] Y.-J. Wang, W. Liu, et Z. Sun, « Effects of glycerol and PE-g-MA on morphology, thermal and tensile properties of LDPE and rice starch blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, n°. 1, p. 344-350, 2004.
- [143] F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, et B. D. Favis, « High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene », *Polymer*, vol. 44, n°. 5, p. 1517-1526, 2003.
- [144] A. Taguet, M. A. Huneault, et B. D. Favis, « Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch », *Polymer*, vol. 50, n°. 24, p. 5733-5743, 2009.
- [145] R. R. N. Sailaja et S. Seetharamu, « Itaconic acid - grafted - LDPE as compatibilizer for LDPE - plasticized Tapioca starch blends », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, n°. 4, p. 831-841, 2008.
- [146] D. Bikiaris et al., « LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, n°. 1-3, p. 287-291, 1998.
- [147] B. G. Girija et R. R. N. Sailaja, « Low-density polyethylene/plasticized tapioca starch blends with the low-density polyethylene functionalized with maleate ester: Mechanical and thermal properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, n°. 2, p. 1109-1120, 2006.
- [148] D. S. Rosa, C. G. F. Guedes, et C. L. Carvalho, « Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends », *Journal of Materials Science*, vol. 42, n°. 2, p. 551-557, 2007.
- [149] D. Schlemmer, E. R. de Oliveira, et M. J. Araújo Sales, « Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, n°. 3, p. 635-638, 2007.
- [150] M. A. Villar, E. L. Thomas, et R. C. Armstrong, « Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends », *Polymer*, vol. 36, n°. 9, p. 1869-1876, 1995.
- [151] S. Simmons et E. L. Thomas, « Structural characteristics of biodegradable thermoplastic starch/poly(ethylene-vinyl alcohol) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 58, n°. 12, p. 2259-2285, 1995.
- [152] P. J. Stenhouse, J. A. Ratto, et N. S. Schneider, « Structure and properties of starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blown films », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, n°. 13, p. 2613-2622, 1997.
- [153] Z. Liu, Y. Feng, et X. Yi, « Thermoplastic starch/PVAI compounds: Preparation, processing, and properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, n°. 11, p. 2667-2673, 1999.

- [154] V. Vargha et P. Truter, « Biodegradable polymers by reactive blending trans-esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) », *European Polymer Journal*, vol. 41, n° 4, p. 715-726, 2005.
- [155] E. Landreau, L. Tighzert, C. Bliard, F. Berzin, et C. Lacoste, « Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends », *European Polymer Journal*, vol. 45, n° 9, p. 2609-2618, 2009.
- [156] Q. Wu et L. Zhang, « Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, n° 2, p. 558-564, 2001.
- [157] L. Avérous et C. Fringant, « Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems », *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, n° 5, p. 727-734, 2001.
- [158] P. Dubois et R. Narayan, « Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends », *Macromolecular Symposia*, vol. 198, n° 1, p. 233-244, 2003.
- [159] G. Li et B. D. Favis, « Morphology Development and Interfacial Interactions in Polycaprolactone/Thermoplastic-Starch Blends », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 211, n° 3, p. 321-333, 2010.
- [160] P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, et C. Panayiotou, « Processing and characterization of starch/polycaprolactone products », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, n° 1, p. 17-24, 2002.
- [161] L. Averous, L. Moro, P. Dole, et C. Fringant, « Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone », *Polymer*, vol. 41, n° 11, p. 4157-4167, 2000.
- [162] B.-Y. Shin, S.-I. Lee, Y.-S. Shin, S. Balakrishnan, et R. Narayan, « Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone », *Polymer Engineering & Science*, vol. 44, n° 8, p. 1429-1438, 2004.
- [163] E. Schwach et L. Avérous, « Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties », *Polymer International*, vol. 53, n° 12, p. 2115-2124, 2004.
- [164] G. Li, P. Sarazin, et B. D. Favis, « The Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, n° 10, p. 991-1002, 2008.
- [165] K. Dean, L. Yu, S. Bateman, et D. Y. Wu, « Gelatinized starch/biodegradable polyester blends: Processing, morphology, and properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, n° 2, p. 802-811, 2007.
- [166] S. -M Lai, T. -M Don, et Y. -C Huang, « Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, n° 3, p. 2371-2379, 2006.
- [167] H. Verhoogt, N. St-Pierre, F. S. Truchon, B. A. Ramsay, B. D. Favis, et J. A. Ramsay, « Blends containing poly(hydroxybutyrate-co-12%-hydroxyvalerate) and thermoplastic starch », *Canadian Journal of Microbiology*, vol. 41, n° 13, p. 323-328, 1995.
- [168] N. Chapleau, M. A. Huneault, et H. Li, « Biaxial Orientation of Polylactide/Thermoplastic Starch Blends », *International Polymer Processing*, vol. 2007, n° 5, p. 402-209, 2007.
- [169] Q. Shi, C. Chen, L. Gao, L. Jiao, H. Xu, et W. Guo, « Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly (lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n° 1, p. 175-182, 2011.
- [170] O. Martin et L. Avérous, « Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems », *Polymer*, vol. 42, n° 14, p. 6209-6219, 2001.
- [171] N. Wang, J. Yu, et X. Ma, « Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion », *Polymer International*, vol. 56, n° 11, p. 1440-1447, 2007.
- [172] M. A. Huneault et H. Li, « Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends », *Polymer*, vol. 48, n° 1, p. 270-280, 2007.
- [173] J. W. Park, S. S. Im, S. H. Kim, et Y. ha Kim, « Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch », *Polymer Engineering & Science*, vol. 40, n° 12, p. 2539-2550, 2000.
- [174] T. Ke et X. S. Sun, « Starch, Poly(lactic acid), and Poly(vinyl alcohol) Blends », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 11, n° 1, p. 7 - 14, 2003.

- [175] L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, et C. Fringant, « Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, n^o. 7, p. 1117-1128, 2000.
- [176] J.-B. Zeng, L. Jiao, Y.-D. Li, M. Srinivasan, T. Li, et Y.-Z. Wang, « Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption », *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, n^o. 2, p. 762-768, 2011.
- [177] S. -M Lai, C. -K Huang, et H. -F Shen, « Preparation and properties of biodegradable poly(butylene succinate)/starch blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, n^o. 1, p. 257-264, 2005.
- [178] J.-M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, et P. Dubois, « In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion », *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, n^o. 9, p. 1747-1754, 2008.
- [179] P. Sarazin, G. Li, W. J. Orts, et B. D. Favis, « Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch », *Polymer*, vol. 49, n^o. 2, p. 599-609, 2008.
- [180] J. Ren, H. Fu, T. Ren, et W. Yuan, « Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) », *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, n^o. 3, p. 576-582, 2009.
- [181] Y. Parulekar et A. K. Mohanty, « Extruded Biodegradable Cast Films from Polyhydroxyalkanoate and Thermoplastic Starch Blends: Fabrication and Characterization », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, n^o. 12, p. 1218-1228, 2007.
- [182] P. S. Walia, J. W. Lawton, R. L. Shogren, et F. C. Felker, « Effect of moisture level on the morphology and melt flow behavior of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends », *Polymer*, vol. 41, n^o. 22, p. 8083-8093, 2000.
- [183] P. S. Walia, J. W. Lawton, et R. L. Shogren, « Mechanical properties of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends: Effect of moisture during and after processing », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, n^o. 1, p. 121-131, 2002.
- [184] X. Ma, P. R. Chang, J. Yu, et N. Wang, « Preparation and properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/thermoplastic dried starch composites », *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, n^o. 2, p. 229-234, 2008.
- [185] N. St-Pierre, B. D. Favis, B. A. Ramsay, J. A. Ramsay, et H. Verhoogt, « Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends », *Polymer*, vol. 38, n^o. 3, p. 647-655, 1997.
- [186] J. M. Raquez, R. Narayan, et P. Dubois, « Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, n^o. 6, p. 447-470, 2008.
- [187] S. Kalambur et S. S. H. Rizvi, « An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion », *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 22, n^o. 1, p. 39-58, 2006.
- [188] R. B. Maliger, S. A. McGlashan, P. J. Halley, et L. G. Matthew, « Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion », *Polymer Engineering & Science*, vol. 46, n^o. 3, p. 248-263, 2006.
- [189] J.-M. Raquez, P. Degée, Y. Nabar, R. Narayan, et P. Dubois, « Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, n^o. 11-12, p. 1370-1379, 2006.
- [190] J.-M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, et P. Dubois, « Novel High-Performance Talc/Poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, n^o. 4, p. 310-320, 2008.
- [191] W. Liu, Y.-J. Wang, et Z. Sun, « Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, n^o. 13, p. 2904-2911, 2003.
- [192] J.-F. Zhang et X. Sun, « Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride », *Biomacromolecules*, vol. 5, n^o. 4, p. 1446-1451, 2004.
- [193] C.-S. Wu, « Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, n^o. 1, p. 127-134, 2003.
- [194] R. Mani et M. Bhattacharya, « Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters », *European Polymer Journal*, vol. 37, n^o. 3, p. 515-526, 2001.

- [195] C. Pascente, L. Marquez, V. Balsamo, et A. J. Müller, « Use of modified poly(ϵ -caprolactone) in the compatibilization of poly(ϵ -caprolactone)/maize starch blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, n^o. 6, p. 4089-4098, 2008.
- [196] Y. Nabar, J. M. Raquez, P. Dubois, et R. Narayan, « Production of Starch Foams by Twin-Screw Extrusion: Effect of Maleated Poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a Compatibilizer », *Biomacromolecules*, vol. 6, n^o. 2, p. 807-817, 2005.
- [197] C. H. Yean et V. G. K. Das, « Studies on the transesterification of glycerides: I. The methanolysis of tripalmitin catalysed by diorganotin(IV) compounds », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 14, n^o. 6, p. 304-315, 2000.
- [198] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, et S. N. Naik, « Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, n^o. 3, p. 248-268, 2006.
- [199] J.-M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B.-Y. Shin, R. Narayan, et P. Dubois, « Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion », *Carbohydrate Polymers*, vol. 74, n^o. 2, p. 159-169, 2008.
- [200] L. Chen et al., « Poly(l-lactide)/starch blends compatibilized with poly(l-lactide)-g-starch copolymer », *Carbohydrate Polymers*, vol. 65, n^o. 1, p. 75-80, 2006.
- [201] E. Choi, C. Kim, et J. Park, « Structure–property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, n^o. 17, p. 2430-2438, 1999.
- [202] E. Duquesne, D. Rutot, P. Degée, et P. Dubois, « Synthesis and characterization of compatibilized poly(ϵ -caprolactone)/granular starch composites », *Macromolecular Symposia*, vol. 175, n^o. 1, p. 33-44, 2001.
- [203] R. Mani, J. Tang, et M. Bhattacharya, « Synthesis and characterization of starch-graft-polycaprolactone as compatibilizer for starch/polycaprolactone blends », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 19, n^o. 6, p. 283-286, 1998.
- [204] L. Chen, Z. Zhang, X. Zhuang, X. Chen, et X. Jing, « Compatibilizing effect of starch-grafted-poly(L-lactide) on the poly(ϵ -caprolactone)/starch composites », *Journal of Applied Polymer Science*, n^o. 117, p. 2724-2731, 2010.
- [205] D. Mecerreyes et R. Jérôme, « From living to controlled aluminium alkoxide mediated ring-opening polymerization of (di)lactones, a powerful tool for the macromolecular engineering of aliphatic polyesters », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 200, n^o. 12, p. 2581-2590, 1999.
- [206] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jerome, et P. Teyssie, « Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 4. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide », *Macromolecules*, vol. 24, n^o. 9, p. 2266-2270, 1991.
- [207] D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, J. L. Hedrick, et C. J. Hawker, « Synthesis of dendritic–linear block copolymers by living ring-opening polymerization of lactones and lactides using dendritic initiators », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 37, n^o. 13, p. 1923-1930, 1999.
- [208] A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, et S. Penczek, « Polymerization of 1,1-Dilactide Initiated by Tin(II) Butoxide », *Macromolecules*, vol. 33, n^o. 6, p. 1964-1971, 2000.
- [209] S. Penczek, A. Duda, A. Kowalski, J. Libiszowski, K. Majerska, et T. Biela, « On the mechanism of polymerization of cyclic esters induced by tin(II) octoate », *Macromolecular Symposia*, vol. 157, n^o. 1, p. 61-70, 2000.
- [210] A. Kowalski, A. Duda, et S. Penczek, « Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate. 1. Polymerization of ϵ -caprolactone », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 19, n^o. 11, p. 567-572, 1998.
- [211] A. Kowalski, A. Duda, et S. Penczek, « Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 2.† Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI–TOF Spectra », *Macromolecules*, vol. 33, n^o. 3, p. 689-695, 2000.
- [212] A. Kowalski, A. Duda, et S. Penczek, « Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3.† Polymerization of 1,1-Dilactide », *Macromolecules*, vol. 33, n^o. 20, p. 7359-7370, 2000.
- [213] M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, et R. M. Waymouth, « Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis », *Macromolecules*, vol. 43, n^o. 5, p. 2093-2107, 2010.
- [214] B. G. G. Lohmeijer et al., « Guanidine and Amidine Organocatalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters », *Macromolecules*, vol. 39, n^o. 25, p. 8574-8583, 2006.

- [215] D. Bourissou, S. Moebs-Sanchez, et B. Martín-Vaca, « Recent advances in the controlled preparation of poly(α -hydroxy acids): Metal-free catalysts and new monomers », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 10, n^o. 9, p. 775-794, 2007.
- [216] C. Jérôme et P. Lecomte, « Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, n^o. 9, p. 1056-1076, 2008.
- [217] F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, et J. L. Hedrick, « New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization », *Angewandte Chemie - International edition*, vol. 40, p. 2712, 2001.
- [218] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, et J. L. Hedrick, « Triazabicyclodecene : A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n^o. 14, p. 4556-4557, 2006.
- [219] A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, et J. L. Hedrick, « Thiourea-Based Bifunctional Organocatalysis : Supramolecular Recognition for Living Polymerization », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n^o. 40, p. 13798-13799, 2005.
- [220] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, et J. L. Hedrick, « First Example of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Living Polymerization : Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n^o. 6, p. 914-915, 2002.
- [221] L. Zhang, F. Nederberg, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, et C. G. Wade, « Phosphazene Bases : A New Category of Organocatalysts for the Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters », *Macromolecules*, vol. 40, n^o. 12, p. 4154-4158, 2007.
- [222] M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Möck, G. Nyce, et J. L. Hedrick, « Phosphines : Nucleophilic organic catalysts for the controlled ring-opening polymerization of lactides », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, n^o. 7, p. 844-851, 2002.
- [223] S. Matsumura, K. Mabuchi, et K. Toshima, « Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of lactide », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 18, n^o. 6, p. 477-482, 1997.
- [224] J. Liu et L. Liu, « Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated by Natural Amino Acids », *Macromolecules*, vol. 37, n^o. 8, p. 2674-2676, 2004.
- [225] D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, et F. Lacombe, « Controlled Cationic Polymerization of Lactide », *Macromolecules*, vol. 38, n^o. 24, p. 9993-9998, 2005.
- [226] J. H. Clements, « Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n^o. 4, p. 663-674, 2003.
- [227] S. Kéki, J. Török, G. Deák, et M. Zsuga, « Ring-Opening Oligomerization of Propylene Carbonate Initiated by the Bisphenol A/KHCO₃ System : A Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Study of the Oligomers Formed », *Macromolecules*, vol. 34, n^o. 20, p. 6850-6857, 2001.
- [228] J.-C. Lee et M. H. Litt, « Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate and Depolymerization of Poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) », *Macromolecules*, vol. 33, n^o. 5, p. 1618-1627, 2000.
- [229] G. Rokicki, « Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers », *Progress in Polymer Science*, vol. 25, n^o. 2, p. 259-342, 2000.
- [230] I. Engelberg et J. Kohn, « Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study », *Biomaterials*, vol. 12, n^o. 3, p. 292-304, 1991.
- [231] K. J. Zhu, R. W. Hendren, K. Jensen, et C. G. Pitt, « Synthesis, properties, and biodegradation of poly(1,3-trimethylene carbonate) », *Macromolecules*, vol. 24, n^o. 8, p. 1736-1740, 1991.
- [232] Z. Zhang, R. Kuijter, S. K. Bulstra, D. W. Grijpma, et J. Feijen, « The in vivo and in vitro degradation behavior of poly(trimethylene carbonate) », *Biomaterials*, vol. 27, n^o. 9, p. 1741-1748, 2006.
- [233] A. R. Katz, D. P. Mukherjee, A. L. Kaganov, et S. Gordon, « A new synthetic monofilament absorbable suture made from poly(trimethylene carbonate) », *Surgery, Gynecology & Obstetrics*, vol. 161, n^o. 3, p. 213-222, 1985.
- [234] A. Albertsson et M. Eklund, « Influence of molecular structure on the degradation mechanism of degradable polymers: In vitro degradation of poly(trimethylene carbonate), poly(trimethylene carbonate-co-caprolactone), and poly(adipic anhydride) », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 57, n^o. 1, p. 87-103, 1995.

- [235] E. Ruckenstein et Y. Yuan, « Molten ring-open copolymerization of L-lactide and cyclic trimethylene carbonate », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, n° 7, p. 1429-1434, 1998.
- [236] J. Zhang et al., « Spontaneous transesterification reactions between poly(lactide-co-glycolide) and poly(trimethylene carbonate) at the interface », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 117, n° 4, p. 2153-2158, 2010.
- [237] H. Liu et J. Zhang, « Research progress in toughening modification of poly(lactic acid) », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, n° 15, p. 1051-1083, 2011.
- [238] J. H. Kim et J. H. Lee, « Preparation and properties of poly(L-lactide)-block-poly(trimethylene carbonate) as Biodegradable thermoplastic elastomer », *Polymer journal*, vol. 34, n° 3, p. 203, 2002.
- [239] T. Okada, Y. Imamura, et T. Matsuda, « Polymerization of trimethylene carbonate in aqueous solutions: Reaction mechanism and characterization », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, n° 7, p. 1485-1492, 2010.
- [240] W. H. Carothers et F. J. V. Natta, « Studies on polymerization and ring formation. III. Glycol ester of carbonic acid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 52, n° 1, p. 314-326, 1930.
- [241] M. Sepulchre, M. Sepulchre, M. Dourges, et M. Neblai, « Nucleophile-initiated and thermal bulk polymerizations of cyclic trimethylene carbonate in the absence of added catalysts », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, n° 13, p. 1405-1414, 2000.
- [242] H. R. Kricheldorf et A. Stricker, « Polymers of carbonic acid, 28. SnOct₂-initiated polymerizations of trimethylene carbonate (TMC, 1,3-dioxanone-2) », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, n° 17, p. 2557-2565, 2000.
- [243] H. R. Kricheldorf et B. Weegen-Schulz, « Polymers of carbonic acid. XIV. High molecular weight poly(trimethylene carbonate) by ring-opening polymerization with butyltin chlorides as initiators », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 33, n° 13, p. 2193-2201, 1995.
- [244] M. Helou, O. Miserque, J. Brusson, J. Carpentier, et S. M. Guillaume, « Organocatalysts for the Controlled "Immortal" Ring-Opening Polymerization of Six-Membered-Ring Cyclic Carbonates: A Metal-Free, Green Process », *Chemistry - A European Journal*, vol. 16, n° 46, p. 13805-13813, 2010.
- [245] F. Nederberg et al., « Organocatalytic Ring Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate », *Biomacromolecules*, vol. 8, n° 1, p. 153-160, 2007.
- [246] S. Matsumura, K. Tsukada, et K. Toshima, « Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of 1,3-Dioxan-2-one to Poly(trimethylene carbonate) », *Macromolecules*, vol. 30, n° 10, p. 3122-3124, 1997.
- [247] K. S. Bisht, Y. Y. Svirkin, L. A. Henderson, R. A. Gross, D. L. Kaplan, et G. Swift, « Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate », *Macromolecules*, vol. 30, n° 25, p. 7735-7742, 1997.
- [248] D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, et C. Navarro, « Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate Catalyzed by Methanesulfonic Acid: Activated Monomer versus Active Chain End Mechanisms », *Macromolecules*, vol. 43, n° 21, p. 8828-8835, 2010.
- [249] M. Helou, O. Miserque, J. Brusson, J. Carpentier, et S. M. Guillaume, « Metal Triflates as Highly Stable and Active Catalysts for the "Immortal" Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate », *ChemCatChem*, vol. 2, n° 3, p. 306-313, 2010.
- [250] H. R. Kricheldorf, S. Lee, et B. Weegen-Schulz, « Polymers of carbonic acid, 12. Spontaneous and hematin-initiated polymerizations of trimethylene carbonate and neopentylene carbonate », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 197, n° 3, p. 1043-1054, 1996.
- [251] F. Becquart, Y. Chalamet, J. Chen, Y. Zhao, et M. Taha, « Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(ϵ -caprolactone) Synthesis by Reactive Extrusion, 1 - Structural and Kinetic Study », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 294, n° 10, p. 643-650, 2009.
- [252] Y. Zhao, F. Becquart, Y. Chalamet, J. D. Chen, et M. Taha, « Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-Poly(ϵ -caprolactone) by Reactive Extrusion, 2 - Parameter Analysis », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 294, n° 10, p. 651-657, 2009.
- [253] F. Becquart, M. Taha, A. Zerroukhi, Y. Chalamet, J. Kaczun, et M. Llauro, « ϵ -caprolactone grafting on a poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) in the melt without added initiator », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, n° 5, p. 2525-2531, 2007.

- [254] E.-J. Choi, C.-H. Kim, et J.-K. Park, « Synthesis and Characterization of Starch-g-Polycaprolactone Copolymer », *Macromolecules*, vol. 32, n° 22, p. 7402-7408, 1999.
- [255] B. Volkert, A. Lehmann, T. Greco, et M. H. Nejad, « A comparison of different synthesis routes for starch acetates and the resulting mechanical properties », *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, n° 3, p. 571-577, 2010.
- [256] G. Moad, « Chemical modification of starch by reactive extrusion », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 2, p. 218-237, 2011.
- [257] P. Tomasik, Y. J. Wang, et J. Jane, « Facile Route to Anionic Starches. Succinylation, Maleination and Phthalation of Corn Starch on Extrusion », *Starch - Stärke*, vol. 47, n° 3, p. 96-99, 1995.
- [258] V. D. Miladinov et M. A. Hanna, « Starch esterification by reactive extrusion », *Industrial Crops and Products*, vol. 11, n° 1, p. 51-57, 2000.
- [259] M. E. Carr, S. Kim, K. J. Yoon, et K. D. Stanley, « Graft polymerization of cationic methacrylate, acrylamide, and acrylonitrile monomers onto starch by reactive extrusion », *Cereal Chemistry*, vol. 69, n° 1, p. 70-75, 1992.
- [260] D. Rutot, E. Duquesne, I. Ydens, P. Degée, et P. Dubois, « Aliphatic polyester-based biodegradable materials: new amphiphilic graft copolymers », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, n° 3, p. 561-566, 2001.
- [261] P. Dubois, M. Krishnan, et R. Narayan, « Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization », *Polymer*, vol. 40, n° 11, p. 3091-3100, 1999.
- [262] Q. Xu, J. F. Kennedy, et L. Liu, « An ionic liquid as reaction media in the ring opening graft polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules », *Carbohydrate Polymers*, vol. 72, n° 1, p. 113-121, 2008.
- [263] R. Ouhib, B. Renault, H. Mouaziz, C. Nouvel, E. Dellacherie, et J.-L. Six, « Biodegradable amylose-g-PLA glycopolymers from renewable resources », *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, n° 1, p. 32-40, 2009.
- [264] I. Ydens, D. Rutot, P. Degee, J.-L. Six, E. Dellacherie, et P. Dubois, « Controlled Synthesis of Poly(ϵ -caprolactone)-Grafted Dextran Copolymers as Potential Environmentally Friendly Surfactants », *Macromolecules*, vol. 33, n° 18, p. 6713-6721, 2000.
- [265] X.-L. Wang, K.-K. Yang, Y.-Z. Wang, D.-Q. Chen, et S.-C. Chen, « Crystallization and morphology of starch-g-poly(1,4-dioxan-2-one) copolymers », *Polymer*, vol. 45, n° 23, p. 7961-7968, 2004.
- [266] H. Lönnberg, Q. Zhou, H. Brumer, T. T. Teeri, E. Malmström, et A. Hult, « Grafting of Cellulose Fibers with Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(l-lactic acid) via Ring-Opening Polymerization », *Biomacromolecules*, vol. 7, n° 7, p. 2178-2185, 2006.
- [267] Q. Gong, L.-Q. Wang, et K. Tu, « In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization », *Carbohydrate Polymers*, vol. 64, n° 4, p. 501-509, 2006.
- [268] L. Najemi, T. Jeanmaire, A. Zerroukhi, et M. Raihane, « Organic catalyst for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in bulk. Route to starch-graft-polycaprolactone », *Starch - Stärke*, vol. 62, n° 3-4, p. 147-154, 2010.
- [269] T. Gädda et al., « Poly(ϵ -caprolactone)-grafted acetylated anhydroglucose oligomer by ring-opening polymerization—Synthesis and characterization », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, n° 2, p. 1633-1641, 2006.
- [270] C. Nouvel, C. Frochot, V. Sadtler, P. Dubois, E. Dellacherie, et J.-L. Six, « Polylactide-Grafted Dextrans: Synthesis and Properties at Interfaces and in Solution », *Macromolecules*, vol. 37, n° 13, p. 4981-4988, 2004.
- [271] R. Gref, J. Rodrigues, et P. Couvreur, « Polysaccharides Grafted with Polyesters: Novel Amphiphilic Copolymers for Biomedical Applications », *Macromolecules*, vol. 35, n° 27, p. 9861-9867, 2002.
- [272] Q. Xu, Q. Wang, et L. Liu, « Ring-opening graft polymerization of L-lactide onto starch granules in an ionic liquid », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, n° 4, p. 2704-2713, 2008.
- [273] J. Yu, F. Ai, A. Dufresne, S. Gao, J. Huang, et P. R. Chang, « Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Filled with (Starch nanocrystal)-graft-poly(ϵ -caprolactone) », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, n° 9, p. 763-770, 2008.
- [274] W. Yuan, J. Yuan, F. Zhang, et X. Xie, « Syntheses, Characterization, and in Vitro Degradation of Ethyl Cellulose-graft-poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(l-lactide) Copolymers by Sequential Ring-Opening Polymerization », *Biomacromolecules*, vol. 8, n° 4, p. 1101-1108, 2007.

- [275] X. Wang, K. Yang, Y. Wang, Z. Zhou, et Y. Jin, « Synthesis and nuclear magnetic resonance analysis of starch-g-poly(1,4-dioxan-2-one) copolymers », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, n° 14, p. 3417-3422, 2004.
- [276] A. K. Sugih, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, et H. J. Heeres, « Synthesis of poly- ϵ -caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation using silylated starch precursors », *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, n° 2, p. 267-275, 2009.
- [277] C. Yan et al., « Thermoplastic Cellulose-graft-poly(l-lactide) Copolymers Homogeneously Synthesized in an Ionic Liquid with 4-Dimethylaminopyridine Catalyst », *Biomacromolecules*, vol. 10, n° 8, p. 2013-2018, 2009.
- [278] F. Suriano et al., « Synthesis of a family of amphiphilic glycopolymers via controlled ring-opening polymerization of functionalized cyclic carbonates and their application in drug delivery », *Biomaterials*, vol. 31, n° 9, p. 2637-2645, 2010.
- [279] L. Chen et al., « A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules », *Carbohydrate Polymers*, vol. 60, n° 1, p. 103-109, 2005.
- [280] R. Narayan, P. Dubois, et M. Krishnan, « Polysaccharides grafted with aliphatic polyesters derived from cyclic esters », U.S. Patent US 5,578,691/1996.
- [281] K. Khemani, B. Morris, G. Moad, et G. Li, « Reactive extrusion modification of functional polymers and / or polysaccharides », U.S. Patent WO2008/074096.
- [282] P. Le Bail, H. Bizot, M. Ollivon, G. Keller, C. Bourgaux, et A. Buléon, « Monitoring the crystallization of amylose-lipid complexes during maize starch melting by synchrotron x-ray diffraction », *Biopolymers*, vol. 50, n° 1, p. 99-110, 1999.
- [283] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. de Wit, et J. F. G. Vliegthart, « Crystallinity in starch bioplastics », *Industrial Crops and Products*, vol. 5, n° 1, p. 11-22, 1996.
- [284] G. S. Nilsson, L. Gorton, K. Bergquist, et U. Nilsson, « Determination of the Degree of Branching in Normal and Amylopectin Type Potato Starch with ¹H-NMR Spectroscopy Improved resolution and two-dimensional spectroscopy », *Starch - Stärke*, vol. 48, n° 10, p. 352-357, 1996.
- [285] D. Lourdin, H. Bizot, et P. Colonna, « "Antiplasticization" in starch-glycerol films? », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63, n° 8, p. 1047-1053, 1997.
- [286] R. Zullo et 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*, vol. 77, n° 2, p. 376-383, 2009.
- [287] D. Galotta, « A Literature Review of Poly(Lactic Acid) », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, n° 2, p. 63-84.
- [288] I. C. McNeill et H. A. Leiper, « Degradation studies of some polyesters and polycarbonates--2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 11, n° 4, p. 309-326, 1985.
- [289] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, et R. T. Fernandez, « Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study », *Chemosphere*, vol. 71, n° 5, p. 942-953, 2008.
- [290] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, et R. T. Fernandez, « Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions », *Chemosphere*, vol. 71, n° 9, p. 1607-1616, 2008.
- [291] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. Selke, M. Ngouajio, et R. T. Fernandez, « Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n° 10, p. 1919-1926, 2011.
- [292] S. Wu, *Polymer interface and adhesion*. 1982.
- [293] L. Elias, F. Fenouillot, J. -C Majesté, G. Martin, et P. Cassagnau, « Migration of nanosilica particles in polymer blends », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 46, n° 18, p. 1976-1983, 2008.
- [294] G. K. Moates, T. R. Noel, R. Parker, et S. G. Ring, « Dynamic mechanical and dielectric characterisation of amylose-glycerol films », *Carbohydrate Polymers*, vol. 44, n° 3, p. 247-253, 2001.
- [295] M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, et O. Rosati, « Carbamate synthesis from amines and dimethyl carbonate under ytterbium triflate catalysis », *Tetrahedron Letters*, vol. 43, n° 28, p. 4895-4897, 2002.

- [296] T. Sima, S. Guo, F. Shi, et Y. Deng, « The syntheses of carbamates from reactions of primary and secondary aliphatic amines with dimethyl carbonate in ionic liquids », *Tetrahedron Letters*, vol. 43, n^o. 45, p. 8145-8147, 2002.
- [297] E. Pretsch, P. Bühlmann, et C. Affolter, *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data*. Springer, 2000.
- [298] Y. Li et al., « Functional properties of the Maillard reaction products of rice protein with sugar », *Food Chemistry*, vol. 117, n^o. 1, p. 69-74, 2009.
- [299] W. Jiang, S. . Tjong, et R. K. . Li, « Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: effects of interparticle distance and tensile deformation speed », *Polymer*, vol. 41, n^o. 9, p. 3479-3482, 2000.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Composition de l'amidon et de la farine utilisés

	Amidon de maïs	Farine de maïs
Taux d'amidon (% masse sèche)	94	84
Taux d'amylose (% masse sèche)	40	38
Humidité (% masse totale)	12,3	5,7
Protéines (% base amidon sec)	0,4	8,5
Lipides (% base amidon sec)	0,9	1,1
Sucres réducteurs (% base amidon sec)	0,03	0,13
Densité	1,5	1,5

ANNEXE 2 : Composition du Corn gluten meal utilisé

Humidité (% masse totale)	11
Protéines (% masse sèche)	67
Dont :	
Albumines – globulines (%masse sèche)	7
Zéine (%masse sèche)	34
Glutelines (%masse sèche)	17
Matières minérales (% masse sèche)	1
Lipides (% masse sèche)	9
Cellulose (% masse sèche)	2
Amidon (% masse sèche)	19

ANNEXE 3 : Caractéristiques physico-chimiques des polyesters utilisés

	PBAT	PLA
Module d'élasticité (MPa) ^a	80 – 95	3400 – 4000 ^b
Contrainte maximale en traction (MPa) ^a	35 – 44	110 -140 ^b
Allongement à la rupture (%) ^a	560 – 710	100 – 160 ^b
Température de fusion (°C) ^a	110 – 115	150
Température de transition vitreuse (°C) ^c	- 32	55
Température de dégradation (°C) ^d	400	365
Densité (25°C)	1,27	-
Densité (130°C)	1,1	-

^a : données fournisseur

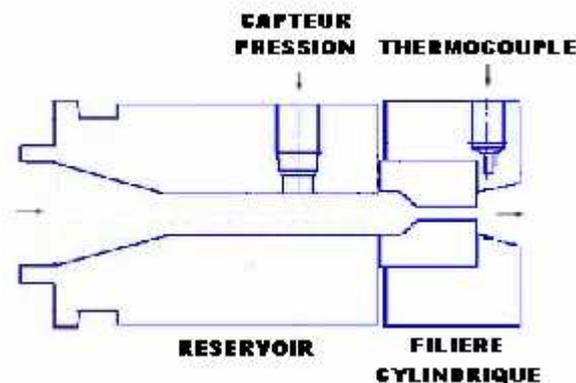
^b : valeurs obtenues sur des films biorientés d'épaisseur 1 mm

^c : mesurée par DSC

^d : mesurée par ATG sous N₂

ANNEXE 4 : Filière rhéologique – Design, traitement des résultats et validation

Une filière rhéologique permettant la mesure de la viscosité sur une extrudeuse monovis et bavis a été conçue en remplacement d'une filière classique. La filière est régulée en température par deux éléments chauffants et de deux thermocouples de mesures de la température. La mesure de la pression est assurée par un capteur de pression DYNISCO situé dans le réservoir en amont de la filière.



Par l'intermédiaire de la pression en amont de la filière et de la mesure de débit en sortie de filière, la contrainte apparente à la paroi, le gradient de vitesse de cisaillement apparent à la paroi et la viscosité apparente peuvent être déterminés selon les relations ci-dessous.

$$\tau_{pa} = \frac{R_c \Delta P}{2L_c} \quad (\text{A4-1})$$

$$\dot{\gamma}_{pa} = \frac{4Q_{v \text{ extrusion}}}{\pi R_c^3} \quad (\text{A4-2})$$

$$\eta_a = \frac{\tau_{pa}}{\dot{\gamma}_{pa}} \quad (\text{A4-3})$$

avec τ_{pa} , contrainte apparente à la paroi, ΔP , différence de pression entre l'entrée du capillaire et la sortie de la filière, R_c , rayon de filière, L_c , longueur de la filière, $\dot{\gamma}_{pa}$, gradient de vitesse de cisaillement apparent à la paroi, $Q_{v \text{ extrusion}}$, débit volumique d'extrusion, η_a , viscosité apparente.

La viscosité en cisaillement réelle peut ensuite être obtenue avec les corrections de Rabinowitch (pour le comportement non-newtonien) et les corrections de Bagley (pour la perte de pression à l'entrée du capillaire), selon les relations ci-dessous. La correction de Bagley nécessite l'utilisation de filières de rapport L/R différents et cette correction devient négligeable pour des rapports L/R élevés.

$$\dot{\gamma}_r = \frac{2m+1}{3m} \dot{\gamma}_{pa} \quad (\text{A4-4})$$

$$\tau_p = \frac{R_c (\Delta P - P_e)}{2R_c} \quad (\text{A4-5})$$

$$m = \frac{d(\log \tau_{pa})}{d(\log \dot{\gamma}_{pa})} \quad (\text{A4-6})$$

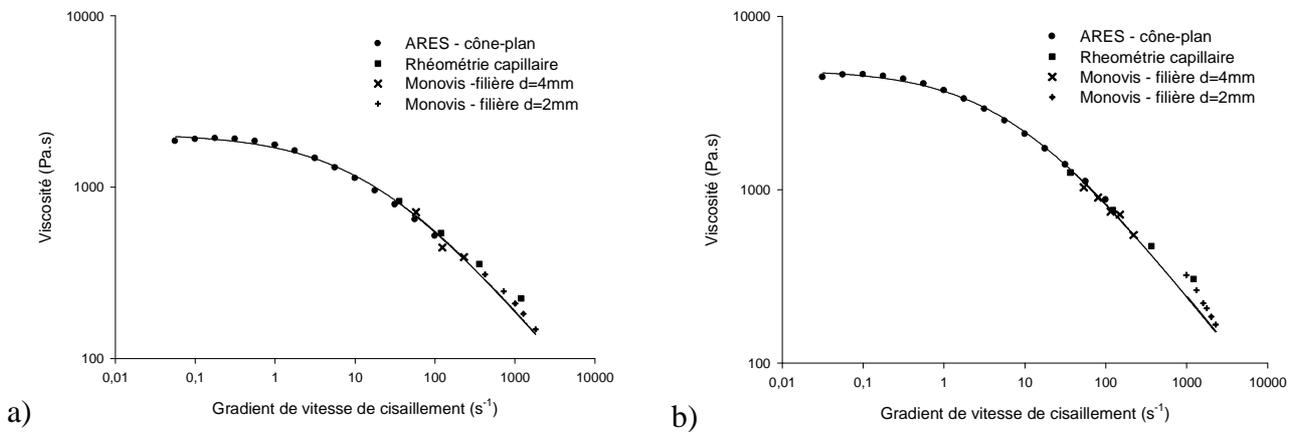
$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{pa}}{\dot{\gamma}_r} \quad (\text{A4-7})$$

avec $\dot{\gamma}_r$, gradient de vitesse de cisaillement, m , indice de pseudoplasticité, τ_p , contrainte réelle à la paroi, P_e , correction de la perte de pression en entrée du capillaire, $\eta(\dot{\gamma})$, viscosité réelle pour un gradient de vitesse de cisaillement donné

Les mesures rhéologiques ont été validées en comparant les viscosités du PBAT obtenues en extrusion monovis (extrudeuse TORAY) équipée de la filière rhéologique décrite ci-dessus et celles obtenues par rhéométrie capillaire et cône-plan. Les corrections classiques de Rabinowitch et de Bagley ont été réalisées en utilisant des filières de diamètre compris entre 2 et 4 mm et de longueur comprise en 5 et 15 mm. La densité des extrudats a été mesurée sur des échantillons sélectionnés à l'aide d'un MFI à 130°C.

Le PBAT a été pressé (T = 150°C, 10 min, 200 bar pour le PBAT) en disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur 2 mm les courbes d'écoulement du PBAT ont été obtenues avec un rhéomètre capillaire INSTRON 3211 et un rhéomètre cône-plan ARES. Le comportement à vitesse de gradient de cisaillement élevé (> 100 s⁻¹) a été étudié par rhéométrie capillaire avec des filières de diamètre de 1,3 mm et de longueurs variables entre 12,5 et 37,5 mm à des vitesses linéaires d'extrusion comprise en 0,2 et 20 cm.min⁻¹. A chaque température étudiée, les corrections de Rabinowitch et de Bagley ont été réalisées. Le comportement à faible gradient de vitesse de cisaillement (<100 s⁻¹) a

été obtenu par rhéométrie dynamique cône-plan ($d = 25 \text{ mm}$, $\theta = 0,1 \text{ rad}$) à déformation imposée avec des balayages en gradient de vitesse de cisaillement pour le PBAT.



Courbes d'écoulement du PBAT à 180°C (a) et à 160°C (b) obtenues par différentes techniques (rhéométrie cône-plan, rhéométrie capillaire, rhéométrie en extrusion)

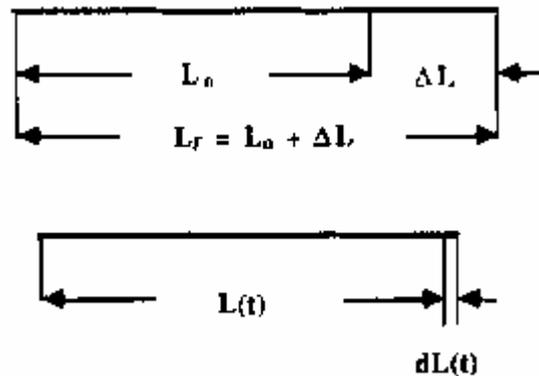
Les mesures réalisées sur le PBAT par rhéométrie capillaire et rhéométrie cône-plan sont en adéquation avec les viscosités mesurées par extrusion à 180°C et 160°C (Figure ci-dessus). Une courbe maîtresse a pu être obtenue pour le PBAT par une modélisation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement avec une loi de Carreau :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a} \quad (\text{A4-8})$$

avec η_0 , la viscosité limite (Pa.s), λ , le temps de relation (s) et a , le coefficient de pseudoplasticité.

Les modélisations fournissent des valeurs de 4930 Pa.s, 0,15 s et 0,59 pour, respectivement, la viscosité limite, le temps de relaxation et le coefficient de pseudoplasticité du PBAT à 160°C et des valeurs de 2050 Pa.s, 0,06 s et 0,56 pour le PBAT à 180°C.

ANNEXE 5 : RME – Traitement des résultats



La mesure de la viscosité élongationnelle a été réalisée avec un rhéomètre élongationnel RME. La mesure de la viscosité élongationnelle nécessite celle de la contrainte appliqué à vitesse de déformation imposée, par le biais des relations ci-dessous, moyennant une correction de la section à la température d'étirage par la densité (130°C).

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t)}{S_0^{130^\circ C} \exp(\dot{\epsilon} t)} = \frac{F(t)}{S_0^{25^\circ C} \left(\frac{\rho^{25^\circ C}}{\rho^{130^\circ C}} \right)^{2/3} \exp(\dot{\epsilon} t)} \quad (\text{A5-1})$$

$$\eta_e(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\epsilon}} \quad (\text{A5-2})$$

avec $\sigma(t)$, la contrainte en fonction du temps, $F(t)$, la force mesurée en fonction du temps, $S(t)$, la section en fonction du temps, $\dot{\epsilon}$, la vitesse de déformation, $S_0^{130^\circ C}$, la section de l'échantillon à 130°C, $S_0^{25^\circ C}$, la section de l'échantillon à 25°C, $\rho^{25^\circ C}$, la densité du matériau à 25°C, $\rho^{130^\circ C}$, la densité du matériau à 130°C et $\eta_e(t)$, la viscosité élongationnelle en fonction du temps.

La vitesse de déformation réelle appliquée est souvent inférieure à celle de consigne. Une correction de la vitesse de déformation réelle est également nécessaire et se réalise par la mesure de la largeur de l'échantillon en fonction du temps, par un système d'imagerie placé au dessus de l'échantillon. La vitesse de déformation réelle est obtenue par la relation ci-dessous.

$$\ln(l(t)) = -0,5 \dot{\varepsilon} t \quad (\text{A5-3})$$

avec $l(t)$, la largeur de l'échantillon en fonction du temps

Enfin, le rapport d'étirage λ est ensuite être relié à la déformation vraie ε_h de l'échantillon, exprimée au sens de Hencky.

$$\lambda = \frac{L(t)}{L_0} \quad (\text{A5-4})$$

$$d\varepsilon_h = \frac{dL(t)}{L(t)} \quad (\text{A5-6})$$

$$\varepsilon_h = \int d\varepsilon_h = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \lambda \quad (\text{A5-7})$$

avec λ , rapport d'étirage, L_0 , longueur initiale de l'échantillon ou distance séparant les chenilles du RME, $L(t)$, longueur de l'échantillon au temps t , ε_h , déformation vraie au sens de Hencky

ANNEXE 6 : Dégradation thermique des polyesters

La dégradation thermique des matrices polyester a été réalisée à l'aide d'un réacteur tricol de 250 ml régulé en température par un bain d'huile à 180°C ou 300°C. Les polyesters ont été séchés sous vide à 80°C pendant une nuit et 50 g de matrice polyester ont été introduit dans le réacteur équipé d'une ancre contrôlée par un moteur et d'un flux d'azote préalablement séché sur une colonne de silice. Après un équilibrage de la température du réacteur durant 20 min, la dégradation thermique a été étudiée sur une période d'une heure. Les matrices dégradées ont ensuite été retirées du réacteur, refroidies et stockées en attendant les analyses ultérieures.

La caractérisation des produits de dégradation thermique des polyesters a été réalisée par analyse de masse MALDI-TOF. Les produits dégradés ont été dissous dans une matrice de dithranol à 10g.L⁻¹ dans du CHCl₃. Un sel de sodium à 10 g.L⁻¹ dans de l'acétone est ajouté. Un goutte est ensuite déposée sur une plaque d'analyse MALDI puis analysée par un analyseur MALDI-ToF Voyager DE-STR (source laser azote $\lambda = 337$ nm en mode réflectron positif). Les résultats obtenus ont été traités manuellement par soustraction du sodium ($m/z = 23$) et de l'ion matrice ($m/z = 685$).

Les cinétiques de dégradation du PBAT et du PLA à 180°C et 200°C ont été obtenues avec rhéomètre cône-plan ARES ($d = 25$ mm, $\theta = 0,1$ rad) à déformation imposée. Le PBAT et le PLA, préalablement séchés à 60°C, ont été pressés (150°C, 10 min, 200 bar pour le PBAT ; 200°C, 10 min, 200 bar pour le PLA) en disques de diamètres 25 mm et d'épaisseur 2 mm, découpées puis conditionnées sous vide à 60°C durant une nuit si besoin. Des déformations de 3% pour le PBAT et le PLA ont été choisies pour le balayage en temps et le suivi de la viscosité en fonction du temps a ensuite été étudié à une fréquence de 1 rad.s⁻¹.

ANNEXE 7 : Dosage du glycérol par dérivation et chromatographie phase gazeuse

Le dosage du glycérol a été réalisé par chromatographie phase gazeuse couplé spectrométrie de masse (CPG-SM) après silylation du glycérol afin de réduire son point d'ébullition et rendre son dosage possible par cette méthode d'analyse. L'extraction du glycérol dans les échantillons a été réalisée dans la pyridine (Aldrich, anhydre 99,5%). Un chromatographe couplée au spectromètre de masse HP G1800A séries GCD a été utilisé. Le gaz vecteur est l'hélium à un débit de 1mL/min. Une colonne capillaire INNOWAX de longueur 30m, de diamètre 0,25mm avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol réticulé d'épaisseur 0,25µm. L'injecteur et le détecteur sont chauffés à 220 C et 250°C, respectivement. Le volume de solution injecté est de 1µl avec un split ratio de 100. Le programme de température appliqué se compose d'un maintien à 80°C pendant 1 min, d'une montée en température à 140°C avec une vitesse de 10°C/min puis d'une stabilisation pendant 2 min.

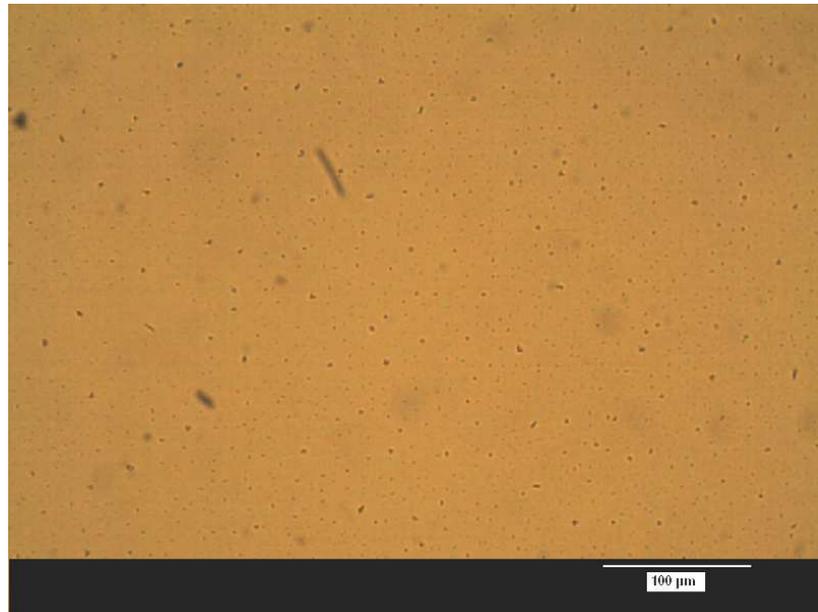
Une courbe de calibration avec un étalon interne de cyclohexanone (Prolabo, analytique pureté 99%) a été préalablement effectuée avec cinq solutions étalons ($C_{\text{glycérol}} = 6,96.10^{-2}$ à $3,00.10^{-1}$ g.L⁻¹ de pyridine ; $C_{\text{cyclohexanone}} = 3,80.10^{-1}$ à $4,74.10^{-1}$ g.L⁻¹ de pyridine) préparées par dilution à partir de deux solutions mères de concentration connue ($C_{\text{glycérol}} = 1,35$ g.L⁻¹ et $C_{\text{cyclohexanone}} = 1,73$ g.L⁻¹). Avant l'analyse par CPG-SM les solutions ont été silylées avec 20 – 100 µl de N-Méthyl-N-(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (MSTFA, Aldrich) pour 1ml de solution à analyser dans un flacon de chromatographie avec septum à 60°C durant 2 h. Par réaction entre le glycérol et le MSTFA, des groupements triméthylsilyl remplacent totalement les groupements hydroxyle du glycérol. Le rapport d'aire du glycérol et du cyclohexanone ($S_{\text{glycérol}}/S_{\text{cyclohexanone}}$) en fonction du rapport de leurs concentrations ($C_{\text{glycérol}}/C_{\text{cyclohexanone}}$) permet d'obtenir une droite de calibration et la relation ci-dessous.

$$\frac{S_{\text{glycérol}}}{S_{\text{cyclohexanone}}} = 6,41 \times \frac{C_{\text{glycérol}}}{C_{\text{cyclohexanone}}} - 0,04 \quad (\text{A7-1})$$

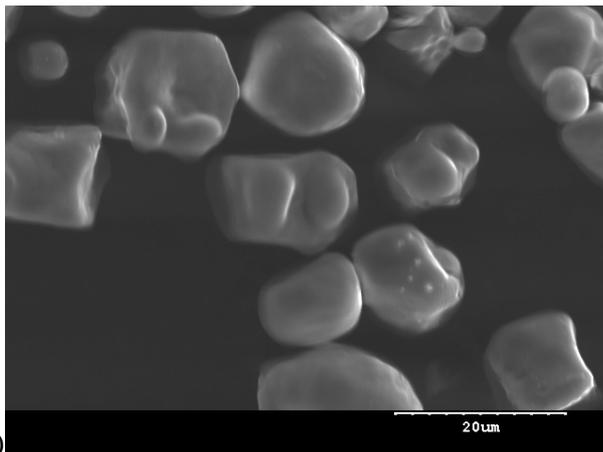
Pour l'extraction du glycérol et son dosage, 200 mg de l'échantillon à analyser (contenant approximativement 10% massique de glycérol) est ajouté à 10 ml de pyridine. L'extraction est réalisée à température ambiante durant une semaine sous agitation constante. 2 ml de l'extrait est dilué avec 5 ml de pyridine et 2 ml de solution mère de cyclohexanone ($C_{\text{cyclohexanone}} = 1,73$ g.L⁻¹).

La silylation est ensuite effectuée dans un vial de chromatographie avec 20 – 100 µl de MSTFA pour 1ml de solution à analyser à 60°C durant 2 h.

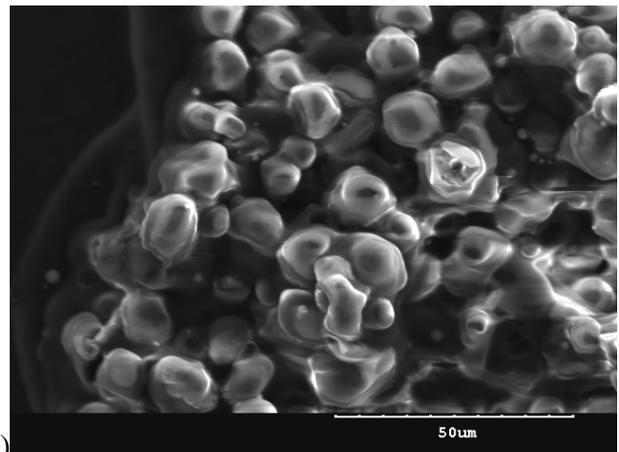
ANNEXE 8 : Observations microscopiques des systèmes réactifs THP2M – TMC et Amidon – TMC



Séparation de phase en cours de polymérisation du TMC amorcé par le TH2PM (150°C, 2min)



a)



b)

Observations par microscopie électronique à balayage des granules d'amidon avant (a) et après (b) la réaction de polymérisation du TMC

Ces travaux menés à l'IMP@UJM ont pour objectifs la réalisation de films minces alimentaires 100% compostables par extrusion gonflage, thermoformage et biétirage. Des mélanges à base de farine plastifiée et de polyesters compostables ont été étudiés. La farine peut être déstructurée par extrusion bivaux en présence de glycérol de manière similaire à l'amidon. La farine thermoplastique, ainsi obtenue, présente toutefois des différences notables avec l'amidon mais ne répond toujours pas aux applications visées. Son mélange avec des matrices polyester (PBAT et PLA) dans un procédé d'extrusion bivaux a été réalisé et les morphologies caractérisées. La dispersion de la farine thermoplastique dans le PBAT, de type goutte / matrice, a été mise en étroite relation avec leur comportement rhéologique. Les propriétés mécaniques à l'état solide résultantes de ces mélanges ont été discutées en terme de microstructures, déformabilité de la phase dispersée et de l'adhésion à l'interface. Avec des charges modèles mélangées dans le PBAT et des analyses microscopiques sous déformation, le comportement mécanique de la phase dispersée a été clarifié. A l'état fondu, ces mélanges proposent des propriétés intéressantes mais limitées par les modifications de la matrice lors de son mélange avec la farine. Des défauts inhérents à la farine plastifiée et aux mélanges de polymères non compatibilisés ont été identifiés et une chimie adaptée a été développée. La polymérisation par ouverture de cycle du triméthylène carbonate à partir de fonctions hydroxyle en présence de catalyseurs organiques ou amorceurs organométalliques montre des cinétiques de réaction intéressantes pour un procédé d'extrusion réactive. Des fonctions hydroxyle modèle d'environnement chimique et stérique proche de l'amidon ont été utilisées pour l'amorçage de la polymérisation et les résultats ont été transposés aux fonctions hydroxyle de l'amidon, en présence ou non de glycérol. Une modification chimique de la farine thermoplastique, par greffage d'un polycarbonate, a donc été réalisée en extrusion réactive couplée au mélange avec le PBAT. Les effets compatibilisants ont ensuite été discutés en terme de microstructures, de réactions chimiques à l'interface farine plastifiée / PBAT et de modifications de la matrice PBAT. Les propriétés mécaniques de ces mélanges à l'état solide et fondu montrent des effets liés à la modification de l'interface.

Thin compostable films for extrusion blowing, thermoforming and biaxial stretching are in the scope of these works. Blend of thermoplastic flour and compostable polyesters are proposed and studied. Corn flour can be processed in a twin-screw extruder with glycerol in a similar way than starch. Thermoplastic flour shows some differences with starch but still cannot be used in thin film applications. Thermoplastic flour was blended in a melt state with a compostable polyester matrix, PBAT. Matrix / particle morphologies were achieved and linked with individual rheological behaviour. Good global mechanical properties results from these morphologies were discussed in terms of microstructures, dispersed phase deformation under stress and interface properties. Model particles blends with PBAT and microscopical investigations confirmed the mechanical behaviour of the dispersed phase. These blends still suffer from inherent problems concerning thermoplastic flour and uncompatibilized blends. A suitable chemistry was developed to overcome these defects based on monomer polymerization from starch. Ring opening polymerization of trimethylene carbonate in presence of hydroxyl functions and organic catalyst or organometallic initiators displays interesting reaction rates for a reactive extrusion process. Model co-initiators with chemical and sterical environments close to starch were used and transposed. Thermoplastic flour modification by polycarbonate grafting was achieved in a reactive extrusion process coupled with his blending in a melt state with PBAT matrix. Compatibilization effects were discussed in terms of microstructures, interface reactions and matrix modifications. Interface modifications were evidenced on mechanical properties of these blends.