



Design one-step de nouveaux matériaux polymères 3D à microréservoirs via un procédé continu

Dara Nguyen

► To cite this version:

Dara Nguyen. Design one-step de nouveaux matériaux polymères 3D à microréservoirs via un procédé continu. Polymères. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSES007 . tel-04012953

HAL Id: tel-04012953

<https://theses.hal.science/tel-04012953>

Submitted on 3 Mar 2023

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

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



N°d'ordre NNT : 2022LYSES007

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Jean Monnet, Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Ecole doctorale 488 Sciences Ingénierie Santé SIS

Spécialité / discipline de doctorat :
Chimie et sciences des matériaux

Soutenue publiquement le 04/02/2022, par :
Dara Nguyen

Design one-step de nouveaux matériaux polymères 3D à microréservoirs via un procédé continu

Devant le jury composé de :

David, Laurent	Professeur, Université Lyon 1	Président
Virgilio, Nick Grisel, Michel	Professeur agrégé, Polytechnique Montréal Professeur, Le Havre-Université de Normandie	Rapporteur Rapporteur
Desse, Melinda Jegat, Corinne	Maîtresse de conférence, UJM Maîtresse de conférence, UJM	Co-directrice Directrice

RESUME

Les matériaux polymères fonctionnels ouvrent un large champ d'applications dans de nombreux domaines tels que l'alimentaire, le cosmétique et le médical. Dans ces travaux de thèse, on souhaite formuler en milieu fondu un matériau polymère poreux à la surface duquel un principe actif lipophile est encapsulé, dans l'optique d'une libération contrôlée. Afin d'obtenir cette structure complexe en une étape, les tensions interfaciales entre les différents composés du mélange sont analysées selon la théorie des coefficients d'étalement. Quatre huiles de viscosité et polarité différentes sont introduites dans deux systèmes de polymères matriciels, polyéthylène-co-octène (PE)/poly-oxy-éthylène (POE) et poly ϵ -caprolactone (PCL)/POE. Parmi les critères de sélection de ces composés, un mélange de polymères avec une interface hydrophobe/hydrophile semble judicieux pour l'extraction sélective donnant la structure poreuse et car ces systèmes sont peut étudiés. De plus, les polymères sont biocompatibles et les additifs sont biosourcés.

On montre que les prédictions du modèle ne sont pas toujours vérifiées dans le mélange de haute tension interfaciale PE/POE car les effets de viscosité sont plus importants que les effets de tension interfaciale. Dans le système de faible tension interfaciale PCL/POE, le modèle est vérifié et l'huile se place à l'interface sous forme de microgouttelettes (mouillage partiel). La taille de la morphologie du mélange est ensuite réduite par le caséinate de sodium, qui permet aussi de stabiliser l'huile végétale sous forme de microréservoirs à l'interface. Afin de consolider ces microréservoirs par réaction de réticulation avec le caséinate de sodium, l'amidon oxydé est ajouté au mélange. Ce dernier réagit avec la protéine sans pour autant se placer préférentiellement autour des microréservoirs. Ces travaux montrent les dynamiques qui régissent l'auto-assemblage en fondu d'un système complexe avec des composés de nature, polarité et viscosité très différentes.

ABSTRACT

Functional polymer materials can be used in a large scope of applications in fields such as food, cosmetics and medical industries. In this PhD work, we intend to formulate a porous polymer material with, on its surface, a lipophilic active substance encapsulated *via* a melt process. In order to reach this complex structure in one step, the interfacial tensions between the blend components are analyzed through the spreading coefficient theory. Four oils with different viscosities and polarities are introduced in two different melt blends: polyethylene-co-octene (PE)/poly-ethylene oxide (PEO) and poly ϵ -caprolactone (PCL)/PEO. Amongst the criteria to choose those components, a polymer blend with a hydrophobic/hydrophilic interface seems relevant for the selective extraction giving place to the porous material, and because studies on such systems are scarce. Moreover, polymers are biocompatible and additives are biosourced.

We show that the spreading coefficient theory predictions do not always match the experimental results with the high interfacial tension polymer blend PE/PEO because the viscosity effects are more important than the interfacial tension effects. In the low surface tension polymer blend PCL/PEO, the predictions match the experiment and the oil droplets are located at the polymer interface (partial wetting). The size of the blend morphology is then lowered with sodium caseinate, which also stabilizes the vegetal oil as microcapsules at the interface. In order to strengthen those microcapsules through cross-linking with sodium caseinate, oxidized starch is added to the blend. It reacts with the protein without preferentially staying on the microcapsules surface. This study shows the dynamics driving the auto-assembly of a melted complex system with components of different natures, polarities and viscosities.

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidée dans ce travail de thèse.

Tout d'abord les membres du jury, Nick VIRGILIO, Michel GRISEL, Françoise FENOUILLOT et Laurent DAVID pour leurs regards avisés sur mes travaux. Un grand merci à Corinne JEGAT et Melinda DESSE qui m'ont encadrée et accompagnée tout au long de ce projet.

Je remercie Nora MALLOUK-FORGES, Yaya LEFKIR, Laura COURTY, Pierre ALCOUFFE, Agnès CREPET, Olivier BOYRON et Claire CERCLE qui ont pris de leur temps pour m'aider dans mes expériences. Je remercie Fabien, Caroline, Christian, Jean-Charles, Nathalie, Gilles, Frédéric, Cyril, Benoît, Yvan, Marlène, Claude, Agnès pour leur disponibilité et leur aide au sein du laboratoire IMP Saint-Etienne.

Merci à l'ensemble des docs, post-docs, stagiaires et ingés que j'ai côtoyé au labo, en particulier celles et ceux qui ont partagé mon bureau, les temps de repas et les temps de pause. Une petite pensée pour Ash qui a insisté, désolé pour les autres il fallait demander aussi 😊

Merci à ma maman qui m'a encouragée à faire des études jusqu'ici.

J'aimerais aussi remercier les personnes qui ont façonné ma vie en parallèle de cette thèse.

Pour son soutien quotidien et bien plus encore, un merci infini à Noé. A chaque moment de découragement lors de ma thèse, je me souvenais du jour où tu m'as dit que les gens qui ne finissent pas leur thèse se retrouvent à faire des réunions avec Thierry A. Une source de motivation éternelle.

Merci aux ami.e.s qui sont toujours là, dans les bons comme dans les mauvais moments : Leyna, Armand, Margot, Roman, Héloïse, Marine, Elise, Alice, Lola, Antoine, Marion, Elisa. Merci à Djé.

Merci aux copines de l'association Les serviettes se mettent au vert, une bulle de bienveillance et de proactivité pour lutter contre la précarité menstruelle, ou comment combiner féminisme, écologie et solidarité en une action : Elise, Marine, Héloïse, Alexandra, Juliette, Margot, Amandine. Merci aussi à toutes les personnes avec qui j'ai travaillé dans le cadre de cette association.

Merci aux membres de l'association Conscience et Impact Ecologique, qui œuvrent chaque jour pour éveiller les consciences sur les enjeux écologiques avec une approche intersectionnelle que je n'ai vue nulle part ailleurs. Une pensée particulière pour les personnes avec qui j'échange quotidiennement sur la trésorerie de l'association, Floyd, Lucille, Charlotte, Pauline, Yann, Morgan.

Merci aux wiktionnaristes et wikipédistes qui n'ont aucune idée que je fais une thèse, aux collègues de la patrouille, aux IP de passage. On ne se connaît pas et pourtant nous défendons tous les jours une vision de la connaissance et de l'internet libre, gratuite et collaborative qui est malheureusement encore minoritaire. Je n'aurais pas réussi mon challenge « Ma thèse en 180 pages wiki », mais ce n'est pas à cause du côté wiki 😊

Merci aux copines de puzzle : Sonia, Nath, Camille, Anastasia, Nina, Emma. Comme quoi, tout est prétexte à rencontrer des gens sympas !

Merci à l'équipe des Arpenteurs, Julien, Agathe et Olivier, de m'avoir fait confiance et de m'avoir offert une porte de sortie.

LISTE DES SIGLES

CNSL	Huile de coque de noix de cajou
EOC	poly(éthylène-co-octène)
EVA	Poly(éthylène-co-vinylacétate)
GO	Oxyde de graphite
HDPE	Polyéthylène haute densité
HNO	Huile de noisette
HRI	Huile de ricin
iPP	Polypropylène isotactique
LDPE	Polyéthylène basse densité
MWNT	Nanotubes de carbone multi-feuillets
NaCas	Caséinate de sodium
PA6	Polyamide 6
PBAT	Poly(butylène adipate-co-téréphthalate)
PBS	Poly(butylène succinate)
PC	Polycarbonate
PCL	Poly ϵ -caprolactone
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PE- <i>g</i> -MA	Polyéthylène-greffé-anhydride maléique
PEG	Poly(éthylène glycol)
PHBV	Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)
PLA	Acide polylactique
PMMA	Poly(méthyl méthacrylate)
POE	Poly-oxy-éthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
SAN	Poly(styrène-co-acrylonitrile)
SEBS	Poly(styrène- <i>b</i> -(éthylène-co-butylène)- <i>b</i> -styrène)
SEBS- <i>g</i> -MA	SEBS-greffé-anhydride maléique

TABLE DES MATIERES

Résumé	3
Abstract	3
Remerciements	5
Liste des sigles	7
Table des matières	9
Introduction générale.....	13
1. Bibliographie.....	17
1.1. Mélanges binaires de polymères non-miscibles à l'état fondu.....	17
1.1.1. Formation de la morphologie	17
1.1.1.1. Mécanismes de déformation et rupture de goutte	17
1.1.1.2. Mécanismes de coalescence	20
1.1.1.3. Co-continuité	22
1.1.2. Paramètres influençant la morphologie	23
1.1.2.1. Composition	23
1.1.2.2. Rapport de viscosité	24
1.1.2.3. Elasticité.....	26
1.1.2.4. Tension interfaciale	26
1.1.2.5. Procédé.....	27
1.2. Morphologie des mélanges ternaires de polymères sans et en présence d'une phase mineure de très faible viscosité	29
1.2.1. Modèle des coefficients d'étalement et autres modèles de prédiction de la morphologie.....	29
1.2.2. Morphologie des mélanges ternaires de polymères	31
1.2.3. Morphologie des mélanges de polymères avec un liquide Newtonien non-miscible ou en présence d'une phase mineure de très faible viscosité	33
1.2.4. Introduction d'une huile végétale dans un mélange de polymères immiscibles.....	34
1.3. Compatibilisation des mélanges polymères.....	35
1.3.1. Morphologie et compatibilisation des mélanges co-continus PE/POE et PCL/POE.....	35
1.3.2. Utilisation de molécules d'origine naturelle comme compatibilisant	39
1.4. Conclusion	40
2. Matériel et Méthode	43
2.1. Constituants et réalisation des matériaux	43
2.1.1. Choix et nature des polymères	43
2.1.2. Choix et nature des huiles.....	44
2.1.3. Molécules d'origine naturelles utilisées comme compatibilisants ou agents d'encapsulation..	45

2.1.4.	Mélange à l'état fondu.....	46
2.2.	Propriétés thermiques et rhéologiques des polymères.....	47
2.2.1.	Propriétés thermiques.....	47
2.2.2.	Propriétés rhéologiques : viscosité et élasticité	48
2.2.3.	Sélection du PE ENGAGE pour le système modèle	49
2.3.	Caractérisations physico-chimiques des matériaux sélectionnés.....	51
2.3.1.	Masse volumique.....	51
2.3.2.	Paramètres de solubilité des huiles	52
2.3.3.	Tension de surface	53
2.3.3.1.	Détermination à température ambiante : goutte pendante	54
2.3.3.2.	Détermination des composantes polaires et dispersives : goutte posée	54
2.3.3.3.	Tensions de surface mesurées des composés purs.....	55
2.3.3.4.	Calcul des tensions interfaciales entre les composés	56
2.3.3.5.	Détermination à l'état fondu : modèle de Gramespacher	57
2.3.3.6.	Relaxation de goutte	57
2.3.3.7.	Mise en œuvre des différentes techniques de mesure de tension de surface.....	58
2.3.3.8.	Modèle théorique des coefficients d'étalement.....	59
2.3.4.	Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	61
2.3.5.	Rhéologie	61
2.4.	Caractérisation de la morphologie	61
2.4.1.	Taux de continuité	61
2.4.2.	Granulométrie des extraits à l'eau	62
2.4.3.	Surfaçage – préparation d'échantillon pour la microscopie à balayage.....	63
2.4.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	63
2.4.5.	Détermination de la taille de la morphologie.....	63
2.4.6.	Localisation des huiles	65
2.4.6.1.	Localisation des huiles PDMS par EDX (Energie Dispersive de rayons X) au MEB	65
2.4.6.2.	Localisation des huiles végétales par microscopie confocale	65
3.	Caractérisation des mélanges binaires PE/POE et PCL/POE	67
3.1.	Influence de la composition sur la morphologie des mélanges PE/POE.....	67
3.2.	Influence du temps de recuit sur la morphologie des mélanges PE/POE	69
3.2.1.	PE/POE 75/25 %vol	70
3.2.2.	PE/POE 56/44 %vol	70
3.2.3.	Mélanges co-continus : PE/POE 50/50 et 35/65 %vol	71
3.2.4.	PE/POE 25/75 %vol	72

3.2.5.	Choix des compositions et du temps de recuit	73
3.3.	Granulométrie des extraits à l'eau du mélange PE/POE 35/65	73
3.4.	Vérification de la stabilité thermique des systèmes sélectionnés	75
3.5.	Vérification des caractéristiques thermiques des systèmes sélectionnés	76
3.6.	Propriétés rhéologiques des mélanges PE/POE 35/65 et 75/25	78
3.7.	Morphologie du mélange PCL/POE 35/65	79
3.8.	Conclusion	80
4.	Mélanges ternaires polymère/polymère/huile	81
4.1.	Stabilité thermique des mélanges ternaires PE/POE/huile	81
4.1.1.	Perte de masse avec la température	81
4.1.2.	Températures de cristallisation et de fusion	82
4.2.	Influence de la viscosité de l'huile sur les mélanges PE/POE	82
4.2.1.	Localisation du PDMS dans les mélanges PE/POE en fonction de sa viscosité	82
4.2.2.	Influence de la viscosité de l'huile PDMS sur la morphologie du mélange	84
4.2.2.1.	Influence de la viscosité de l'huile PDMS sur la morphologie dispersée	84
4.2.2.2.	Influence de la viscosité de l'huile PDMS sur la morphologie co-continue	85
4.3.	Influence de la polarité de l'huile sur les mélanges PE/POE	86
4.3.1.	Localisation des huiles polaires dans les mélanges PE/POE	86
4.3.2.	Influence de la polarité de l'huile sur la morphologie du mélange PE/POE	87
4.3.2.1.	Influence de la polarité de l'huile sur la morphologie dispersée	87
4.3.2.2.	Influence de la polarité de l'huile sur la morphologie co-continue	89
4.4.	Granulométrie des extraits à l'eau des mélanges ternaires PE/POE/huile	92
4.5.	Propriétés rhéologiques des mélanges ternaires PE/POE/huile	94
4.6.	Morphologie des mélanges PCL/POE/huile	98
4.6.1.	Localisation des huiles dans les mélanges ternaires PCL/POE/huile	98
4.6.2.	Influence de la présence d'huile sur la morphologie des mélanges ternaires PCL/POE/huile	100
4.7.	Conclusion	100
5.	Compatibilisation du mélange PCL/POE et stabilisation des gouttelettes d'huile végétale par le caséinate de sodium	103
5.1.	Compatibilisation du mélange PCL/POE	103
5.1.1.	Choix du mode d'incorporation du caséinate de sodium	103
5.1.2.	Influence de la concentration du caséinate de sodium dans le mélange	105
5.2.	Stabilisation des gouttelettes d'huile à l'interface PCL/POE	107
5.2.1.	Caractérisation des mélanges PCL/POE/HNO/NaCas recuits durant 15 minutes	107
5.2.2.	Caractérisation des mélanges PCL/POE/HNO/NaCas à 1 heure de recuit	109

5.3.	Conclusion	114
6.	Consolidation des microréservoirs HNO/POE par réticulation du NaCas	115
6.1.	Caractérisation de l'amidon oxydé.....	115
6.1.1.	Test au Lugol	116
6.1.2.	Spectroscopie infrarouge	117
6.1.3.	Perte de masse avec la température mesurée par ATG	117
6.1.4.	DSC.....	118
6.1.5.	Dosage des fonctions aldéhyde de l'amidon oxydé.....	119
6.2.	Tests préliminaires en solution de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé 119	
6.2.1.	Mise en évidence de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé	119
6.2.2.	Suivi de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé en fonction de la température	121
6.3.	Morphologie des matériaux en présence d'amidon oxydé.....	122
6.4.	Conclusion	126
7.	Conclusion générale	127
	Références.....	131
	Annexes	149
	Annexe 1 – Données fournisseur pour les polymères de la gamme ENGAGE	149
	Annexe 2 – Poster présenté lors de la journée de la recherche de l'école doctorale (juin 2020) ..	151

INTRODUCTION GENERALE

L'encapsulation est un procédé d'intérêt dans de nombreux domaines tels que l'alimentaire, les cosmétiques ou le médical car il permet d'isoler une molécule active, de la préserver et de la libérer de façon contrôlée dans le temps. Les matériaux polymères poreux, obtenus par extraction sélective d'une phase polymère dans un mélange binaire co-continu, sont un support de choix pour ces microcapsules car ils présentent une quantité de surface accessible importante et peuvent être facilement mis en forme par extrusion en fondu. On peut imaginer des applications comme des films d'emballage alimentaire avec des capsules contenant un actif antioxydant, des flacons de produits cosmétiques avec des capsules contenant un parfum, ou encore un pansement avec des capsules contenant un actif coagulant.

Un tel matériau se placerait dans la famille des matériaux polymères à propriétés fonctionnelles, ici la délivrance d'actifs lipophiles avec une action efficace proférée par la grande surface d'échange, et une action prolongée grâce à la libération contrôlée de l'actif. Si les microcapsules sous forme de matériaux dispersables sont largement étudiées depuis une trentaine d'années, l'intérêt pour les matériaux non dispersables (films, flacons) est plus récent. L'une des applications développées est les matériaux polymères auto-réparants. Ceux-ci contiennent des microcapsules d'un agent réparant : lorsque le matériau est perforé, les capsules sont cassées et libèrent leur actif qui vient cicatrifier l'ouverture du matériau. Une autre application, plus proche de ce qui sera traité dans ce travail de thèse, est l'encapsulation d'huiles essentielles dans les emballages alimentaires pour remplacer les conservateurs synthétiques. Sans encapsulation, ces huiles se dégradent durant le procédé de fabrication. Toutefois, le séchage et la dispersion de telles capsules sont délicats, et les contraintes exercées lors de certains procédés de mise en forme en fondu de matériaux polymères peuvent les briser.

Actuellement, les matériaux à microréservoirs présentent des objets dispersés de façon plus ou moins homogène. Dans ces travaux, nous cherchons à maîtriser la répartition des microréservoirs pour mieux contrôler l'effet du principe actif, et notamment son relargage. L'objectif de ces travaux est donc de former un matériau polymère poreux avec des microcapsules (ou microréservoirs) à sa surface (Figure 1), et que cette architecture s'auto-organise *in situ* lors du mélange en procédé continu fondu, en une seule étape.

Les problématiques principales sont : comment piloter l'auto-assemblage d'un matériau polyphasique complexe ? Comment former et stabiliser des capsules lipophiles à l'interface d'un mélange de polymères ? Une des difficultés se trouve dans le fait qu'à chaque ajout d'additif, les énergies de surface changent, entraînant un changement de morphologie du matériau.

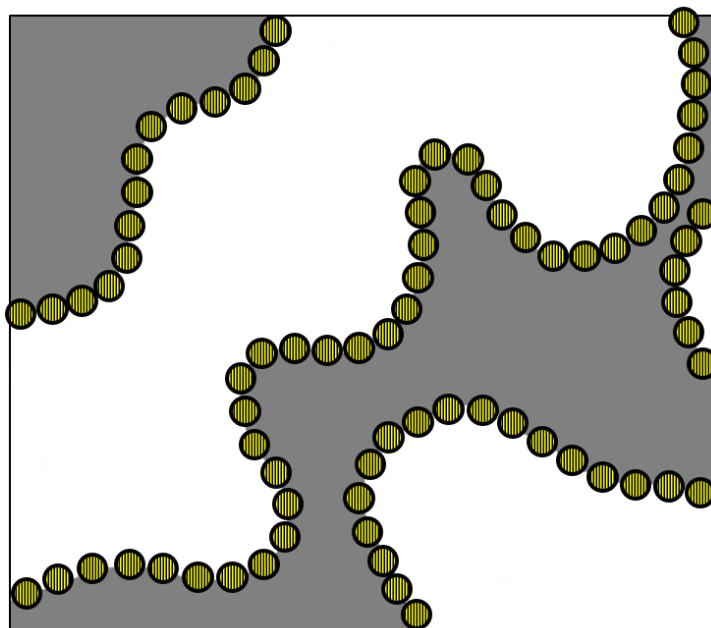


Figure 1 : Vue 2D du matériau souhaité. En blanc, le vide laissé par la phase polymère extraite ; en gris, la phase polymère résiduelle ; en jaune rayé noir, l'actif encapsulé par une membrane (cercle noir).

Le mélange permettant d'obtenir ce matériau complexe devra contenir au moins deux polymères matriciels, le principe actif et la biomolécule permettant de former la membrane autour de l'actif. Un des paramètres principaux qui pilote le positionnement des composés les uns par rapport aux autres est la tension de surface. Le modèle des coefficients d'étalement permet de prédire l'auto-organisation des phases à partir des valeurs de tensions interfaciales. Nous l'utiliserons pour sélectionner des composés d'intérêt.

Le choix initial des matériaux se fera selon les critères suivants. Les polymères choisis devront être biocompatibles afin de pouvoir s'inscrire dans des applications médicales. Ils devront avoir des propriétés thermiques et visqueuses proches afin de faciliter le mélange en fondu. Il devra être possible d'extraire l'un des deux polymères par dissolution dans un solvant qui ne solubilise pas l'autre polymère. Pour ce faire, on choisit un polymère hydrophobe et un polymère hydrophile : ce type de système a peu été étudié dans le domaine des mélanges de polymères en fondu. De plus, le polymère hydrophile est hydrosoluble, ce qui permet d'avoir un procédé en accord avec les principes de la chimie verte. Pour la même raison, on cherchera un actif et une membrane d'origine naturelle et biocompatibles. L'actif sera modélisé par des composés lipophiles de type huile, de nombreux principes actifs étant lipophiles.

Les mélanges se feront en fondu, à une température suffisamment basse pour préserver les molécules utilisées. Les composants de mélange seront pré-mélangés à température ambiante avant le mélange afin d'introduire tous les composants au même moment.

Ce mémoire s'articule en 6 chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique qui présentera l'état des connaissances sur les thématiques abordées dans ces travaux : la formation de la morphologie des mélanges de polymères, en particulier la morphologie co-continue ; la morphologie des mélanges ternaires, en particulier lorsque l'une des phases est minoritaire et beaucoup moins visqueuse que les deux majoritaires ; et la compatibilisation des mélanges de polymères.

- Le deuxième chapitre présente les techniques et protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Le choix des matériaux et leurs propriétés sont précisés, ainsi que les prédictions d'auto-organisation du modèle des coefficients d'étalements pour les différents systèmes envisagés.
- Le troisième chapitre présente la caractérisation des mélanges binaires de polymères en fonction de la composition, du temps de recuit et de la nature des polymères. A l'issue de cette étude, deux compositions d'intérêt et une durée de recuit seront sélectionnées, et les mélanges correspondant à ces conditions seront caractérisés de façon plus approfondie.
- Le quatrième chapitre s'intéresse aux mélanges ternaires polymère/polymère/huile. Leurs propriétés thermiques et rhéologiques seront comparées à celles des mélanges binaires. Les différents types d'huile seront localisés au sein du mélange, et cette localisation sera confrontée à la prédiction du modèle des coefficients d'étalement.
- Dans le cinquième chapitre, on introduit une protéine dans le mélange polymère/polymère huile afin de quantifier son effet compatibilisant. Cet effet s'applique sur la taille de la morphologie dictée par la tension interfaciale polymère/polymère, mais peut aussi stabiliser l'huile modélisant le principe actif à l'interface entre les deux polymères, tel que souhaité afin d'obtenir la structure présentée dans la Figure 1.
- Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, on tente de consolider la membrane de polymère d'origine végétale autour des gouttes d'huile à l'interface entre les deux polymères. Pour ce faire, on a modifié chimiquement un polysaccharide pouvant réagir avec le compatibilisant. La synthèse et la réaction avec le compatibilisant seront caractérisées, avant d'introduire ce composé dans le mélange et d'observer son effet sur la morphologie.

1. BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre présente un état de l'art et une base théorique pour les thématiques qui sont abordées dans ces travaux de thèse. Seront traités les mélanges binaires de polymères non-miscibles, les mécanismes de formation de leur morphologie et les paramètres l'influençant ; les mélanges ternaires et en particulier avec des écarts de viscosité importants ; et la compatibilisation des mélanges notamment à l'aide de molécules d'origine naturelle.

1.1. Mélanges binaires de polymères non-miscibles à l'état fondu

Les mélanges binaires de polymères non-miscibles sont couramment employés afin de profiter des propriétés des deux polymères ou bien d'obtenir un matériau poreux par extraction de l'une des phases co-continues [1]. Dans notre étude, c'est cette deuxième voie que nous allons suivre.

Dans cette partie sont décrits les mécanismes amenant à la morphologie co-continue et les paramètres pouvant influencer cette morphologie.

1.1.1. Formation de la morphologie

La morphologie d'un mélange binaire de polymères non-miscibles se construit lors de leur mélange en fondu. Les premiers modèles décrivant le comportement d'une goutte dans un autre fluide non-miscible ont été réalisés par Taylor au début du XX^e siècle, à partir des lois hydrodynamiques d'Einstein et Jeffery [2] [3]. La difficulté vient du fait que la goutte initialement sphérique à l'équilibre peut se déformer et alors se stabiliser, se casser en gouttes plus petites – ce sont les mécanismes de rupture de goutte, ou rejoindre d'autres gouttes et fusionner en de plus grosses gouttes – ce sont les mécanismes de coalescence.

A l'issue du mélange, selon la composition, deux types de morphologies peuvent être obtenues : une morphologie dispersée composée de gouttelettes d'un des polymères dans une matrice de l'autre polymère, ou une morphologie co-continue, où les deux polymères percolent l'échantillon. Nous nous attarderons sur la morphologie co-continue, sur laquelle se concentrent ces travaux.

1.1.1.1. Mécanismes de déformation et rupture de goutte

La déformation et la rupture d'une goutte dans un autre fluide ont fait l'objet de nombreuses études. Nous consignerons ici les résultats les plus importants de ce vaste domaine d'étude. Des théories appliquées aux fluides newtoniens seront présentées, avant de préciser les particularités des fluides non-newtoniens tels que les polymères utilisés dans nos travaux.

Lorsqu'une goutte est placée dans une matrice soumise à une contrainte, par exemple deux polymères fondus non-miscibles dans un mélangeur interne, le mouvement de la matrice au voisinage de la goutte exerce une contrainte et peut amener la goutte à se déformer [4].

Pour la suite de cette partie, on définit les dimensions de la goutte selon la Figure 2.

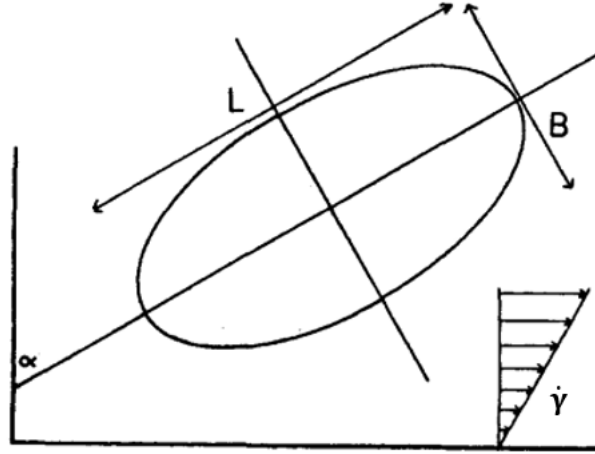


Figure 2 : Définition des dimensions de la goutte. L est le grand axe de la goutte ellipsoïdale ; B est le petit axe ; α est l'angle entre le grand axe de la goutte et la direction du cisaillement ; $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement. On définit aussi la déformation de la goutte $D = \frac{L-B}{L+B}$. [5]

Cox [6] décrit la variation de la déformation de la goutte au cours du temps (équation 1) et la déformation à l'équilibre (équation 2) en fonction des viscosités η_d de la goutte dispersée et η_m de la matrice, du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, du rayon de la goutte R et de la tension interfaciale σ via le rapport de viscosité $p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ et le nombre capillaire $Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma}$.

$$D(t) = 2 Ca \frac{19p+16}{16p+16} \left(1 - \exp\left(-\frac{20}{19 p Ca} \dot{\gamma} t\right) \right) \quad (1)$$

$$D_{eq} = \frac{5(19p+16)}{4(p+1)\sqrt{(20 Ca^{-1})^2 + (19 p)^2}} \quad (2)$$

Si la déformation des gouttes est importante, une transition goutte-fibre peut se produire [7] [8]. Une autre façon d'obtenir ces filaments est par le procédé d'extrusion : la matière encore à l'état solide entre en contact avec les parois chaudes de la chambre. Sous l'effet du procédé de mélange, la matière est étirée pendant sa fusion et atteint une structure fibreuse [9] [10] [11]. Si la phase minoritaire a une température de fusion plus faible que la phase majoritaire, ses filaments enrobent la phase majoritaire encore solide jusqu'à ce que sa température de fusion soit atteinte. Il se produit alors une inversion de phase et la phase minoritaire se disperse dans la phase majoritaire [12].

La stabilité de la goutte ou fibre dépend du nombre capillaire Ca correspondant au rapport entre les forces visqueuses et la tension de surface. Le nombre capillaire critique Ca^* représente le rapport limite où un effet prend le dessus sur l'autre. Lorsque $Ca < Ca^*$, la tension interfaciale l'emporte et va favoriser le maintien de la goutte pour minimiser la surface de contact. Lorsque $Ca > Ca^*$, les forces visqueuses sont supérieures à la tension interfaciale et séparent la phase dispersée en éléments plus petits [13]. La dépendance de Ca^* avec le rapport de viscosité p est décrit dans la Figure 3 : globalement, une goutte se casse plus facilement si p est compris entre 0,1 et 1, autrement dit si la viscosité de la goutte est entre 10 fois plus faible et égale à celle de la matrice. Si le rapport de viscosité est plus faible, la rupture est possible mais demande un cisaillement plus fort. Au-delà d'une valeur $p = 4$, la rupture de goutte devient impossible dans un écoulement en cisaillement.

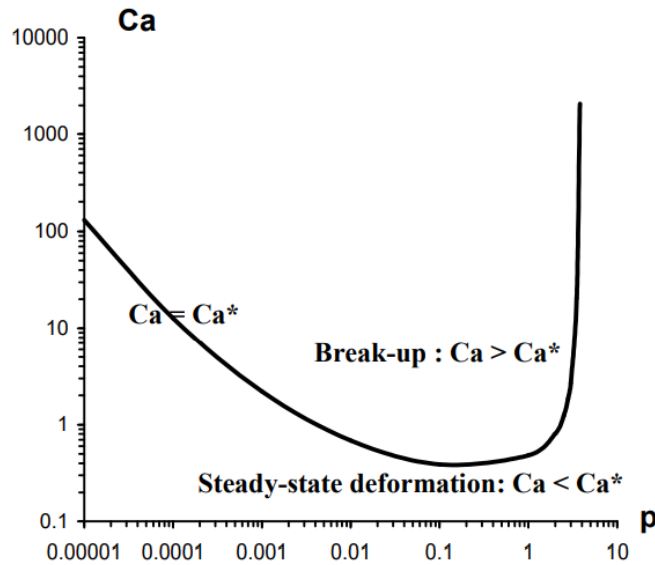


Figure 3 : Effet du rapport de viscosité p sur le nombre capillaire critique Ca^* déterminé par Grace [14] [15] pour des systèmes newtoniens en cisaillement pur.

Cette rupture peut suivre différents mécanismes, schématisés dans la Figure 4 [16]. Ils découlent des instabilités de Rayleigh, de gradients de tension de surface ou de l'effet de charges infiltrées [17], mais les raisons pour lesquelles un mécanisme sera favorisé plutôt qu'un autre ne sont pas toujours identifiées.

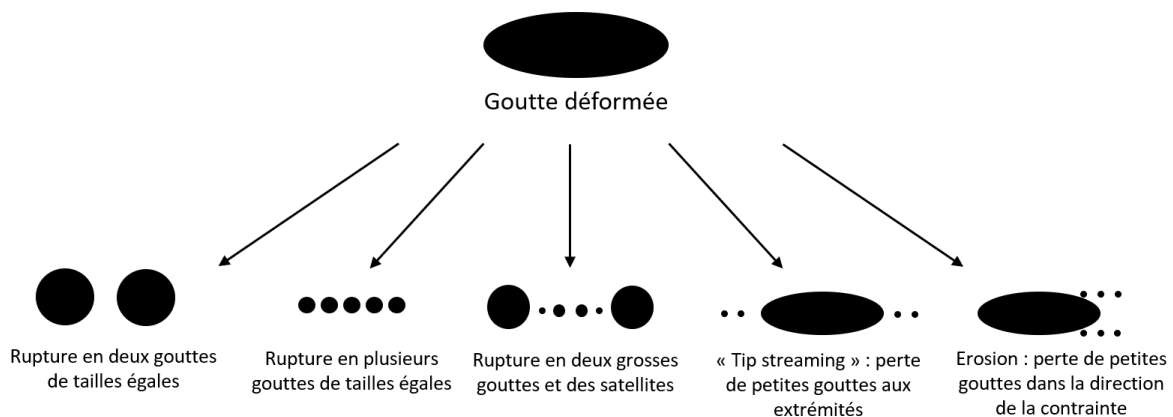


Figure 4 : Différents types de rupture de goutte. [4]

Dans le cas de fluides non-newtoniens, les équilibres sont déplacés et la rupture sera favorisée ou ralentie selon le rapport d'élasticité entre les deux phases, défini par le rapport de l'élasticité de la phase dispersée sur l'élasticité de la phase matricielle. L'élasticité d'un fluide peut être estimée par sa première fonction de contrainte normale N_1 ou par son module d'élasticité G' [18]. Un fluide newtonien est supposé avoir une élasticité nulle. La valeur du rapport d'élasticité (G'_d/G'_m) qui délimite deux comportements distincts a été déterminée par Mighri et al. [19] à 0,37.

Si le rapport d'élasticité est inférieur à 0,37, la déformation des gouttes est encouragée et la rupture de goutte arrivera pour des valeurs Ca^* inférieures à celles observées pour un système newtonien de même rapport de viscosité [5] [19]. Si le rapport d'élasticité est supérieur à 0,37, l'élasticité de la goutte

empêche sa déformation et sa rupture de goutte est plus difficile que dans un système newtonien de même rapport de viscosité [15] [19] [20] [17] [21].

1.1.1.2. Mécanismes de coalescence

Le phénomène de rupture de goutte est en perpétuelle concurrence avec celui de coalescence [22]. Celui-ci vient du fait que lorsque deux gouttes de même nature se déplacent et se déforment jusqu'à entrer en contact, elles fusionnent pour donner une plus grosse goutte.

La figure 4 décrit les différents cas possibles en fonction du rayon moyen R des gouttes et de Ca/R . La ligne en pointillés délimite la zone de la rupture de goutte : au-dessus de la ligne en pointillés, la rupture se produit. Les lignes pleines délimitent les régions de coalescence : au-dessous des lignes pleines, la coalescence a lieu. On distingue deux types d'interfaces : pour la plupart des polymères fondus l'interface est mobile car elle peut être sujette à des déformations dans plusieurs directions sans apparition de contraintes ; mais dans le cas de composés particulièrement élastiques, l'interface peut être considérée comme immobile.

Dans notre cas de polymères fondus non-élastomères, les tailles de gouttes possibles sont les zones hachurées. Pour un nombre capillaire donné, si le rayon est inférieur mais la coalescence possible, le rayon va augmenter jusqu'à atteindre cette zone. A l'inverse, si le rayon est supérieur et la rupture possible, les gouttes vont diminuer de taille jusqu'à atteindre la zone d'équilibre.

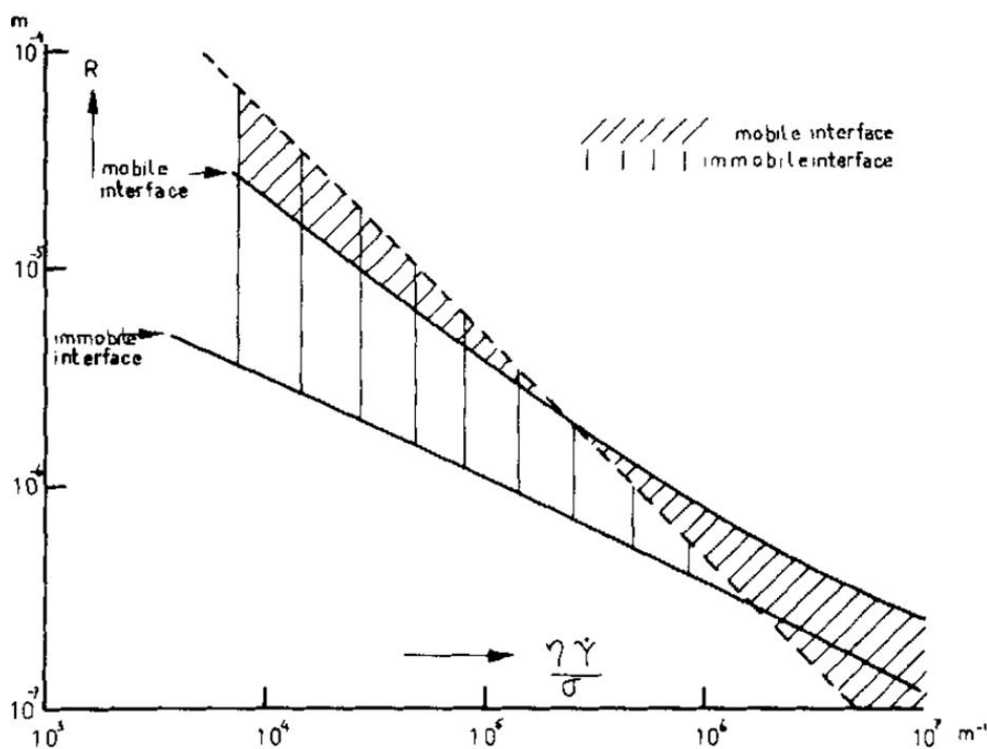


Figure 5 : Diagramme présentant les zones d'équilibre de gouttes entre les phénomènes de rupture et de coalescence. [23]

Le phénomène de coalescence peut aussi être recherché. En effet, si l'on souhaite épaissir la morphologie d'un mélange polymère, on peut procéder à une étape de recuit statique. Le mélange est soumis à une température supérieure aux températures de fusion de ses phases [24] ; le mouvement brownien de la matière à l'état fondu amène à la collision et la coagulation de gouttes [25] si la phase

dispersée est suffisamment concentrée [26]. Cette concentration est de l'ordre de grandeur de 20 %vol et dépend de la nature du mélange [27].

La coalescence ne débute pas dès que la température de fusion la plus haute du mélange est atteinte, mais à une température plus élevée qui dépend de la composition et est déterminée empiriquement [28]. Ensuite, plus la température est élevée, plus la morphologie grossit vite [29]. Le grossissement de la morphologie peut être ralenti voire arrêté si les deux polymères sont relativement compatibles ou en présence de compatibilisant [30] [31].

Au cours du recuit, le grossissement de la morphologie suit deux régimes (Figure 6) : d'abord un régime linéaire [32] puis un ralentissement progressif du grossissement [33]. Lopez-Barron & Macosko [34] ont expérimentalement observé que le point de bascule d'un régime à l'autre pour trois mélanges différents se produisait au même nombre capillaire $Ca \approx 0,003$. McMaster [35] interprète le premier régime comme l'expression d'instabilités capillaires, et le ralentissement du grossissement comme un état d'équilibre entre différents domaines individualisés.

Lopez-Barron & Macosko [34] donnent une expression pour prédire la taille caractéristique de la structure λ incluant les deux régimes (équation 3), où c_2 , c_3 et c_4 sont des constantes déterminées de façon empirique. c_3 et c_4 n'ont pas de réelle signification physique, mais c_2 s'apparente à la taille caractéristique initiale. t représente le temps et η la viscosité.

$$\lambda(t) = c_2 \exp\left(c_3 \frac{\sigma}{\eta} t^{c_4}\right) \quad (3)$$

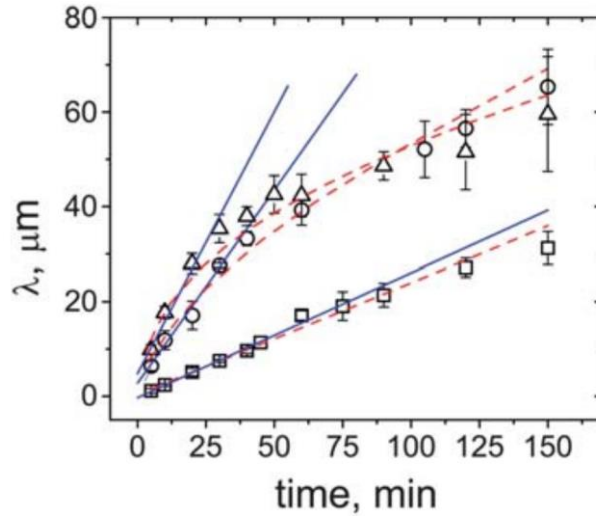


Figure 6 : Taille caractéristique de la structure λ en fonction du temps de recuit. Points expérimentaux pour des mélanges polystyrène/styrène-acrylonitrile (SAN) recuits à 200 °C, chaque type de point correspond à un copolymère SAN de composition différente. Les lignes pleines correspondent à l'expression de Siggia [32] pour le régime linéaire. Les lignes en pointillé correspondent au modèle de Lopez-Barron (équation 3). [34]

La vitesse de grossissement k de la morphologie dépend aussi de la viscosité η du polymère [36], de son temps de relaxation τ et de sa masse molaire M_w (équations 4 à 6) [37].

$$k \propto \eta^{-\frac{1}{3,4}} \quad (4)$$

$$k \propto \tau^{-\frac{1}{3,4}} \quad (5)$$

$$k \propto M_w^{-1} \quad (6)$$

1.1.1.3. Co-continuité

Au terme du mélange pendant lequel les mécanismes de rupture et de coalescence de gouttes ont lieu, la morphologie obtenue sera dispersée ou co-continue. Ici, nous nous intéresserons à caractériser les morphologies co-continues.

Il existe deux approches pour définir la co-continuité. La première est celle des réseaux interpénétrants ou IPN (*Interpenetrating Polymer Networks*) [38] où chaque phase pourrait être extraite et serait le parfait complémentaire topologique de l'autre. La seconde considère l'échantillon comme co-continu si au moins une partie de chaque phase traverse l'échantillon de part en part ; mais cette phase percolante peut coexister avec des domaines dispersés [39].

Si l'on raisonne à partir de la Figure 7, le mélange est co-continu au sens des IPN si et seulement si l'intégralité du polymère est connectée et demeure après l'extraction de l'autre phase polymère. S'il y avait des inclusions d'un polymère dans l'autre, qui seraient alors perdues lors de l'extraction sélective, le mélange resterait co-continu au sens de la percolation car il reste un réseau percolant, mais il ne le serait plus au sens des IPN.

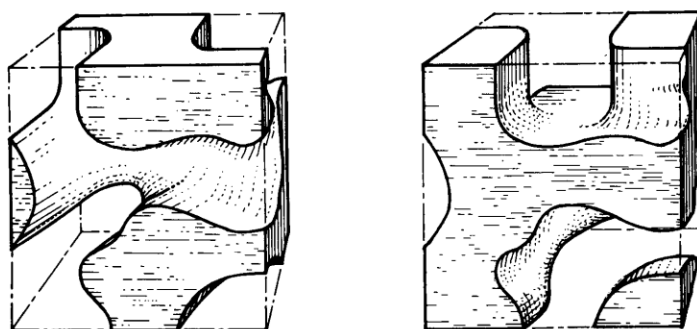


Figure 7 : Représentation d'un mélange binaire co-continu [40]. A gauche, le polymère A résiduel après l'extraction sélective du polymère B. A droite, le polymère B résiduel après l'extraction sélective du polymère A.

Le taux de continuité d'un des constituants du mélange est la proportion de matière comprise dans un réseau percolant. Selon la définition choisie, on considèrera l'échantillon comme co-continu lorsque les deux taux de continuité sont de 100 %, ou bien lorsqu'ils sont supérieurs à 50 %, respectivement. La Figure 8 donne l'exemple d'un système où le composé 1 commence à être continu à partir d'une fraction volumique critique $\phi_2 = \phi_{cr1} = 0,9$ (son taux de continuité $\phi_1 > 0$). Le composé 2 commence à être continu à partir de $\phi_2 = \phi_{cr2} = 0,1$. D'après la définition des IPN, le mélange est co-continu quand les deux composés sont parfaitement continus ($\phi_i = 1$), autrement dit quand ϕ_2 est compris entre 0,5 et 0,7. D'après la définition de la percolation, le mélange est co-continu lorsqu'au moins la moitié de chaque composé est compris dans un réseau percolant ($\phi_i \geq 0,5$), autrement dit quand ϕ_2 est compris entre 0,2 et 0,8.

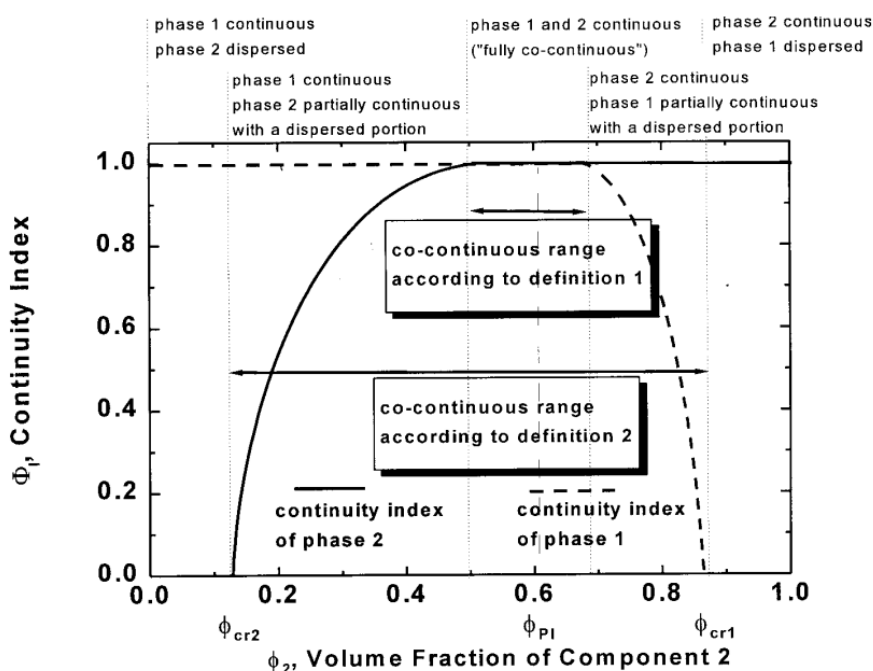


Figure 8 : Taux de continuité en fonction de la composition d'un mélange binaire et description des différentes zones [1].

Contrairement aux morphologies dispersées, peu de travaux se sont penchés sur la prédiction de la morphologie co-continue. Willemse et al. [41] [42] proposent un modèle empirique pour déterminer la fraction volumique à partir de laquelle le mélange est co-continu, en s'appuyant sur des mélanges à base de polystyrène (PS), polyéthylène (PE), polyamide (PA) et polypropylène (PP). Charfeddine et al. [43] prévoient le taux de continuité, la taille caractéristique et l'aire interfaciale en fonction de la fraction volumique de mélanges avec différents PP et PE.

Dans la partie suivante, nous décrirons les différents paramètres qui influencent la morphologie et plus particulièrement la co-continuité d'un mélange binaire de polymères.

1.1.2. Paramètres influençant la morphologie

Au cours du mélange, les mécanismes de rupture et de coalescence peuvent être encouragés ou ralentis. Nous verrons ainsi l'influence de la composition du mélange, du rapport de viscosité entre les deux polymères, de l'élasticité, de leur tension interfaciale et du procédé sur la morphologie finale du mélange. En particulier, on s'intéressera aux morphologies co-continues.

1.1.2.1. Composition

La nature de la morphologie d'un mélange binaire, phase dispersée/matrice ou co-continuité, dépend d'abord de la composition. Comme schématisé sur la Figure 8, aux compositions extrêmes, seule la phase majoritaire est continue, et la phase minoritaire est dispersée. A partir d'une certaine composition critique (ϕ_{cr} dans la Figure 8), la phase minoritaire commence à contenir des zones de continuité. Enfin, pour ϕ_2 compris entre 0,5 et 0,7 les deux phases sont entièrement continues.

Au centre de cette plage se trouve le point d'inversion de phase (ϕ_{PI} dans la Figure 8), qui caractérise la composition limite entre la zone de prédominance d'un composant ou d'un autre. Ce point ne se trouve pas nécessairement à la composition équivolumique 50/50 et dépend d'autres facteurs qui sont détaillés dans les paragraphes suivants. Dans leur modèle, Willemse et al. [41] [44] estiment la borne inférieure de la zone de co-continuité $\phi_{d,cc}$ en fonction du nombre capillaire (Figure 9). Le modèle ne

prend en compte que les nombres capillaires supérieurs à 1 car on considère qu'il faut que les forces visqueuses soient supérieures à la tension interfaciale pour former une morphologie co-continue. Il apparaît que $\phi_{d,cc}$ peut prendre jusqu'à des valeurs très faibles lorsque le nombre capillaire augmente. Toutefois, ce modèle n'a été vérifié que sur un nombre limité de systèmes à base de PE, PS, PA et PP, et ne peut pas être utilisé en prédiction car la valeur R_0 est déterminée a posteriori. De plus, certains facteurs déterminants comme le rapport de viscosité ou l'élasticité ne sont pas explicitement pris en compte.

Les diagrammes de continuité en fonction de la composition sont des résultats communs dans les études de morphologie de mélanges binaires. Les résultats expérimentaux confirment bien la variété de $\phi_{d,cc}$ possible : entre 0,1 et 0,25 pour des mélanges d'amidon plastifié avec différents polymères biodégradables [45] ; entre 0,2 et 0,45 pour des mélanges polystyrène/poly(méthyl méthacrylate) [46] pour citer quelques exemples.

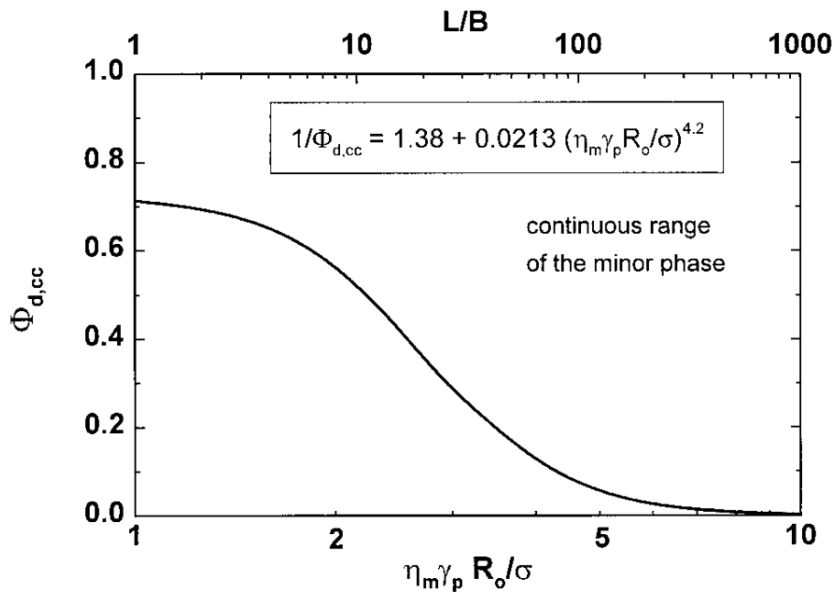


Figure 9 : Fraction volumique de la phase minoritaire $\phi_{d,cc}$ à la borne de la zone de co-continuité, en fonction du nombre capillaire $(\frac{\eta_m \gamma_p R_0}{\sigma})$. [1]

1.1.2.2. Rapport de viscosité

On a vu dans la Figure 3 que le rapport de viscosité a un rôle crucial dans le mécanisme de rupture de goutte. Par conséquent, il influence aussi la morphologie du mélange.

En effet, même si la composition équivolume maximise la probabilité que chaque phase reste interconnectée, un tel mélange peut ne pas être co-continu si le rapport de viscosité est trop éloigné de 1. Dans ce cas, il est attendu que la phase la plus fluide reste continue même si elle est minoritaire car cela minimise l'énergie de dissipation. Pour atteindre la co-continuité, il faut alors augmenter la fraction volumique de la phase la plus visqueuse [1] (Figure 10).

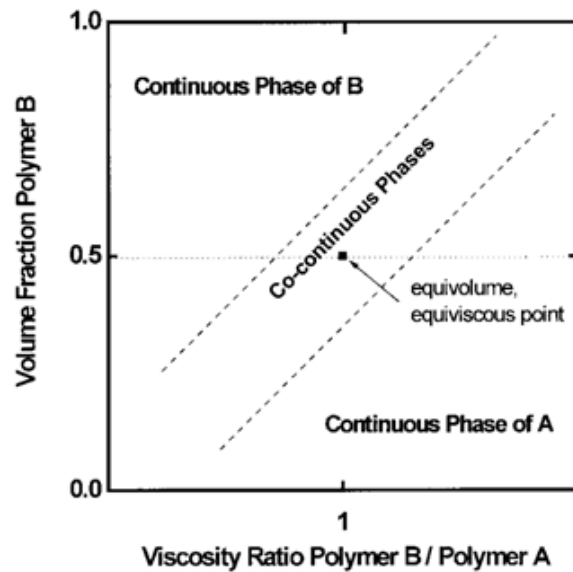


Figure 10 : Zone de co-continuité d'un mélange binaire de polymères en fonction de la composition et du rapport de viscosité. [1]

Plusieurs modèles ont été proposés pour déterminer le point d'inversion de phase en fonction du rapport de viscosité et de la composition (Figure 11). La plupart (Kitayama et al. [47], Ho et al. [48], Utracki et al. [49], Paul et al. [50], Metelkin et al. [51]) sont cohérents avec la forme du diagramme de la Figure 10, avec un point d'inversion de phase qui suit l'augmentation de la fraction volumique du polymère le plus visqueux quand le rapport de viscosité augmente. Seul le modèle de Luciani et Jarrin [52], basé sur une structure fibrillaire du réseau de polymères, prévoit une faible influence du rapport de viscosité.

Ces modèles se basent sur des observations empiriques mais ne prennent pas en compte l'effet de la tension interfaciale et de l'élasticité sur la composition au point d'inversion de phase. Les différences entre les modèles peuvent donc provenir de l'influence de ces facteurs. Dans les parties suivantes, nous discuterons de l'importance de l'élasticité et de la tension interfaciale sur la morphologie du mélange binaire de polymères.

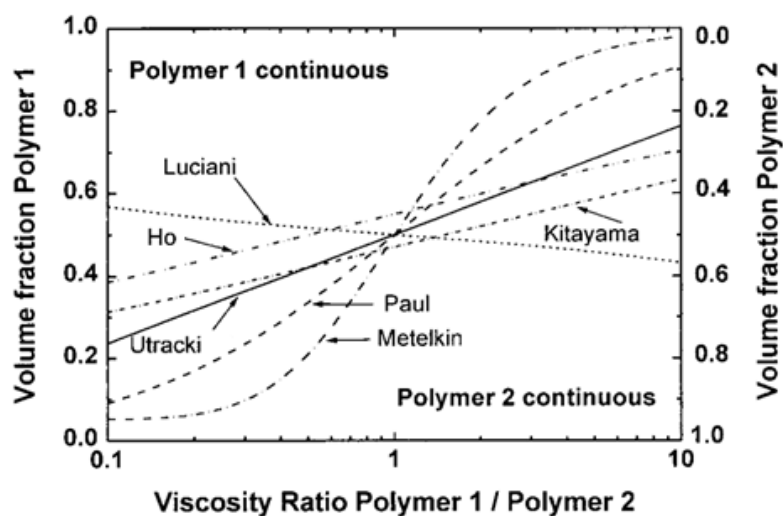


Figure 11 : Différents modèles décrivant l'inversion de phase en fonction du rapport de viscosité et de la composition. [1]

1.1.2.3. *Elasticité*

Pour un solide, l'élasticité est la capacité d'un matériau à retrouver sa forme initiale après une déformation. Dans le cas de fluides viscoélastiques, les deux effets de dissipation et de conservation d'énergie lors d'une déformation sont combinés, caractérisés par les modules visqueux ou de dissipation G'' , et élastique ou de conservation G' . C'est notamment le cas des polymères.

Pour un système dispersé, la déformation des gouttes est favorisée lorsque le rapport d'élasticité (élasticité de la phase dispersée sur celle de la phase matricielle) est inférieur à 0,37 et défavorisée au-dessus de cette valeur [7] [19].

Favis et Chalifoux [53] étudient la morphologie de mélanges PP/PC (polycarbonate) à différentes compositions et avec deux PP différents ce qui permet de voir l'influence du rapport de viscosité et d'élasticité. Il en ressort que lorsque le PC est en phase dispersée, la taille des gouttes est plus petite et la co-continuité arrive à une fraction massique de PC plus haute pour le mélange avec un rapport de viscosité de 0,5 et un rapport d'élasticité de 1,5 que pour le mélange avec un rapport de viscosité de 1 et un rapport d'élasticité de 6. Ce résultat a été comparé avec le modèle semi-empirique de Jordhamo et al. [54] qui estime que la co-continuité est possible lorsque le rapport des fractions volumiques ϕ est approximativement égal au rapport des viscosités η (équation 7). Or pour le système de Favis et Chalifoux, ce modèle prévoit une tendance inverse à celle observée expérimentalement. Cet écart est expliqué par le fait que le modèle de Jordhamo et al. ne prend en compte que la viscosité et pas l'élasticité.

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} \cong \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (7)$$

Bourry et Favis [55] réutilisent l'expression 7 en remplaçant la viscosité η par l'élasticité G' (équation 8) afin de déterminer l'influence de ce paramètre mais sans objectif de prédiction de la morphologie. Ils observent que la prise en compte de l'élasticité plutôt que la viscosité permet mieux de décrire leurs systèmes PE/PS et PC/PP. Ils concluent sur le fait que bien que le rapport de viscosité ait été priorisé dans la caractérisation de la co-continuité, le rapport d'élasticité est tout aussi important et qu'il devrait être plus pris en considération dans l'étude de tels systèmes.

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} \cong \frac{G'_1}{G'_2} \quad (8)$$

Antunes et al. [56] se basent aussi sur l'expression 7 pour des mélanges éthylène-propylène-diène monomère (EPDM)/PP avec différents rapports de viscosité et d'élasticité. Si les rapports de viscosité varient souvent en parallèle du rapport d'élasticité, certains cas où les rapports de viscosité sont similaires mais les rapports d'élasticité varient de façon significative confirment la pertinence de ce paramètre. Toutefois, la corrélation entre viscosité et élasticité reste une limite à l'utilisation de ce modèle, l'effet de l'une ne pouvant pas toujours être distingué de l'effet de l'autre [57].

1.1.2.4. *Tension interfaciale*

La tension interfaciale entre les deux polymères traduit l'affinité qu'ils ont l'un pour l'autre. Ainsi, si la tension interfaciale augmente, les polymères auront moins d'affinité et tendront à limiter la quantité d'interface.

Cela entraîne deux effets contradictoires : d'une part, la meilleure façon de limiter la quantité d'interface est de former une morphologie grossière et en un bloc. D'autre part, l'existence d'une telle morphologie grossière augmente la fréquence des instabilités à l'interface et donc le déclenchement du mécanisme de rupture, amenant donc au morcellement de la phase. Il a été montré

expérimentalement que c'est le premier effet qui l'emporte [58]. Plus précisément, l'augmentation de la tension interfaciale du mélange décale le début de la continuité de la phase minoritaire à une fraction volumique plus élevée, et réduit donc la plage de compositions sur laquelle le mélange est co-continu (Figure 12) [44].

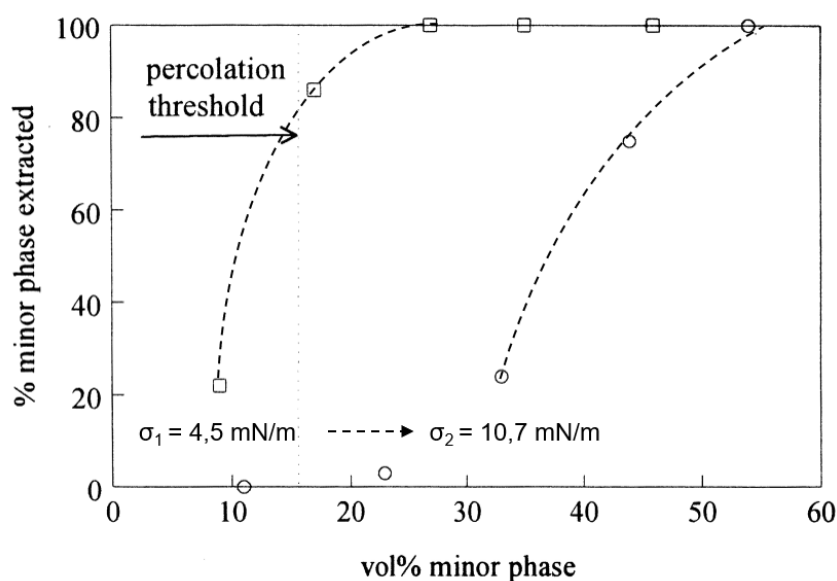


Figure 12 : Continuité d'un des composants de mélanges binaires en fonction de la composition. Pour le mélange 1 polystyrène/polyéthylène la tension de surface $\sigma_1 = 4,5$ mN/m ; pour le mélange 2 polyéthylène/polyamide $\sigma_2 = 10,7$ mN/m. [44] Les lignes en pointillés ont été ajoutées pour guider le regard.

Il est toutefois possible de forcer la matière à entrer en contact et se mélanger malgré la barrière de la tension interfaciale via des conditions de mélange particulières. Dans le paragraphe suivant, nous verrons l'influence du procédé de mélange sur la morphologie.

1.1.2.5. Procédé

Nous nous intéressons ici uniquement aux procédés en milieu fondu. Le mélangeur interne est l'équipement se rapprochant le plus d'une extrudeuse mais est adapté pour des petites quantités. Les principaux paramètres qui peuvent être modifiés sont la température, le temps de séjour et le taux de cisaillement.

Les polymères amorphes sont amenés à une température supérieure à leur température de transition vitreuse T_g , ce qui leur permet de se déformer et ainsi se mélanger. Il a été observé que la morphologie co-continue peut être obtenue à n'importe quelle composition, au moins de façon temporaire, aux températures comprises entre T_g et une température critique T_{cf} (« *critical flow temperature* ») estimée à $T_g + 55$ °C [59].

Le temps de séjour de la matière joue sur la stabilité de la morphologie. La co-continuité peut être vue comme un état intermédiaire entre A dispersé dans B et B dispersé dans A qui apparaît pendant l'inversion de phase [1]. Cette théorie est cohérente avec l'étude de He et al. [60] où la plage de co-continuité diminue avec le temps de séjour sur une échelle de 2 à 20 minutes (Figure 13).

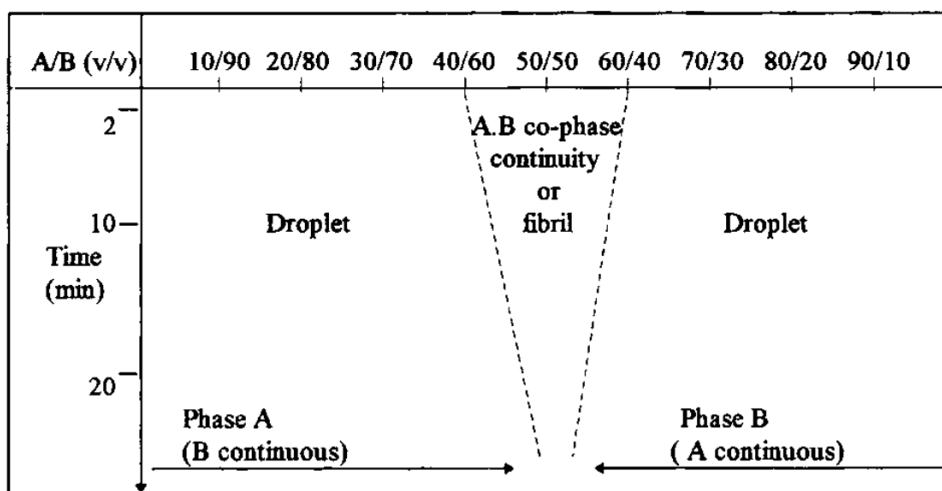


Figure 13 : Diagramme de développement de la morphologie pour un mélange poly(butylène téréphthalate)/polystyrène avec un rapport de viscosité égal à 1 en fonction du temps de mélange et de la composition [61].

Enfin, le taux de cisaillement traduit la force mécanique amenée par l'appareil pour mélanger la matière. Plusieurs études [62] [63] ont mis en évidence son influence sur la taille des gouttes d'une morphologie dispersée et montré qu'il existe un optimum pour lequel la taille de goutte est minimale (Figure 14). Ce phénomène peut être expliqué par deux effets concurrents : d'une part, l'augmentation du cisaillement favorise la rupture de gouttes ; d'autre part, elle entraîne une vitesse de déplacement et de déformation des gouttes plus importantes, et favorise donc la coalescence. On peut noter aussi que l'augmentation du cisaillement fait diminuer la viscosité, ce qui a aussi une influence sur ces deux mécanismes.

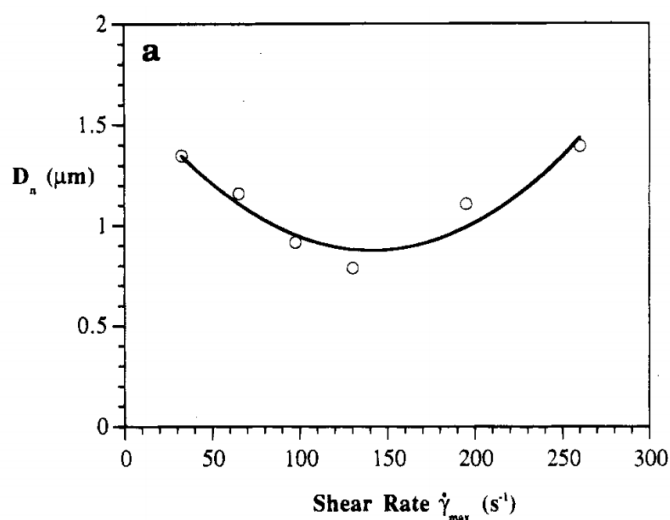


Figure 14 : Diamètre moyen des gouttes de polypropylène dans une matrice polystyrène (mélange 8/92 %) en fondu en fonction du taux de cisaillement [62].

Après avoir présenté la formation d'un mélange binaire de polymères par voie fondue et les paramètres qui influencent sa morphologie, notamment sa co-continuité, la partie suivante traitera des cas particuliers des mélanges ternaires et des mélanges avec un important écart de viscosité.

1.2. Morphologie des mélanges ternaires de polymères sans et en présence d'une phase mineure de très faible viscosité

Les mélanges co-continus de polymères présentent une importante quantité d'interface par unité de volume. Cette propriété peut être mise à profit en amenant un troisième composant à l'interface : il peut être un polymère ou un composé de plus faible viscosité. Cette architecture est d'autant plus intéressante si l'une des phases polymères est extraite, donnant lieu à un matériau poreux et rendant les composés placés à l'interface accessibles. On peut alors profiter des propriétés (hydrophobie, activité biologique) d'un composé introduit en faible quantité dans le mélange mais judicieusement réparti grâce à la morphologie co-continue.

Après la présentation d'un modèle théorique permettant de prédire la morphologie d'un mélange ternaire, nous verrons comment amener un composé à l'interface : d'abord avec une troisième phase polymère, ces systèmes étant plus simples à étudier car toutes les viscosités sont du même ordre de grandeur. Nous verrons ensuite comment se comportent les mélanges avec un faible rapport de viscosité, pour enfin traiter du cas des mélanges de polymères dans lesquels on ajoute une huile végétale comme additif.

1.2.1. Modèle des coefficients d'étalement et autres modèles de prédiction de la morphologie

Dans un mélange ternaire, le positionnement des différentes phases est principalement régi par les tensions de surface. Le modèle des coefficients d'étalement proposé par Torza et Mason [64] [65] permet de prévoir les positions relatives de chaque phase en fonction des différentes tensions superficielles du système. Ces travaux se basent sur des théories de coalescence dans des systèmes à 2 et 3 phases de Harkins & Feldman [66], Allan & Mason [67], et Mar & Mason [68].

Soit un système contenant trois composés A, B et C de densités et viscosités similaires et dont A est minoritaire par rapport aux deux autres. Les interfaces sont caractérisées par leurs tensions interfaciales γ_{AB} , γ_{BC} et γ_{AC} . Dans les paragraphes précédents dans le domaine de la déformation de goutte, la tension de surface était désignée par σ ; pour ce modèle et pour la suite du manuscrit, elle sera désignée par γ .

Selon le signe des coefficients d'étalement λ_{CAB} , λ_{ABC} et λ_{BCA} (expressions 9 à 11), on peut prévoir la configuration des 3 phases (Figure 15) : A peut être dispersé dans l'une ou l'autre phase majoritaire, ou bien se retrouver à l'interface sous forme d'un film continu (mouillage total) ou de gouttelettes (mouillage partiel).

$$\lambda_{CAB} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) \quad (9)$$

$$\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) \quad (10)$$

$$\lambda_{BCA} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \quad (11)$$

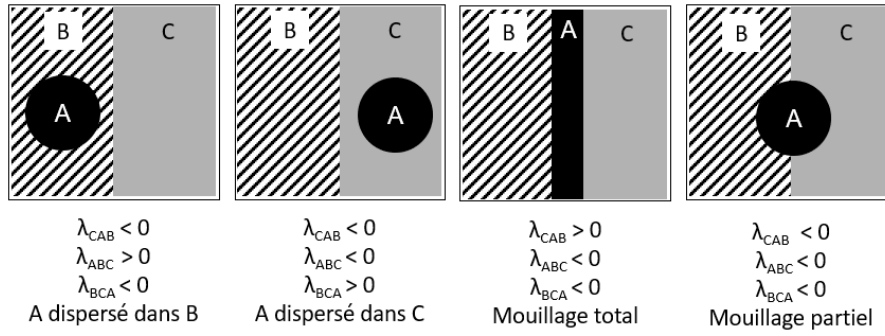


Figure 15 : Positions relatives de trois phases A, B et C en fonction des coefficients d'étalement.

De nombreux articles [68-76] dont certains seront présentés dans les paragraphes suivants, confirment la pertinence de ce modèle pour des mélanges de polymères. D'autres y trouvent des limites, en particulier pour des mélanges ternaires où il y a 1 polymère matriciel et 2 polymères minoritaires, là où le modèle des coefficients d'étalement se concentre sur les mélanges où il y a 2 polymères matriciels et 1 polymère minoritaire.

Guo et al. [78] considèrent que la tension interfaciale ne suffit pas à déterminer la morphologie de tels mélanges mais qu'il faut aussi prendre en compte l'énergie libre de Gibbs via la surface interfaciale. Trois morphologies sont envisagées dans le cas d'un mélange ternaire de polymères où A est la matrice, B et C deux composés minoritaires : une morphologie « B + C » où B et C sont dispersés dans A de façon indépendante ; une morphologie « B/C » où B enrobe C ; une morphologie « C/B » où C enrobe B (Figure 16). Les énergies libres de Gibbs G pour chaque morphologie possible sont calculées selon les équations 12 à 14, où n est la quantité de matière, μ le potentiel chimique, $\bar{A}$ la surface interfaciale et γ la tension de surface. La morphologie dont l'énergie libre est la plus basse est considérée comme la plus stable, donc la plus probable. Ce modèle, nommé *RIE (minimum Relative Interfacial Energy)*, est appliqué à des mélanges à base de PS, PE, PP ou PMMA et donne des résultats satisfaisants.

$$G_{B+C} = (n_A\mu_A + n_B\mu_B + n_C\mu_C) + (\bar{A}_{B+B+C}\gamma_{AB} + \bar{A}_{C+B+C}\gamma_{AC}) \quad (12)$$

$$G_{B/C} = (n_A\mu_A + n_B\mu_B + n_C\mu_C) + (\bar{A}_{B/B/C}\gamma_{AB} + \bar{A}_{C/B/C}\gamma_{BC}) \quad (13)$$

$$G_{C/B} = (n_A\mu_A + n_B\mu_B + n_C\mu_C) + (\bar{A}_{B/C/B}\gamma_{BC} + \bar{A}_{C/C/B}\gamma_{AC}) \quad (14)$$

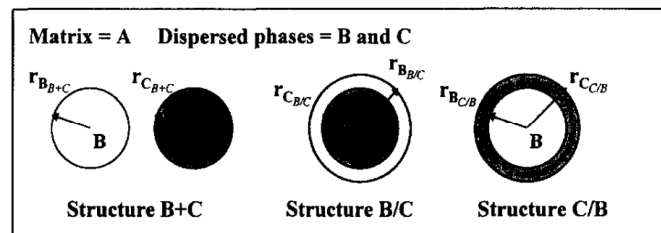


Figure 16 : Description des morphologies prévisibles pour un mélange ternaire de polymères d'après le modèle de Guo et al. [78].

Reignier et al. [79] [80] étudient un système PE/PS/PMMA 80/10/10 %vol pour lequel ni le modèle des coefficients d'étalement ni le RIE n'est satisfaisant. Ils considèrent que cela est dû à la négligence du rapport de viscosité et de l'élasticité entre les deux phases dispersées. Ils adaptent donc le RIE en remplaçant la tension de surface statique γ dans les expressions 12 à 14 par la tension de surface dynamique γ_{dm} définie par Van Oene [7] (équation 15) où γ_{dm}^0 est la tension de surface dynamique en l'absence d'écoulement ; R_d est le diamètre de goutte ; $N_{1,d}$ et $N_{1,m}$ sont les premières fonctions de

contrainte normale pour la phase dispersée et la matrice respectivement. Ce modèle, nommé DIE (*Dynamic Interfacial Energy*), correspond à leurs observations expérimentales.

$$\gamma_{dm} = \gamma_{dm}^0 + \frac{R_d}{6} (N_{1,d} - N_{1,m}) \quad (15)$$

Babaei et al. [81] [82] comparent ces trois modèles (coefficients d'étalement, *RIE* et *DIE*) pour un système Polyamide 6 (PA6)/Poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)/Poly(styrène-b-(éthylène-co-butylène)-b-styrène) (SEBS) à différentes compositions : les trois modèles prédisent correctement la morphologie. Mais lorsque le SEBS est remplacé par un SEBS-greffé-anhydride maléique (SEBS-*g*-MA), seul le DIE réussit à prédire la morphologie observée. Ils expliquent cela par la grande élasticité du SEBS-*g*-MA, que seul ce modèle prend en compte.

Bien que le modèle *DIE* semble s'appliquer à une plus grande variété de système, sa mise en place est compliquée pour une mesure de routine. Dans notre étude, on se concentrera sur le modèle des coefficients d'étalement.

1.2.2. Morphologie des mélanges ternaires de polymères

Dans les parties précédentes, nous avons décrit l'organisation de la matière dans un mélange binaire de polymères non-miscibles. Si l'on ajoute une troisième phase polymère non-miscible, minoritaire par rapport aux deux phases principales, celle-ci peut se disperser dans l'une et/ou l'autre phase, ou se placer à l'interface. Dans les travaux présentés dans les paragraphes suivants, l'objectif est de déplacer la phase minoritaire vers l'interface. Ceci peut être accompli en faisant varier la composition, les viscosités, la tension interfaciale ou la compatibilisation [83].

Viriglio et al. [72] étudient des mélanges polyéthylène haute densité (PE)/polypropylène/polystyrène (PE/PP/PS) 45/45/10 %. Dans les conditions de l'étude, la phase minoritaire PS est dispersée dans la phase PP (Figure 17a). Afin de concentrer le PS à l'interface PE/PP, un copolymère styrène-(éthylène-butylène) (SEB) est ajouté à hauteur de 1% du volume de PS pour jouer le rôle de compatibilisant (Figure 17b). Si la quantité de SEB est augmentée à 15 % du volume de PS, le PS se retrouve dispersé dans la phase PE. Ce fort effet tensioactif du SEB est expliqué par sa grande affinité pour l'interface PE/PS dû à la composition du copolymère (30 % styrène / 70 % éthylène-butylène).

Le Corroller et Favis [73] montre que pour le même système, si on prend un PE de viscosité plus importante, les billes de PS se concentrent à l'interface au cours du recuit et ce sans ajout de compatibilisant. Cela est dû au fait que les tensions interfaciales entre les phases sont relativement faibles (comprises entre 2 et 5 mN/m), donc les forces visqueuses gouvernent la morphologie. Une observation similaire a été faite par Zolali et Favis [84] pour un mélange PBAT/PBS/PHBV 10/45/45 où la tension de surface $\gamma_{\text{PBS/PHBV}} = 0,2 \text{ mN.m}^{-1}$.

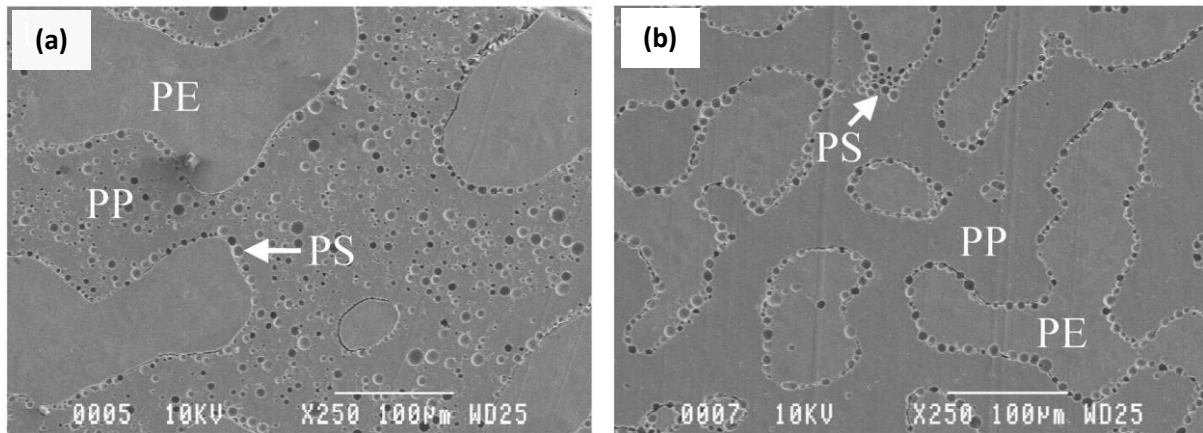


Figure 17 : Images MEB de mélanges PE/PP/PS 45/45/10 % recuits 30 min à 200 °C et après extraction de la phase PS (a) sans et (b) avec 1 % de SEB [72].

Le Corroller et Favis s'intéressent alors au mélange PE/PP/PC 45/45/10 % où le polycarbonate (PC) remplace le PS en tant que phase minoritaire. Les tensions interfaciales PE/PC et PP/PC sont plus importantes (10,5 mN/m) qu'avec le PS (entre 2 et 5 mN/m). Les forces interfaciales ne sont pas négligeables et le PC se place préférentiellement à l'interface sans ajout de compatibilisant. Par contre, les billes de PC sont plus grosses que celles de PS dans les mêmes conditions : sa moins bonne affinité avec les deux phases majoritaires tend à réduire les surfaces de contact.

Dans ces deux articles, le polymère qui se place à l'interface est sous forme de billes sphériques, proches les unes des autres mais distinctes : on dit qu'elles mouillent partiellement l'interface. Il est aussi possible d'obtenir un mouillage total, où la phase minoritaire forme un film continu à l'interface des deux phases majoritaires.

Le levier principal pour passer du mouillage partiel au mouillage total est la composition : en augmentant la quantité de phase minoritaire, on augmente la concentration des billes à l'interface. A partir d'une certaine concentration, les billes sont forcées d'entrer en contact et coalescent, formant alors un film continu. Dou et al. [74] déterminent cette concentration critique à 11 %vol pour un mélange polyfluorure de vinylidène PVDF/PS/PE où le PS est la phase minoritaire et le PVDF est maintenu à une fraction constante de 44 %vol. Dans un mélange PE/poly(méthyl méthacrylate) (PMMA)/PS, le PS minoritaire mouille complètement l'interface dès 3 % [75]. Un diagramme de phase complet de ce mélange ternaire a été réalisé (Figure 18).

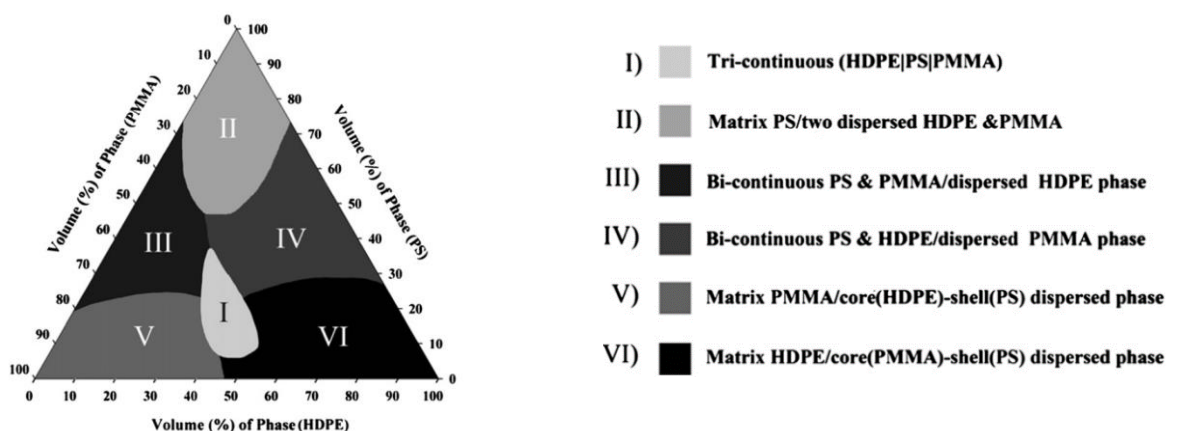


Figure 18 : Diagramme de phase du mélange ternaire PMMA/PE/PS [85].

Pour des mélanges acide polylactique (PLA)/poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)/poly(butylène succinate) (PBS), PLA/poly(butylène adipate-co-téréphthalate) (PBAT)/PE où la phase minoritaire est respectivement le PHBV et le PBAT, Zolali et Favis [76] observe la transition de mouillage partiel à total à partir de 10 %. Par contre, le mélange PLA/PE/PBAT où le PE est la phase minoritaire continue de montrer un mouillage partiel même avec une concentration de PE égale à 20 %. Ces mélanges sont discriminés selon l'intensité du mouillage partiel, caractérisé par l'angle de contact de la goutte à l'interface (Figure 19) : plus la goutte est aplatie lors du mouillage partiel, plus la transition vers le mouillage total sera facile. La structure de mouillage partiel ou total est conservée pendant le recuit, les phases deviennent plus grossières mais les billes n'entrent pas pour autant en contact [77].

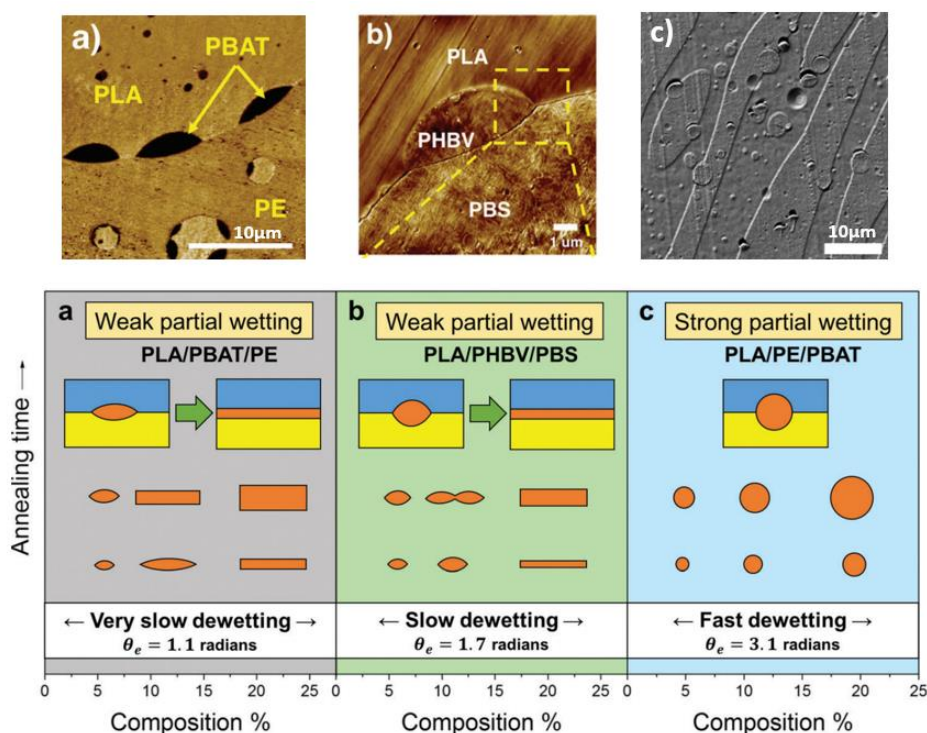


Figure 19 : Images AFM (a, b) et MEB (c) des mélanges non recuits avec 5 % de phase minoritaire. Schéma des différents types de morphologies observées en fonction de la fraction volumique de la phase minoritaire, du temps de recuit et de l'intensité du mouillage partiel caractérisé par l'angle de contact de la bille [76].

Enfin, le cas de mélanges quaternaires a été étudié avec deux phases majoritaires et deux phases minoritaires [85-89]. L'analyse des tensions de surface permet de déterminer si les phases minoritaires sont dispersées indépendamment ou si elles sont mélangées, et dans ce cas si une phase enrobe l'autre ou bien si le mélange est co-continu.

1.2.3. Morphologie des mélanges de polymères avec un liquide Newtonien non-miscible ou en présence d'une phase mineure de très faible viscosité

Si l'auto-organisation d'un mélange ternaire voire quaternaire de polymères non-miscibles de viscosités similaires est bien comprise, cela est moins évident lorsque on ajoute une phase très peu visqueuse à un polymère sans rechercher un effet lubrifiant ni plastifiant [90-92].

Plusieurs études s'intéressent à des mélanges dispersés de polymères avec des rapports de viscosité différents de 1. Pour rappel, le rapport de viscosité pour un mélange dispersé est défini par le ratio de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice.

Slouf et al. [94] observent des mélanges PP/PS avec des rapports de viscosité soit supérieurs soit inférieurs à 1, et observe que pour des compositions équivalentes et dans les mêmes conditions de mélange, la taille de la phase dispersée est plus grande avec un rapport de viscosité supérieur à 1, c'est-à-dire quand la phase dispersée est plus visqueuse que la matrice. Verilhac et al. [95] ont travaillé sur des mélanges binaires poly(éthylène glycol) (PEG)/poly(éthylène-co-vinylacétate) (EVA) et PEG/poly(éthylène-co-octène) (EOC) avec des rapports de viscosité compris entre 10^{-7} et 10^{-2} et montre que plus le rapport de viscosité est éloigné de 1, plus la taille des gouttes de phase dispersée augmente, ce qui est en accord avec l'étude de Slouf et al. Scott et Joung [96] étudient des mélanges PS/PE 92,2/7,8 avec des rapports de viscosité de 0,7 à 0,003. Dans ses conditions, plus le rapport de viscosité est éloigné de 1, plus il faut de temps pour atteindre le point d'inversion de phase.

Dans les formulations de polymère avec un liquide Newtonien, les huiles végétales présentent des propriétés intéressantes pour remplacer des composés issus de la pétrochimie, voire peuvent être utilisées comme agent actif (parfum, herbicide) [97] [98]. C'est le cas des études décrites dans le paragraphe suivant.

Yilmaz et al. [99] et Emin et al. [100] [101] [102] s'intéressent à l'introduction d'huile de tournesol non-miscible dans une matrice amidon. Chang et al. [103] et Robertson et al. [104] introduisent dans une matrice polylactide respectivement de l'huile de soja et de l'huile de ricin. Les rapports de viscosité sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-5} , les systèmes peuvent donc être rapprochés des systèmes polymère/polymère liquide. En effet, le rapport de viscosité étant éloigné de 1, l'huile ne se disperse pas aisément dans le polymère, ce qui se traduit par une taille de gouttes importante (jusqu'à 10 μm de diamètre). L'objectif est alors de réduire cette taille de gouttes pour stabiliser le mélange.

La stratégie la plus courante est d'utiliser un compatibilisant. Yilmaz et al. réduisent la taille des gouttes d'huile par un facteur 15 en ajoutant 2 % de tensioactif polysorbate ; Chang et al. en utilisant un copolymère poly(isoprène-*b*-lactide) et Robertson un copolymère PLA-poly(acide ricinoléique). Emin et al. n'utilisent pas de compatibilisant mais se penche sur le procédé : le taux de cisaillement n'a pas d'influence sur la taille des gouttes dans la gamme étudiée, mais la fraction volumique d'huile, entre 0,5 et 4 %, oui.

1.2.4. Introduction d'une huile végétale dans un mélange de polymères immiscibles

L'introduction d'une huile dans un mélange de polymères combine les problématiques d'un mélange ternaire et d'un rapport de viscosité très faible.

Araújo et al. [105] introduisent de l'huile de coque de noix de cajou (CNSL, « *Cashew Nut Shell Liquid* ») dans des mélanges PP/PS avec pour objectif de rendre les deux polymères plus compatibles et faciliter leur réemploi dans un processus de recyclage. Introduite à 2,5 ou 5 % dans des mélanges PP/PS dans des proportions variant de 20/80 à 80/20 %m, l'ajout de CNSL induit une augmentation de la surface de contact entre les deux polymères : elle joue bien le rôle de compatibilisant. L'huile n'est pas visible en tant que telle par microscopie électronique, mais la comparaison d'analyses thermogravimétriques de mélanges à différentes compositions avec et sans huile permet de supposer que la CNSL se localise plutôt dans la phase PS et à l'interface. L'article ne mentionne pas les tensions de surface des différents composants, qui pourraient pourtant encourager ou nuancer ce résultat.

La localisation de l'huile est plus évidente dans le système de Jégat et al. [106], où entre 2,5 et 10% d'huile de noix (HNO) sont introduits dans un mélange PCL/POE 50/50. Les tensions interfaciales amènent à une auto-organisation du système où l'huile tapisse l'interface, comme prédit par la théorie des coefficients d'étalement. Cela est observé après extraction sélective d'une des phases polymères par dissolution, où l'huile laisse des empreintes qui n'apparaissent pas dans les mélanges binaires. On en conclut que l'huile mouille partiellement l'interface selon un des cas de la Figure 19. Contrairement au système d'Araújo, l'ajout d'HNO n'a pas d'influence sur la morphologie des phases : elle n'a pas le rôle de compatibilisant ni de destabilisant. On observe aussi des empreintes laissées par les gouttes d'huile dans la phase PCL. L'augmentation de la quantité d'huile n'affecte pas la taille des gouttes à l'interface, mais fait coalescer celles dispersées dans la phase PCL.

Afin de conserver l'huile et ses propriétés malgré l'extraction sélective d'une des phases, on peut imaginer encapsuler l'huile *in situ* dans le mélange polymère. A notre connaissance, aucune étude n'exploite ce concept à ce jour. Une autre solution serait alors d'introduire l'huile déjà sous forme de microcapsules ; mais la dispersion de microcapsules dans un polymère par voie fondue est difficile sans maîtriser l'homogénéité de leur répartition, et les fortes contraintes exercées sur la matière sont susceptibles de casser les microcapsules [107].

1.3. Compatibilisation des mélanges polymères

L'organisation des différentes phases d'un mélange est principalement régie par la viscosité et la tension de surface des composants. Si la nature du système et les viscosités sont fixées, on peut encore jouer sur les tensions de surface en ajoutant des compatibilisants.

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la compatibilisation des systèmes polymères étudiés pendant ce travail de thèse : polyéthylène-co-octène (PE) / poly-oxy-éthylène (POE) et poly-caprolactone (PCL) / POE. Nous ferons ensuite un tour d'horizon des molécules d'origine naturelle utilisées pour la compatibilisation, celles-ci ouvrant la voie vers des applications biocompatibles et étant plus respectueuses de l'environnement. Ces molécules pourront aussi être envisagées pour la stabilisation de gouttes d'huile à l'interface d'un mélange polymère, comme mentionné dans le paragraphe précédent.

1.3.1. Morphologie et compatibilisation des mélanges co-continus PE/POE et PCL/POE

Pour être efficace, un compatibilisant doit se positionner à l'interface, et donc avoir de l'affinité pour chacune des phases ; il doit saturer l'interface, avoir une densité interfaciale et une masse molaire optimale pour le système à compatibiliser [108]. Chaque système aura donc des compatibilisants spécifiques. Dans les paragraphes suivants sont décrites les études traitant des mélanges PE/POE et PCL/POE, de leur morphologie et de leur compatibilisation.

Trifkovic et al. [109] [110] étudient les mélanges polyéthylène/POE pour la formulation de membranes poreuses pour la séparation de gaz grâce à l'extraction du POE. Elle s'intéresse à l'influence de différents paramètres du procédé et de la formulation sur la taille de la morphologie co-continue, avec des compositions allant de 35/65 à 55/45 %vol.

Il est montré qu'une taille caractéristique minimale est obtenue à la composition 50/50 %vol. Celle-ci est encore plus optimisée à faible cisaillement (absence d'un élément de mélange à haut cisaillement dans le profil de vis) et avec un temps de séjour dans l'extrudeuse plus long (80 plutôt que 40 secondes).

La compatibilisation est abordée via deux stratégies : l'ajout de charges et la modification de surface des polymères.

Les charges ajoutées sont des montmorillonites, minéraux extraits de l'argile. Ces minéraux sont constitués de feuillets tétraèdre/octaèdre/tétraèdre (TOT) reliés par des cations interfoliaires (Figure 20). Plusieurs types de montmorillonites sont testées : une non modifiée où l'ion interfoliaire est Na^+ , et quatre modifiées organiquement où les ions interfoliaires sont des ammoniums quaternaires dont les chaînes latérales sont plus ou moins hydrophiles. La granulométrie des montmorillonites n'est pas précisée.

Les montmorillonites sont ajoutées à hauteur de 0,25 à 5% en masse. La montmorillonite non modifiée ne montre pas d'effet compatibilisant, même à 5%. Par contre, dès 1 %, les montmorillonites modifiées font diminuer la taille de la morphologie du mélange et empêchent la coalescence durant un recuit d'une heure à 150 °C. La modification de la tension de surface induite par la polarité des chaînes latérales des ammoniums quaternaires ne semble pas être le paramètre déterminant, mais plutôt l'espacement basal, autrement dit la distance entre deux couches TOT : plus l'espacement basal est grand, plus ces effets sont renforcés.

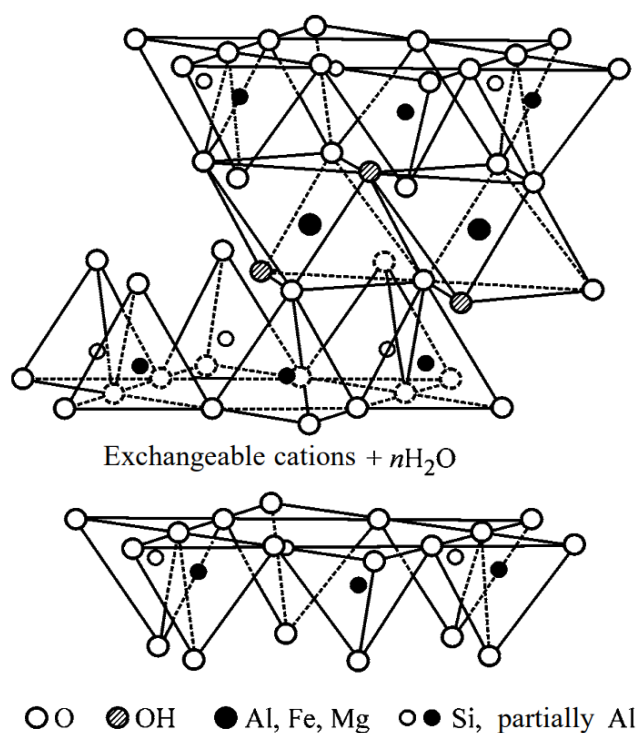


Figure 20 : Structure cristalline de la montmorillonite [111].

Dans le même article, un phénomène similaire de réduction de la morphologie et suppression de la coalescence est observé lorsque le PE est remplacé par un polyéthylène-greffé-anhydride maléique (PE-g-MA). La Figure 21 résume ces résultats : déjà sans recuit (Figure 21 a et b) la différence de taille de morphologie est flagrante entre le PE simple et le PE dont la surface a été modifiée. Au cours d'un

recuit de 35 minutes, le mélange PE/POE atteint une taille caractéristique supérieure à 100 μm ; alors que le mélange PE-g-MA/POE plafonne en dessous de 3 μm dès 10 minutes et pendant au moins une heure. Cet effet est dû au couplage des groupes anhydride du PE-g-MA avec les fonctions alcool en bout de chaîne du POE, qui induit une diminution de la tension interfaciale.

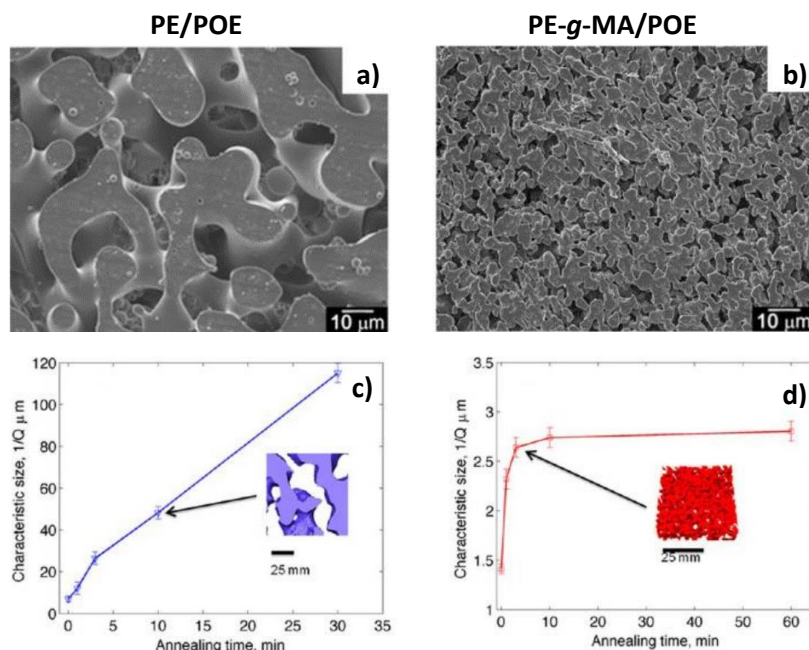


Figure 21 : Images MEB (a, b) et taille caractéristique en fonction du recuit (c,d) pour des mélanges 50/50 %vol PE/POE (a,c) et PE-g-MA/POE (b,c) [109].

L'effet compatibilisant du PE-g-MA est confirmé par Mural et al. [111-114], qui utilise des mélanges PE/POE pour deux applications différentes.

La première est la formulation d'un matériau conducteur par la dispersion de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWNT, « *multiwall carbon nanotubes* ») [114] [115]. Les MWNTs semblent se localiser dans la phase PE du mélange dispersé PE/POE 70/30 %m, ce qui leur permet de percoler l'échantillon. En ajoutant 3 %m de PE-g-MA, la morphologie s'affine ce qui augmente la qualité de la percolation des MWNTs.

La deuxième application est la création d'une membrane antibactérienne pour le traitement de l'eau [113] [112]. L'oxyde de graphite (GO, « *graphene oxide* ») et le GO terminé par une amine (GO-NH₂) ont été ajoutés pour compatibiliser le mélange de polymères immiscibles PE/POE 90/10 et supprimer le grossissement par recuit. La compatibilisation réactive par le polyéthylène greffé GO *in situ* (PE-g-GO) est mise en évidence, ainsi que la synergie entre la présence de GO-NH₂ et PE-g-MA.

Contrairement au mélange PE/POE où les deux phases sont totalement immiscibles, la PCL et le POE ont une meilleure affinité car leurs tensions interfaciales sont plus proches, au point que les conditions de leur miscibilité ont été discutées. A notre connaissance, aucune étude ne se penche sur l'ajout de compatibilisant à ce mélange ; au contraire, elles portent plutôt sur le grossissement de la morphologie.

Li et al. [116] s'intéressent à la miscibilité de la PCL et du POE et propose un diagramme de phase en fonction de la composition et de la température (Figure 22). On remarque que pour une fraction volumique de PCL inférieure à 60 %, la température de séparation de phase T_{Rheol} est bien inférieure à la température binodale T_s , indiquant une fenêtre de miscibilité. Au-delà, un phénomène de démixtion apparaît.

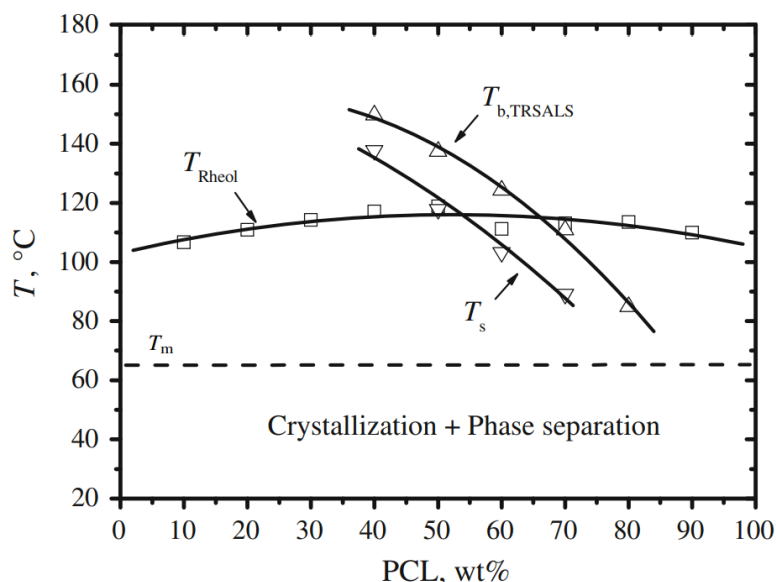


Figure 22 : Diagramme de phase du mélange PCL/POE en fonction de la composition et de la température. La ligne en pointillés délimite la température de fusion T_m des polymères. La courbe T_{Rheol} donne les températures de séparation de phase. [116] $T_{b,TRSALS}$ et T_s sont les courbes de température binodale et spinodale respectivement [117].

Malgré l'existence de ce phénomène de miscibilité à chaud, les polymères se séparent une fois revenus à température inférieure à la température de fusion peu importe les conditions de mélange. Plusieurs articles s'intéressent à la continuité du mélange PCL/POE dans l'optique de créer des matériaux poreux par extraction du POE : Reignier & Huneault [118], Mehr et al. [119] et Ye et al. [120].

Si ces auteurs s'accordent sur le fait que la continuité du POE démarre à une fraction volumique relativement faible (10 %vol), les plages de co-continuité du mélange ne sont pas les mêmes. Pour Reignier & Huneault et Ye et al., la co-continuité s'étend des compositions PCL/POE 50/50 à 40/60 %vol. Pour Mehr et al., elle s'étend de 35 à 55% vol de POE, ce qui élargit la gamme vers des quantités de POE plus faible. Ces différences peuvent s'expliquer par la nature des matières premières, les polymères ne provenant pas des mêmes fournisseurs et n'ayant pas exactement les mêmes propriétés : les masses molaires M_w sont identiques, mais pas les densités ; les autres propriétés pertinentes (températures caractéristiques, modules viscoélastiques) ne sont pas précisées dans tous les articles. Ces écarts peuvent aussi s'expliquer par les différences dans le procédé de mélange : Reignier & Huneault utilisent une extrudeuse baxis à 150 tr/min et à 100 °C ; Mehr et al. utilisent un mélangeur interne à 50 tr/min et à 100 °C pendant 7 minutes ; Ye et al. utilisent un mélangeur interne à 100 tr/min et 80 °C pendant 8 minutes.

Mehr et al. et Ye et al. se penchent plutôt sur le grossissement de la morphologie dans l'objectif de contrôler la taille des pores après extraction du POE (Figure 23). Au début de cet état de l'art, on a décrit un modèle théorique de la taille caractéristique en fonction du temps de recuit en deux régimes : une phase linéaire puis un ralentissement progressif du grossissement (Figure 6). Mehr et al. observent une augmentation linéaire de la taille des pores en fonction du temps de recuit sur une période de 3 heures à 160 °C ; il est possible que le ralentissement du grossissement ne survienne qu'à des temps

de recuit plus importants. Ye et al. réalisent le grossissement de la morphologie à 50 °C, c'est-à-dire en-dessous de la température de fusion des polymères à pression atmosphérique, mais fait varier la pression et observe un grossissement entre 0 et 20 MPa de CO₂ supercritique, lié à une diminution en parallèle de la température de fusion. Cette façon d'épaissir la morphologie est particulièrement pertinente si l'on veut introduire des composés sensibles à la température dans le mélange, par exemple des huiles végétales.

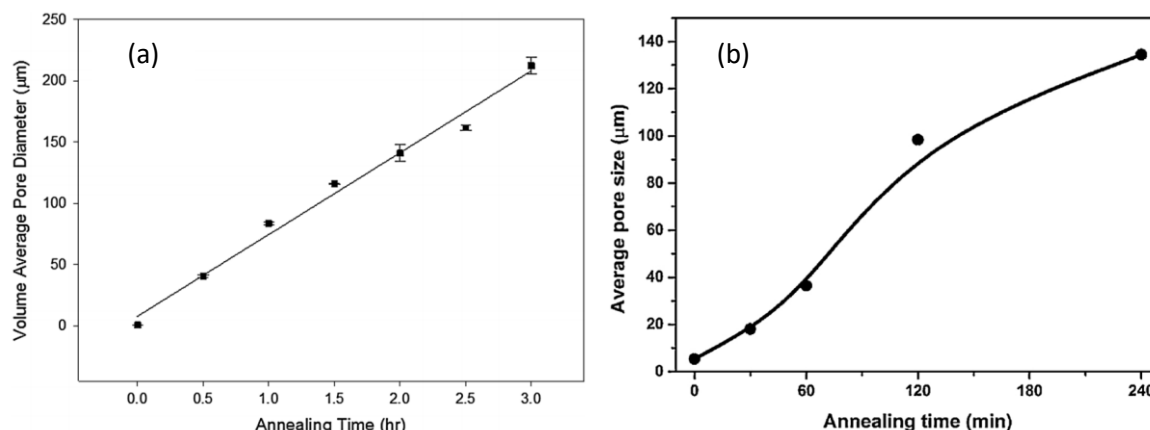


Figure 23 : (a) Taille des pores d'un mélange PCL/POE 45/55 en fonction du temps de recuit à 160 °C [119]. (b) Taille des pores d'un mélange PCL/POE 50/50 en fonction du temps de recuit à 50 °C et 10 MPa [120].

1.3.2. Utilisation de molécules d'origine naturelle comme compatibilisant

La plupart des compatibilisants cités dans la partie précédente sont des molécules modifiées chimiquement ou des copolymères. Même si la tendance va de plus en plus vers les molécules d'origine naturelle, une étape de modification chimique est souvent nécessaire pour obtenir le résultat souhaité.

Les molécules choisies pour être modifiées doivent avoir l'avantage d'être abondantes, facilement fonctionnalisables et avec une affinité relative avec les polymères. Les huiles végétales, déjà citées dans cette bibliographie, correspondent à ces critères, en plus d'être en accord avec le développement durable. La modification la plus fréquente est l'époxydation de l'huile de soja, et ses autres dérivés d'acrylo-époxydation ou de maléination. Ils sont souvent utilisés pour compatibiliser des mélanges contenant du PLA [120-125], mais ont aussi été utilisés pour faciliter la compatibilisation d'un nanocomposite cellulose dans le PE avec l'huile de ricin non époxydée [127]. L'huile de graine de cotonnier [128] et l'huile de graine de lin [129] époxydées ont aussi été utilisées pour compatibiliser des mélanges contenant du PLA. En dehors de l'époxydation, la modification de la stéarine de palme par réaction avec la diéthanolamine a été observée [130].

Une autre stratégie couramment utilisée est le greffage de l'huile végétale sur le polymère matriciel. Cette technique n'est pas seulement utilisée pour la compatibilisation mais aussi pour améliorer les propriétés du polymère. Toujours sur le PLA, le greffage de l'huile de ricin [104] [131] et du xyloglucane, une forme d'hémicellulose [132], ont été réalisés.

Dans la famille des minéraux, un exemple d'utilisation de montmorillonite a été donné dans la partie précédente. Ces composés sont surtout utilisés pour compatibiliser le PE [133] et l'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) [134] [135] [136]. Les sépiolites, une autre catégorie de minéraux fibreux issus de l'argile, sont aussi utilisés pour compatibiliser différents mélanges [137] [138].

Bien qu'il n'ait à notre connaissance pas encore été utilisé comme compatibilisant dans un mélange polymère, le caséinate de sodium a retenu notre attention pour ses propriétés tensioactives dans des systèmes en solution. Par ailleurs, il est aussi utilisé comme polymère matriciel en fondu notamment par la société LACTIPS. L'addition des propriétés d'extrusion et de tensioactif fait du caséinate de sodium une molécule de choix pour le rôle qu'on souhaite lui donner.

Dickinson [139] utilise le caséinate de sodium pour stabiliser des émulsions huile-dans-eau à base d'huiles modèles triglycéride ou hydrocarbure. Le caséinate de sodium offre une meilleure couverture de la phase dispersée que la β -caséine et la β -lactoglobuline, deux autres protéines de lait aussi utilisées pour leurs propriétés tensioactives. Lorsque le caséinate de sodium NaCas est introduit dans un ratio huile:NaCas 40:1, la couverture est nécessairement diminuée mais l'émulsion reste stable.

Sanchez et Patino [140] étudient les propriétés émulsifiantes du caséinate de sodium avec de l'huile de tournesol, et en particulier l'influence de sa concentration. La capacité à former une mousse, la stabilité de cette mousse, la taille des gouttes de l'émulsion et la résistance au crémage grâce au caséinate de sodium s'améliorent entre 0,001 et 1 % de NaCas, et sont équivalentes de 1 à 4 % de NaCas. La taille des gouttes d'émulsion reste stable pendant au moins 50 jours avec 1 % de NaCas.

Des synergies en terme de propriétés tensioactives ont été établies entre le caséinate de sodium et le tween 60 [141], des pectines [142], la lécithine de soja [143] et la zéine [144].

En plus d'être utilisé pour la stabilisation d'émulsion, le caséinate de sodium est utilisé comme matière d'enrobage pour encapsuler l'huile de poisson [145] [146] et l'huile de soja [147] en émulsion et par spray-drying. Sa modification chimique à partir des groupes amines libres par la réaction de Maillard avec des dialdéhydes permet de réticuler le caséinate de sodium et ainsi consolider les microcapsules. Cette réaction a été mise en évidence en utilisant comme dialdéhyde le glutaraldéhyde [148], l'alginate modifié [149] ou encore l'amidon oxydé [150] [151]. Dans notre étude, la consolidation des capsules est importante car cela permettrait une meilleure tenue lors de mélange en milieu fondu comme évoqué au paragraphe 1.2.4.

1.4. Conclusion

Dans cet état de l'art, nous avons vu la théorie sur la formation de la morphologie d'un mélange binaire de polymères, qui repose sur la mécanique des fluides sous cisaillement. On s'est ensuite focalisé sur la formation de la morphologie co-continue, qui est une morphologie transitoire mais qui montre un intérêt par sa grande quantité d'interface comparé à une séparation de phases plane. L'influence de la composition, de la viscosité, de l'élasticité, des tensions interfaciales et du procédé sont discutées afin de mieux maîtriser l'obtention de la morphologie co-continue et sa taille caractéristique.

On s'est ensuite intéressé à l'ajout d'un troisième composant dans le mélange polymère. Si les mélanges ternaires de polymères ont été longuement caractérisés dans la littérature, l'ajout d'une troisième phase beaucoup moins visqueuse mais non-miscible, c'est-à-dire qui n'agit ni comme lubrifiant ni comme plastifiant, est plus rare. On s'est toutefois attardé sur ces cas particuliers, et plus spécifiquement sur la localisation de cette troisième phase à l'interface, ce système étant celui qui sera mis en œuvre dans ces travaux de thèse.

Enfin, on s'est penché sur la compatibilisation des polymères sélectionnés pour notre étude. Après avoir fait une revue de la littérature des compatibilisants qui ont déjà été utilisés et leurs effets respectifs, on documente l'utilisation du caséinate de sodium comme tensioactif en solution. Son utilisation dans un mélange de polymère est une première, mais cette prise de risque est appuyée par l'utilisation comme polymère matriciel en fondu du caséinate de sodium par la société LACTIPS notamment.

2. MATERIEL ET METHODE

Ce chapitre présente les propriétés des composés utilisés durant ce projet ainsi que les techniques de préparation et d'analyse des échantillons mises en œuvre.

2.1. Constituants et réalisation des matériaux

2.1.1. Choix et nature des polymères

Le polymère porogène utilisé dans notre étude est un poly-oxy-éthylène (POE) fourni par Sumitomo (référence « POE1 ») dont l'unité monomère est présentée dans la Figure 24. Il est sous la forme d'une poudre blanche. Sa masse molaire a été déterminée par chromatographie à exclusion stérique (Wyatt Technology, colonnes TSK6000 et TSK2500, 25 °C, solvant filtré sur CME 0,1 et échantillon filtré sur CME 0,45, éluant eau, tampon Acétate pH=4,8, flow rate 0,500 mL.min⁻¹, dn/dc = 0,1100 mL.g⁻¹, détecteur à indice de réfraction rEX) : Mw ~ 300 000 g.mol⁻¹, ce qui correspond aux données fournisseur.

Pour certaines mesures où il est nécessaire d'avoir un composé liquide à température ambiante, un poly(éthylène glycol) de longueur de chaîne 500 (PEG500, Sigma Aldrich) et avec des bouts de chaîne – CH₃ sera utilisé comme modèle du POE.

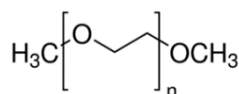


Figure 24 : Structure chimique du POE.

En début de projet, plusieurs polyéthylène-co-octène de la gamme ENGAGE de Dow Chemical ont été étudiés afin de sélectionner celui qui a les propriétés thermiques et viscoélastiques les plus proches de celles du POE. Ces différents polymères sont les ENGAGE 8003, 8137 et 8401, contenant respectivement 30, 42 et 31 % d'octène (Figure 25). Ils sont sous forme de granulés transparents.

La masse molaire de l'ENGAGE 8137 a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique haute température (OmniSEC Malvern, colonne PSS, 150 °C, éluant 1,2,4-TCB, flow rate 1,0000 mL.min⁻¹, calibration PE certifiés, détecteur à indice de réfraction) : Mw ~ 50 000 g.mol⁻¹.

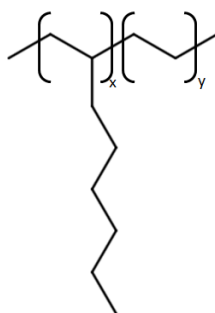


Figure 25 : Structure chimique du polyéthylène-co-octène.

Le troisième polymère utilisé est la poly(ϵ -caprolactone) (PCL, CAPA6800, $M_w \sim 80\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Figure 26) fournie par Perstorp et se trouve sous forme de granulés blancs.

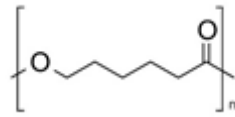


Figure 26 : Structure chimique de la PCL.

2.1.2. Choix et nature des huiles

Les huiles utilisées dans nos systèmes ont été choisies pour leurs différentes natures chimiques, polarités et viscosités.

Les huiles de noixette (HNO) et de ricin (HRI) sont composées majoritairement de triglycérides en C18:1 ω -9 : l'acide oléique pour l'huile de noixette, l'acide ricinoléique pour l'huile de ricin. Afin de les préserver au maximum de l'oxydation, ces huiles sont stockées à l'obscurité et à température ambiante.

L'huile de noixette (HNO, Cauvin), principalement composée d'acide oléique dont la structure chimique est présentée dans la Figure 27, est une huile végétale qui avait été utilisée dans les travaux précédant ce projet de thèse [106]. En outre, elle a une composition et des propriétés proches de celles de l'huile d'olive mais une meilleure stabilité thermique.

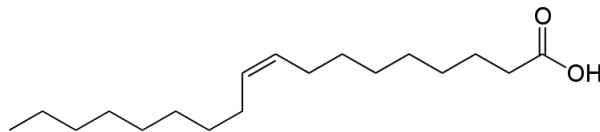


Figure 27 : Structure chimique de l'acide oléique, qui représente plus de 80 % de l'huile de noixette [152] [153].

L'huile de ricin (HRI, Sigma Aldrich), principalement composée d'acide ricinoléique (Figure 28), est la deuxième huile végétale retenue. L'acide ricinoléique présente une fonction alcool qui donne une polarité accrue à HRI par rapport à HNO.

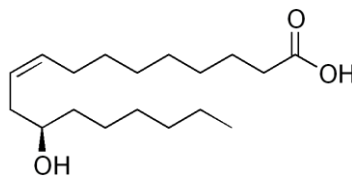


Figure 28 : Structure chimique de l'acide ricinoléique, qui représente environ 80% de l'huile de ricin [154].

Deux huiles silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS) sont choisies : un PDMS de viscosité 100 cSt proche des autres huiles (PDMSf pour *fluide*) obtenu chez Aldrich, et une gomme PDMS (PDMSg pour *gomme*) de viscosité proche des polymères, fournie par Elkem (Figure 29). Ces huiles sont pures à 96 %.

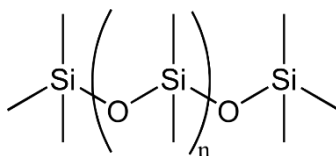


Figure 29 : Structure chimique du PDMS.

2.1.3. Molécules d'origine naturelles utilisées comme compatibilisants ou agents d'encapsulation

Le caséinate de sodium (NaCas, Armor) est une protéine constituée par les vingt acides aminés. Parmi eux, la lysine (Figure 30) est présente à environ 7,5 % [155] [156] et présente une fonction amine libre et réactive [148]. Ses propriétés tensioactives sont intéressantes pour la compatibilisation des polymères non-miscibles et l'encapsulation d'huile.

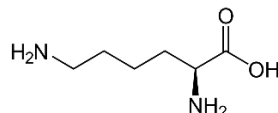


Figure 30 : Structure chimique de la lysine.

Afin de consolider la membrane de caséinate de sodium autour d'une capsule, une réticulation par la réaction de Maillard est envisagée. Pour cela, on utilisera un amidon oxydé (Figure 31). Parmi les différents types d'amidon, c'est l'amidon de pomme de terre (Sigma-Aldrich) que nous avons retenu car c'est celui qui a une plus grande teneur en amylose, plus réactive que l'amylopectine [157]. L'amidon oxydé est préparé selon le procédé décrit par Zuo et al. [158]. 5 g d'amidon sont ajoutés à une solution de 7,35 g de périodate de sodium dissout dans 60 mL d'acide chlorhydrique à 0,6 mol.L⁻¹. Après deux heures de réaction à 35 °C sous agitation magnétique, le précipité blanc est lavé à l'eau et séché.

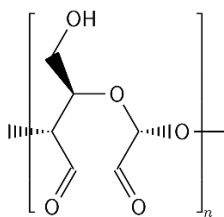


Figure 31 : Structure chimique de l'amidon oxydé.

Le rendement de conversion de la réaction est déterminé par la réaction de Cannizzaro [159] [160] sur un couple de fonctions aldéhyde, suivie d'une neutralisation par l'acide sulfurique et du dosage en retour de l'acide. Le protocole suivi est tiré de l'article de Zuo et al. [158]. Une masse $m = 0,2$ g d'amidon oxydé est ajouté à un volume $V_A = 10$ mL d'une solution de NaOH à $C_A = 0,25$ mol.L⁻¹ sous agitation magnétique à 70 °C pendant deux minutes : la réaction de Cannizzaro intra- et intermoléculaire se produit sur l'amidon oxydé (Figure 32). La solution brune obtenue est refroidie à température ambiante, puis un volume $V_B = 15$ mL de solution d'acide sulfurique à $C_B = 0,125$ mol.L⁻¹ y est ajouté afin de neutraliser la soude en excès restant de l'étape précédente. La solution devient immédiatement jaune pâle. 0,2 g de charbon actif sont ajoutés pour séquestrer les chaînes d'amidon oxydé. Après 2 minutes d'agitation magnétique, le mélange est filtré sous vide afin d'obtenir une solution transparente d'acide sulfurique sans amidon oxydé. Enfin, cette solution est dosée en retour par une solution de NaOH à $C_D = 0,1$ mol/L⁻¹ et le volume équivalent V_{eq} est relevé. Le taux de fonction aldéhyde x_{CHO} est calculé d'après l'équation (16), avec $M_{cycle} = 161$ g.mol⁻¹ la masse molaire d'un cycle d'amidon oxydé.

$$x_{CHO} = \frac{M_{cycle}}{m} (C_A V_A + C_D V_{eq} - 2 C_B V_B) \quad (16)$$

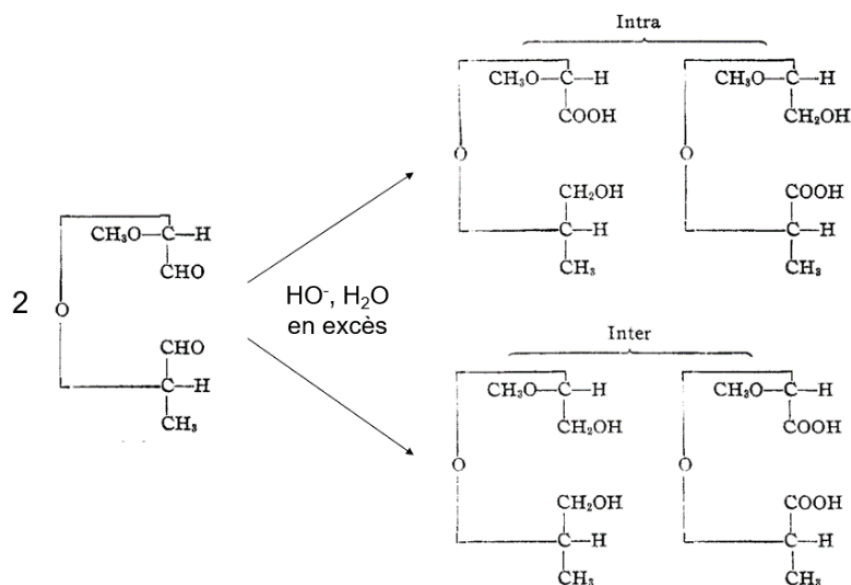


Figure 32 : Réaction de Cannizzaro intra- et intermoléculaire de l'amidon oxydé en présence de soude en excès [159].

Les autres tests de confirmation de l'oxydation de l'amidon seront détaillés dans le *Chapitre 6*.

2.1.4. Mélange à l'état fondu

Avant d'introduire la matière dans le mélangeur interne, les différents composants sont pré-mélangés à la spatule afin d'introduire tous les composants en même temps.

Dans le cas des mélanges polymère/polymère/huile, le POE poudreux est introduit petit à petit dans l'huile (liquide ou non) de façon à obtenir une poudre imbibée de l'huile de façon macroscopiquement homogène. Le polymère hydrophobe (PCL ou PE) sous forme de granulés est ensuite dispersé dans ce mélange.

Dans les mélanges contenant du caséinate de sodium, ce dernier est d'abord solubilisé dans un certain volume d'eau qui sera discuté dans le paragraphe 5.1.1 pendant une nuit sous agitation magnétique et à température ambiante. A cette solution aqueuse de caséinate de sodium est ajouté le volume d'huile liquide à introduire, et le tout est émulsionné à 8 000 tr.min⁻¹ pendant 3 minutes. On obtient alors une émulsion de type huile/eau à environ 20 % d'huile dans l'eau. A cette émulsion est ajouté petit à petit le POE poudreux de façon à répartir l'émulsion de façon macroscopiquement homogène dans la phase POE, puis les granulés du polymère hydrophobe sont dispersés.

Enfin, l'introduction de l'amidon oxydé au sein du mélange fait l'objet d'une discussion dans le paragraphe 6.3. Deux stratégies sont envisagées. La première consiste à disperser l'amidon oxydé dans l'émulsion huile/eau présentée précédemment, en l'incorporant par agitation magnétique après l'émulsification et avant l'ajout de POE. La deuxième stratégie se détache du principe conservé jusqu'ici d'introduction simultanée de tous les composants car elle consiste en une introduction en deux temps : dans un premier temps, un mélange de la solution aqueuse de caséinate de sodium avec le POE poudreux et le polymère hydrophobe en granulés ; puis une fois que le couple du mélange est stabilisé, on introduit une dispersion de l'amidon oxydé dans l'huile liquide. Dans les deux cas, l'amidon oxydé n'est pas à l'état dissout.

Les mélanges de polymères sont réalisés à l'aide d'un mélangeur interne Thermo Scientific Haake PolyLab OS Rheodrive 7. Les conditions expérimentales, déterminées en fonction des propriétés physico-chimiques des polymères, sont les suivantes :

- Vitesse : 50 tr.min⁻¹
- Température : 100 °C
- Temps de mélange : 8 minutes
- Cuve de 70 cm³ remplie à 70 %

Dès la fin du mélange marquée par des valeurs de torque stabilisées, la matière est trempée dans un bain d'azote liquide, de façon à figer la morphologie du mélange.

Les échantillons sont ensuite recuits afin de permettre au système de relaxer et de stabiliser les interfaces. Ils sont au préalable coupés en parallélépipèdes de dimension de l'ordre de 1 cm³ et entourés de papier aluminium. Ils sont ensuite chauffés à 150 °C pendant la durée souhaitée sans être pressés. À la fin du recuit, les échantillons sont trempés dans l'azote liquide afin de figer la morphologie.

2.2. Propriétés thermiques et rhéologiques des polymères

2.2.1. Propriétés thermiques

L'ATG (analyse thermogravimétrique) permet de suivre la perte de masse au cours d'une montée en température. On peut en déduire la température de dégradation d'un composé et les proportions des constituants d'un mélange. Les mesures en ATG sont effectuées sur un METTLER TOLEDO TGA/DSC 1 STAR^e System. Les composés sont contenus dans des capsules d'aluminium de 100 µL sous un flux d'azote à 80 mL.min⁻¹. La rampe en température couvre la plage 25 → 550 °C à raison de 10 °C.min⁻¹. Les résultats sont traités sur le logiciel STAR^e Software. On considère que la température de dégradation T_d est atteinte lorsque 5% de la masse initiale sont perdus. Chaque test est répété deux fois.

La DSC (*differential scanning calorimetry*) permet de déterminer les températures et enthalpies de changement d'état et de transition vitreuse d'un composé en suivant les échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence sur une rampe de température imposée. Les mesures de DSC sont effectuées sur une DSC TA Q10 et une DSC8000 PerkinElmer. Les capsules contiennent entre 2 et 10 mg de matière. On réalise toujours une première montée en température pour effacer l'histoire thermique de l'échantillon, un refroidissement, puis une deuxième chauffe, le tout à 10 °C.min⁻¹. Les bornes de l'intervalle de température sont, sauf essais spécifiques, - 120 et 170 °C. Chaque test est répété deux fois.

Les températures caractéristiques de nos composés sont consignées dans le . Les températures de dégradation T_d sont déterminées par ATG et assurent que nos composés ne se dégradent pas aux températures de travail sans cisaillement, c'est-à-dire jusqu'au recuit à 150°C. Les températures de transition vitreuse T_g , les températures et enthalpies de cristallisation T_c et ΔH_c et les températures et enthalpies de fusion T_f et ΔH_f sont déterminées par DSC et donnent des informations sur les changements d'état de la matière et permet ainsi d'adapter nos conditions expérimentales de mélange. En particulier, T_f permet de fixer les températures de mélange et de recuit et T_g la température de surfacage.

Tableau 1 : Températures caractéristiques des matières premières.

	$T_d \pm 10\text{ °C}$	$T_g \pm 2\text{ °C}$	$T_c \pm 2\text{ °C}$	$\Delta H_c \pm 10\text{ J.g}^{-1}$	$T_f \pm 2\text{ °C}$	$\Delta H_f \pm 10\text{ J.g}^{-1}$
ENGAGE 8003	366	-45	64	- 40	81	50
ENGAGE 8137	424	-56	39	- 30	65	40
ENGAGE 8401	436	-47	67	- 40	85	50
POE	409	-60	44	- 160	65	170
PCL [106]	225	-60	24	57	56	60
HNO	362	nc*	-63	- 20	-14	70
HRi	313	nc*	nc*	nc*	nc*	nc*
PDMSf	342	nc*	-85	- 30	-54	50
PDMSg	447	nc*	-82	- 30	-48	30

*nc = non-concerné

Les températures pour la gamme ENGAGE sont conformes aux données fournisseur. Pour le POE et HNO on retrouve les valeurs des travaux antérieurs, dont sont extraites les données du PCL [106]. Pour l'huile de ricin, aucun changement d'état n'a été détecté alors que la température de fusion est estimée entre -2 et -5 °C [161].

Pour tous les composés sauf les PDMS, la cristallisation se produit lors du refroidissement. Pour les PDMS, elle se produit lors de la montée en température, juste avant la fusion. Ce phénomène de cristallisation à froid est attendu [162].

2.2.2. Propriétés rhéologiques : viscosité et élasticité

La viscosité des huiles est mesurée sur un rhéomètre Anton Paar MCR 702 avec une géométrie cône-plan CP60-1, c'est-à-dire avec un diamètre de 60 mm et un angle de cône de 1°. Deux tests de courbes d'écoulement sont effectués à 25 et à 100 °C avec un cisaillement de 0,1 à 100 s⁻¹.

Les polymères étant solides à température ambiante et encore très visqueux à 100 °C, leurs propriétés rhéologiques (viscosité et élasticité) sont déterminées sur un rhéomètre ARES G2 muni d'une géométrie plan-plan de diamètre 25 mm (PP-25). Des pastilles de 1 mm d'épaisseur ont été réalisées au préalable dans un moule rectangulaire à la presse à 150 °C pendant 5 minutes, puis découpées en cercle de 25 mm de diamètre à l'emporte-pièce.

Dans un premier temps, on réalise une LVR (*linear viscoelastic region*) pour déterminer le domaine de linéarité : oscillation en amplitude à 1 rad.s⁻¹ pour des déformations de 0,1 à 80 %. On choisit ensuite une déformation sur le plateau du domaine de linéarité et un balayage en fréquence de 100 à 0,1 rad.s⁻¹ est effectué. Pour les fluides non newtoniens (POE et ENGAGE), la viscosité et l'élasticité sont relevées à 25 s⁻¹ car cette valeur est équivalente au cisaillement exercé au mélangeur interne [163] et à 0,1 s⁻¹ car le phénomène de coalescence lors du recuit se produit à basse fréquence. Chaque test est répété deux fois.

Tableau 2 : Viscosité des composés à 25°C, à 100°C à 25 et 0,1 s⁻¹, et module d'élasticité G' des polymères à 100 °C à 25 s⁻¹ et 0,1 s⁻¹.

	Viscosité à 25 °C (Pa.s) $\pm$ 1%	Viscosité à 100°C et 25 s ⁻¹ (Pa.s) $\pm$ 1%	Viscosité à 100°C et 0,1 s ⁻¹ (Pa.s) $\pm$ 1%	G' (Pa) $\pm$ 5% à 25 s ⁻¹	G' (Pa) $\pm$ 5% à 0,1 s ⁻¹
ENGAGE 8003	<i>non concerné</i>	12 000	92 000	240 000	3 300
ENGAGE 8137	<i>non concerné</i>	4 030	9 560	57 000	50
ENGAGE 8401	<i>non concerné</i>	2 200	4 070	24 000	13
POE	<i>non concerné</i>	5 090	60 000	96 000	3 040

PCL	<i>non concerné</i>	7 520	17 000	105 000	113
PEG 500	0,027	0,005	0,005	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>
HNO	0,065	0,009	0,009	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>
HRI	0,946	0,025	0,025	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>
PDMSf	0,096	0,033	0,033	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>
PDMSg	1 900	1 110	3 440	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>

Pour la gamme d'ENGAGE, le fournisseur ne donne pas de valeur de viscosité mais de *melt index* (voir *Annexe*). Toutefois, en comparant les viscosités relatives des 3 composés (Tableau 2), on retrouve le même ordre. Les valeurs pour le POE [164], la PCL [106], le PEG 500 [165], l'huile de noisette [106] et l'huile de ricin [161] correspondent à la littérature. La viscosité à température ambiante du PDMSf est cohérente avec sa spécification « 100 cSt ».

Au vu de ces résultats, on peut classer les huiles en deux catégories de viscosité : les huiles liquides (10^{-2} Pa.s à 100°C) HNO, HRI et PDMSf ; et l'huile PDMSg qui a une viscosité du même ordre de grandeur de celle des polymères POE et PE (10^3 Pa.s à 100°C).

Les modules d'élasticité ne sont déterminés que pour les polymères : les huiles étant des fluides newtoniens, leur élasticité est nulle. On remarque que le module élastique de la PCL est inférieur à celui du POE. En ce qui concerne les ENGAGE, parmi les 3 testés, seul un des polymères possède une composante élastique similaire à celle du POE, l'ENGAGE 8137.

2.2.3. Sélection du PE ENGAGE pour le système modèle

Les critères permettant de choisir un PE ENGAGE pour former avec le POE un système modèle de polymères incompatibles sont la viscosité, l'élasticité et la température de fusion pour faciliter le mélange, et la température de transition vitreuse pour faciliter le surfaçage.

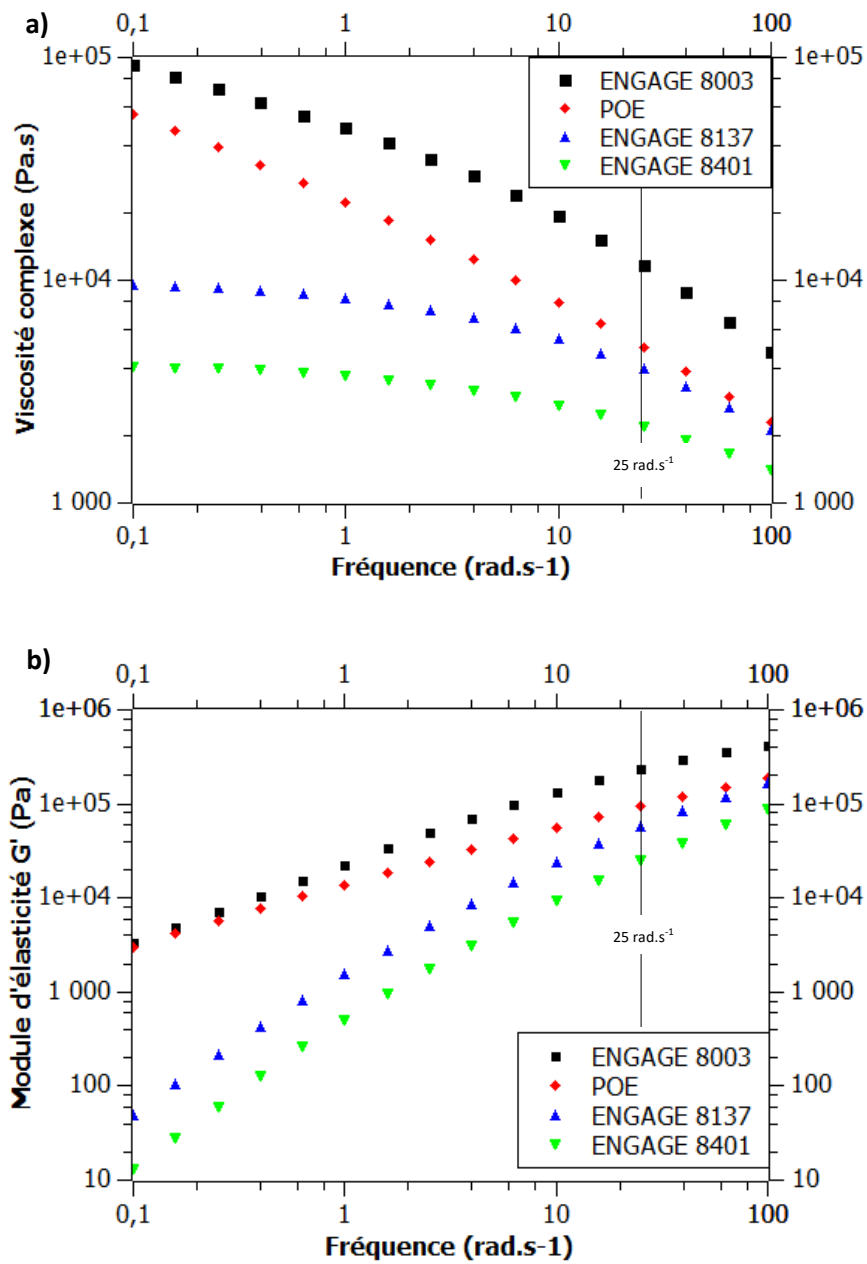
En effet, une viscosité proche permet de se rapprocher du cas idéal (rapport de viscosité égal à 1) pour lequel la rupture de goutte de phase dispersée se fait pour des valeurs de nombre capillaire le plus faibles [14]. L'élasticité des deux phases est également importante car une matrice ayant une élasticité supérieure à celle de la goutte promeut la rupture de goutte, tandis qu'un module élastique supérieur de la phase dispersée tend à l'empêcher.

Pour la viscosité et l'élasticité, on peut comparer les valeurs présentées dans le Tableau 2 mesurées par rhéologie oscillatoire obtenues avec un cisaillement de 25 s^{-1} . Cela correspond, dans le mélangeur interne, à une vitesse de rotation de 50 rpm. Cette équivalence est donnée par la relation d'équivalence $\dot{\gamma} = 0,5 N$ avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et N la vitesse de rotation du mélangeur interne [163]. On peut utiliser la viscosité complexe à 25 rad.s^{-1} plutôt qu'à 25 s^{-1} car le comportement des polymères suit la loi de Cox-Merz.

Les valeurs de températures de fusion et de transition vitreuse sont comparées à partir du Tableau 1. Plus les propriétés des deux polymères mélangés sont proches, plus l'état de la matière sera similaire à une température donnée, lors du mélange à 100 °C, du recuit à 150 °C et du surfaçage à - 90 °C en particulier.

Au vu de ces critères, c'est l'ENGAGE 8137 qui a les caractéristiques les plus proches de celles du POE (Tableau 1, Tableau 2, Figure 33). Parmi les 3 polymères de la gamme ENGAGE testés, c'est celui qui a

le plus haut taux d'octène (42 %). A partir de ces résultats, les autres ENGAGE sont laissés de côté et l'appellation « PE » désigne uniquement l'ENGAGE 8137.



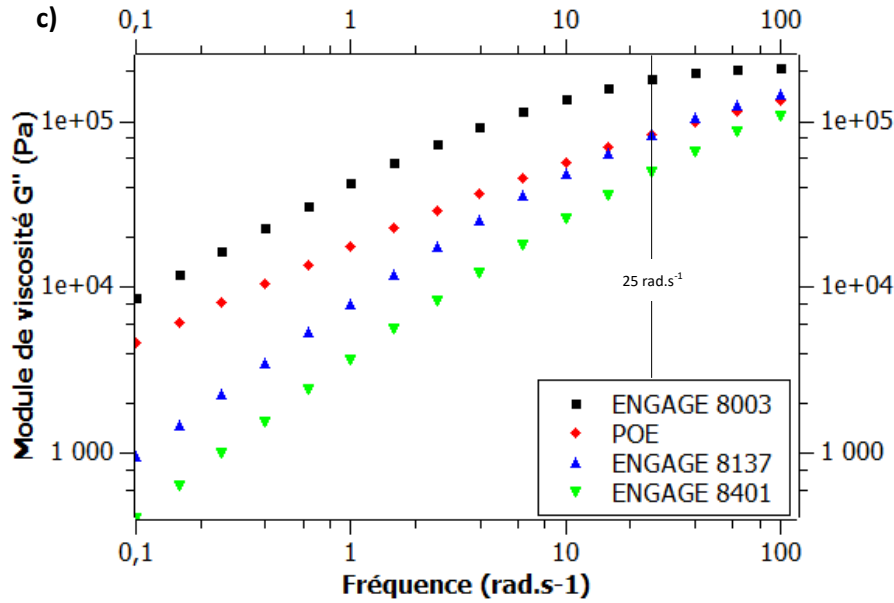


Figure 33 : (a) Viscosité complexe, (b) module d'élasticité et (c) module visqueux du POE (♦) et des PE ENGAGE 8003 (■), 8137 (▲) et 8401 (▼) à 100 °C.

2.3. Caractérisations physico-chimiques des matériaux sélectionnés

2.3.1. Masse volumique

La masse volumique des huiles liquides à température ambiante est mesurée en pesant le contenu d'une fiole jaugée de 20 mL (classe A, $\pm 0,04$ mL). La masse volumique de la gomme PDMS est déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume $16,654 \pm 0,001$ mL à température ambiante. Une masse connue de gomme PDMS est introduite dans le pycnomètre, qui est ensuite complété à l'eau. On peut alors déduire la masse volumique du PDMS (équation 17).

$$\rho_{PDMSg} = \frac{m_{PDMSg}}{V_{pycno} - \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}} \quad (17)$$

La masse volumique des polymères est déterminée via un gradeur Prodemat M201. Une enceinte cylindrique est chauffée à 100 °C. Le polymère y est introduit, puis une fois fondu il est poussé vers une ouverture filière au bas de l'enceinte par un cylindre de diamètre connu. Un volume fixe de jonc est prélevé puis pesé pour en déduire la masse volumique.

Pour chaque mesure, la valeur de masse volumique retenue est la moyenne sur trois essais. Les incertitudes varient grandement en fonction de la technique utilisée. Les résultats sont consignés dans le Tableau 3 et sont cohérents avec la littérature [106].

Tableau 3 : Masse volumique des composés.

	Masse volumique (g.mL ⁻¹)	Température (°C)
PE	0,82 ± 0,02	100
POE	1,05 ± 0,02	100
PCL [106]	1,036	100
HNO	0,913 ± 0,002	25
HRI	0,966 ± 0,002	25
PDMSf	0,960 ± 0,002	25
PDMSg	0,96 ± 0,04	25
PEG500	1,102 ± 0,002	25

2.3.2. Paramètres de solubilité des huiles

La polarité des huiles peut être estimée théoriquement à partir des groupes d'atomes les composant via les paramètres de solubilité de Hansen δ . On s'intéressera particulièrement au paramètre polaire δ_p qui nous permettra de classer les composés de nos systèmes par ordre de polarité.

Pour chaque groupe d'atomes sont définis le volume molaire V_i , les attractions molaires dispersives F_{Di} et polaires F_{Pi} , et l'énergie de liaison hydrogène E_{Hi} . Les valeurs pour les groupes présents dans les huiles végétales sont consignées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Contribution des groupes aux paramètres de solubilité d'après Small [166] et Coleman et al. [167].

	V_i (cm ³ .mol ⁻¹)	F_{Di} (J ^{1/2} .cm ^{3/2} .mol ⁻¹)	F_{Pi} (J ^{1/2} .cm ^{3/2} .mol ⁻¹)	E_{Hi} (J.mol ⁻¹)
- CH ₃	33,5	420	0	0
- CH ₂ -	16,1	270	0	0
- CH =	13,5	200	0	0
- CH - 	-1	90	0	0
- OH	10	210	500	20 000
- COOH	28,5	530	420	10 000
- CO -	10,8	290	770	2000

A partir des contributions de chaque groupe, on calcule les trois paramètres de solubilité δ_D , δ_p , δ_H et δ qui désignent respectivement les paramètres de solubilité liés aux attractions dispersives, polaires, aux liaisons hydrogène et total (équations 18 à 21) [168].

$$\text{Paramètre de solubilité dispersif} \quad \delta_D = \frac{\sum F_{Di}}{\sum V_i} \quad (18)$$

$$\text{Paramètre de solubilité polaire} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{Pi}^2}}{\sum V_i} \quad (19)$$

$$\text{Paramètre de solubilité liaisons H} \quad \delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{Hi}}}{\sum V_i} \quad (20)$$

$$\text{Paramètre de solubilité total} \quad \delta^2 = \delta_D^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad (21)$$

Les huiles végétales (huile de ricin et huile de noisette) dont nous voulons déterminer les paramètres de solubilité sont des mélanges d'esters de triglycérides, caractérisés par le nombre d'atomes de carbone C et le nombre de doubles liaisons D (par convention, on écrit « C:D »). Les paramètres de solubilité sont donc calculés pour chacun des triglycérides dans un premier temps (Tableau 5), puis

elles sont pondérées par leur teneur dans l'huile végétale pour obtenir les paramètres de solubilité des huiles végétales (Tableau 6). A titre de comparaison, les paramètres de solubilité des polymères PE, PCL et POE ainsi que de l'eau sont indiquées sur le même tableau.

Tableau 5 : Paramètres de solubilité pour les huiles composant les mélanges d'huile.

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ (MPa ^{1/2})
Acide ricinoléique	16,8	2,1	9,9	19,6
Acide oléique (18:1)	16,3	1,3	5,6	17,3
Acide linoléique (18:2)	16,1	1,4	5,7	17,2
Acide stéarique (18:0)	16,5	1,3	5,6	17,5
Acide palmitoléique (16:1)	16,3	1,5	6,0	17,4
Acide palmitique (16:0)	16,5	1,5	5,9	17,5
Acide alpha-linoléique (18:3)	16,0	1,4	5,7	17,0
Acide eicosanoïque (20:0)	16,5	1,2	5,3	17,4
Acide 11-eicosénoïque (20:1)	16,4	1,2	5,4	17,3

Tableau 6 : Paramètres de solubilité calculés à partir des valeurs du Tableau 5, de la composition de l'huile de ricin [169], de la composition donnée par le fournisseur pour l'huile de noisette et des valeurs de la littérature.

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ (MPa ^{1/2})
Eau [170] [171]	15,5	16,0	42,4	47,9
POE [172]	17,0	10,7	8,9	22,0
PCL [173]	17,0	4,8	8,3	19,5
Huile de ricin	16,7	2,0	9,4	19,3
Huile de noisette	17,2	1,4	6,0	18,3
PDMS [171]	15,9	0,1	4,7	16,5
PE [174] [175]	17,6	0	0	17,6

Les résultats du Tableau 5 sont similaires aux calculs de Cataldo et Ros [169]. Le Tableau 6 nous permet de classer les matières composant nos systèmes par ordre de polarité (δ_P). Parmi les polymères, le POE est le plus polaire ; la PCL a une polarité intermédiaire, et le PE est apolaire. Parmi les huiles, HRI est la plus polaire, puis HNO et enfin les PDMS sont apolaires.

Toutefois, cette méthode ne permet pas d'établir une échelle absolue de polarité entre les composés car elle ne prend en compte que les contributions des groupes atomiques sans tenir compte des énergies de surface et les potentielles propriétés amphiphiles. La mesure de tension de surface, qui est décrite dans les prochains paragraphes, permet d'avoir une approche plus réaliste de la polarité.

2.3.3. Tension de surface

Les tensions de surface entre l'air et les composés ainsi que les tensions interfaciales entre les couples de composés qui entrent en contact lors d'un mélange (polymère/polymère, huile/polymère) sont déterminées. Selon la nature des composés, différentes techniques sont mises en œuvre :

- la goutte pendante à température ambiante pour les tensions de surface et les tensions interfaciales des composés liquides à température ambiante,
- la goutte posée pour déterminer les composantes polaires et dispersives des tensions de surface des composés liquides à température ambiante,
- la rhéologie à l'état fondu à 100°C pour la tension interfaciale entre deux polymères, et
- la relaxation de goutte à 100°C pour la tension interfaciale entre une huile et un polymère.

2.3.3.1. Détermination à température ambiante : goutte pendante

Cette technique s'applique aux composés liquides à température ambiante. Le liquide est introduit dans une seringue fixée verticalement, ouverture vers le bas. Une goutte suffisamment volumineuse pour être à l'équilibre entre force de capillarité et force de gravité est formée [176]. A l'aide d'un tensiomètre Dataphysics OCA 15EC, une image de cette goutte est réalisée avec suffisamment de contraste pour bien distinguer son contour. L'analyse de cette image pour remonter à la tension de surface peut se faire via le logiciel SCA20_U ou manuellement.

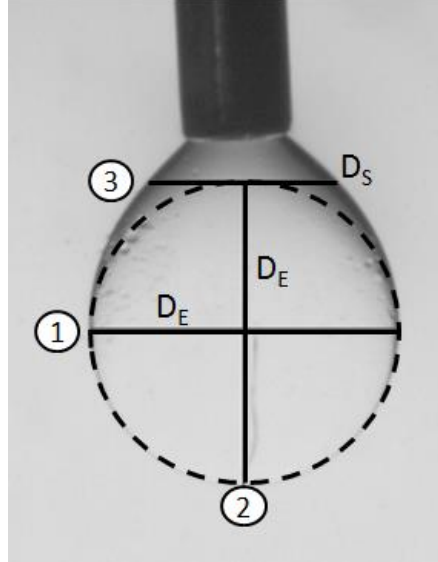


Figure 34 : Tracés pour mesurer la tension de surface par la méthode de la goutte pendante.

Dans le cas de l'analyse manuelle de la goutte pendante (Figure 34), le diamètre maximal D_E de la goutte est tracé puis reporté orthogonalement, de manière à délimiter un cercle. Enfin, le diamètre D_S de la goutte au sommet de ce cercle est tracé. L'expression (22) permet de déduire la tension de surface $\gamma_{goutte/milieu}$ entre la goutte et le milieu extérieur (air ou autre liquide moins dense que la goutte), avec $\Delta\rho = |\rho_{goutte} - \rho_{milieu}|$; $g = 9,81.kg^{-1}$; $R_0 = \frac{D_E}{2}$; $\sigma = \frac{D_S}{D_E}$; $\beta = 0,12836 - 0,7577\sigma + 1,7713\sigma^2 - 0,5426\sigma^3$ [177].

$$\gamma_{goutte/milieu} = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\beta} \quad (22)$$

La cohérence entre la mesure du logiciel et celle effectuée manuellement a été vérifiée par des mesures de tension interfaciale d'une goutte d'eau dans l'air (erreur < 5 %).

2.3.3.2. Détermination des composantes polaires et dispersives : goutte posée

La méthode utilisée pour déterminer les composantes polaires et dispersives de la tension de surface d'un liquide avec l'air est tirée de la thèse de Luc COURARD [178].

Dans un premier temps, la tension de surface γ_L du liquide est déterminée par la méthode de la goutte pendante. Ensuite, une goutte du liquide est posée sur un support solide totalement apolaire de tension de surface γ_s connue et l'angle de contact θ est mesuré sur le profil de goutte grâce au logiciel SCA20_U (méthode de la goutte posée). L'équation (23) permet de calculer la composante dispersive de la tension de surface du liquide, et l'équation (24) de déduire la composante polaire.

$$\gamma_L^d = \frac{1}{\gamma_S} \left(\frac{1 + \cos\theta}{2} \gamma_L \right)^2 \quad (23)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d \quad (24)$$

D'après l'expression (5), γ_L^d ne peut être comprise qu'entre 0 et γ_L . Or avec l'équation (4), γ_L^d peut prendre des valeurs comprises entre 0 et $\frac{\gamma_L^2}{\gamma_S}$. Ces mesures ne seront donc effectuées qu'avec un support dont la tension de surface est proche de celle du liquide ($\pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$), sachant que plus les tensions de surface sont éloignées, plus on augmente l'incertitude.

Les deux supports utilisés sont un Parafilm M commercial de tension de surface 38 mN.m^{-1} [178], et un film de Teflon commercial de tension de surface 20 mN.m^{-1} [179].

2.3.3.3. Tensions de surface mesurées des composés purs

Le POE étant solide à température ambiante et le montage ne permettant pas de chauffer l'enceinte, on utilise un polyéthylène glycol de longueur de chaîne 500 et avec des groupements méthyle en bout de chaîne (abrégé PEG500) pour vérifier s'il pourrait substituer le POE dans les mesures de tensions de surface entre deux composés.

Les valeurs (Tableau 7) de tension de surface γ de l'huile de noisette [106], l'huile de ricin [154], PDMSf [180] et PEG [181] sont cohérentes avec la littérature. Les valeurs des composantes polaires et dispersives n'ont pas pu être comparées à d'autres études. Les valeurs de la PCL sont tirées de précédents travaux.

Tableau 7 : Tensions de surface obtenues par goutte pendante à température ambiante, et par angle de contact pour les composantes polaire et dispersive.

	Tension de surface γ $\pm 0,5 \text{ mN.m}^{-1}$	Composante polaire γ^p $\pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$	Composante dispersive γ^d $\pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$	Ratio γ^p/γ
HNO	32,3	<i>pas de support adapté</i>	<i>pas de support adapté</i>	---
HRI	38,5	16,2	22,3	0,42
PDMSf	20,8	0	20,8	0
PEG500	38	20	18	0,53
PCL [106]	48,3	6,4	41,9	0,13

On compare les propriétés de surface du PEG500 avec celles du POE d'après Wu [181] [182] : $\gamma_{\text{POE}}^p = 12 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{\text{POE}}^d = 30,9 \text{ mN.m}^{-1}$, soit $\gamma_{\text{POE}} = 42,9 \text{ mN.m}^{-1}$. Hormis la différence de 5 mN.m^{-1} sur la tension de surface totale que l'on considère comme faible, c'est le ratio γ^p/γ qui présente un écart conséquent : 0,53 pour le PEG500, contre 0,28 pour le POE.

Le PEG et le POE sont formés à partir du même monomère ; seule la longueur de chaîne varie. Pourtant, le ratio γ^p/γ mesuré, c'est-à-dire la polarité, semble plus important quand la chaîne est plus courte. Cela est confirmé par les valeurs de constantes diélectriques des PEG : ϵ augmente quand la longueur de chaîne diminue [183]. On considère donc que le PEG500 n'est pas un bon modèle du POE du point de vue de la tension de surface, et on utilisera les valeurs de Wu [182].

L'article de Jégat et al. [106] utilise pour l'huile de noisette les tensions de surface de l'huile d'olive car leurs compositions sont similaires : $\gamma_{\text{olive}}^p = 1,6 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{\text{olive}}^d = 31,4 \text{ mN.m}^{-1}$, ce qui correspond à une polarité $\gamma^p/\gamma = 0,05$.

Les tensions de surface du PE et du PDMSg n'ont pas pu être mesurées car ils sont solides à température ambiante, ce qui ne convient pas aux méthodes utilisées. Pour le PE, nous utiliserons les valeurs de l'ENGAGE 8407 calculées par Verilhac et al. [95] : $\gamma_{PE}^d = \gamma_{PE} = 26,6 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{PE}^p = 0 \text{ mN.m}^{-1}$. Pour le PDMSg, on considérera qu'il a les mêmes propriétés de surface que le PDMSf.

A partir de ces données, on peut classer nos huiles par polarité croissante et les comparer à celles des polymères (Figure 35). Les huiles se classent comme suit par ordre de polarité : PDMS < HNO < HRi ; les polymères se classent comme suit : PE < PCL < POE. Ces classements entre huiles et entre polymères correspondent aux calculs de paramètres de solubilité (Tableau 6), mais le classement global n'est pas conservé : HRi a un rapport γ^p/γ supérieur aux polymères alors que son δ_p est compris entre celui de HNO et de la PCL. Cela peut être dû au fait que le calcul de paramètres de solubilité ne prend pas en compte les énergies de surface et les propriétés amphiphiles de HRi.

Avant même de calculer les tensions interfaciales entre les composés, cette échelle de polarité donne des indices sur les affinités des composés entre eux : plus leurs polarités sont proches, plus ils auront d'affinités.

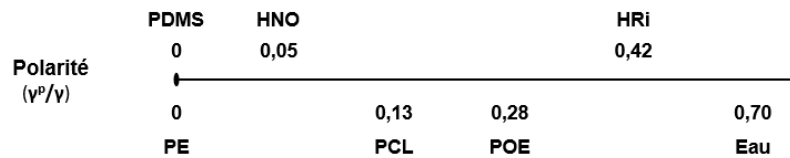


Figure 35 : Echelle de polarité (γ^p/γ) des huiles et polymères utilisés dans cette étude. La polarité de l'eau est indiquée comme valeur extrême.

2.3.3.4. Calcul des tensions interfaciales entre les composés

Il est possible de calculer la tension interfaciale entre deux composés à partir de leur tension de surface respective. Par convention, la moyenne harmonique (25) est utilisée pour déterminer la tension de surface entre deux polymères [184], et la moyenne géométrique (26) est utilisée pour déterminer la tension de surface entre un polymère et une huile [185].

$$\text{Moyenne harmonique} \quad \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (25)$$

$$\text{Moyenne géométrique} \quad \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (26)$$

Les résultats de ces calculs sont consignés dans le Tableau 8. On s'intéresse aux tensions interfaciales entre deux éléments de mélange : autrement dit, on mesure les tensions interfaciales entre les deux polymères, et entre un polymère et une huile.

Tableau 8 : Tensions interfaciales entre deux éléments de mélange, obtenues par calcul à partir des équations (6) et (7).

$\gamma \text{ (mN.m}^{-1}\text{)}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	PDMSf	HNO	POE	HRi
PE	0	2	12	16
PCL	10	2	3	5
POE	13	5	---	1

Ces résultats suivent les tendances attendues d'après les polarités présentées dans la Figure 35 : moins les phases ont d'affinité, plus la tension interfaciale est grande. Par exemple, les tensions interfaciales les plus faibles sont observées pour les composés totalement apolaires ($\gamma_{PE/PDMS} = 0,4 \text{ mN.m}^{-1}$) et les deux composés les plus polaires ($\gamma_{POE/HRI} = 1,0 \text{ mN.m}^{-1}$) ; les tensions interfaciales les plus importantes sont observées pour des couples de composés polaires/apolaires ($\gamma_{POE/PDMS} = 13,0 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{HRI/PE} = 16,4 \text{ mN.m}^{-1}$).

Les prochains paragraphes présentent les techniques expérimentales pour tenter de confirmer ces valeurs.

2.3.3.5. Détermination à l'état fondu : modèle de Gramespacher

Cette technique s'applique pour déterminer la tension interfaciale entre deux polymères. Elle s'appuie sur l'effet de la tension interfaciale sur la relaxation d'une goutte de polymère dans une matrice après une déformation aux basses fréquences.

Les valeurs de module de conservation G' et de module de perte G'' en fonction de la fréquence ($0,01 < \omega < 100 \text{ rad.s}^{-1}$) est mesurée au rhéomètre ARES G2 pour chacun des deux polymères ainsi que pour un mélange PE/POE 80/20 %vol. Pour les deux polymères, la partie imaginaire de la viscosité complexe $\eta'' = \frac{G''}{\omega}$ est tracée en fonction de $\log(\omega)$. Le maximum du pic ainsi obtenu correspond au temps de relaxation caractéristique du polymère. La courbe de η'' en fonction de $\log(\omega)$ est ensuite tracée pour le mélange. Trois pics sont alors observés : deux dont les maximums correspondent aux temps de relaxation des polymères purs et le troisième qui est caractéristique de l'interface. On définit τ comme le temps de relaxation lié à l'interface, avec $\tau = \frac{1}{\omega}$.

Le modèle développé par Gramespacher et Meissner [186] (27) permet de remonter à la tension interfaciale γ entre les deux polymères, avec η_m la viscosité de la matrice, $R_v = \frac{\Sigma R_i^4}{\Sigma R_i^3}$ le rayon moyen en volume des gouttes de la phase dispersée, $p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ le rapport de viscosités de la phase dispersée (d) sur la matrice (m) et ϕ la fraction volumique de la phase dispersée.

$$\tau = \frac{\eta_m R_v}{\gamma} \left(\frac{(19p+16)(2p+3)}{40(p+1)} \right) \left(1 + \phi \frac{5(19p+16)}{4(p+1)(p+3)} \right) \quad (27)$$

2.3.3.6. Relaxation de goutte

Cette technique s'applique pour déterminer la tension de surface entre deux composés de viscosités différentes. Elle s'appuie sur le temps de relaxation nécessaire à une goutte déformée dans une matrice pour revenir à sa forme sphérique initiale, la goutte étant moins visqueuse que la matrice. Le retour à la forme initiale est piloté par la tension interfaciale pour une goutte faiblement déformée. Le traitement mathématique repose sur les modèles de Taylor [3]. Ce modèle a été pensé pour des systèmes newtoniens ; pour des systèmes viscoélastiques tels que des polymères, on s'assurera donc au préalable que le nombre de Reynolds $\mathfrak{R} = \frac{\rho \sigma r_0}{\eta_m^2}$ est inférieur à 0,1 et que la relaxation élastique des chaînes polymères après déformation est plus rapide que la rétraction [187].

Un rhéoscope MCR301 est équipé d'une géométrie Pelletier plane de diamètre 50 mm et d'une vitre en verre sous laquelle est installé un module de microscopie.

Dans notre étude, cette technique sera utilisée pour mesurer des tensions interfaciales polymère/huile.

Le système est chauffé à 100°C. Une pastille de polymère matriciel de 500 µm d'épaisseur est placée sur la vitre en verre. Une fois le polymère fondu, des gouttes d'huile y sont déposées à la seringue. Afin d'éviter les effets de bords, la taille des gouttes doit être 10 fois inférieure à l'entrefer. Pour réduire la taille des gouttes, la pastille est striée avec le bout de la seringue. Enfin, une deuxième pastille de polymère est déposée et la géométrie est abaissée jusqu'à entrer en contact avec la pastille du dessus.

Le visionnage et l'enregistrement des images se fait via le logiciel StreamPix. Une déformation est appliquée à la goutte en tournant la géométrie à la main, de façon à ce que la goutte soit toujours dans le champ de vision du microscope mais qu'elle soit visiblement déformée. La déformation ainsi que la relaxation sont filmées (Figure 36). On réalise trois films pour chaque échantillon.

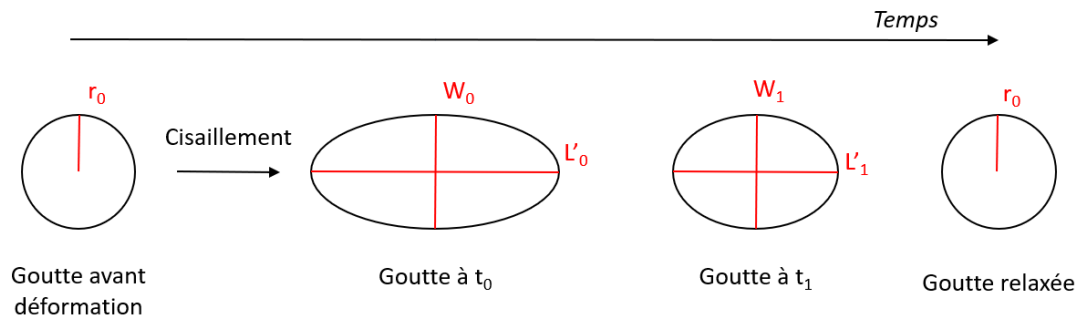


Figure 36 : Schéma de la déformation de la goutte au cours de la mesure de relaxation.

Contrairement aux dimensions de gouttes L et B présentées dans le chapitre Bibliographie, on regarde la goutte dans l'axe d'écoulement et l'axe de vorticité, et non dans celui du gradient de cisaillement. Le grand axe L' et le petit axe W de la goutte déformée en ellipse sont mesurés à partir des enregistrements effectués. L'équation (28) [187] permet de déduire la tension de surface entre la goutte et la matrice avec L'_0 et W_0 les dimensions de la goutte à un temps t_0 ; L'_1 et W_1 à un temps t_1 ; $t = t_1 - t_0$ le temps de relaxation, $t > 0$; η_m la viscosité de la matrice à la température de l'expérience ; p le rapport de viscosité et r_0 le rayon initial de la goutte. Pour que ce modèle s'applique, il faut que la déformation $D' = \frac{L'_0 - W_0}{L'_1 - W_1}$ soit faible, autrement dit $D' < 0,2$.

$$\log \left(\frac{L'_0 - W_0}{L'_1 - W_1} \right) = \frac{\gamma \cdot t \cdot 40(p+1)}{\ln(10) \cdot \eta_m \cdot r_0 \cdot (2p+3)(19p+16)} \quad (28)$$

2.3.3.7. Mise en œuvre des différentes techniques de mesure de tension de surface

Les mesures expérimentales de tensions interfaciales vont être comparées aux valeurs calculées précédemment. Selon le couple de composants, différentes techniques seront utilisées (Tableau 9).

Tableau 9 : Tensions de surface entre polymère/polymère et polymère/huile, obtenues par différentes méthodes.

	Modèle de Gramespacher	Goutte pendante	Relaxation de goutte
PE/POE	24 ± 4 mN.m ⁻¹	-	Le PEG n'est pas un assez bon modèle du POE
POE/HNO	-	Le PEG n'est pas un assez bon modèle du POE	
POE/HRi	-		
POE/PDMSf	-		
PE/HNO	-	-	On ne voit pas les gouttes
PE/HRi	-	-	
PE/PDMSf	-	-	
			5 ± 3 mN.m ⁻¹

Le modèle de Gramespacher est appliqué à des données obtenues sur un mélange PE/POE 80/20 %vol en rhéométrie rotationnelle. La valeur obtenue est deux fois plus importante que la valeur théorique du Tableau 8 (12 mN.m^{-1}) ainsi que de la valeur de la littérature (10 mN.m^{-1}) [181]. L'écart avec la valeur expérimentale peut s'expliquer par la polydispersité de la taille de la phase dispersée ($D = 3,5 \pm 0,2$) contraire aux préconisations de l'utilisation du modèle selon Gramespacher et Meissner [186]. Si l'on refait le calcul en utilisant le rayon moyen en nombre Rn plutôt qu'en volume Rv , qui donne plus de poids aux plus petits rayons contrairement à Rv qui donne plus de poids aux grands rayons, on obtient $\gamma_{PE/POE}^{Rn} = 8 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$, ce qui est bien plus proche des valeurs théoriques. On retient donc la valeur théorique $\gamma_{PE/POE}^{th} = 10 \text{ mN.m}^{-1}$.

La méthode de la goutte pendante est utilisée pour les systèmes POE/huile. Le POE n'étant pas liquide à température ambiante, et le PEG liquide à température ambiante n'étant pas considéré comme un bon modèle du POE, les tensions de surface $\gamma_{POE/HNO}$, $\gamma_{POE/HRI}$ et $\gamma_{POE/PDMS}$ n'ont pas pu être mesurées. Un appareil de mesure de tension de surface par la goutte pendante muni d'une cellule chauffante avait été testé dans de précédents travaux [106], sans résultat satisfaisant car le POE ne s'écoule pas suffisamment pour obtenir une goutte en statique.

Pour les systèmes PE/HNO et PE/HRI, la méthode de relaxation de goutte n'a pas pu être effectuée car nous n'avons pas réussi à observer les gouttes par microscopie. Cela peut être dû aux indices de réfraction (Tableau 10) : bien que la différence entre l'indice de réfraction du PE et des huiles soit suffisante pour avoir un contraste optique à 20°C ($> 0,2$), nous ne connaissons pas les indices de réfraction à 100°C ni comment ils évoluent en fonction de la température.

Tableau 10 : Indice de réfraction de différents composés à 20°C .

	n^{20}
PE	1,51
HNO	1,47
HRI	1,48
PDMSf	1,40

Seul le système PE/PDMS a donné des résultats par relaxation de goutte. Cependant, la valeur mesurée ne correspond pas à la valeur théorique (5 au lieu de $0,4 \text{ mN.m}^{-1}$). Etant donnée la difficulté à obtenir des résultats avec cette technique, on préférera donc garder la valeur théorique.

La mesure de tensions interfaciales entre deux composés s'avère difficile, bien que plusieurs techniques aient été mises à l'épreuve. On s'en tiendra donc aux valeurs théoriques du Tableau 8.

2.3.3.8. *Modèle théorique des coefficients d'étalement*

Connaissant les tensions interfaciales pour chaque couple de composés (Tableau 8), on peut calculer les coefficients d'étalement pour chaque système avec le mélange de polymère PE/POE (Tableau 11) ou PCL/POE (Tableau 12) et définir la morphologie de mélange attendue. Ces calculs ont été présentés dans le chapitre *Bibliographie* (1.2.1).

Tableau 11 : Coefficients d'étalement calculés pour les systèmes PE/POE/huile d'après les valeurs de γ du Tableau 8.

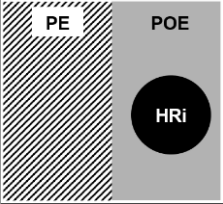
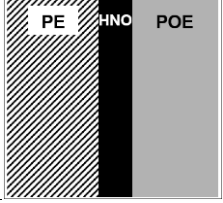
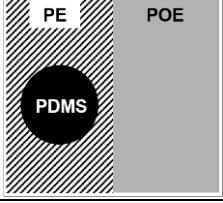
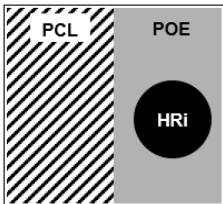
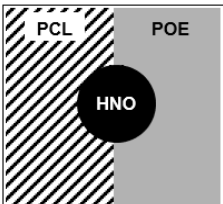
	$\lambda_{\text{POE/huile/PE}}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	$\lambda_{\text{huile/PE/POE}}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	$\lambda_{\text{PE/POE/huile}}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	Morphologie attendue
PE/POE/HRi	- 5	- 27	3	
PE/POE/HNO	5	- 9	- 15	
PE/POE/PDMS	- 1	1	-25	

Tableau 12 : Coefficients d'étalement calculés pour les systèmes PCL/POE/huile d'après les valeurs de γ du Tableau 8.

	$\lambda_{\text{POE/huile/PCL}}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	$\lambda_{\text{huile/PCL/POE}}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	$\lambda_{\text{PCL/POE/huile}}$ $\pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$	Morphologie
PCL/POE/HRi	- 3	- 8	1	
PCL/POE/HNO	- 4	- 1	- 6	
PCL/POE/PDMS	- 20	0	- 6	

Dans le système PE/POE de tension interfaciale élevée, la localisation de l'huile peut être envisagée en fonction de la polarité de l'huile : le PDMS apolaire se place dans la phase PE, HRi polaire se place dans la phase POE, et HNO qui a une polarité comprise entre celle du PE et du POE se place à l'interface en mouillage total ; mais dans aucun de ces trois cas le mouillage partiel n'est prévu. Dans le système PCL/POE de tension interfaciale faible, on s'attend au mouillage partiel pour PDMS et HNO qui sont

moins polaires que les deux phases polymères ; HRi qui est l'huile la plus polaire devrait rester dans la phase polymère polaire POE.

Toutefois, ces prédictions se basent sur des valeurs de coefficients d'étalement dont certaines sont proches de 0, avec une incertitude qui peut les faire basculer d'une valeur positive à négative et inversement. Cela signifie que les affinités entre les différents composants ne sont pas tranchées, et donc que plusieurs morphologies peuvent coexister. Par exemple, une phase minoritaire peut à la fois se localiser à l'interface et dans une des phases majoritaires.

La confrontation de ces prévisions théoriques avec les observations expérimentales seront présentées dans le *Chapitre 4 Mélanges ternaires polymère/polymère/huile*.

2.3.4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge mesure la quantité de lumière absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les spectres ainsi obtenus sont caractéristiques de chaque composé, et permettent donc de déceler la présence d'un composé au sein d'un mélange.

Les mesures sont effectuées sur un appareil ThermoNicolet iS50 en ATR (*attenuated total reflectance*) avec un cristal germanium de 675 à 4 000 cm^{-1} .

2.3.5. Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des polymères purs et des matériaux polymères obtenus sont mesurées, en particulier le comportement du module de conservation G' et du module de perte G'' en fonction de la fréquence de cisaillement.

Des pastilles de 1 ou 2,5 mm mises en forme à 150 °C pendant 5 minutes sont analysées sur un rhéomètre ARES G2 muni d'une géométrie plan-plan de diamètre 25 mm (PP-25) à 100 °C. Un test de LVR (*linear viscoelastic region*) est réalisé pour déterminer le domaine de linéarité (oscillation en amplitude à 1 rad.s^{-1} pour des déformations de 0,1 à 80 %) puis une mesure d'oscillation en fréquence de 100 à 0,01 rad.s^{-1} est effectuée à une déformation comprise dans le domaine de linéarité. Chaque test est répété deux fois.

2.4. Caractérisation de la morphologie

2.4.1. Taux de continuité

Le taux de continuité du POE est déterminé par extraction sélective à l'eau et perte de masse. L'échantillon est découpé en cube de dimension de l'ordre de 1 cm^3 et pesant entre 0,2 et 1 g. Une attention particulière est portée sur l'épaisseur des échantillons car elle influence directement le résultat de l'expérience [188]. Pour chaque échantillon, trois essais sont réalisés.

Chaque cube est placé dans un flacon contenant une dizaine de millilitres d'eau distillée et mis sous balancier. L'eau est changée au bout de quelques heures si elle devient trouble, et on considère que l'extraction est terminée lorsque l'eau reste transparente après une nuit sous balancier. L'échantillon est alors retiré du flacon, passé sous flux d'air et séché à l'étuve sous vide à 30 °C pendant au moins 3 heures. La masse finale de l'échantillon est déterminée à l'issue de 3 pesées constantes.

On définit alors deux grandeurs : le taux de pore représentant le taux massique de POE extrait (29), et le taux de continuité représentant la proportion de POE qui percole l'échantillon (30).

$$\text{Taux de pore (\% massique)} = \frac{\text{masse avant extraction} - \text{masse après extraction}}{\text{masse avant extraction}} \quad (29)$$

$$\text{Taux de continuité du POE} = \frac{\text{Taux de pore}}{\text{Taux massique de POE théorique}} \quad (30)$$

2.4.2. Granulométrie des extraits à l'eau

L'extraction du POE par dissolution dans l'eau est susceptible d'emporter l'huile ou le polymère hydrophobe dispersé qui se trouveraient dans la phase POE ou à l'interface. La granulométrie des extraits, effectuée sur un Mastersizer, permet d'avoir la distribution en taille des particules en suspension, autrement dit des composants autres que le POE présents après extraction.

1 g d'échantillon est introduit dans 10 g d'eau sous balancier. Lorsque l'eau se trouble (entre 2 et 3 heures), une certaine quantité de solution est introduite de façon à atteindre une obscurité du laser comprise entre 3 et 5 %. Chaque essai est répété 3 fois. Les indices de réfraction utilisés sont celui de l'eau ($n_{\text{eau}} = 1,33$) pour la phase dispersante ; pour la phase dispersée, selon ce que l'on suspecte d'être en quantité majoritaire, on utilisera l'indice de réfraction de l'acide oléique ($n_{\text{acide oléique}} = 1,46$) pour modéliser une huile végétale, ou celui du PE ($n_{\text{polyéthylène-co-octène}} = 1,48$ [189]).

Un échantillon témoin d'extrait à l'eau de POE fondu montre que l'eau reste transparente car le POE est hydrosoluble. Cela confirme que les distributions observées correspondent aux composants autres que le POE qui sont extraits à cette étape.

Un autre test préalable a été effectué. On compare les distributions d'extraits à l'eau d'un mélange POE/HNO en fondu ou simplement mélangé à la spatule à température ambiante, à la même composition (Figure 37). Dans les deux cas les distributions en taille sont larges, mais celle du produit mélangé en fondu est plus étroite et centrée sur une taille plus petite. Le fait que les distributions diffèrent selon le procédé montre que cette analyse ne dépend pas uniquement de la formulation mais qu'elle retranscrit bien la microstructure.

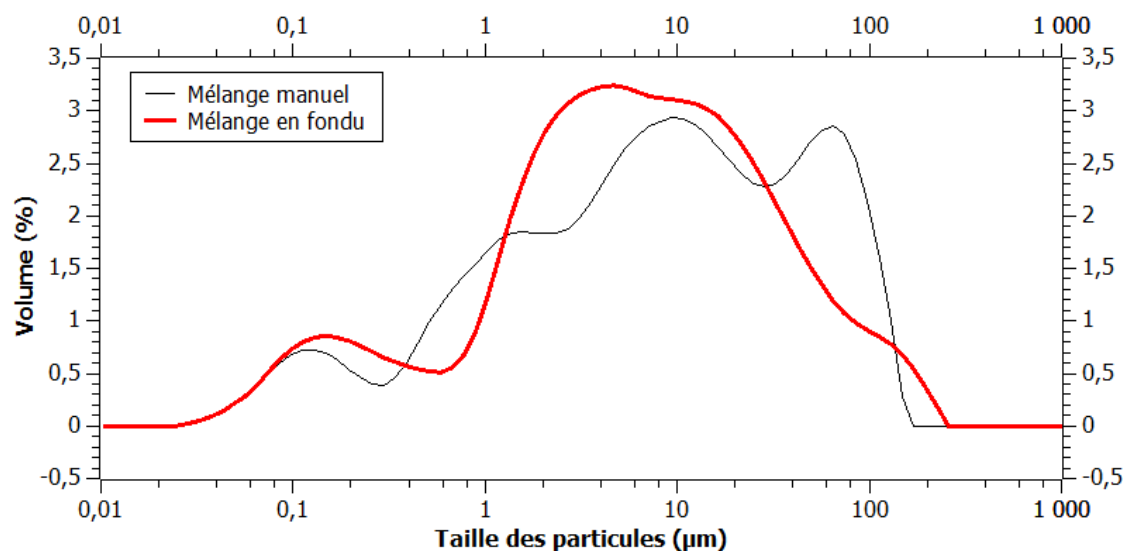


Figure 37 : Distribution de la taille des particules d'extraits à l'eau d'un mélange POE/HNO manuel (—) ou en fondu (—).

2.4.3. Surfaçage – préparation d'échantillon pour la microscopie à balayage

Afin de pouvoir observer la morphologie sur une coupe du matériau, un surfaçage est effectué par ultracyromicrotomie.

Les échantillons sont au préalable découpés en bâtonnets de dimension 2x2x7 mm (adaptées au porte-échantillon). Dans une enceinte à -90°C, une lame de verre retire la couche superficielle de l'échantillon pas à pas. Se placer sous la température de transition vitreuse des matériaux permet de ne pas déformer la morphologie. À la sortie de l'enceinte, l'échantillon est séché sous un flux d'air afin d'éviter un dépôt d'humidité.

L'extraction du POE, quand elle est réalisée, se fait toujours après cette étape de surfaçage.

2.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la surface d'un échantillon grâce à l'envoi d'un faisceau d'électrons sur le matériau et l'analyse des particules émises en retour.

Les échantillons sous forme de bâtonnets surfacés sont fixés sur des porte-échantillons par un adhésif double face. Les surfaces visibles – hormis celle que l'on veut observer – sont recouvertes de laque d'argent. La surface à observer est métallisée sous 40 milliAmpères pendant 60 secondes. On utilise un MEB de table Hirox SH 4000M, le MEB Hitachi S3000N du Centre de Microscopie Electronique Stéphanois (CMES) et le MEB Quanta FEG 250 du Centre Technologique des Microstructures (CTμ) de l'Université Lyon 1 en mode SE (*secondary electrons*) à 15 kV.

2.4.5. Détermination de la taille de la morphologie

La comparaison quantitative de morphologies de mélanges nécessite d'estimer la taille des objets dispersés (pores si le POE est extrait, nodules sinon) ainsi que leur distribution.

Pour ce faire, les images MEB sont dans un premier temps retracées « à la main » via un logiciel de traitement d'images à l'aide de calques. Une image bichrome est alors obtenue, où le blanc représente les résidus de PE ou PCL et le noir les pores laissés par le POE (Figure 38).

Une fois l'image bichrome obtenue, le logiciel Image J permet d'obtenir le périmètre P et l'aire A de chaque particule.

Pour les morphologies dispersées goutte/matrice, le rayon de chaque objet peut être calculé avec $R = \frac{2A}{P}$. La compilation de ces rayons permet de tracer un histogramme de la distribution des rayons. Si l'on veut déterminer un rayon moyen, on peut soit calculer le rayon moyen en nombre $R_n = \frac{\sum R_i}{N}$ (avec N le nombre de particules) qui traduit la distribution de taille des particules, soit le rayon moyen en volume $R_v = \frac{\sum R_i^4}{\sum R_i^3}$ qui traduit la population de particules qui contient le plus de matière. La polydispersité D caractérise l'homogénéité de taille des gouttes et est définie par $D = \frac{R_v}{R_n}$. Plus elle est proche de 1, plus la dispersion est homogène. Au-delà de 2, on considère la polydispersité comme importante.

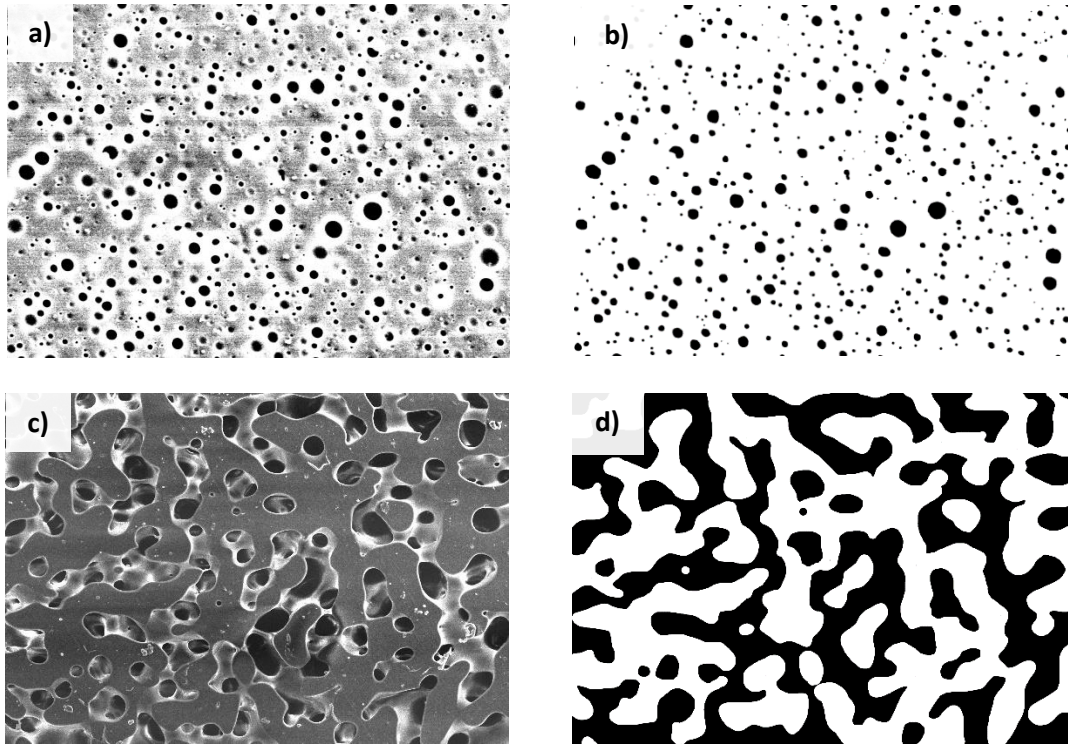


Figure 38 : Exemples de traitement d'image MEB pour un mélange dispersé (a, b) et un mélange co-continu (c, d) : images MEB originales (a, c) et images bichromes correspondantes retracées « à la main » (b, d).

Pour les morphologies co-continues, deux grandeurs sont calculées afin d'évaluer la taille de la morphologie.

D'une part, le rapport aire sur périmètre A/P moyen pour les n résidus d'aire A_i et de périmètre P_i de PE ou PCL visibles sur une image (31). Cette grandeur quantifie la taille des résidus indépendamment de leur concentration, c'est-à-dire indépendamment de la composition du mélange. Pour un même volume de PE, autrement dit pour une même aire A étant donné qu'une image est une projection 2D d'un volume en 3D, plus A/P est important plus le périmètre P est faible, ce qui traduit une morphologie grossière. A l'inverse, si A/P est faible, le périmètre est plus important pour une même aire, donc la morphologie est plus fine.

$$A/P = \frac{1}{n} \sum_i \frac{A_i}{P_i} \quad (31)$$

L'autre grandeur utilisée pour caractériser la taille de la morphologie est la surface spécifique Q , qui représente la quantité d'interface par unité de volume du matériau. Calculée à partir d'une image en 2 dimensions, c'est le rapport entre la somme des périmètres P_i de chaque résidu de PE ou PCL et l'aire totale de l'image A_{totale} (32). Cette donnée est pertinente pour l'objectif de placer des capsules à l'interface car la quantité d'interface dans le matériau sera à optimiser. Par contre, elle est dépendante de la composition : plus le PE ou la PCL est concentrée, plus il y aura d'interface. On utilise aussi la taille caractéristique $\lambda = \frac{1}{Q}$.

$$Q = \frac{1}{A_{totale}} \sum_i P_i \quad (32)$$

Enfin, le taux de pore volumique peut être estimé en calculant le rapport entre la somme des aires de toutes les particules et l'aire totale de l'image : $\text{taux de pore (volumique)} = \frac{\sum A_i}{A_{totale}}$.

2.4.6. Localisation des huiles

Dans le cas des mélanges ternaires polymère/polymère/huile, on s'intéresse d'une part à l'influence de l'ajout d'huile sur la taille des pores, et d'autre part à la localisation de l'huile dans le mélange. Afin de visualiser où se trouve l'huile, plusieurs méthodes sont utilisées selon la nature de l'huile.

2.4.6.1. Localisation des huiles PDMS par EDX (Energie Dispersive de rayons X) au MEB

Dans les mélanges ternaires contenant du PDMS, seule l'huile PDMS contient des atomes de silicium. Cet élément émettant un signal par rayons X, le MEB couplé à l'EDX permet de le localiser. La bande à une énergie d'émission de 1,8 keV correspond à l'atome de Silicium. On utilisera aussi la bande à 0,5 keV, propre à l'atome d'Oxygène, pour distinguer la phase PE de la phase POE.

Les réglages du MEB sont similaires à ceux décrits précédemment excepté que la distance de travail est fixée à 14,9 mm. L'EDX utilisé est le Noran System 7 de la marque Thermo Scientific du Centre de Microscopie Electronique Stéphanois (CMES).

2.4.6.2. Localisation des huiles végétales par microscopie confocale

L'huile de noix et l'huile de ricin étant des huiles végétales, elles ne contiennent que des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Tous ces atomes sont communs au POE donc l'EDX ne peut pas être utilisé.

Les huiles végétales sont mises en évidence par un marqueur lipophile fluorescent, le rouge de Nil (Sigma-Aldrich, longueur d'onde d'excitation : 525 nm ; d'émission : 725 nm). Il est intégré au mélange via l'huile dès l'étape du mélangeur interne, où il est ajouté à l'huile avant le pré-mélange en quantité inférieure à 1 mg, ce qui ne devrait pas impacter les propriétés physico-chimiques de l'huile et donc ne devrait pas influencer le mélange. Les échantillons sont surfacés mais observés sans extraction.

Le microscope confocal Leica et l'objectif HCX PL APO CS 63.0x140 OIL utilisés sont ceux du Laboratoire Hubert Curien (UJM Saint-Etienne). Une goutte d'huile d'immersion Cargill est apposée sur la surface à observer ; elle a le même indice de réfraction que le verre et permet une meilleure observation. On se place aux longueurs d'onde d'absorption et d'émission du rouge de Nil.

Un échantillon témoin PE/POE/rouge de Nil a été réalisé : la microscopie confocale ne montre aucune fluorescence. La position du rouge de Nil traduit donc bien la position des huiles végétales.

3. CARACTERISATION DES MELANGES BINAIRES PE/POE ET PCL/POE

Avant d'introduire l'huile dans les mélanges, les mélanges binaires PE/POE et PCL/POE sont caractérisés. Dans un premier temps, on s'intéresse à l'influence de la composition et du temps de recuit sur la morphologie du mélange PE/POE afin de choisir des systèmes pertinents sur lesquels se concentrer pour la suite de l'étude. Les compositions présélectionnées sont détaillées dans le Tableau 13. Par convention, les compositions x/y correspondront à PE/POE, et on raisonnera en fraction volumique sauf s'il est précisé qu'une fraction massique est exprimée. Pour chaque mélange, plusieurs temps de recuit sont appliqués :

0 minute – 15 minutes – 30 minutes – 1 heure – 2 heures – 3 heures – 4 heures

Tableau 13 : Composition des mélanges PE/POE sélectionnés.

% volumique	75/25	56/44	50/50	35/65	25/75
% massique	70/30	50/50	44/56	29/71	20/80

Une fois les compositions et temps de recuit d'intérêt définis, les propriétés thermiques et rhéologiques des mélanges choisis seront présentées. Enfin, le système PCL/POE sera caractérisé afin d'observer l'influence de la tension interfaciale entre les deux polymères matriciels. Cette base de travail servira aussi d'échantillons témoin avant l'ajout d'autres constituants aux mélanges.

3.1. Influence de la composition sur la morphologie des mélanges PE/POE

La Figure 39 présente des images MEB des mélanges PE/POE aux 5 compositions présélectionnées au même grossissement et sans recuit. Le POE ayant été extrait par dissolution sélective, la matière visible est le PE résiduel. Le Tableau 14 réunit les grandeurs utilisées pour quantifier la morphologie : le taux de continuité du POE mesuré par extraction sélective, le rayon moyen en nombre Rn et la polydispersité D pour les morphologies dispersées, et le rapport A/P et la surface spécifique Q pour les morphologies co-continues.

Tableau 14 : Taux de continuité du POE et quantification de la taille de la morphologie dans les mélanges binaires PE/POE en fonction de la composition, sans recuit : Rn et D pour les morphologies dispersées ; A/P et Q pour les morphologies co-continues.

% volumique	75/25	56/44	50/50	35/65	25/75
Continuité du POE	0 ± 1 %	6 ± 2 %	98 ± 4 %	93 ± 1 %	100 ± 1 %
$Rn \pm 0,1 \mu m$ $D \pm 0,5$	1,1 2,0	1,4 2,7	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>
$A/P (\mu m)$ $Q \pm 0,02 \mu m^{-1}$	<i>non concerné</i>	<i>non concerné</i>	1,6 ± 0,1 μm 0,09	2,1 ± 0,6 μm 0,09	1,4 ± 0,3 μm 0,13

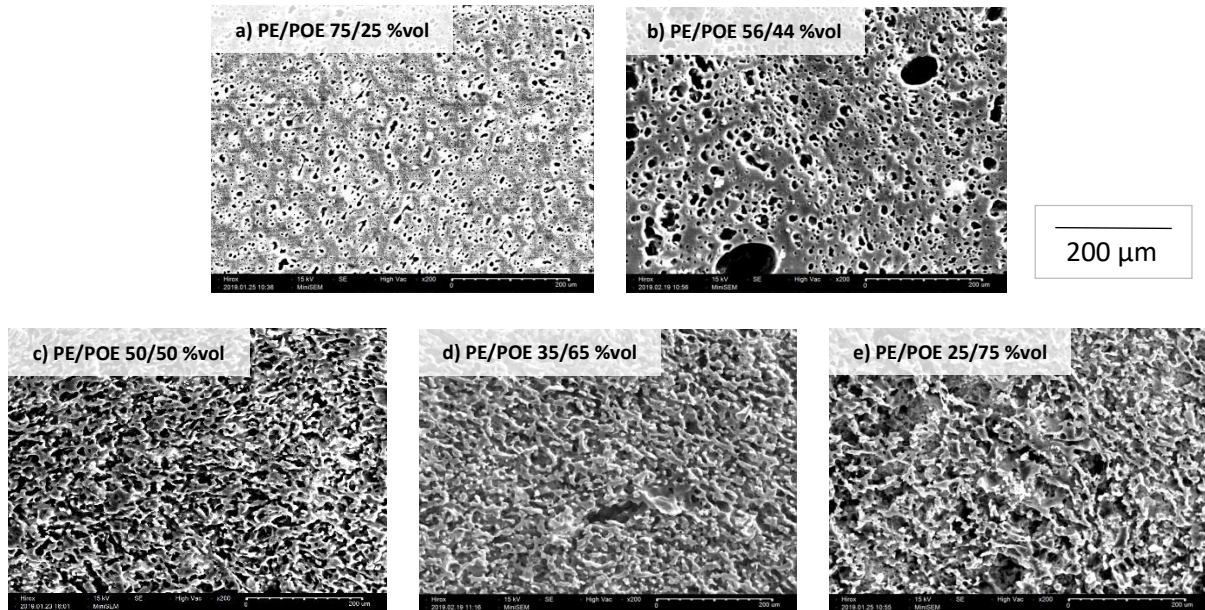


Figure 39 : Images MEB de mélanges binaires PE/POE à différentes compositions, sans recuit, POE extrait à l'eau, au grossissement x200. A) 75/25 % ; b) 56/44 % ; c) 50/50 % ; d) 35/65 % ; e) 25/75 %.

Les images a) et b) de la Figure 39 présentent clairement une morphologie goutte/matrice tandis que les images c), d) et e) ont une morphologie co-continue. Il est intéressant d'observer que la phase PE reste continue même en faible proportion volumique (35% vol et 25% vol respectivement) car l'échantillon reste consistant malgré l'extraction du POE par dissolution sélective. En particulier, on remarque que la plage de co-continuité n'est pas centrée sur la composition 50/50, ce qui n'est pas attendu pour un mélange pour lequel le rapport de viscosité est proche de $1 \left(\frac{\eta_{PE}}{\eta_{POE}} = 0,80 \text{ à } 25 \text{ s}^{-1}, \text{ vitesse du mélange en fondu} \right)$ [1]. Il semblerait que le rapport de viscosité ne soit pas le seul paramètre régissant la morphologie. Plus particulièrement, la tension interfaciale élevée ($> 10 \text{ mN.m}^{-1}$) entre PE et POE peut expliquer que la zone de co-continuité démarre à une fraction volumique de phase dispersée plus importante, comme montré par Willemse et al. [44].

D'après le taux de continuité du POE, celui-ci est en phase dispersée dans les mélanges en contenant 25 et 44 %. Toutefois, le mélange à 44 % présente une continuité partielle car le taux de continuité du POE n'est pas égal à 0 %. La taille des trous laissés par le POE augmente avec la fraction de POE, mais dans les deux cas la distribution de taille n'est pas considérée comme homogène ($D \geq 2$) et on remarque que les trous laissés par les gouttelettes de POE dispersé ne sont pas toujours circulaires mais plutôt allongés. Cela est dû à la trempe du mélange immédiatement après sa sortie du mélangeur interne. L'étape de recuit permettra la relaxation des gouttes dispersées de POE qui pourront tendre vers une forme d'équilibre sphérique.

Le POE est continu dans les mélanges en contenant 50, 65 et 75 %. Sa continuité n'est pas de 100 % dans le mélange 35/65 mais seulement de 93 % : 7 %m du POE initialement introduit est dispersé dans la phase PE. Cette morphologie est une co-continuité partielle, comme cela a déjà été observé par Yu et al [190]. La taille de la morphologie ne varie pas significativement d'une composition à l'autre malgré la variation de la fraction en PE résiduel. Les rapports de viscosité et d'élasticité (respectivement 0,80 et 0,59 à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et 25 s^{-1} , conditions du mélange en fondu) étant inchangés pour ces mélanges, les mécanismes de rupture de goutte restent les mêmes et donc la morphologie est conservée [14].

Au travers des images MEB et de leur analyse, l'étude de l'influence de la composition sur la morphologie montre que la limite de continuité pour le mélange PE/POE se trouve entre les compositions 56/44 et 50/50.

Comme évoqué, la morphologie observée est celle obtenue après trempe des mélanges dans l'azote liquide. Selon la structure, la phase dispersée ou la phase co-continue n'a pas pu se relaxer, ce que permettra l'étape de recuit.

3.2. Influence du temps de recuit sur la morphologie des mélanges PE/POE

On compare les morphologies des différentes compositions en fonction du temps de recuit (Figure 40).

Temps de recuit (min)	75/25 %vol (x500) 50 µm	56/44 %vol (x200) 200 µm	50/50 %vol (x50) 500 µm	35/65 %vol (x100) 300 µm	25/75 %vol (x200) 200 µm
0	 Rn = $1,1 \pm 0,1$ µm D = $2,0 \pm 0,2$	 Rn = $1,4 \pm 0,1$ µm D = $2,7 \pm 0,7$	 A/P = $1,6 \pm 0,1$ µm Q = $0,09 \pm 0,02$ µm ⁻¹	 A/P = $2,1 \pm 0,6$ µm Q = $0,09 \pm 0,02$ µm ⁻¹	 A/P = $1,4 \pm 0,3$ µm Q = $0,13 \pm 0,02$ µm ⁻¹
15	 Rn = $1,1 \pm 0,1$ µm D = $2,2 \pm 0,1$	 Rn = $2,1 \pm 0,2$ µm D = 18 ± 4	 A/P = 24 ± 2 µm Q = $0,017 \pm 0,001$ µm ⁻¹	 A/P = 13 ± 1 µm Q = $0,014 \pm 0,003$ µm ⁻¹	 A/P = 12 ± 3 µm Q = $0,012 \pm 0,002$ µm ⁻¹
30	 Rn = $1,4 \pm 0,2$ µm D = $2,2 \pm 0,1$	 Rn = $2,0 \pm 0,4$ µm D = 13 ± 7	 A/P = 38 ± 2 µm Q = $0,010 \pm 0,001$ µm ⁻¹	 A/P = 32 ± 1 µm Q = $0,009 \pm 0,001$ µm ⁻¹	 Rn = 19 ± 2 µm D = $1,7 \pm 0,2$
60	 Rn = $1,2 \pm 0,1$ µm D = $2,0 \pm 0,3$	 Rn = $2,2 \pm 0,4$ µm D = 9 ± 1	 A/P = 67 ± 7 µm Q = $0,005 \pm 0,002$ µm ⁻¹	 A/P = 51 ± 1 µm Q = $0,006 \pm 0,002$ µm ⁻¹	 Rn = 33 ± 6 µm D = $1,2 \pm 0,7$
120	 Rn = $1,3 \pm 0,1$ µm D = $2,3 \pm 0,3$	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	 A/P = 97 ± 10 µm Q = $0,003 \pm 0,002$ µm ⁻¹	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	 Rn = 20 ± 6 µm D = $1,9 \pm 0,4$
180	 Rn = $1,3 \pm 0,1$ µm D = $2,1 \pm 0,2$	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	 Rn = 14 ± 1 µm D = $2,1 \pm 0,1$
240	 Rn = $1,1 \pm 0,1$ µm D = $2,6 \pm 0,3$	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	Images MEB non pertinentes car taille de pores trop importante	 Rn = 16 ± 3 µm D = $2,6 \pm 0,7$

Figure 40 : Images MEB des différentes compositions de mélanges PE/POE à différents temps de recuit. Selon la morphologie, la grandeur caractéristique des pores est donnée (moyenne sur 2 images traitées).

3.2.1. PE/POE 75/25 %vol

Le mélange 75/25 est de morphologie matrice/goutte pour tous les temps de recuit. La taille des gouttes de POE dispersées dans la matrice PE et la polydispersité ne varient pas significativement jusqu'à quatre heures de recuit (Figure 41). Lors du recuit, la viscosité et l'élasticité des polymères correspondent aux valeurs à très faible cisaillement. Dans ces conditions, les rapports de viscosité et d'élasticité (dispersé/matrice, soit POE/PE) sont respectivement de 6,3 et 61 (Tableau 2) : on ne peut plus considérer qu'ils sont proches de 1. La phase dispersée est plus visqueuse et élastique que la matrice, ce qui tend à la conservation de la morphologie et va donc à l'encontre du phénomène de coalescence [14].

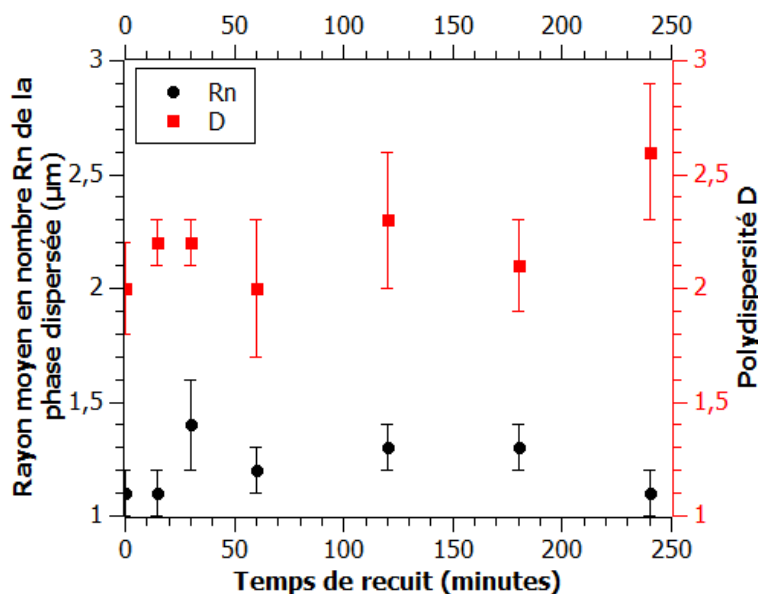


Figure 41 : Rayon moyen en nombre R_n (●) et polydispersité D (■) de la phase dispersée du mélange PE/POE 75/25 %vol.

On remarque toutefois que les gouttes semblent plus sphériques à partir de 15 minutes de recuit, alors qu'elles sont plutôt allongées (ovoïdes) sans recuit (Figure 40). Le recuit, même court, permet aux gouttes de se relaxer et donc d'avoir une forme plus régulière.

Mural et al. [114] ont étudié des mélanges PE/POE 70/30. La taille des pores de POE n'est pas mesurée ni commentée. D'après leurs images MEB, le rayon moyen de leur goutte est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, soit un ordre de grandeur au-dessus de nos observations. La majeure différence entre nos systèmes est la nature du polymère « PE » : nous utilisons un polyéthylène-co-octène de tension de surface $26,6\ \text{mN.m}^{-1}$, alors que Mural et al. utilisent un polyéthylène basse densité de tension de surface $35,3\ \text{mN.m}^{-1}$. De plus, le POE est 200 fois plus visqueux que le PE au cisaillement et à la température du mélange ($30\ \text{s}^{-1}$ et $150\ ^\circ\text{C}$), le rapport de viscosité est donc très éloigné de 1. Enfin, le procédé de mélange est différent : nous mélangeons 8 minutes à $100\ ^\circ\text{C}$ et 50 rpm dans un mélangeur interne de capacité $40\ \text{cm}^3$; Mural et al. mélangent 20 minutes à $150\ ^\circ\text{C}$ et 60 rpm dans une mini-extrudeuse de capacité $7\ \text{cm}^3$ et sous atmosphère d'azote. La tension interfaciale, le rapport de viscosité et le procédé peuvent expliquer la différence de morphologie observée entre nos échantillons et ceux de Mural et al.

3.2.2. PE/POE 56/44 %vol

Le mélange 56/44 est de morphologie matrice/goutte pour tous les temps de recuit. Cela est étonnant car cette composition est proche de la composition 50/50 qui est censée favoriser la morphologie co-continue. Cela peut s'expliquer par la tension interfaciale importante entre les deux polymères. En

effet, Willemse et al. [44] ont montré que plus la tension interfaciale est importante, plus la zone de co-continuité démarre à une fraction volumique de phase dispersée importante : de 25 à 50 %vol pour une tension interfaciale respectivement de 4,5 et 10,7 mN.m⁻¹. Ici la tension interfaciale est de 12 mN.m⁻¹, ce qui est une valeur élevée et peut donc expliquer pourquoi le mélange est toujours en morphologie dispersée à cette composition.

La taille moyenne des gouttes de POE dispersées dans la matrice PE augmente après un recuit de 15 minutes mais semble stable pour des recuits compris entre 15 et 60 minutes (Figure 42). La polydispersité augmente fortement entre 0 et 15 minutes de recuit puis diminue entre 15 et 60 minutes. À l'observation des images MEB, il semblerait qu'un phénomène de coalescence se produise sur les plus grosses gouttes, mais que les plus petites gouttes ne soient pas touchées. Cela expliquerait le fait que globalement le rayon moyen en nombre reste inchangé, mais que la polydispersité varie.

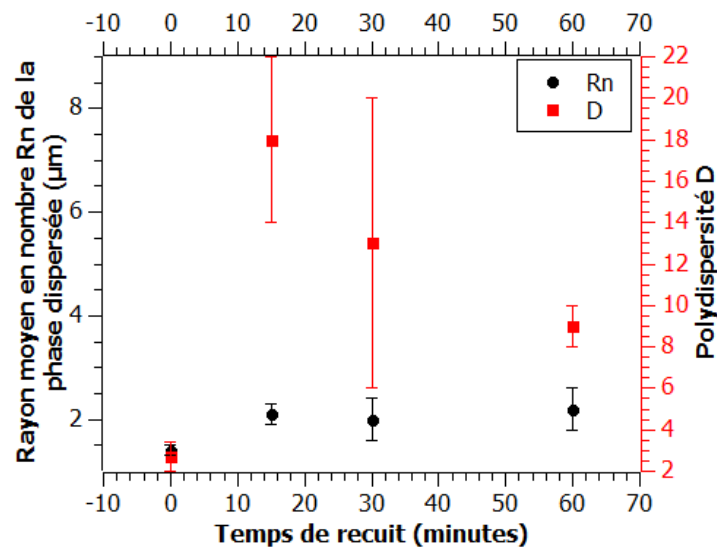


Figure 42 : Rayon moyen en nombre R_n (•) et polydispersité D (•) de la phase de dispersée du mélange PE/POE 56/44 %vol.

3.2.3. Mélanges co-continus : PE/POE 50/50 et 35/65 %vol

Pour les compositions 50/50 et 35/65 %vol, le mélange PE/POE est co-continu et la taille de la morphologie augmente avec le temps de recuit. L'analyse des tailles de ces morphologies est résumée dans la Figure 43.

L'évolution du rapport A/P en fonction du temps de recuit montre un grossissement linéaire jusqu'à 60 minutes de recuit pour les deux compositions. Pour le mélange 50/50, le point à 120 minutes de recuit ne suit pas cette tendance linéaire et indique le début du deuxième régime de ralentissement du grossissement comme prédit par le modèle de Lopez-Barron et al. [34].

Alors que le grossissement de la taille caractéristique $1/Q$ du mélange 35/65 %vol semble ralentir dès 60 minutes de recuit, celui du mélange 50/50 %vol paraît linéaire. Néanmoins, les incertitudes importantes sur les mesures avec 60 et 120 minutes de recuit peuvent cacher le début du deuxième régime, correspondant à un ralentissement du grossissement de la morphologie. Ces incertitudes importantes aux longs temps de recuit sont dues au fait que la morphologie est plus grossière : les résidus de PE sont moins nombreux, la taille caractéristique moyenne est calculée à partir de moins de matière, donc sa valeur est moins fiable.

Trifkovic et al. [109] ont aussi étudié un mélange PE/POE 50/50 %vol et retrouvent aussi une augmentation de la taille caractéristique d'un facteur 10 entre 0 et 30 minutes de recuit.

Globalement, les tailles de morphologie de ces deux mélanges co-continus sont similaires car elles dépendent directement de la tension interfaciale entre les deux phases polymères.

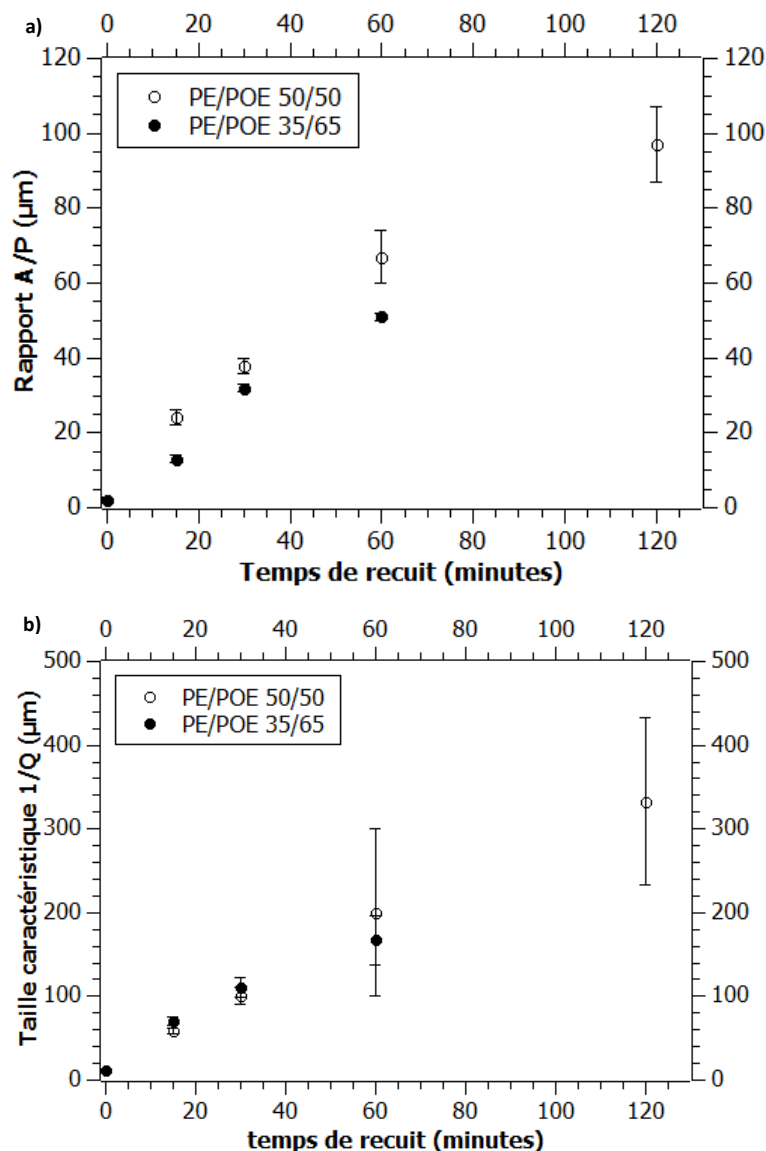


Figure 43 : Taille de la morphologie des mélanges co-continus PE/POE 50/50 (○) et 35/65 %vol (●) en fonction du temps de recuit : rapport A/P (a) et taille caractéristique 1/Q (b).

3.2.4. PE/POE 25/75 %vol

Le mélange 25/75 montre deux types de morphologie différents : il est co-continu à 0 et 15 minutes de recuit, puis montre une morphologie dispersée à partir de 30 minutes de recuit.

La morphologie co-continue est instable car après extraction du POE par dissolution sélective à l'eau, la seule matière restante est le PE résiduel, présent à hauteur de 25 %vol. Une structure avec une phase minoritaire restant co-continue à faible fraction a déjà été observée pour un mélange polyéthylène/polystyrène (PS) 20/80 %m où le PS est extrait [191]. Tout comme dans cette étude,

notre structure est instable car la morphologie est irrégulière, elle grossit au cours du temps de recuit et la co-continuité est perdue à partir de 30 minutes de recuit à cause du phénomène de coalescence.

A partir de 30 minutes de recuit, la taille des gouttes de PE dispersées dans le POE est de l'ordre de 20 μm , soit un ordre de grandeur plus grand que les gouttes de POE dispersées dans le PE pour la composition symétrique PE/POE 75/25. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans ce cas, la matrice est plus visqueuse et élastique que la phase dispersée (rapport de viscosité = 0,16 et rapport d'élasticité = 0,03 à 0,016 s^{-1}), ce qui favorise le phénomène de coalescence [14]. On remarque toutefois qu'à part l'échantillon à 60 minutes de recuit, le rayon moyen en nombre R_n et la polydispersité D sont stables (Figure 44).

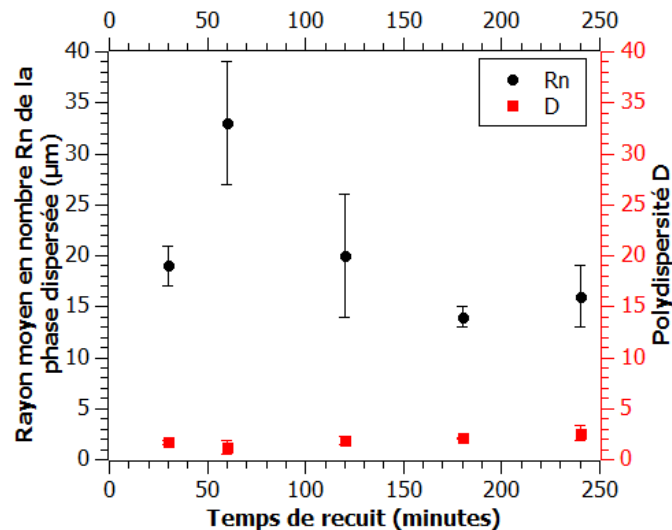


Figure 44 : Rayon moyen en nombre R_n (•) et polydispersité D (•) de la phase de dispersée du mélange PE/POE 25/75 %vol.

3.2.5. Choix des compositions et du temps de recuit

Au vu des morphologies présentées dans la Figure 40, deux compositions sont sélectionnées :

- PE/POE 35/65 %vol, morphologie co-continue stable avec une faible quantité de matrice résiduelle.
- PE/POE 75/25 %vol, morphologie dispersée dont la taille des gouttes est stable avec le recuit.

On choisit de travailler ces mélanges après 15 minutes de recuit, ce qui permet de relaxer la morphologie après la trempe sans beaucoup l'épaissir dans le cas de la morphologie co-continue.

Après 15 minutes de recuit à 150 $^{\circ}\text{C}$, la taille caractéristique $1/Q$ de la morphologie co-continue du mélange PE/POE 35/65 %vol est de l'ordre de 60 μm . Pour le mélange dispersé PE/POE 75/25 %vol, le rayon moyen en nombre des billes de POE est de l'ordre de 2 μm . Dans les paragraphes suivants, la continuité, la stabilité thermique et les propriétés rhéologiques de ces mélanges sont caractérisés.

3.3. Granulométrie des extraits à l'eau du mélange PE/POE 35/65

Lors de l'extraction du POE par dissolution sélective, l'eau qui a servi à l'extraction est trouble. Le POE étant totalement soluble à cette concentration (0,7 g/g) [192] [193], cela suppose qu'un autre composé insoluble ou peu soluble à l'eau est extrait en même temps que le POE. Dans le mélange binaire PE/POE, cet autre composé ne peut être que le PE, ce qui a été vérifié par analyse en infrarouge des microparticules insolubles recueillies et séchées. On obtient donc une dispersion de billes de PE dans une solution de POE dissout dans l'eau.

La Figure 45 montre la distribution de taille des particules détectées dans l'eau qui a servi de bain d'extraction à un échantillon PE/POE 35/65 non recuit. Elle est centrée sur 1 μm et s'étend de 0,03 à 40 μm . Cela signifie que des billes de PE sont dispersées dans le POE et sortent du matériau lors de la dissolution du POE.

Dans le Tableau 14 on a mesuré un taux de co-continuité pour ce mélange de 93 %. Cela signifie que 7 %m de la quantité initialement introduite de POE n'a pas été extraite : elle ne participe pas au réseau continu de POE, donc elle est dispersée dans le PE sous forme de billes. La structure de ce mélange est donc une co-continuité partielle (Figure 46).

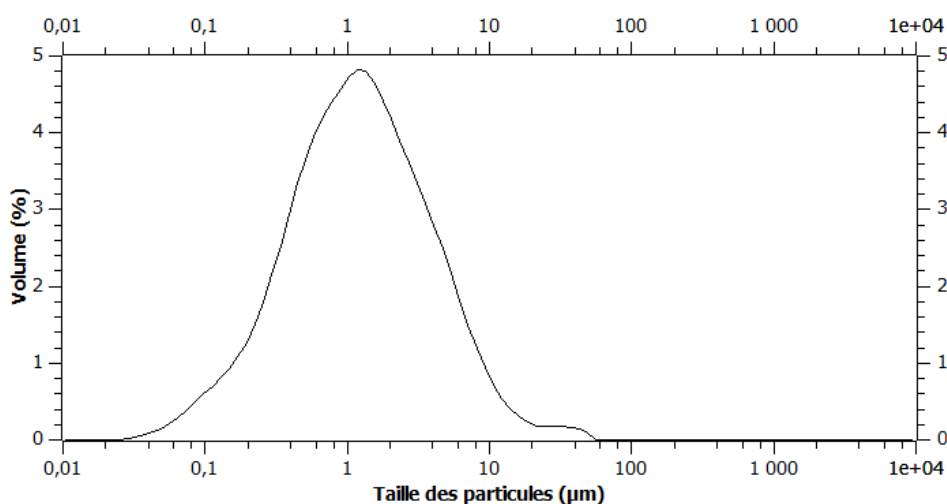


Figure 45 : Distribution de taille des particules extraites à l'eau d'un échantillon PE/POE 35/65.

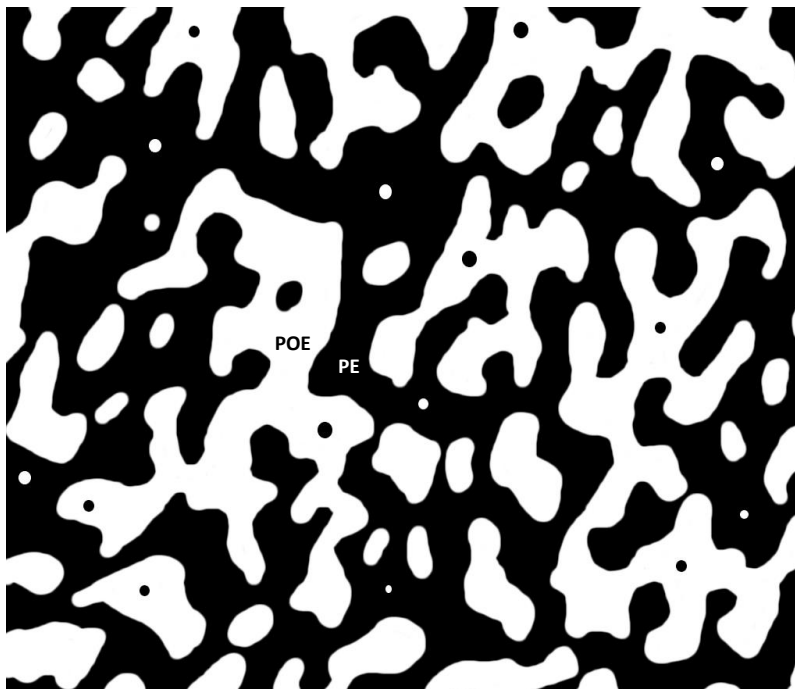
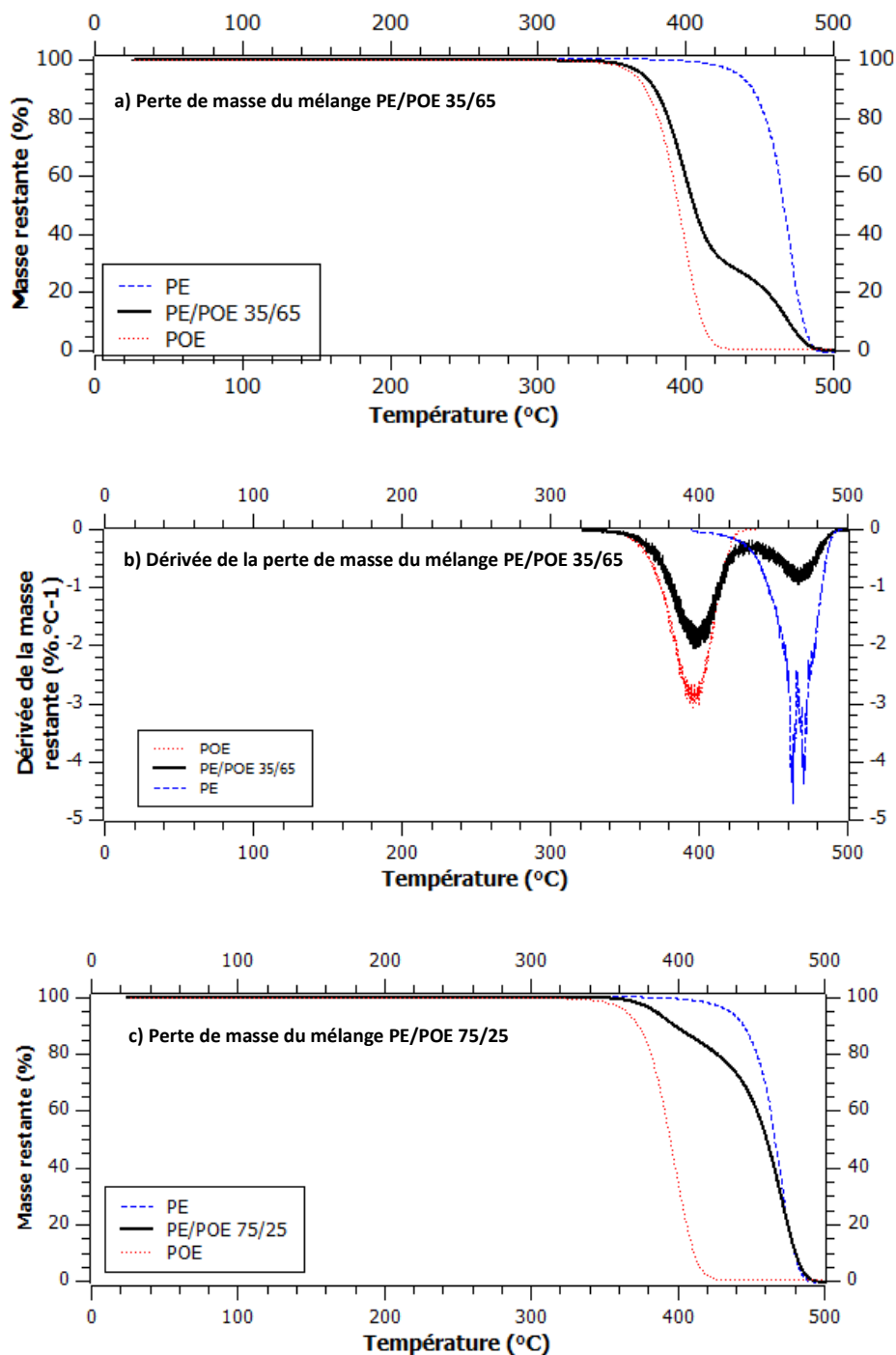


Figure 46 : Schéma de la morphologie de co-continuité partielle où une partie du POE est dispersé dans le PE.

3.4. Vérification de la stabilité thermique des systèmes sélectionnés

Les pertes de masse mesurées par ATG ainsi que leurs dérivées pour les mélanges PE/POE 35/65 et 75/25 sont comparées avec les pertes de masse des PE et POE purs (Figure 47). Le maximum du pic de dégradation du POE se trouve à 400 °C ; celui du PE à 470 °C.



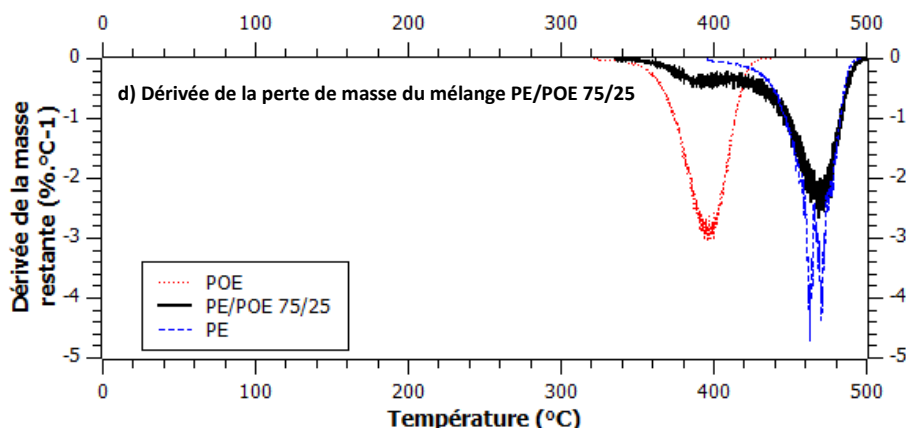


Figure 47 : Perte de masse (a et c) et dérivée de la perte de masse (b et d) des mélanges PE/POE 35/65 %vol (a et b) et 75/25 %vol (c et d) (—) superposées aux courbes des matières premières PE (— —) et POE (.....) pures.

Les mélanges se dégradent à deux températures, correspondant aux températures de dégradation du POE et du PE. Le taux de perte de masse pour chaque pic est comparé avec la fraction massique de chaque polymère.

Pour le mélange 35/65 %vol = 29/71 %m, les proportions de masse perdue à chacun des deux paliers correspondent aux quantités de polymères introduites dans le mélange. Le PE dispersé dans le POE est dégradé en même temps que le PE matriciel.

Pour le mélange 75/25 %vol = 70/30 %m, le point de flexion survient après 20 % de perte de POE, ce qui correspondrait à une composition 80/20 %m. On explique cet écart par le fait qu'à 400 °C, pic de dégradation du POE, le mélange PE/POE 75/25 %vol consiste en une matrice de PE dans laquelle sont dispersées des gouttes de POE micrométriques. Les gouttes positionnées au cœur de l'échantillon sont confinées dans la matrice et les gaz issus de la dégradation du POE ne peuvent pas s'échapper, d'où une perte de masse inférieure à celle attendue. Ces gaz sont alors relâchés au moment où le PE se dégrade à son tour, après 450 °C.

L'analyse des températures de dégradation pour les mélanges PE/POE permet de vérifier que les mélanges sont aussi thermiquement stables que le POE. Ils commencent à se dégrader aux températures de dégradation du POE.

3.5. Vérification des caractéristiques thermiques des systèmes sélectionnés

Les températures de cristallisation et de fusion des PE et POE purs sont comparées avec celles des mélanges binaires 35/65 et 75/25 (Tableau 15).

Tableau 15 : Températures de cristallisation T_c et de fusion T_f des différents composés.

	$T_c \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_f \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
PE	39	65
POE	44	65
PE/POE 35/65	43	69
PE/POE 75/25	38	59

Le mélange PE/POE 35/65 a des températures caractéristiques cohérentes avec celles des composés purs : sa température de cristallisation correspond à celle du POE majoritaire, et sa température de fusion n'est pas significativement plus importante que celle du PE et du POE. Les températures du PE et du POE sont trop proches pour que les deux pics soient distincts, d'où le fait que les pics de cristallisation et de fusion ne soient pas dédoublés sur les thermogrammes des mélanges.

La température de cristallisation du mélange PE/POE 75/25 %vol correspond à celle du PE pur, ce qui est attendu étant donné que ce composé est majoritaire. Par contre, on observe une perturbation avant le pic de cristallisation entre -20 °C et 20 °C (Figure 48) qui se répète lorsqu'on réitère la mesure. Ce phénomène a déjà été observé par Huang et al. [194] sur un copolymère à blocs poly(butylène succinate)-co-(éthylène glycol) (PBS-co-EG) 76-24 %m et est attribué à la cristallisation fractionnelle des segments PEG confinés dans le PBS majoritaire. Dans notre cas, le POE a une structure chimique et une cristallinité similaires à celle du PEG, et est confiné de par la morphologie dispersée du mélange. On considère qu'un effet comparable à celui observé par Huang et al. se produit : comme pour l'ATG, les propriétés thermiques traduisent la structure à l'échelle microscopique du mélange.

On observe aussi que la température de fusion du mélange 75/25 est inférieure de 6 °C à celle des PE et POE purs. Cela pourrait aussi être une conséquence du confinement du POE dans le PE, bien que l'article de Huang et al. [194] ne le mentionne pas.

Si l'on calcule la surface spécifique pour ce mélange dispersé (PE/POE 75/25 recuit 15 minutes), on trouve $Q = 0,105 \mu\text{m}^{-1}$, contre $0,014 \mu\text{m}^{-1}$ pour le mélange co-continu 35/65 recuit 15 minutes. Autrement dit, il y a dix fois plus d'interface par unité de volume dans le mélange dispersé que dans le mélange co-continu. On émet l'hypothèse que ces interfaces sont des zones moins structurées car les interactions PE-POE sont moins fortes que les interactions PE-PE et POE-POE. Il faut apporter moins d'énergie pour rendre mobiles ces chaînes polymères, d'où un abaissement de la température de fusion pour le mélange 75/25 contenant beaucoup d'interface par unité de volume.

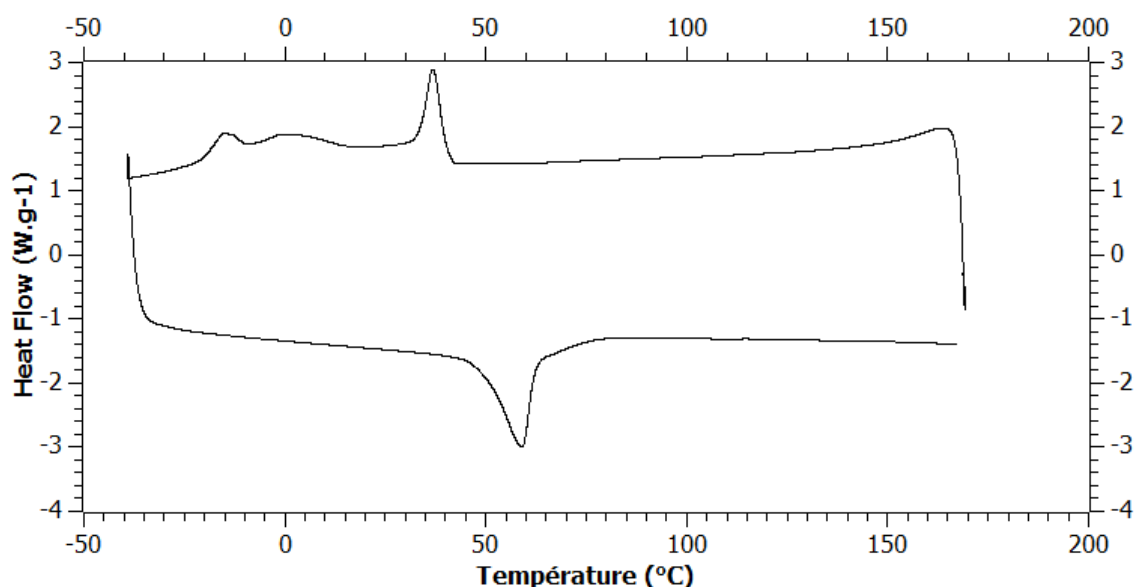


Figure 48 : Thermogrammes DSC du mélange PE/POE 75/25.

3.6. Propriétés rhéologiques des mélanges PE/POE 35/65 et 75/25

Bien que les polymères aient été choisis pour avoir une viscosité similaire au cisaillement du mélange (25 s^{-1}), leurs comportements sur la gamme de fréquences étudiée diffèrent. La Figure 49 présente les modules de conservation G' et de perte G'' à 100°C pour des fréquences angulaires allant de $0,01$ à 100 rad.s^{-1} des polymères seuls PE et POE, et des mélanges PE/POE 35/65 et 75/25.

Le POE a des modules plus élevés que le PE. Les modules des mélanges sont compris entre ceux du POE et du PE ; les modules du mélange 35/65 sont plus proches de ceux du POE qui est majoritaire dans ce mélange, et les modules du mélange 75/25 sont plus proches de ceux du PE qui est majoritaire dans ce mélange. Cela montre qu'en morphologie co-continue comme dispersée, les deux polymères présents transmettent leurs propriétés viscoélastiques au matériau.

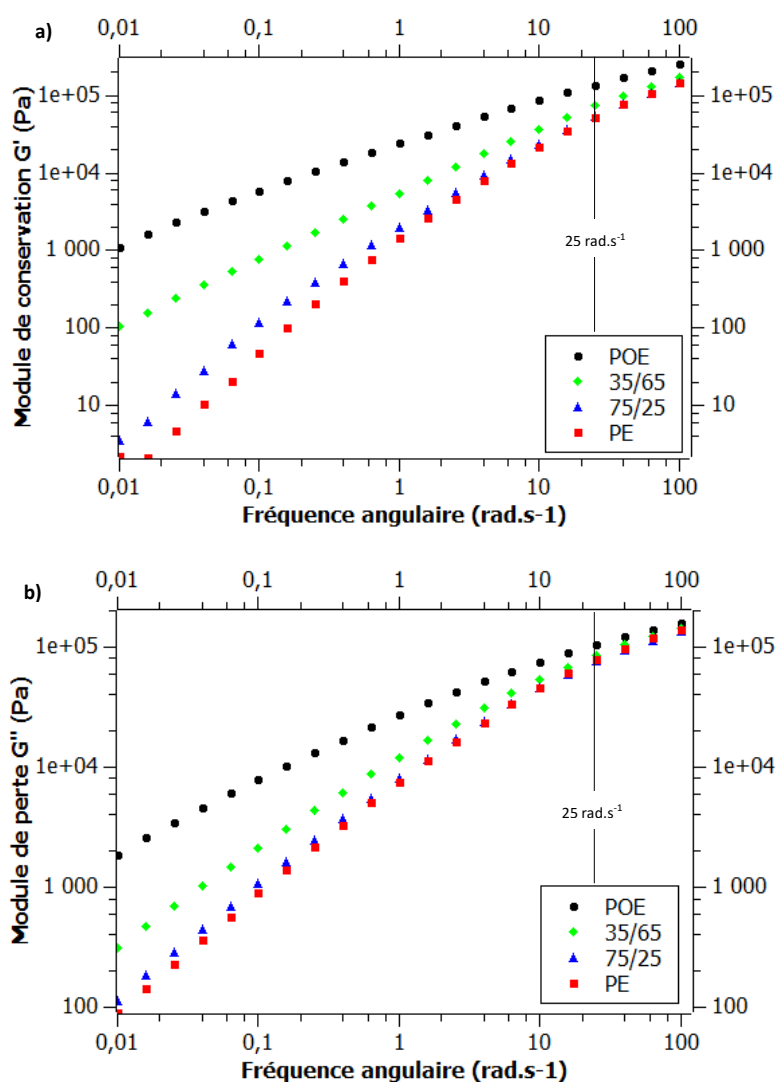


Figure 49 : Propriétés rhéologiques à 100°C des polymères PE (■) et POE (●) purs et des mélanges PE/POE 35/65 (◆) et 75/25 (▲) %vol. a) module de conservation G' ; b) module de perte G'' .

En deuxième observation, il est possible de voir qu'à haute fréquence les mélanges de polymères ont des valeurs de G' et G'' très proches de celles de polymères purs. Cependant, à basse fréquence, le module de conservation G' du mélange 75/25 présente une bosse caractéristique d'une morphologie dispersée. Cela correspond à la relaxation de la phase dispersée, ici le POE. Le temps de relaxation de

l'interface peut être calculée grâce au modèle de Gramespacher et Meissner [186], dont l'équation est présentée dans le chapitre *Matériel et Méthode* (2.3.3.5).

La valeur de relaxation de l'interface PE/POE obtenue est de 25 s ($\omega = 0,04 \text{ rad.s}^{-1}$), ce temps est comparable à ce qui peut être trouvé pour un système LDPE/iPP dans la littérature [195]. Si l'on se réfère à la Figure 40, il est possible d'observer certaines gouttes allongées et légèrement orientées. Dès le premier recuit, les gouttes finissent de se relaxer, par conséquent l'image MEB à 15 min montre des gouttelettes parfaitement sphériques.

Concernant la morphologie co-continue (35/65 %vol), à haute fréquence seule la contribution de chaque composant du mélange est le facteur dominant la rhéologie du système. Aux basses fréquences, le module G' dévie du comportement d'un polymère pur. Cette différence provient de la contribution de l'interface d'un système co-continu [196].

La rhéologie des systèmes PE/POE, que ce soit pour une morphologie dispersée ou co-continue, montre qu'à haute fréquence la contribution des composants est le paramètre dominant. Aux basses fréquences, l'interface régit le comportement du mélange.

3.7. Morphologie du mélange PCL/POE 35/65

Dans ce paragraphe, on s'intéresse au mélange PCL/POE car la tension interfaciale entre PCL et POE ($\gamma_{\text{PCL/POE}} = 3,4 \text{ mN.m}^{-1}$) est beaucoup plus faible qu'entre PE et POE ($\gamma_{\text{PE/POE}} = 12 \text{ mN.m}^{-1}$), ce qui se répercute sur la morphologie des mélanges. Ce mélange a déjà été étudié à différentes compositions et la co-continuité est observée pour des compositions PCL/POE allant de 60/40 à 40/60 %vol [120]. Pour nos expériences, on se concentre sur la composition 35/65 car elle est co-continue, tout comme le mélange PE/POE 35/65 avec lequel on veut la comparer. Cette composition est aussi plus intéressante du point de vue des applications que les mélanges dispersés 75/25 car la co-continuité rend une plus grande quantité d'interface accessible après extraction sélective du POE.

La Figure 50 montre des échantillons des mélanges PE/POE et PCL/POE 35/65 et préparés dans les mêmes conditions. La morphologie du mélange PCL/POE est bien plus fine que celle du mélange PE/POE. Cela est cohérent avec les tensions interfaciales : PCL et POE ont une tension interfaciale plus faible donc plus d'affinité, l'existence d'interface PCL/POE est alors favorisée par rapport au mélange PE/POE.

Si l'on rapporte la tension interfaciale à taille de la morphologie, on trouve dans nos conditions de mélange un ratio similaire pour les deux systèmes :

$$\frac{\gamma_{\text{PE/POE}}}{A/P_{\text{PE/POE}}} = \frac{12 \text{ mN.m}^{-1}}{13 \text{ }\mu\text{m}} \approx \frac{\gamma_{\text{PCL/POE}}}{A/P_{\text{PCL/POE}}} = \frac{3,4 \text{ mN.m}^{-1}}{3,2 \text{ }\mu\text{m}}$$

Les rapports de viscosité ($\frac{\eta_{\text{PCL}}}{\eta_{\text{POE}}} = 1,5$ à 100°C et 25 s^{-1}) et d'élasticité ($\frac{G'_{\text{PCL}}}{G'_{\text{POE}}} = 1,1$ à 100°C et 25 s^{-1}) contre 0,8 et 0,6 pour le mélange PE/POE aux mêmes conditions (mêmes rapports volumiques, mêmes températures, mêmes cisaillements) suggère une morphologie plus fine pour les systèmes PE/POE. En effet, selon Grace [14], un rapport de viscosité compris en 0,1 et 1 permet une rupture de goutte pour des nombres capillaires critiques faibles et ainsi une morphologie plus fine, pour un système Newtonien. De plus, la plus grande élasticité de la matrice (phase POE) promeut la rupture de goutte et devrait également contribuer à une morphologie plus fine que celle observée avec la PCL [15]. Pour

finir, le rapport de densité ($\frac{d_{PCL}}{d_{POE}} = 1,0$ à 100°C) étant proche de 1, on peut dire que la tension de surface semble être le facteur déterminant dans la taille de morphologie des mélanges de polymères et notamment dans ces 2 couples de polymères hydrophile/hydrophobe.

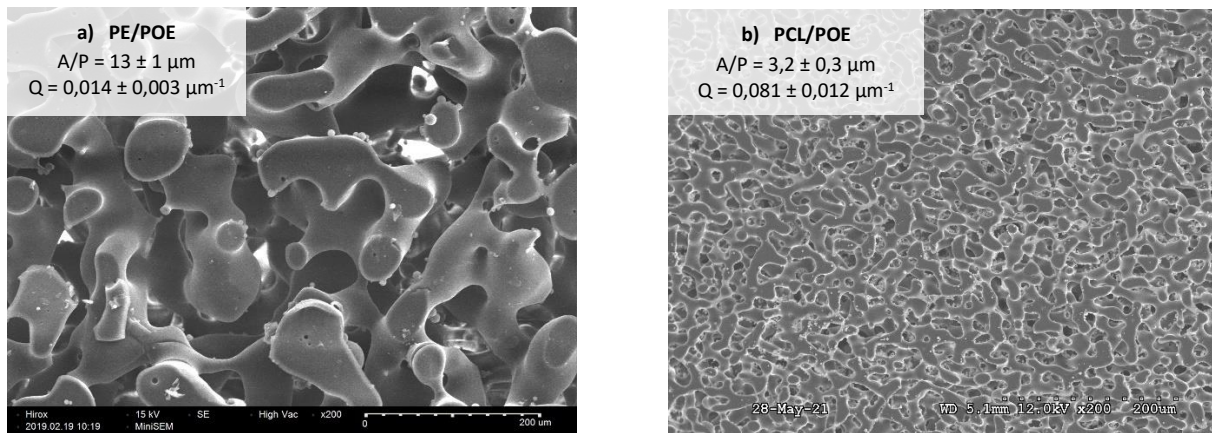


Figure 50 : Images MEB des mélanges 35/65 %vol a) PE/POE et b) PCL/POE au grossissement x200, après 15 minutes de recuit et extraction du POE.

3.8. Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié la morphologie des mélanges PE/POE à différentes compositions et différents temps de recuit. Les morphologies co-continues deviennent plus grossières par le phénomène de coalescence, alors que les morphologies dispersées n'y sont pas sensibles dû aux rapports de viscosité et d'élasticité importants à faible fréquence. On remarque que la plage de co-continuité de ce système n'est pas centrée sur la composition 50/50 %vol, ce qui n'est pas attendu pour un mélange dans le rapport de viscosité est proche de 1 [1]; dans ce cas, la tension interfaciale influence aussi la plage de co-continuité [44].

Les mélanges PE/POE 35/65 et 75/25 %vol retiennent notre attention comme systèmes modèles pour étudier l'ajout d'huile comme troisième phase dans les deux types de morphologie (co-continue et dispersée, respectivement). L'analyse granulométrique a mis en lumière le fait que le mélange 35/65 est partiellement co-continu. Les analyses thermiques ont montré que ces mélanges sont stables thermiquement, bien que le confinement du POE dans le mélange PE/POE 75/25 dispersé influence le comportement thermique du matériau. L'analyse rhéologique montre des comportements propres aux morphologies soit dispersées soit co-continues aux basses fréquences.

Enfin, on compare la morphologie co-continue PE/POE avec celle d'un mélange PCL/POE, dont les caractéristiques rhéologiques sont proches mais dont la tension interfaciale est bien plus faible. On observe que l'abaissement de la tension de surface a pour effet de réduire significativement la taille de la morphologie.

Dans le chapitre suivant, on intégrera à ces mélanges polymère les huiles silicone, de ricin et de noix de différentes viscosités et polarités afin d'étudier où se placent ces huiles au sein du matériau, et leur influence sur la morphologie des mélanges.

4. MELANGES TERNAIRES POLYMERE/POLYMERE/HUILE

A présent que la morphologie et les propriétés des mélanges binaires PE/POE ont été décrites, ainsi que la morphologie du mélange binaire de tension interfaciale faible PCL/POE, les huiles sont ajoutées comme troisième phase. Nous nous intéresserons à la morphologie des mélanges ternaires et à la localisation de l'huile au sein du mélange en comparaison aux prédictions du modèle des coefficients d'étalement. En particulier, l'influence de la viscosité et de la polarité de l'huile seront discutées.

L'huile est ajoutée à hauteur de 2,5 %m par rapport à la masse des polymères, qui eux sont maintenus à un rapport 75/25 ou 35/65 %vol. Les compositions globales sont donc respectivement PE/POE/huile 68,5/29/2,5 %m = 73,4/24,3/2,3 %vol, et 28,5/69/2,5 %m = 33,7/63,8/2,5 %vol, les huiles ayant des densités proches.

4.1. Stabilité thermique des mélanges ternaires PE/POE/huile

Avant d'étudier la morphologie des mélanges ternaires, leur stabilité thermique est discutée. Ces analyses peuvent aussi donner des indices quant à la localisation des huiles au sein du mélange de polymères.

4.1.1. Perte de masse avec la température

Les pertes de masse des mélanges ternaires PE/POE/huile aux deux compositions sélectionnées montrent une dégradation en deux étapes correspondant à la dégradation du PE et à celle du POE, mais la dégradation des huiles n'est pas visible. Cela n'est pas étonnant car elles sont présentes en faible quantité (2,5 %m) donc la perte de masse correspondante serait difficilement détectable.

Le Tableau 16 montre les températures de dégradation T_d déduites des pertes de masses. Pour les composés purs, T_d correspondait à la température à partir de laquelle l'échantillon avait perdu au moins 5 % de sa masse. Dans les mélanges comportant deux dégradations successives, cette méthode ne peut s'appliquer. On définit alors la température de dégradation comme la température au maximum d'un pic sur la courbe de dérivée de la perte de masse en fonction de la température.

Aux deux compositions, on observe que la première T_d , correspondant à la dégradation du POE, est identique pour les mélanges PE/POE et PE/POE/PDMS, alors que celles des mélanges PE/POE/HNO et PE/POE/HRI sont légèrement plus élevées. On peut faire l'hypothèse qu'il existe une interaction particulière entre le POE et les huiles végétales HNO et HRI. Cela sera vérifié lors de la localisation des huiles au sein du mélange.

On en conclut que les mélanges ternaires ne sont pas moins stables thermiquement que les mélanges binaires.

Tableau 16 : Températures de dégradation (T_d) observées par ATG pour les mélanges binaires et ternaires aux compositions sélectionnées.

	33,7/63,8/2,5 %vol		73,4/24,3/2,3 %vol	
	Première $T_d \pm 2^\circ\text{C}$	Deuxième $T_d \pm 2^\circ\text{C}$	Première $T_d \pm 2^\circ\text{C}$	Deuxième $T_d \pm 2^\circ\text{C}$
PE/POE	401	468	399	471
PE/POE/PDMSg	402	471	399	470
PE/POE/PDMSf	402	471	399	471
PE/POE/HNO	406	470	408	471
PE/POE/HRi	407	470	410	472

4.1.2. Températures de cristallisation et de fusion

Les températures de cristallisation et de fusion des mélanges ternaires sont mesurées par DSC. Les résultats sont consignés dans le Tableau 17. En morphologie dispersée comme co-continue, l'ajout d'huile ne semble pas influencer les températures de cristallisation et de fusion du mélange. Comme pour les mesures en ATG, les températures de changement d'état des huiles ne sont pas détectées car ces dernières sont présentes en trop faible quantité.

Les propriétés thermiques des mélanges ne sont pas dégradées par la présence d'huile.

Tableau 17 : Températures de cristallisation T_c et de fusion T_f des mélanges binaires et ternaires.

	33,7/63,8/2,5 %vol		73,4/24,3/2,3 %vol	
	$T_c \pm 2^\circ\text{C}$	$T_f \pm 2^\circ\text{C}$	$T_c \pm 2^\circ\text{C}$	$T_f \pm 2^\circ\text{C}$
PE/POE	37	56	31	52
PE/POE/PDMSg	39	57	33	53
PE/POE/PDMSf	37	56	32	52
PE/POE/HNO	39	58	32	52
PE/POE/HRi	36	56	33	54

4.2. Influence de la viscosité de l'huile sur les mélanges PE/POE

Pour étudier l'influence de la viscosité de l'huile ajoutée au mélange PE/POE, on utilise deux huiles PDMS de nature chimique identique mais de longueur de chaîne différente, ce qui amène à une différence importante de viscosité (3×10^{-2} contre 3×10^4 Pa.s). L'huile fluide PDMSf a une viscosité proche des huiles usuelles et notamment de celles qui seront utilisées par la suite ; la gomme PDMSg a une viscosité du même ordre de grandeur que les polymères.

4.2.1. Localisation du PDMS dans les mélanges PE/POE en fonction de sa viscosité

Les huiles PDMS sont localisées au sein des mélanges PE/POE grâce à la microscopie MEB couplée à l'EDX. On s'intéresse à la cartographie EDX de l'atome d'oxygène car elle permet de distinguer la phase POE qui contient de l'oxygène à la phase PE qui n'en contient pas ; et à la cartographie EDX de l'atome de silicium qui n'est contenu que dans le PDMS.

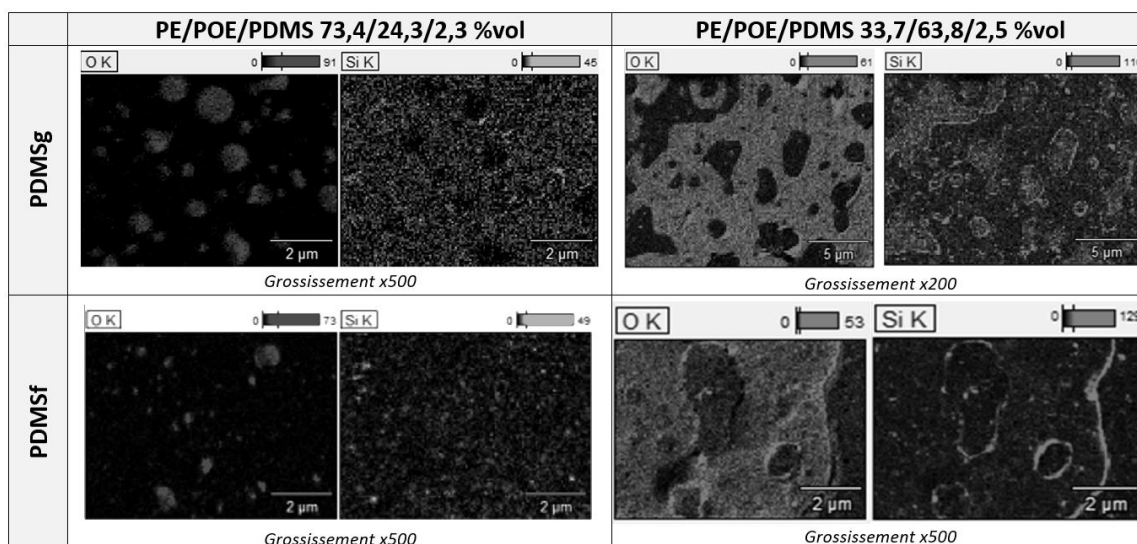


Figure 51 : Images MEB avec cartographie EDX des éléments O (à gauche) et Si (à droite) pour les différents mélanges PE/POE/PDMS. Recuit 15 minutes, POE non extrait. Plus la couleur est claire, plus l'élément est abondant. Les échelles d'intensité ne sont pas corrélées entre elles.

La Figure 51 montre les cartographies EDX des éléments O et Si pour les systèmes ternaires PE/POE/PDMSg et PE/POE PDMSf aux compositions 73,4/24,3/2,3 et 33,7/63,8/2,5 %vol, correspondant respectivement aux morphologies dispersée et co-continue.

Pour les systèmes de morphologies dispersée et co-continue contenant le PDMSg, les zones montrant un signal pour la cartographie du PDMSg n'en montrent pas pour la cartographie du POE : cela veut dire que le PDMSg n'est pas localisé dans le POE, autrement dit il est localisé dans la phase PE. Cela est attendu d'après les prédictions du modèle des coefficients d'étalement.

Dans le système ternaire PE/POE/PDMSf 33,7/63,8/2,5, de morphologie co-continue, le PDMSf se localise à l'interface entre PE et POE. Cela n'est pas en accord avec le modèle des coefficients d'étalement, qui prévoyait aussi que le PDMSf se place dans la phase PE. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la viscosité relative des composants de mélange n'est pas prise en compte par ce modèle. Dans le cas d'une très grosse différence de viscosité entre la matrice et la phase huileuse, un effet de lubrification peut être observé [106] : avant le mélange à l'état fondu, le PDMSf liquide est pré-mélangé au POE poudreux à température ambiante. Lors du mélange à chaud, le PDMSf comme le PDMSg est éjecté de la phase POE car leurs polarités sont trop différentes pour qu'il puisse être retenu dans la phase POE. Si l'on tient compte des tensions de surface, le PDMSf devrait alors rejoindre la phase PE ; mais sa faible viscosité par rapport à celles des polymères (rapport de viscosité de 10^{-5}) ne lui permet pas d'intégrer le PE visqueux. Il se retrouve donc à lubrifier l'interface entre PE et POE.

La cartographie Si du système ternaire PE/POE/PDMSf 73,4/24,3/2,3 de morphologie dispersée ne permet pas de localiser le PDMS au sein du mélange PE/POE. En effet, l'image MEB correspondant à ce mélange présente des gouttes de POE plus nombreuses et petites que celles visibles sur la cartographie EDX de l'oxygène. Celles-ci ont peut-être été traitées comme du bruit par le logiciel et effacées sur l'image de cartographie, ce qui expliquerait pourquoi le PDMSf, s'il est bien à l'interface, apparaît à des endroits où la cartographie ne montre pas de POE. Toutefois, la localisation du PDMSg étant la même pour les deux compositions PE/POE/PDMSg, on peut supposer que le PDMSf se place aussi à l'interface dans le mélange dispersé PE/POE/PDMSf.

Aux compositions et conditions de mélange étudiées, la prévision du modèle des coefficients d'étalement se confirme pour le PDMS ayant une viscosité du même ordre de grandeur que celles des

polymères. Lorsque le PDMS est 10^5 fois plus fluide que les polymères, un effet de lubrification s'ajoute aux effets de tensions de surface anticipés par le modèle, et le PDMSf reste à l'interface entre PE et POE.

A noter, la résolution de la cartographie EDX ne permet pas de déterminer si la morphologie est un mouillage total ou partiel.

4.2.2. Influence de la viscosité de l'huile PDMS sur la morphologie du mélange

4.2.2.1. Influence de la viscosité de l'huile PDMS sur la morphologie dispersée

Les PDMS ne se localisant pas au même endroit au sein du mélange, ils peuvent avoir une influence différente sur la morphologie globale du mélange.

La morphologie des mélanges dispersés (avec pour base PE/POE 75/25 %vol) est caractérisée par le taux de continuité du POE déterminé par extraction sélective, le rayon moyen en nombre des gouttes Rn et la polydispersité D (Tableau 18, Figure 52). Dans les trois mélanges PE/POE, PE/POE/PDMSf et PE/POE/PDMSg, le POE a un taux de continuité inférieur à notre limite de détection (0,02 %) : cela confirme les observations MEB montrant un mélange dispersé.

Tableau 18 : Taux de continuité du POE, rayon moyen en nombre Rn et polydispersité D des mélanges PE/POE 75/25 et PE/POE/PDMS 73,4/24,3/2,3 %vol.

	PE/POE 75/25	PE/POE/PDMSf 73,4/24,3/2,3	PE/POE/PDMSg 73,4/24,3/2,3
Continuité du POE	< 0,02 %	< 0,02 %	< 0,02 %
Rn	$1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$2,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$
D	$2,2 \pm 0,1$	6 ± 3	10 ± 1

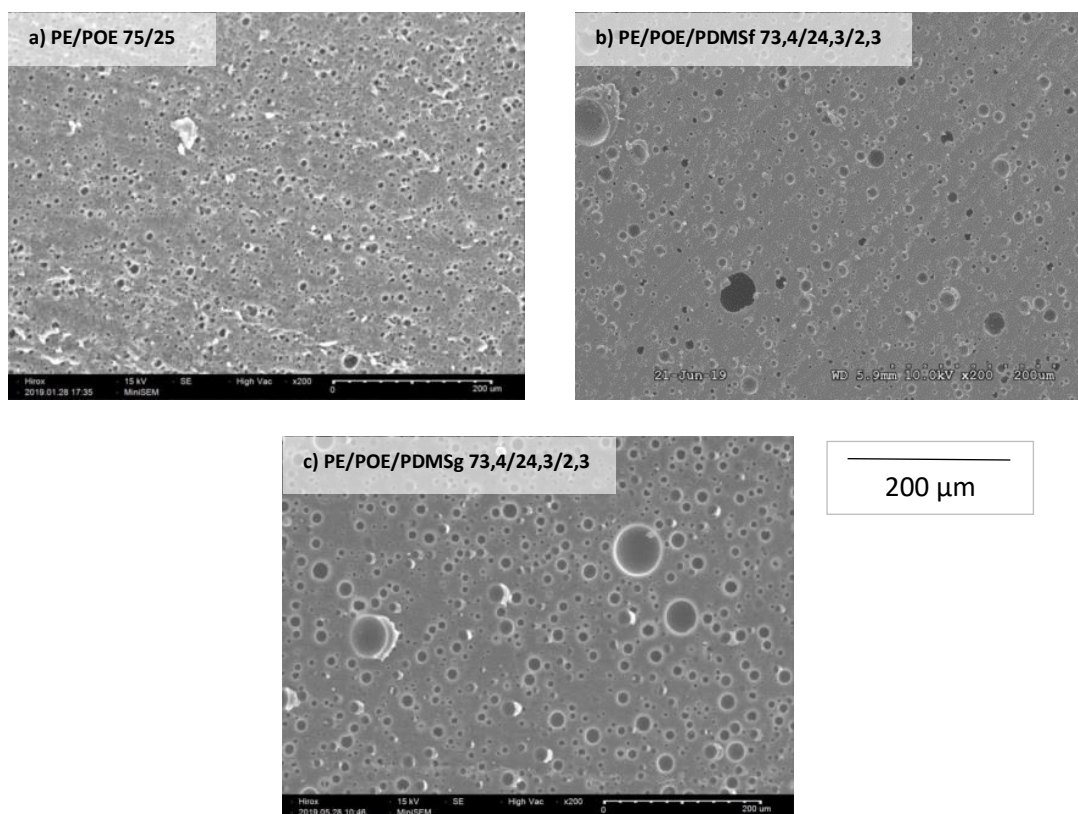


Figure 52 : Images MEB des mélanges a) PE/POE 75/25 %vol, b) PE/POE/PDMSf 73,4/24,3/2,3 %vol et c) PE/POE + PDMSg 73,4/24,3/2,3 %vol. Grossissement x200, POE extrait, recuit 15 minutes.

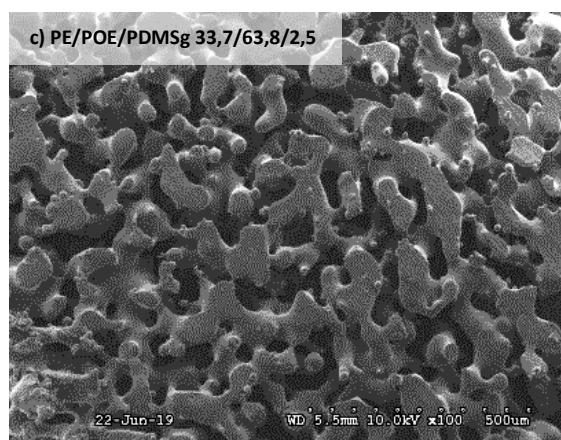
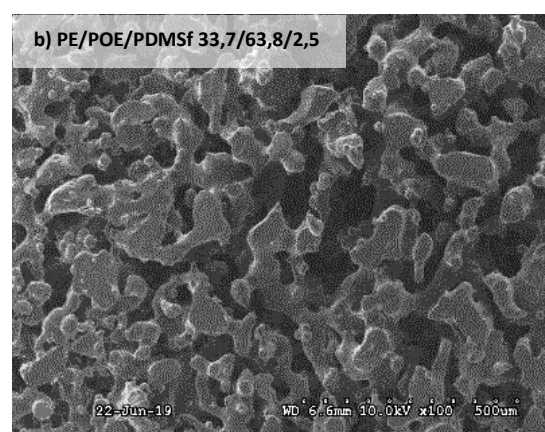
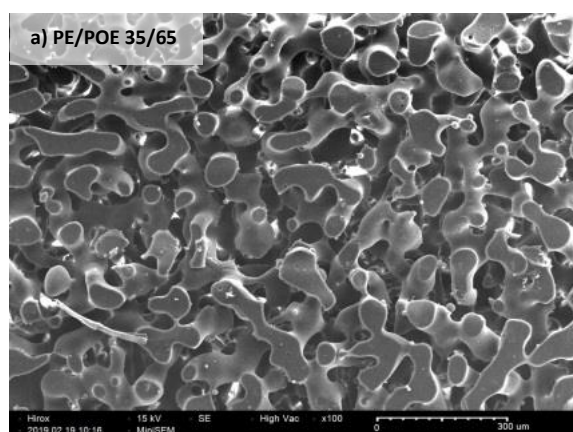
R_n et D augmentent sensiblement par rapport aux valeurs du mélange témoin PE/POE en présence de PDMSf et PDMSg. Cela peut s'expliquer par la modification de tension interfaciale : dans le mélange PE/POE, la tension interfaciale entre les deux phases est $\gamma_{PE/POE} = 12,3 \text{ mN.m}^{-1}$. On a vu précédemment que le PDMSf se place à l'interface et le PDMSg dans la phase PE. Dans les deux cas, le POE n'est plus mélangé au simple PE mais est aussi en contact avec le PDMS, avec qui il a encore moins d'affinité : $\gamma_{PDMS/POE} = 13,0 \text{ mN.m}^{-1}$. On en conclut qu'une tension interfaciale plus grande implique une diminution de l'affinité entre les phases, et donc la réduction des surfaces de contact par l'augmentation de la taille de la morphologie [1].

4.2.2.2. Influence de la viscosité de l'huile PDMS sur la morphologie co-continue

La morphologie des mélanges co-continus (avec pour base PE/POE 35/65 %vol) est caractérisée par le taux de continuité du POE déterminé par extraction sélective, le rapport A/P et la surface spécifique Q . Les trois mélanges PE/POE, PE/POE/PDMSf et PE/POE/PDMSg sont co-continus, comme le montrent la continuité du POE (Tableau 19) et les images MEB (Figure 53).

Tableau 19 : Taux de continuité du POE, rapport A/P et surface spécifique Q des mélanges PE/POE 35/65 %vol, PE/POE/PDMSf et PE/POE/PDMSg 33,7/63,8/2,5 %vol.

	PE/POE 35/65	PE/POE/PDMSf 33,7/63,8/2,5	PE/POE/PDMSg 33,7/63,8/2,5
Continuité du POE	$99 \pm 5 \%$	$100 \pm 5 \%$	$99 \pm 5 \%$
A/P	$13 \pm 1 \mu\text{m}$	$19 \pm 2 \mu\text{m}$	$18 \pm 3 \mu\text{m}$
Q	$0,014 \pm 0,003 \mu\text{m}^{-1}$	$0,013 \pm 0,001 \mu\text{m}^{-1}$	$0,018 \pm 0,001 \mu\text{m}^{-1}$



500 μm

Figure 53 : Images MEB des mélanges a) PE/POE 35/65 %vol, b) PE/POE/PDMSf 33,7/63,8/2,5 %vol et c) PE/POE/PDMSg 33,7/63,8/2,5 %vol. Grossissement x100, POE extrait, recuit 15 minutes.

On observe que la taille de la morphologie caractérisée par le rapport A/P augmente dans les mélanges ternaires PE/POE/PDMS par rapport au mélange binaire PE/POE. Cela est cohérent avec l'augmentation du rayon des gouttes dans les mélanges dispersés, et une tension interfaciale PDMS/POE plus importante que la tension interfaciale PE/POE ($\gamma_{\text{PDMS/POE}} = 13,0 \text{ mN.m}^{-1}$; $\gamma_{\text{PE/POE}} = 12,3 \text{ mN.m}^{-1}$).

Dans les systèmes à morphologie dispersée et co-continue, l'ajout d'une troisième phase PDMS a un impact sur la taille de la morphologie qui devient un peu plus grossière. Néanmoins, la taille de la morphologie ne semble pas varier entre les deux PDMS : la viscosité de la 3^e phase et son positionnement au sein du mélange n'influencent pas la taille de la morphologie.

4.3. Influence de la polarité de l'huile sur les mélanges PE/POE

On étudie à présent l'effet de la polarité des huiles sur la morphologie et les propriétés des mélanges : les mélanges ternaires PE/POE/HRI et PE/POE/HNO sont comparés au mélange PE/POE/PDMS. Ces trois huiles ont des viscosités du même ordre de grandeur, mais des polarités différentes : γ^p/γ (HRI) = 0,42 ; γ^p/γ (HNO) = 0,05 ; γ^p/γ (PDMS) = 0 (Tableau 7).

4.3.1. Localisation des huiles polaires dans les mélanges PE/POE

Les huiles végétales HNO et HRI ne contenant pas d'atome discriminant pour l'EDX, leur localisation s'effectue par microscopie confocale grâce au fluorophore rouge de Nil introduit dès le mélange en fondu (Figure 54).

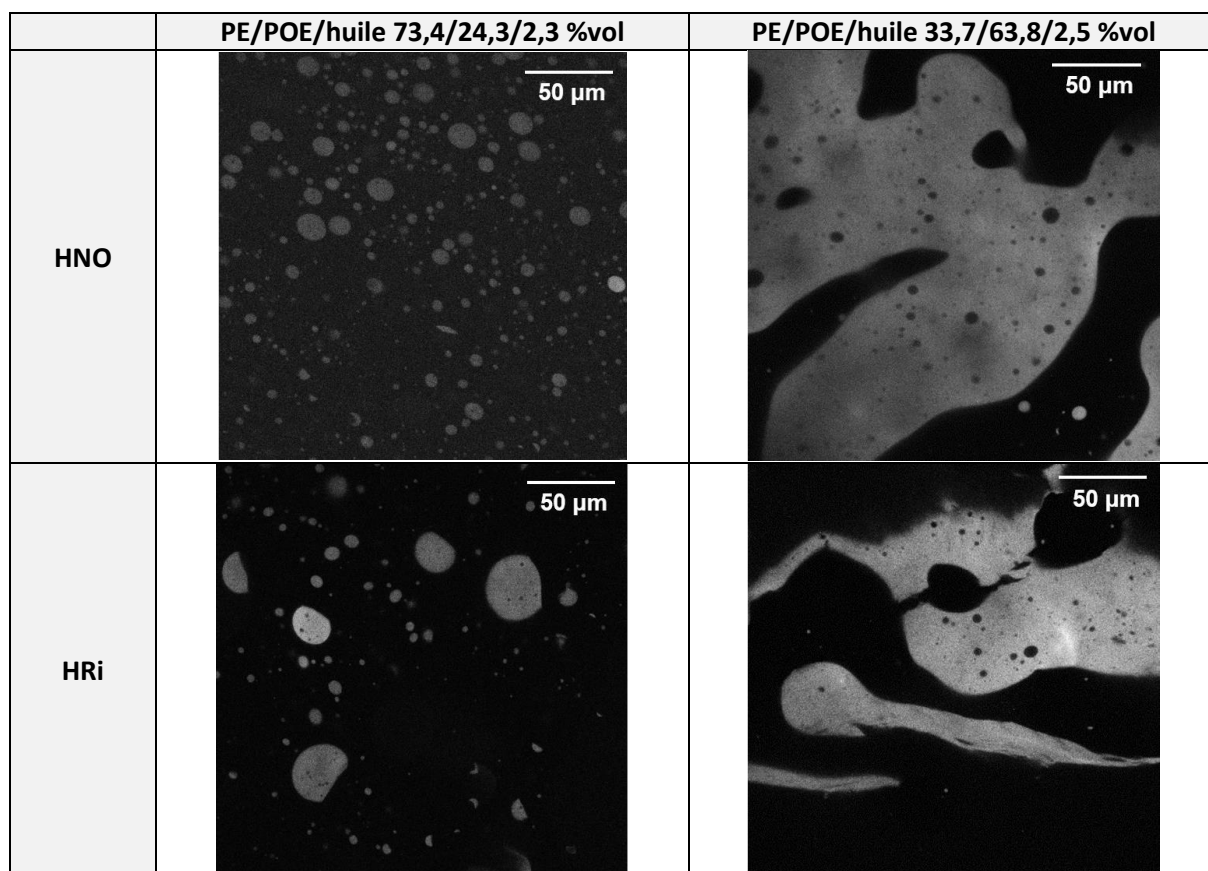


Figure 54 : Microscopie confocale des mélanges PE/POE/HNO et PE/POE/HRI aux deux compositions. POE non extrait, recuit 15 minutes. Plus la couleur est claire, plus la quantité de rouge de Nil est importante. Le rouge de Nil étant solubilisé dans les huiles, cela revient à dire que les zones blanches correspondent à la présence d'huile.

Dans les mélanges 73,4/24,3/2,3 à morphologie dispersée, les zones fluorescentes (claires) montrant la présence d'huile sont des gouttes dispersées correspondant à la dispersion du POE minoritaire. Dans les mélanges 33,7/63,8/2,5 à morphologie co-continue, les zones fluorescentes se calquent sur les zones qui contiennent du POE. On en déduit que les huiles végétales HNO et HRI se positionnent dans la phase POE dans le mélange PE/POE à ces compositions et dans ces conditions de mélange.

On a montré précédemment que l'huile PDMSf de même viscosité que HNO et HRI se plaçait à l'interface PE/POE. Cette différence provient des tensions de surface : avant le mélange en fondu, chacune des huiles liquides est pré-mélangée au POE poudreux. Le PDMSf apolaire en est expulsé car il n'a pas d'affinité avec le POE polaire ($\gamma_{\text{PDMSf/POE}} = 13,0 \text{ mN.m}^{-1}$). Les huiles végétales ont une meilleure affinité avec le POE ($\gamma_{\text{HNO/POE}} = 4,8 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{\text{HRI/POE}} = 1,0 \text{ mN.m}^{-1}$) et sont donc retenues dans la phase POE, comme prévu par le modèle des coefficients d'étalement pour HRI. Pour HNO, le modèle prévoit un mouillage total de l'interface ; en effet, HNO a aussi de l'affinité pour la phase PE ($\gamma_{\text{HNO/PE}} = 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$). Toutefois, la faible viscosité de HNO fait que l'attraction pour le PE ne suffit pas à extraire HNO de la phase POE, pour laquelle HNO a une meilleure affinité ($\gamma_{\text{HNO/POE}} = 4,8 \text{ mN.m}^{-1} > \gamma_{\text{HNO/PE}} = 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$). On voit donc de nouveau un effet de la viscosité qui s'oppose en partie aux effets de tension interfaciale.

On note aussi que dans les systèmes ternaires 33,7/63,8/2,5 de morphologie co-continue, il y a des gouttes de PE dispersées dans le POE et des gouttes de POE dispersées dans le PE, toutes de l'ordre du micron. Cela signifie que la co-continuité est partielle, comme déjà observé dans le système binaire PE/POE.

Le paragraphe suivant s'intéresse aux changements de morphologie induits par l'ajout d'huile polaire dans le mélange PE/POE.

4.3.2. Influence de la polarité de l'huile sur la morphologie du mélange PE/POE

4.3.2.1. Influence de la polarité de l'huile sur la morphologie dispersée

Le Tableau 20 et la Figure 55 décrivent la morphologie des mélanges ternaires PE/POE/PDMSf, PE/POE/HNO et PE/POE/HRI en composition 73,4/24,3/2,3. Les taux de continuité du POE restent inférieurs à la limite de détection, ce qui prouve que les morphologies des systèmes ternaires sont bien dispersées. Par contre, la taille des nodules de POE augmente nettement en présence de HNO et HRI.

Tableau 20 : Taux de continuité du POE, rayon moyen en nombre Rn et polydispersité D des mélanges PE/POE/PDMSf, PE/POE/HNO et PE/POE/HRI 73,4/24,3/2,3 %vol.

	PE/POE/PDMSf	PE/POE/HNO	PE/POE/HRI
Continuité du POE	< 0,02 %	< 0,02 %	< 0,02 %
Rn	$1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$2,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$3,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$
D	6 ± 3	11 ± 7	6 ± 2

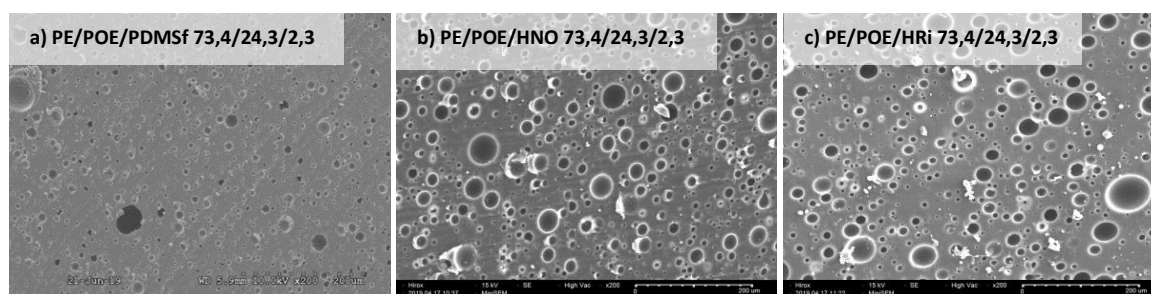


Figure 55 : Images MEB des différents mélanges 73,4/24,3/2,3 %vol au grossissement x200, POE extrait, recuit 15 minutes. a) PE/POE/PDMSf ; b) PE/POE/HNO ; c) PE/POE/HRI.

Or on a montré dans les paragraphes précédents que les huiles végétales se positionnent dans la phase POE. Les nodules ne sont donc plus des gouttelettes de POE mais des gouttelettes de POE/HNO et POE/HRI. Dans le cas de HRI, cela s'explique par l'augmentation de la tension interfaciale entre gouttelettes et matrice : $\gamma_{PE/POE} = 12,3 \text{ mN.m}^{-1}$ alors que $\gamma_{PE/HRI} = 16,4 \text{ mN.m}^{-1}$. Les interfaces sont moins favorables donc la morphologie grossit.

Cette explication ne peut pas s'appliquer pour HNO car cela tendrait plutôt à diminuer la tension interfaciale entre les deux phases ($\gamma_{PE/HNO} = 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$). On se tourne alors vers la modification de viscosité induite par le mélange de l'huile au POE.

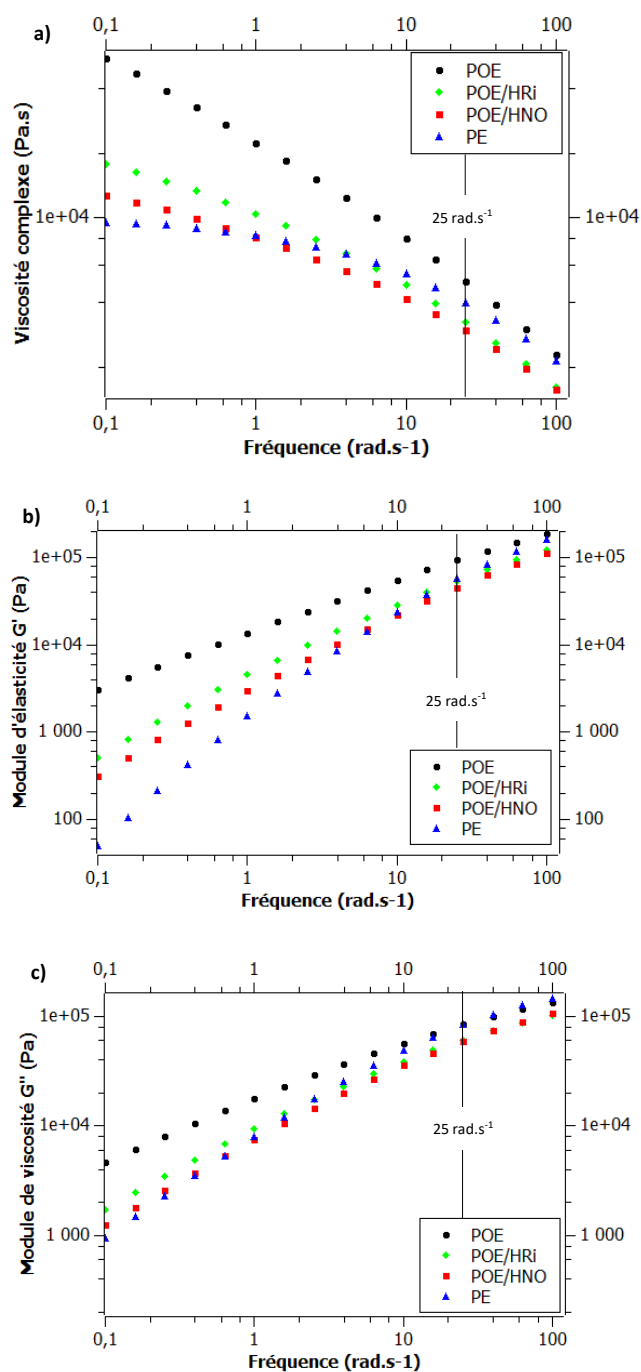


Figure 56 : a) Viscosité complexe, b) module d'élasticité G' et c) visqueux G'' du POE (●) et PE (▲) purs et des mélanges POE/HNO (■) et POE/HRI (◆) 91/9 %m à 100 °C.

La Figure 56 montre les propriétés rhéologiques des mélanges POE/HNO et POE/HRI 91/9 %m comparées à celles du POE et du PE purs. Cette composition correspond au ratio POE:huile végétale dans le mélange dispersé. On observe que les mélanges POE/huile ont des viscosités et modules élastiques et visqueux plus faibles que ceux du POE pur. En particulier, ces propriétés se rapprochent de celles du PE à basse fréquence, et deviennent même inférieures à celles du PE à haute fréquence. Le Tableau 21 présente les rapports de viscosité et d'élasticité (phase dispersée/matrice) à chaud aux deux taux de cisaillement pertinents au vu du procédé : mélange en fondu à 25 s^{-1} , et coalescence à faible fréquence (on prend le point de mesure au plus faible cisaillement, soit $0,1 \text{ s}^{-1}$).

Dans le chapitre précédent sur l'étude des mélanges binaires PE/POE, on a montré que la taille des gouttes de POE dispersées dans la matrice PE ne varie pas avec le recuit car le POE est beaucoup plus visqueux et élastique que le PE. Les rapports de viscosité et d'élasticité sont très supérieurs à 1 (Tableau 21) donc les gouttes ne se déforment pas et le phénomène de coalescence est empêché. L'ajout d'huile HNO et HRI à la phase POE modifie les propriétés rhéologiques de la phase dispersée. En particulier, les rapports de viscosité et d'élasticité deviennent proches de 1. Les gouttes de la phase dispersée peuvent alors se déformer, ce qui amène à la coalescence et donc au grossissement de la taille des gouttes. Ce phénomène a déjà été observé par Jana et Sau [197] sur des mélanges PP/PA6 30/70 %m et 10/90 %m à faible cisaillement, avec des rapports de viscosité de 0,8, 9,8 et 30.

Tableau 21 : Rapports de viscosité et d'élasticité à 100°C , à 25 s^{-1} et $0,1 \text{ s}^{-1}$ pour les systèmes POE/PE, (POE + HNO)/PE et (POE + HRI)/PE.

	Rapport de viscosité		Rapport d'élasticité	
	à 25 s^{-1}	à $0,1 \text{ s}^{-1}$	à 25 s^{-1}	à $0,1 \text{ s}^{-1}$
POE/PE	1,3	6,3	1,7	61
(POE + HRI)/PE	0,80	1,9	0,96	10
(POE + HNO)/PE	0,73	1,3	0,80	6,3

4.3.2.2. Influence de la polarité de l'huile sur la morphologie co-continue

Le Tableau 22 et la Figure 57 présentent la morphologie des mélanges co-continus PE/POE/PDMSf, PE/POE/HNO et PE/POE/HRI 33,7/63,8/2,5.

Tableau 22 : Taux de continuité du POE, rapport A/P et surface spécifique Q des mélanges PE/POE/PDMSf, PE/POE/HNO et PE/POE/HRI 33,7/63,8/2,5 %vol.

	PE/POE/PDMSf	PE/POE/HNO	PE/POE/HRI
Continuité du POE	$100 \pm 5 \%$	$115 \pm 5 \%$	$118 \pm 5 \%$
A/P	$19 \pm 2 \mu\text{m}$	$22 \pm 3 \mu\text{m}$	$23 \pm 3 \mu\text{m}$
Q	$0,013 \pm 0,001 \mu\text{m}^{-1}$	$0,008 \pm 0,001 \mu\text{m}^{-1}$	$0,005 \pm 0,001 \mu\text{m}^{-1}$

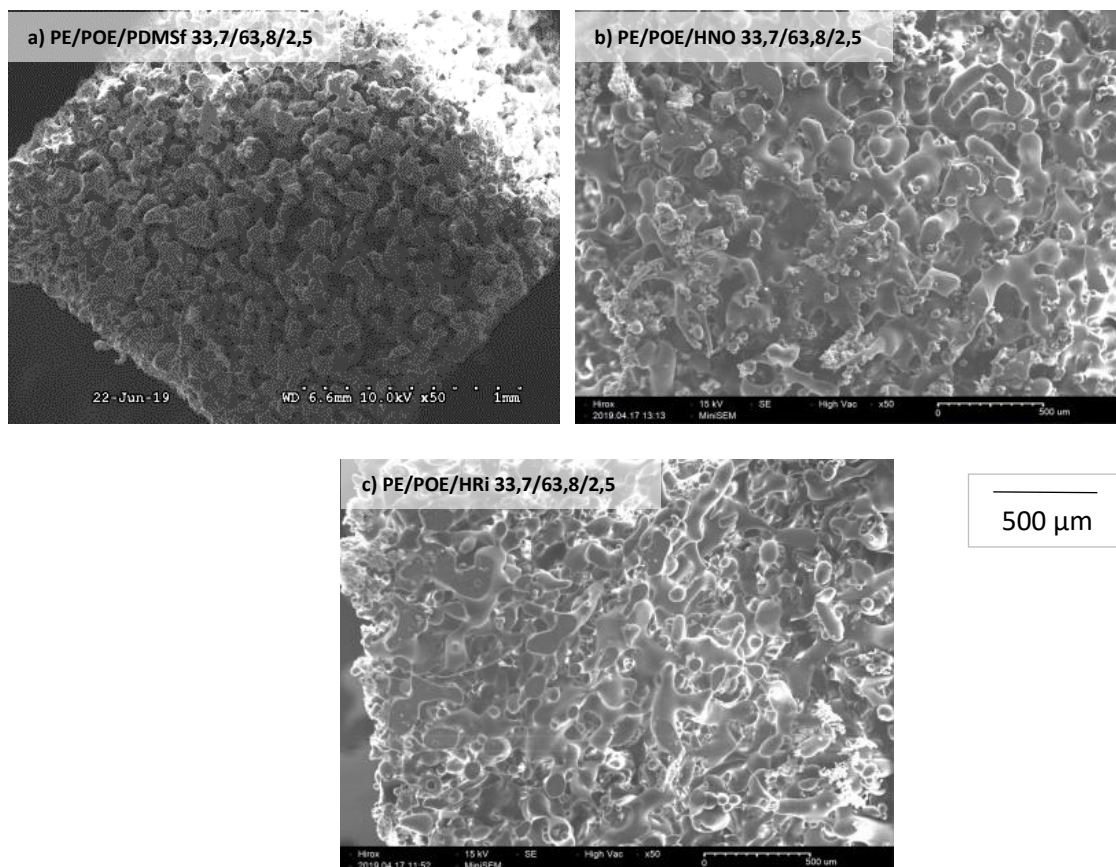


Figure 57 : Images MEB des mélanges 33,7/63,8/2,5 %vol au grossissement x50, POE extrait, recuit 15 minutes. a) PE/POE/PDMSf ; b) PE/POE/HNO ; c) PE/POE/HRI.

Le taux de continuité du POE montre des valeurs significativement supérieures à 100 % pour les mélanges PE/POE/HNO et PE/POE/HRI. Cela veut dire que lors de l'extraction sélective du POE par dissolution dans l'eau, une masse plus importante que la masse de POE initialement présente a été extraite. Dans la Figure 54, on a en effet observé des inclusions de PE dispersées dans le POE : ces microbilles de PE ont été extraites lors de l'extraction du POE. Si l'on rapporte ces 15 %m supplémentaires extraits du mélange à la fraction initiale de PE, on en déduit qu'environ 40 %m du PE initialement introduit est dispersé dans le POE en présence d'huile HNO ou HRI.

Les valeurs de surface spécifique Q vont dans ce sens : elles sont plus faibles en présence d'huile végétale qu'avec le PDMS de même viscosité. Le rapport A/P n'ayant pas changé en fonction de la polarité de l'huile, autrement dit la taille de la morphologie restant équivalente, cela signifie qu'il y a moins de PE résiduel, donc qu'il a été extrait. C'est aussi ce que montre l'analyse des surfaces relatives : si l'on rapporte l'aire de PE résiduel sur une image par rapport à l'aire totale d'une image, on trouve entre 10 et 20 %, alors que le PE est censé être présent à hauteur de 35 %vol. Enfin, cela est cohérent avec l'aspect macroscopique des échantillons : les mélanges co-continus PE/POE/HNO et PE/POE/HRI après extraction du POE se déchirent facilement contrairement à tous les échantillons précédents.

Cette perte de co-continuité s'explique par la baisse de viscosité de la phase POE dans laquelle se localisent les huiles végétales et par le changement de rapport de viscosité qui en découle (Tableau 23). En effet, l'étude de la co-continuité en fonction du rapport de viscosité dans le chapitre Bibliographie montre qu'à un rapport de viscosité inférieur à 1, la phase minoritaire reste continue à faible fraction volumique ; alors qu'avec un rapport supérieur à 1 il faut augmenter sa quantité pour qu'elle soit co-continue [1].

Ce phénomène est schématisé dans la Figure 58. Lors du mélange en fondu (à 25 s^{-1}) du système binaire PE/POE 35/65 %vol, le rapport de viscosité est légèrement inférieur à 1 : le mélange est co-continu. Après l'ajout d'huile végétale HNO ou HRI qui se localisent dans le POE, la viscosité de la phase POE + huile décroît et le rapport de viscosité PE/(POE + huile) devient légèrement supérieur à 1. Le mélange s'éloigne de la zone de co-continuité, ce qui explique que les mélanges PE/POE/huile végétale 33,7/63,8/2,5 %m perdent de la co-continuité. Ce phénomène est amplifié par la coalescence induite par le recuit, rendue possible car les rapports de viscosité et d'élasticité se rapprochent de 1 en présence d'huile dans le POE (Tableau 23).

Tableau 23 : Rapports de viscosité et d'élasticité à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, à 25 s^{-1} et $0,1\text{ s}^{-1}$ pour les systèmes PE/POE, PE/(POE + HNO) et PE/(POE + HRI).

	Rapport de viscosité		Rapport d'élasticité	
	à 25 s^{-1}	à $0,1\text{ s}^{-1}$	à 25 s^{-1}	à $0,1\text{ s}^{-1}$
PE/POE	0,77	0,16	0,59	0,016
PE/(POE + HRI)	1,3	0,53	1,0	0,10
PE/(POE + HNO)	1,4	0,77	1,3	0,16

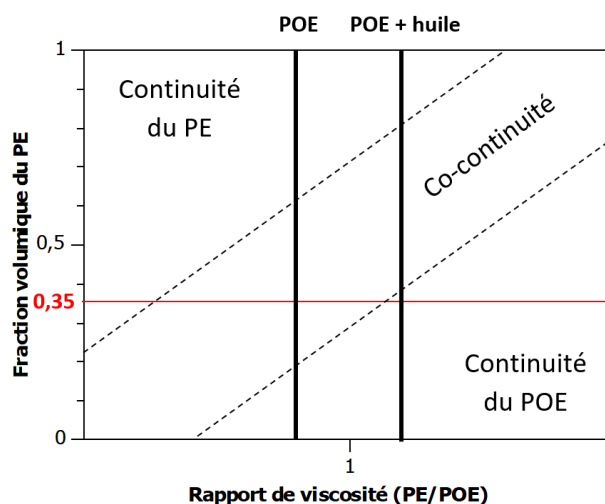


Figure 58 : Représentation théorique des plages de co-continuité en fonction du rapport de viscosité et de la composition, d'après Pötschke et al. [1].

En morphologie dispersée comme en morphologie co-continue, l'ajout d'une huile polaire (HNO ou HRI) provoque le grossissement de la morphologie, et dans le cas du mélange co-continu une perte de co-continuité. En effet, l'huile polaire ayant plus d'affinité avec la phase POE, elle s'y positionne, modifiant alors les propriétés rhéologiques de cette phase. Les rapports de viscosité et d'élasticité sont impactés, et ainsi les mécanismes de rupture de goutte et de coalescence.

On remarque néanmoins que contrairement au mélange dispersé, l'intensité de la polarité de l'huile entre HNO et HRI n'a pas ou peu d'effet sur la morphologie du mélange co-continu, car le ratio huile:POE est plus faible que dans le mélange dispersé.

4.4. Granulométrie des extraits à l'eau des mélanges ternaires PE/POE/huile

L'analyse par granulométrie des extraits à l'eau du mélange binaire PE/POE 35/65 montrait une distribution centrée sur 1 μm , identifiée comme correspondant à des billes de PE dispersées dans le POE. La Figure 59 montre la distribution de tailles des extraits à l'eau des mélanges ternaires co-continus.

Alors que le mélange binaire ne montrait qu'une population de distribution, les mélanges ternaires en montrent deux, dont les tailles sont indiquées dans le

Tableau 24. On retrouve les particules observées à partir du mélange binaire avec une taille moyenne de l'ordre du micron, elle tend à augmenter avec la polarité des huiles. Cela signifie que la polarité de l'huile fait augmenter la taille des inclusions de PE dans la phase POE, ce qui est en accord avec le taux de PE dispersé dans le POE qui augmente (extraction d'une masse supérieure à 100 % du POE, voir Tableau 22). Par ailleurs, ces tailles correspondent aux tailles des inclusions de PE dans la phase POE observées par microscopie confocale dans la Figure 54 pour les mélanges co-continus PE/POE/HNO ou HRI.

La deuxième population n'est présente que dans les mélanges ternaires et est centrée autour de 0,13 ou 0,16 μm . Etant donné qu'on ne la retrouve pas dans le mélange binaire, on peut faire l'hypothèse qu'elle correspond à des gouttes d'huile. Son intensité relative par rapport à la population de PE est variable : pour le mélange PE/POE/HRI les deux pics sont aussi abondants, alors que pour le mélange PE/POE/PDMSg ce n'est qu'un petit épaulement du pic principal du PE.

Cette mesure permet de montrer que lors de l'extraction du POE, l'huile est tout ou en partie extraite aussi, et de confirmer que sa présence a un impact sur la morphologie du mélange des polymères.

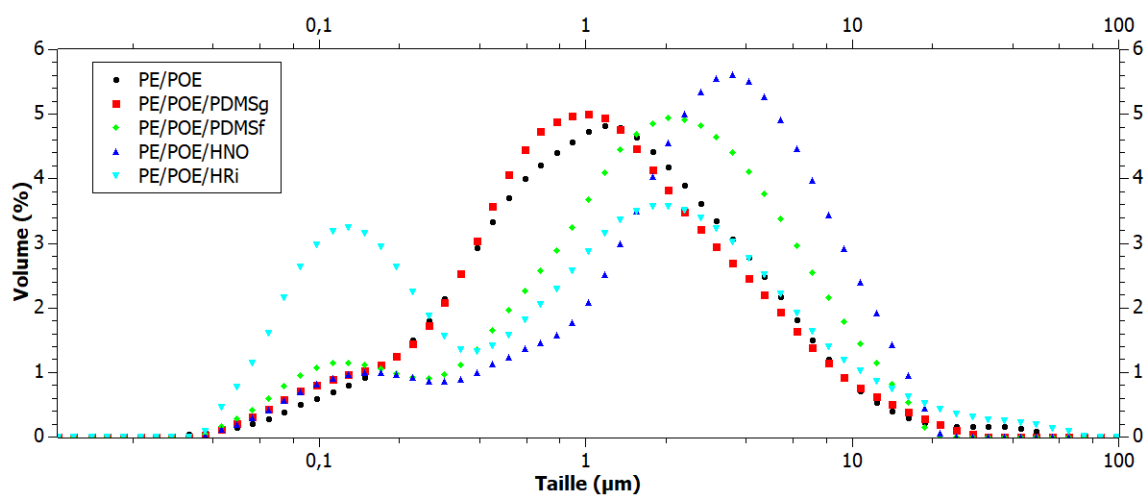


Figure 59 : Distribution de taille des extraits à l'eau des mélanges PE/POE 35/65 (●) et PE/POE/huile 33,7/63,8/2,5 %vol où l'huile est le PDMSg (■), le PDMSf (◆), HNO (▲) et HRI (▼).

Tableau 24 : Taille à leur maximum des populations de particules dans les extraits à l'eau des mélanges PE/POE 35/65 et PE/POE/huile 33,7/63,8/2,5 %vol.

	Taille au maximum du 1 ^{er} pic (μm) $\pm 10\%$	Taille au maximum du 2 ^e pic (μm) $\pm 10\%$
PE/POE	---	1,2
PE/POE/PDMSg	0,16	1,0
PE/POE/PDMSf	0,13	2,0
PE/POE/HNO	0,16	3,6
PE/POE/HRi	0,13	3,6

4.5. Propriétés rhéologiques des mélanges ternaires PE/POE/huile

On a vu dans le chapitre précédent que les mélanges binaires PE/POE avaient des propriétés rhéologiques comprises entre celles du PE et du POE purs et cohérentes avec les proportions respectives de chaque. Dans un paragraphe précédent, on a montré que la présence d'huile végétale dans la phase POE fait diminuer ses modules élastiques et visqueux. Ici, on s'intéresse aux propriétés rhéologiques des mélanges ternaires PE/POE/huile.

L'observation de la Figure 60a montre l'évolution de G' pour les mélanges binaires 75/25 et ternaires avec les différentes huiles. Le module élastique des mélanges contenant l'huile silicone présente un comportement similaire à celui du mélange binaire à haute fréquence. Ceci s'explique par la faible quantité d'huile ajoutée (2,5 %m) qui n'impacte pas le mélange à haute fréquence. Aux basses fréquences, on observe une bosse caractéristique de la relaxation de l'interface comme évoqué dans le *Chapitre 0*

Caractérisation des mélanges binaires PE/POE et PCL/POE (3.6). Cette bosse, plus marquée et légèrement décalée pour le mélange contenant le PDMSg s'explique par une morphologie plus grossière (R_n et donc R_v plus grands, voir Tableau 18) et par une potentielle modification de la tension de surface du fait de la présence de l'huile dans la phase PE [186] [195]. Cependant, il n'est pas possible de déterminer la contribution de chacun des effets.

Pour le mélange contenant le PDMSf, l'huile se place à l'interface des deux polymères, créant ainsi une interphase ; il est donc plus difficile de considérer la tension interfaciale d'un tel système. La très légère accentuation de la bosse de relaxation peut donc être imputée à un grossissement de la morphologie. Concernant le module de perte G'' , il n'y a pas de différence observée pour ces systèmes ternaires.

Le comportement des mélanges avec les huiles végétales est quant à lui très différent. Les précédentes analyses ont montré que HNO et HRI se trouvaient dans la phase POE. Aux hautes fréquences, les modules élastiques des mélanges contenant HNO et HRI sont légèrement inférieurs à ceux du mélange binaire. Ces modules inférieurs sont le résultat de la phase POE qui contient à hauteur de 10 %m d'huile. Si l'on considère cette phase comme un système chargé par une petite molécule de faible viscosité, au lieu d'un effet hydrodynamique aux hautes fréquences, une diminution de G' est attendue. Pour estimer la baisse de G' , la loi d'Einstein comme un système rempli par du vide est appliquée :

$$\frac{G'(\phi)}{G'(0)} = 1 - 2,5\phi \quad (33)$$

Ici on considère que la fraction volumique ϕ de la phase huileuse dans la phase POE est de 10 %v. On devrait donc avoir une diminution de 25% du module G' . Dans les 2 cas, HNO et HRI, la diminution de G' est d'environ 20 % aux hautes fréquences, confirmant ainsi la présence de l'huile dans le POE, en phase dispersée ou miscible au POE. Aux basses fréquences, la relaxation de l'interface semble se produire à des valeurs de fréquences plus faibles. En effet, la bosse est décalée vers de plus basses fréquences et est de surcroît plus accentuée. Cela est dû à une morphologie plus grossière ainsi qu'une modification de la tension interfaciale, comme vu pour le mélange PDMSg. On remarque que plus la morphologie est grossière (R_v élevé), plus le phénomène est important.

La Figure 60b représente l'évolution du module de perte G'' en fonction de la fréquence. Les comportements de G'' des mélanges ternaires sont similaires à ceux du mélange binaire hormis une légère diminution des mélanges contenant les huiles végétales et ce aux basses fréquences. L'ajout de l'huile a peu d'impact sur les modules de perte.

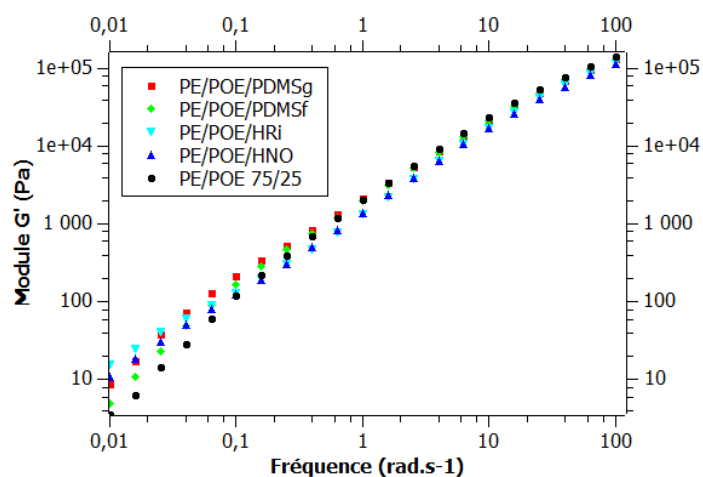
Pour les mélanges co-continus 35/65, les modules G' et G'' des mélanges ternaires en présence d'huile végétale suivent le même comportement que les mélanges binaires ou ternaires avec du PDMS, mais avec des valeurs de modules plus faibles.

Les modules G' et G'' du mélange binaire co-continu 35/65 ainsi que les mélanges ternaires contenant les huiles sont présentés dans la Figure 60c et d. Aucune augmentation de G' aux hautes fréquences n'est observée pour les mélanges contenant les huiles PDMS. Pour les mêmes mélanges, aux basses fréquences, une légère augmentation de G' est visible. Cette augmentation n'est pas évidente à expliquer car la relaxation des interfaces dans les systèmes co-continus est différente des systèmes dispersés [195] [196]. On pourrait toutefois émettre l'hypothèse que cette augmentation aux basses fréquences est dû à la petite proportion de phase PE dispersée dans le POE. En effet, les paragraphes précédents ont montré que le système n'était pas 100 % co-continu.

Pour les mélanges contenant les huiles végétales, les comportements de G' et G'' dépendent du type d'huile.

Pour l'huile HNO, moins polaire que l'huile HRI, le comportement des modules de perte et visqueux est peu modifié. On observe une légère diminution des modules, liée à la présence d'une huile de faible viscosité en petite quantité dispersée dans la phase POE. Cette diminution dépend de la fraction volumique d'huile dans la phase POE, comme énoncé plus haut.

Contrairement à HNO, les modules G' et G'' pour les mélanges avec HRI sont bien plus faibles que ceux des mélanges ternaires, bien que la quantité d'huile ajoutée soit identique. Cette forte diminution ($\geq 40\%$ pour G' , $\geq 20\%$ pour G'') pourrait s'expliquer par une miscibilité partielle de HRI dans le POE, l'huile jouant ici le rôle de plastifiant.

a) G' , 75/25

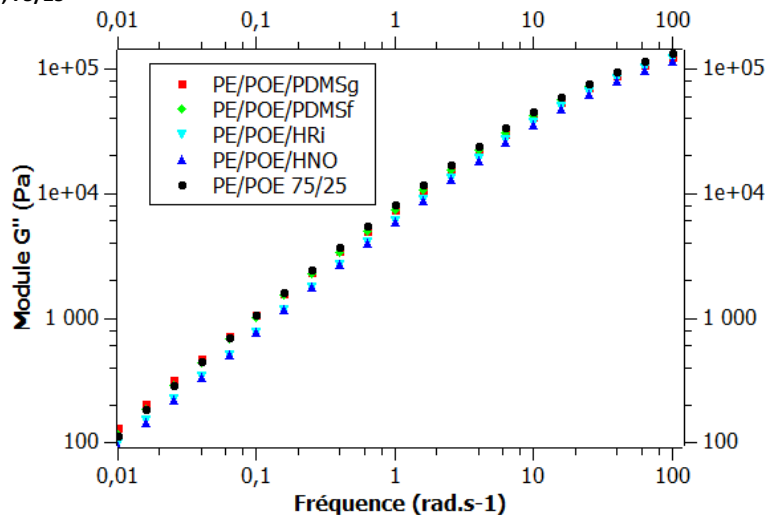
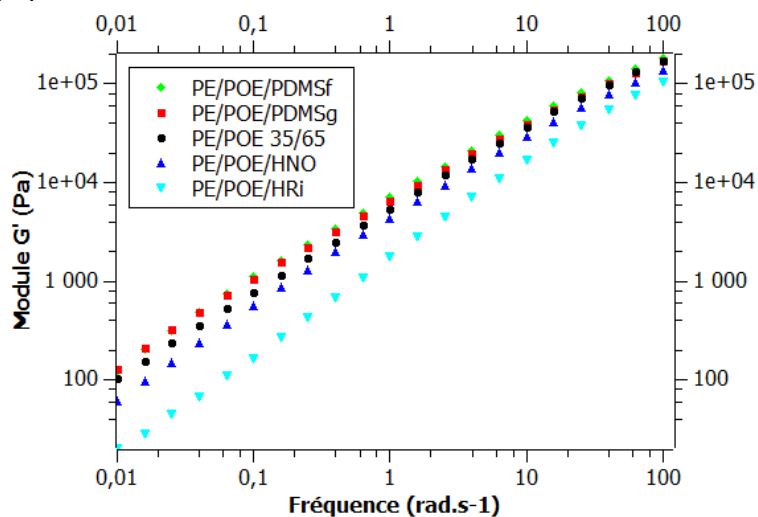
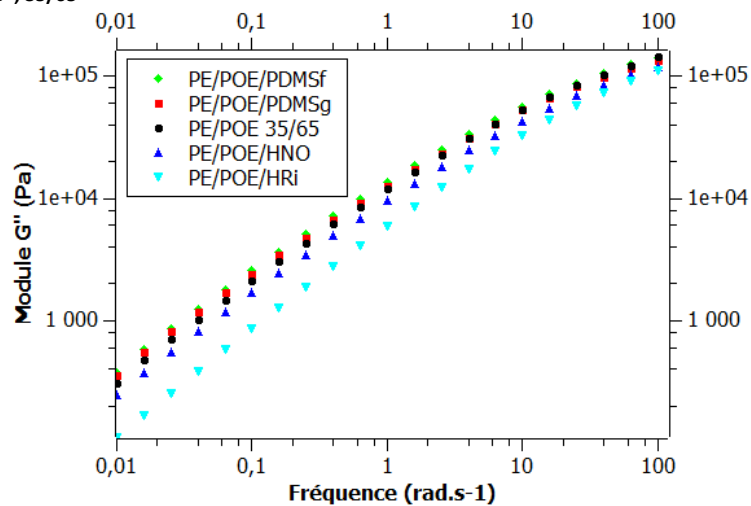
b) G'' , 75/25

c) G' , 35/65

d) G'' , 35/65


Figure 60 : Modules d'élasticité G' (a, c) et visqueux G'' (b, d) des mélanges PE/POE binaire (●) et des mélanges ternaires PE/POE/PDMSg (■), PE/POE/PDMSf (◆), PE/POE/HNO (▲) et PE/POE/HRI (▼) dispersés 73,4/24,3/2,3 (a, b) et co-continus 33,7/63,8/2,5 (c, d) à 100 °C.

4.6. Morphologie des mélanges PCL/POE/huile

On a montré dans les paragraphes précédents que parmi les 4 huiles utilisées, seul le PDMS fluide se positionne à l'interface PE/POE. Pourtant le modèle des coefficients d'étalement prévoyait que le PDMS reste dans la phase PE, alors que l'huile de noix de coco qui reste dans la phase POE était supposée se localiser à l'interface. Pour tenter de ramener l'huile de noix de coco à l'interface des deux polymères, on a changé la nature du polymère hydrophobe pour abaisser la tension interfaciale polymère/polymère.

On se focalise sur les mélanges ternaires contenant PDMSg, PDMSf et HNO. En effet, lorsque le PE est remplacé par la PCL, le mouillage partiel du PDMS et de HNO est prédit par la théorie des coefficients d'étalement, alors que HNO reste dans le POE, dans lequel elle a une miscibilité partielle. Seuls les mélanges co-continus sont étudiés car ce sont les plus pertinents dans le cadre d'une application en matériau poreux. Le rapport volumique PCL/POE est maintenu à 35/65, et les huiles sont ajoutées à hauteur de 2,5 %m par rapport aux polymères. La composition correspondante est alors PCL/POE/huile 33,8/63,6/2,6 %m, soit 34,0/63,2/2,8 %vol.

4.6.1. Localisation des huiles dans les mélanges ternaires PCL/POE/huile

Les huiles PDMS sont localisées grâce au MEB couplé à l'EDX. La Figure 61 montre les images MEB et EDX correspondantes pour les mélanges PCL/POE/PDMSf et PCL/POE/PDMSg 34,0/63,2/2,8. Sur les images EDX, les zones claires indiquent la présence d'atomes de Silicium, donc de PDMS. On observe que les PDMS se placent préférentiellement à l'interface entre PCL et POE. Cela est cohérent avec les prédictions du modèle des coefficients d'étalement.

En abaissant la tension interfaciale entre les phases polymères, l'huile PDMS est donc amenée à l'interface quelle que soit sa viscosité, en accord avec les prédictions basées sur les tensions de surface. La discontinuité des zones claires sur les clichés EDX supposent un mouillage partiel plutôt qu'un mouillage total de l'interface. Afin de s'en assurer, des images MEB avec extraction sélective du POE sont réalisées.

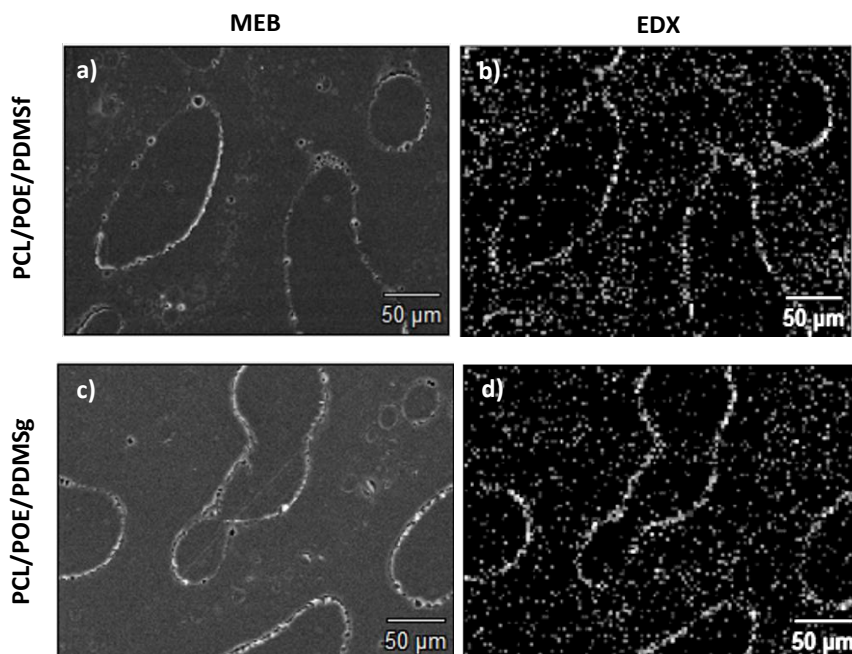


Figure 61 : Images MEB (a, c) et EDX (b, d) des mélanges PCL/POE/PDMSf (a, b) et PCL/POE/PDMSg (c, d) 34,0/63,2/2,8 %vol. Recuit 2 heures, sans extraction, grossissement x300.

La Figure 62 montre la surface de la PCL dans le volume des échantillons grâce à l'extraction sélective du POE. On observe que l'intérieur du volume de la PCL, que l'on peut voir en coupe en premier plan, est lisse. Par contre, la surface de la PCL dans le volume de l'échantillon, correspondant à l'interface PCL/POE, est parsemée de trous de diamètre de l'ordre de $0,5\ \mu\text{m}$ pour les mélanges contenant de l'huile. Ces traces ne sont pas présentes dans le mélange binaire PCL/POE, dont l'interface est lisse. On en déduit que ce sont les empreintes de gouttes d'huile qui ont été extraites lors de la dissolution du POE. Le fait que l'huile laisse des traces sphériques sur l'interface prouve qu'elle forme un mouillage partiel et non pas total de l'interface.

Pour le mélange PCL/POE/HNO, le mouillage partiel est révélé par les images MEB (grossissement $\times 5\ 000$ avec extraction du POE). L'analyse de la fluorescence de rouge de Nil au microscope confocal n'a pas permis comme dans le mélange PE/POE de mettre en évidence l'huile. En effet, la taille de la morphologie est plus fine et l'huile se place à l'interface : la résolution du microscope confocal n'est pas suffisante pour la détecter.

On remarque aussi que les gouttes d'huile à l'interface sont plus larges pour les PDMS que pour HNO. Cela peut s'expliquer par les tensions interfaciales : la tension interfaciale $\gamma_{\text{PCL/PDMS}} = 10,1\ \text{mN.m}^{-1}$ alors que $\gamma_{\text{PCL/HNO}} = 2,4\ \text{mN.m}^{-1}$ (Tableau 8). Plus la tension interfaciale est faible, plus les phases ont d'affinité l'une pour l'autre et plus la surface de contact pourra être stable, d'où une taille de goutte plus fine avec HNO qu'avec les PDMS.

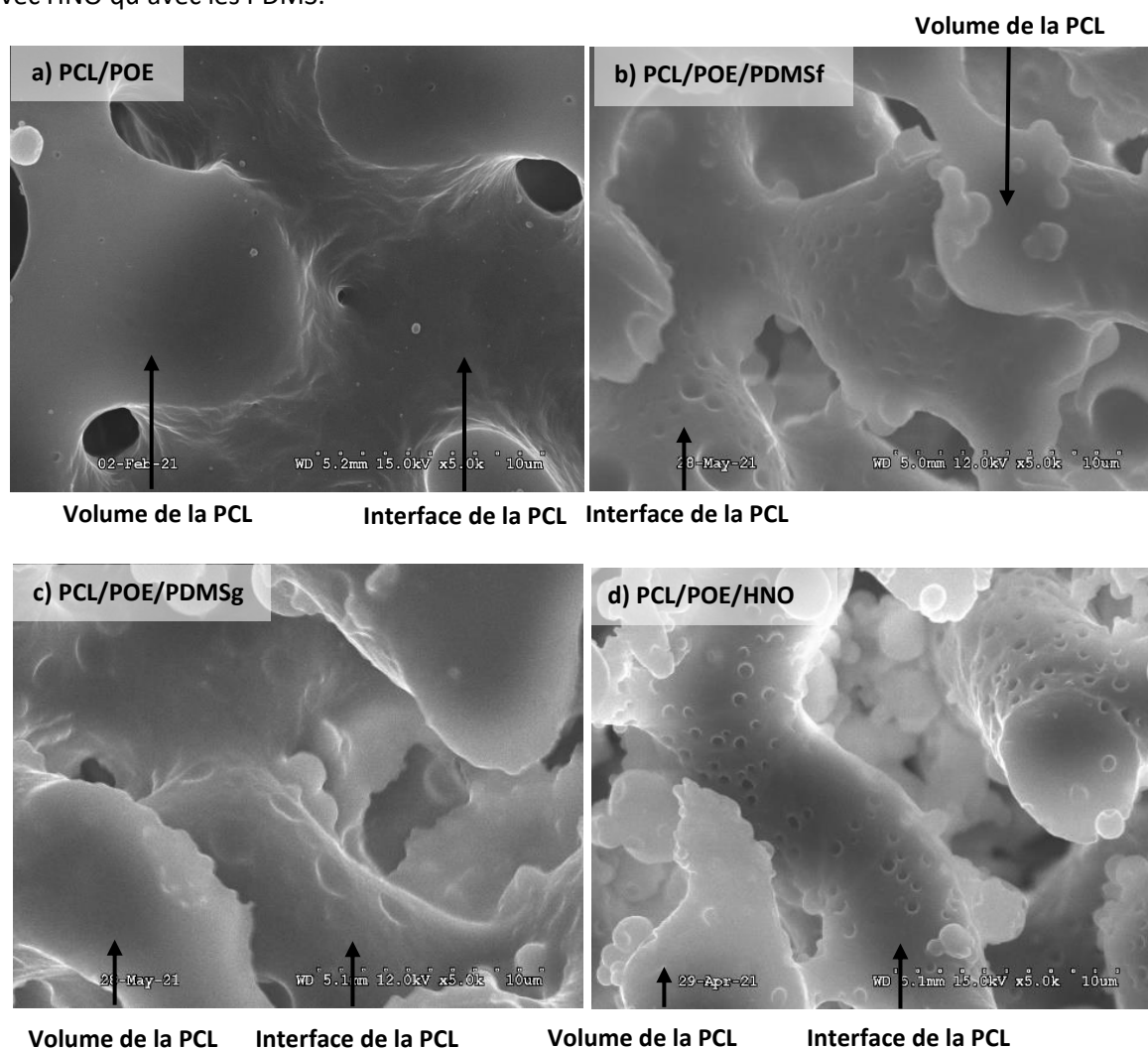


Figure 62 : Images MEB du mélange binaire PCL/POE 35/65 %vol (a), des mélanges 33,7/63,8/2,5 %vol PCL/POE/PDMSf (b), PCL/POE/PDMSg (c) et PCL/POE/HNO (d). Recuit 15 minutes, POE extrait, grossissement $\times 5000$.

4.6.2. Influence de la présence d'huile sur la morphologie des mélanges ternaires PCL/POE/huile

Les mélanges PCL/POE ont une morphologie beaucoup plus fine que les mélanges PE/POE car la tension interfaciale est plus faible donc les surfaces de contact sont favorisées. La Figure 63 montre la morphologie globale après extraction sélective du POE des mélanges ternaires PCL/POE/HNO, PCL/POE/PDMSf et PCL/POE/PDMSg 34,0/63,2/2,8 pour lesquels le mouillage partiel est obtenu.

Le Tableau 25 présente les grandeurs quantitatives caractérisant la morphologie de ces mélanges. Avec ou sans huile, la continuité du POE est légèrement inférieure à 100 %. Cela suppose qu'environ 7 % de la quantité de POE initialement introduite ne fait pas partie du réseau continu mais sont dispersés dans la PCL. Le fait que la co-continuité des phases polymères ne soit pas totale n'est pas problématique pour notre étude. De plus, la co-continuité ne semble pas varier avec la présence d'huile ni avec la nature de l'huile dans les mélanges ternaires PCL/POE/huile.

D'après les indicateurs A/P et Q, en présence d'huile polaire ou apolaire, visqueuse ou non, la taille de la morphologie co-continue diminue significativement par rapport au système binaire PCL/POE, comme si l'huile qui mouille partiellement l'interface avait un effet compatibilisant sur le mélange.

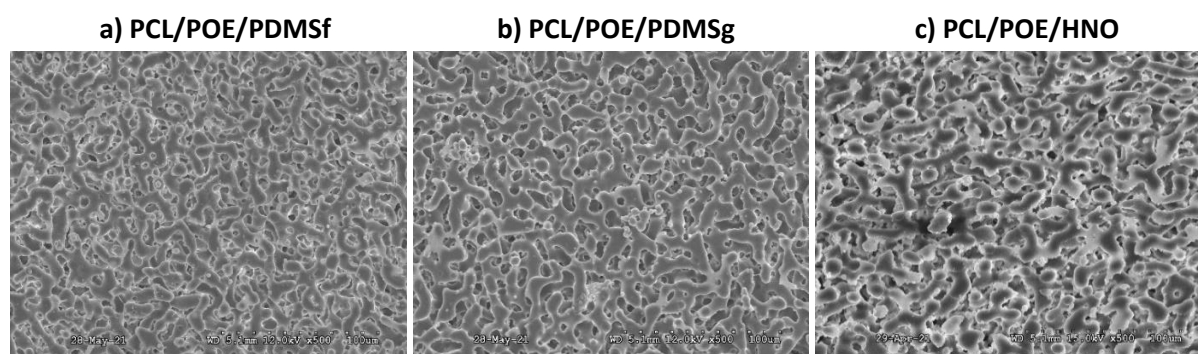


Figure 63 : Images MEB des mélanges 34,0/63,2/2,8 %vol PCL/POE/PDMSf (a), PCL/POE/PDMSg (b) et PCL/POE/HNO (c). Recuit 15 minutes, POE extrait, grossissement x500.

Tableau 25 : Continuité du POE, rapport A/P et surface spécifique Q du mélange binaire PCL/POE 35/65 %vol et des mélanges ternaires PCL/POE/HNO, PCL/POE/PDMSf et PCL/POE/PDMSg 34,0/63,2/2,8 %vol.

	PCL/POE	PCL/POE/HNO	PCL/POE/PDMSf	PCL/POE/PDMSg
Continuité du POE	94 ± 3 %	93 ± 2 %	94 ± 2 %	91 ± 3 %
A/P	3,2 ± 0,3 μm	1,9 ± 0,1 μm	1,7 ± 0,1 μm	2,0 ± 0,1 μm
Q	0,081 ± 0,012 μm ⁻¹	0,013 ± 0,002 μm ⁻¹	0,013 ± 0,001 μm ⁻¹	0,012 ± 0,001 μm ⁻¹

4.7. Conclusion

Après avoir vérifié la stabilité thermique des mélanges ternaires, les huiles ont été localisées au sein du mélange polymère : le PDMSg se place dans la phase PE, le PDMSf à l'interface et les huiles végétales HNO et HRi dans la phase POE. A part pour l'huile de ricin et le PDMS gomme, ces observations ne correspondent pas aux prédictions du modèle des coefficients d'étalement : la tension de surface seule ne peut expliquer la structuration de ces matériaux, les effets de viscosité doivent aussi être pris en compte. Ceux-ci sont d'ailleurs aussi déterminants pour comprendre l'effet de l'ajout d'huile sur la morphologie des mélanges : grossissement des morphologies dispersées et co-continues, et perte de co-continuité lors de l'ajout d'huile polaire dans le mélange co-continu.

Si le mouillage partiel de l'interface par les gouttes d'huile n'a pas été atteint dans le mélange PE/POE, l'abaissement de la tension interfaciale entre les phases polymères dans le mélange PCL/POE permet d'obtenir le mouillage partiel pour 3 huiles de polarité et viscosité différentes : PDMSg, PDMSf et HNO.

Dans les chapitres suivants, on se concentrera sur le système polymère PCL/POE, avec l'huile de noisette HNO comme troisième phase minoritaire pour se rapprocher de notre objectif d'utiliser principalement des molécules d'origine naturelle. Enfin, on se recentrera sur la composition PCL/POE 50/50 %vol afin de revenir sur une morphologie où la continuité du POE est totale.

5. COMPATIBILISATION DU MÉLANGE PCL/POE ET STABILISATION DES GOUTTELETTES D'HUILE VÉGÉTALE PAR LE CASEINATE DE SODIUM

Le caséinate de sodium (NaCas) a été retenu dans notre étude pour ses propriétés tensioactives. Celles-ci peuvent être mises à profit pour compatibiliser le mélange de polymères et ainsi stabiliser les gouttelettes d'huile végétale à l'interface du système matriciel PCL/POE. L'huile choisie pour cette étude est l'huile de noisette (HNO) pour laquelle un mouillage partiel de l'interface a été mis en évidence. Dans ce chapitre, nous verrons l'effet du caséinate de sodium sur le mélange binaire PCL/POE 50/50 %vol pour évaluer son effet compatibilisant, et son effet dans les mélanges ternaires PCL/POE/HNO 48,5/49,0/2,5 %m = 48,6/48,6/2,8 %vol pour voir s'il joue son rôle stabilisant sur les gouttelettes d'huile végétale mises en évidence dans le *Chapitre 4*.

5.1. Compatibilisation du mélange PCL/POE

S'il est connu (voir *Chapitre 1 Bibliographie*) que le caséinate de sodium a un effet tensioactif sur les émulsions de type huile/eau, il n'a à notre connaissance pas encore été utilisé comme compatibilisant d'un mélange de polymères en fondu. Contrairement aux copolymères qui jouent usuellement ce rôle, le caséinate de sodium présente l'avantage d'être très peu coûteux et est un sous-produit de l'industrie laitière. Dans cette partie, nous verrons l'influence de l'ajout de caséinate de sodium sur la taille de la morphologie du mélange binaire PCL/POE en fonction de son procédé d'introduction et de sa concentration dans le mélange.

5.1.1. Choix du mode d'incorporation du caséinate de sodium

Le caséinate de sodium possède une température de transition vitreuse T_g supérieure à 100 °C mais il est possible de diminuer cette T_g en présence d'eau pour lui donner plus de mobilité en milieu fondu [198]. On se questionne alors sur le procédé d'introduction du NaCas dans le mélange. Trois stratégies sont envisagées : en poudre brute, avec une quantité minimale d'eau pour le solubiliser ou avec un excès d'eau. En effet, la solution de NaCas à sa concentration maximale dans l'eau à pH neutre de 0,20 g NaCas/g d'eau [199] est très visqueuse, ce qui entraîne une perte de matière sur les parois des récipients et peut influencer le mécanisme du mélange en fondu. Afin de s'affranchir de ces problèmes, une solution plus diluée est réalisée.

Le mélange en fondu étant réalisé à 100 °C, l'eau s'évapore rapidement et n'est donc pas prise en compte dans la composition du mélange. Plusieurs compositions sont réalisées avec une même quantité de NaCas (1 %m du mélange, soit 0,5 g) et différentes proportions d'eau (jusqu'à 4 mL) (Tableau 26). Les solutions de NaCas sont soumises à agitation magnétique pendant toute une nuit à température ambiante jusqu'à dissolution complète du NaCas auparavant sous forme de poudre. Avant introduction dans le mélange polymère au mélangeur interne, la solution est pré-mélangée au POE poudreux à la spatule.

Tableau 26 : Composition des différents mélanges réalisés pour étudier l'influence du procédé d'introduction du NaCas sur la morphologie du mélange.

Procédé	PCL/POE/NaCas (%m)	g H ₂ O/g NaCas
Poudre brute	49,2/48,8/1	0
A la limite de solubilité	49,2/48,8/1	5
Dilué	49,2/48,8/1	8

La Figure 64 montre les images MEB de ces mélanges ainsi que le mélange binaire PCL/POE afin de voir l'effet de la présence de caséinate de sodium sur la morphologie. Le Tableau 27 présente la taille de la morphologie des mélanges contenant du NaCas en fonction de son procédé d'introduction. A partir de ces échantillons, on se concentrera sur l'indicateur A/P et on laissera de côté la quantité de surface Q car cette dernière montre des marges d'erreur trop importantes. On observe que quelle que soit la façon dont est introduit le caséinate de sodium, la taille de la morphologie est significativement diminuée par rapport au mélange binaire PCL/POE ($A/P = 3,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$). Toutefois, cet effet est accentué lorsque le NaCas est introduit sous forme diluée. On explique cela par le fait que dans cette solution, les chaînes de caséinate de sodium sont plus mobiles grâce à l'abaissement de température de transition vitreuse engendré par l'hydratation.

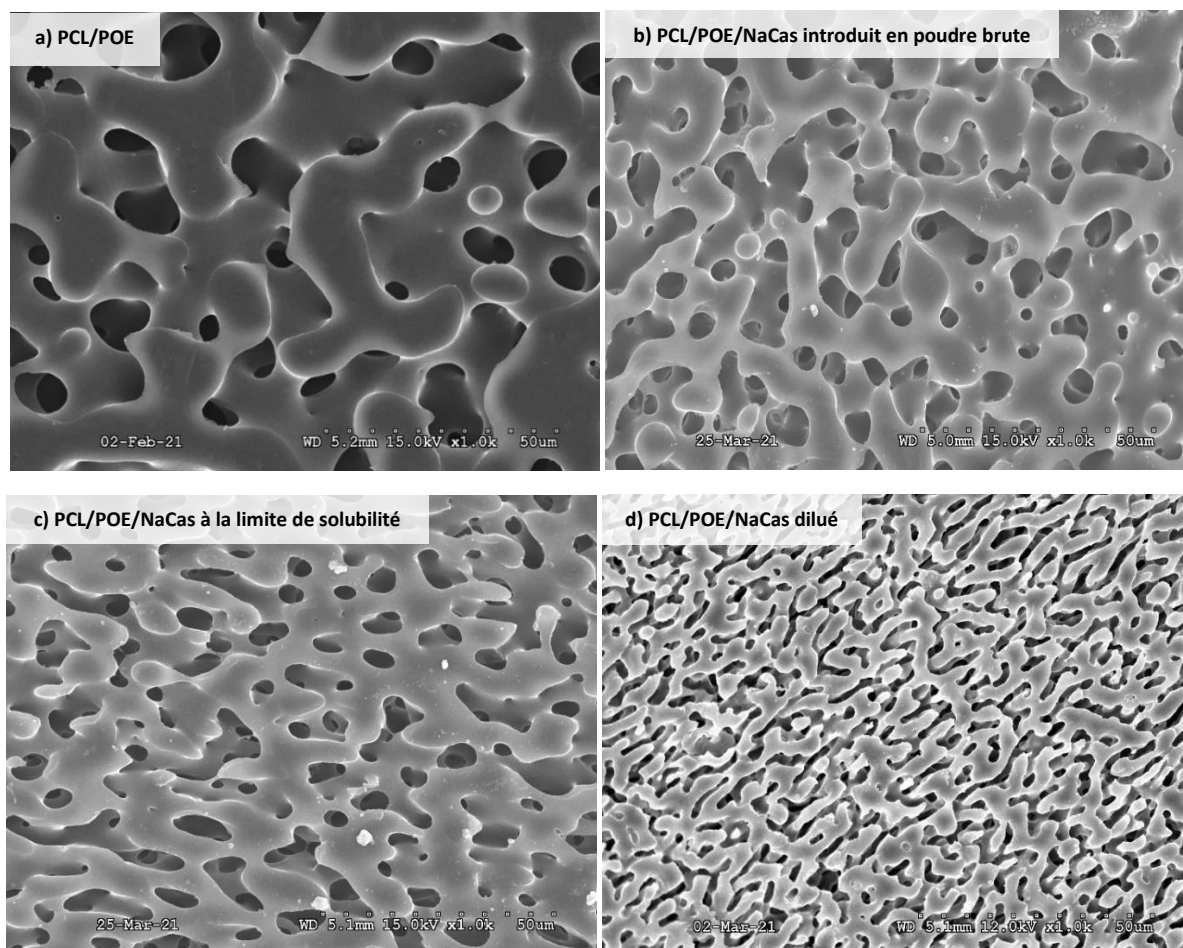


Figure 64 : Images MEB du mélange PCL/POE 50/50 %vol binaire (a), des mélanges PCL/POE/NaCas 49,2/48,8/1 %m où le caséinate de sodium est introduit en poudre brute (b), à sa limite de solubilité (c) ou dilué (d). Recuit 15 minutes à 150 °C, POE extrait.

Tableau 27 : Rapport A/P pour les mélanges PCL/POE/NaCas 49,2/48,8/1 %m selon le procédé d'introduction du NaCas.
A titre de comparaison, le mélange binaire PCL/POE 50/50 %vol avait un rapport A/P = $3,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

Procédé	A/P (μm)
Poudre brute	$1,8 \pm 0,1$
A la limite de	$1,9 \pm 0,1$
Dilué	$1,0 \pm 0,2$

On en conclut que le caséinate de sodium a bien un effet de réduction de la taille de la morphologie sur les phases polymères PCL et POE. Parmi les différents procédés d'introduction du NaCas testés, on retient celui qui maximise l'abaissement de la taille de la morphologie : en solution diluée. Dans la partie suivante, la quantité d'eau sera maintenue constante à 4 g.

5.1.2. Influence de la concentration du caséinate de sodium dans le mélange

Après avoir trouvé un procédé d'introduction du caséinate de sodium dans le mélange polymère qui permet de maximiser la réduction de la taille de la morphologie à une concentration de 1%_m en NaCas, on s'intéresse à l'influence de la quantité de NaCas sur la morphologie. L'objectif est de vérifier l'effet d'abaissement de la taille de la morphologie avec la concentration en NaCas et de déterminer la concentration critique de NaCas à partir de laquelle l'abaissement de taille est maximal.

Le Tableau 28 résume la composition des mélanges réalisés ainsi que la fraction massique de NaCas introduite. La gamme s'étend de 0,25 à 1,5 %_m (soit 0,125 à 0,75 g), cette dernière composition étant proche de la limite de solubilité du NaCas dans la solution par laquelle il est introduit dans le mélange.

Tableau 28 : Composition des différents mélanges réalisés pour étudier l'influence de la concentration du NaCas sur la morphologie du mélange.

PCL/POE/NaCas (% _m)	% _m NaCas dans le mélange polymère
49,58/50,17/0,25	0,25
49,5/50,0/0,5	0,5
49,2/48,8/1	1
49,0/49,5/1,5	1,5

La Figure 65 montre les images MEB des mélanges PCL/POE/NaCas aux différentes concentrations de NaCas ; la Figure 66 présente la taille de leurs morphologies. On observe que la morphologie est plus grossière avec 0,25 %_m de NaCas qu'avec des concentrations plus fortes. Ce graphe a la même allure qu'une courbe d'abaissement de la tension interfaciale par un tensioactif. En effet, le caséinate de sodium agit comme un tensioactif dans un système d'émulsion huile/eau : il abaisse la tension interfaciale entre les phases et donc diminue la taille des phases, jusqu'à une concentration critique où l'augmentation de sa concentration n'a plus d'impact sur l'interface et par conséquent, sur la taille de la morphologie. Ici, cette concentration critique se trouve autour de 0,5 %_m d'après la Figure 66.

On note que le point à 1,5 % de NaCas s'éloigne légèrement de cette tendance, bien que la valeur des incertitudes ne la remette pas en cause. Cela peut être dû au fait que la solution est visqueuse, ce qui a un impact sur la dynamique de mélange et donc sur la morphologie.

La réduction de la taille de la morphologie par le caséinate de sodium est donc confirmée et sa concentration critique est estimée à 0,5 %_m. Son comportement de tensioactif laisse à penser qu'il se place à l'interface entre PCL et POE. Pour les mélanges du paragraphe suivant, on introduira 0,25 et 1 %_m de NaCas afin d'avoir un point au-dessus et un point au-dessous de la concentration critique : à 1

%m le caséinate de sodium devrait saturer l'interface dans nos conditions de mélange, alors qu'à 0,25 %m non.

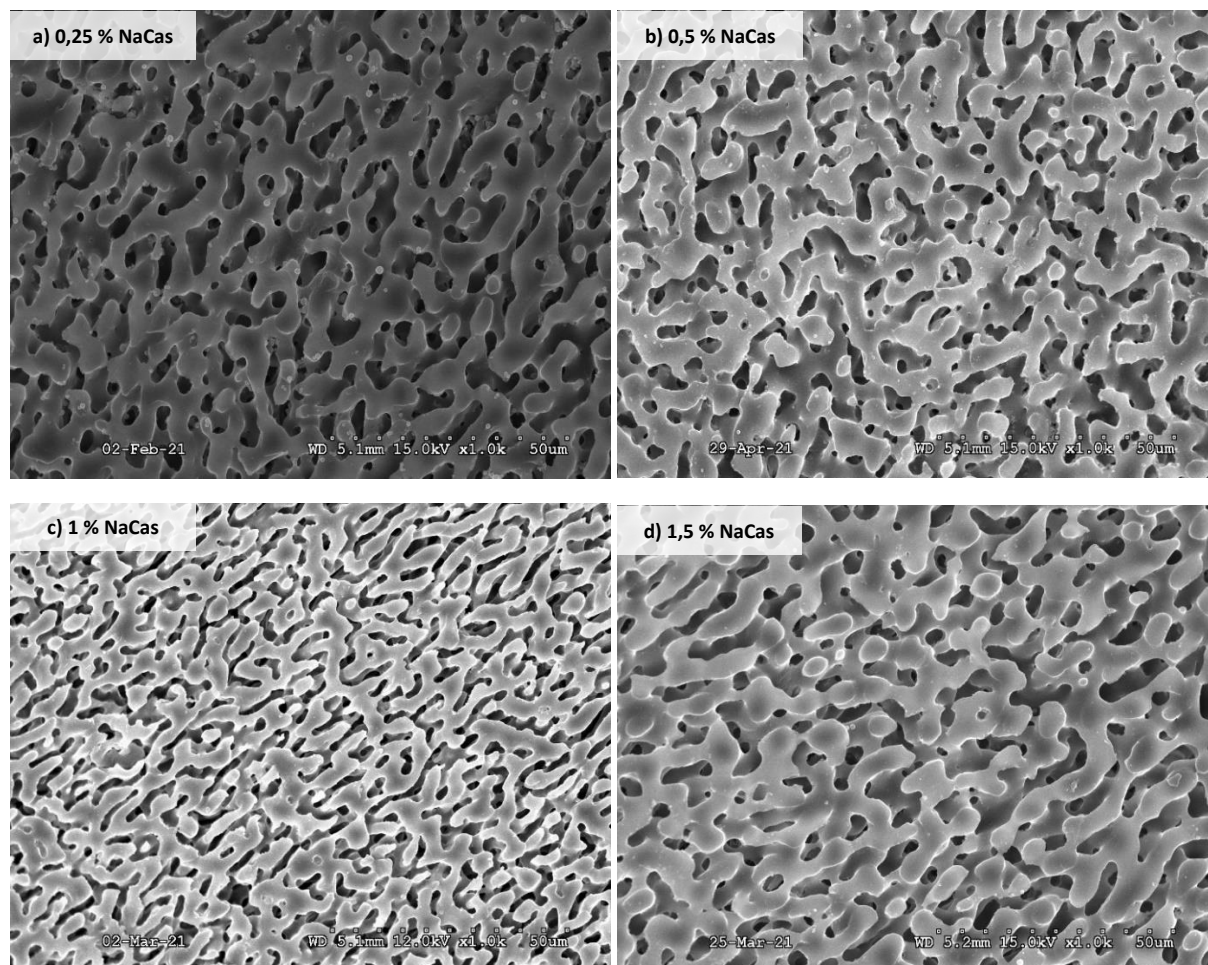


Figure 65 : Images MEB des mélanges PCL/POE 50/50 %vol avec 0,25 %m (a), 0,5 %m (b), 1 %m (c) et 1,5 %m (d) de NaCas introduits dans les mélanges PCL/POE *via* une solution contenant 4 g d'eau.

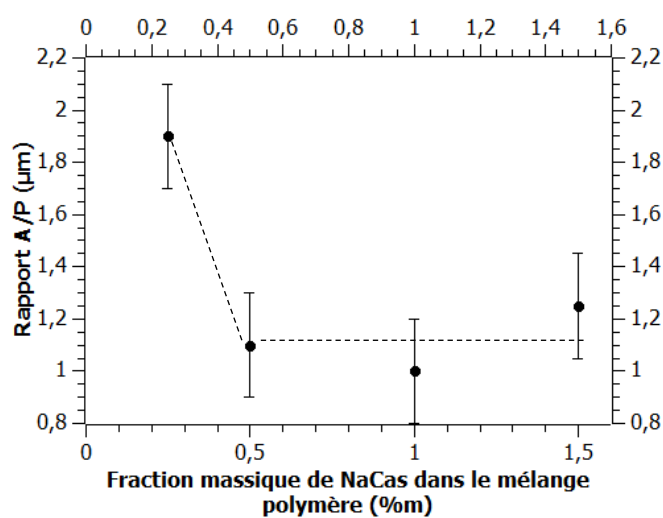


Figure 66 : Taille de la morphologie des mélanges PCL/POE 50/50 %vol caractérisée par le rapport A/P en fonction de la quantité de NaCas introduite dans les mélanges PCL/POE *via* en solution avec 4 g d'eau. Les lignes pointillées sont ajoutées pour guider l'œil du lecteur.

5.2. Stabilisation des gouttelettes d'huile à l'interface PCL/POE

Après avoir montré l'effet de réduction de la taille de la morphologie du caséinate de sodium dans un mélange binaire PCL/POE, on se demande s'il peut avoir un effet stabilisant sur les gouttelettes d'huile observées à l'interface du mélange ternaire PCL/POE/HNO.

L'huile est émulsionnée dans une solution de NaCas (0,125 g NaCas/4 g H₂O ou 0,5 g NaCas/4g H₂O utilisées dans la partie précédente) à une concentration de 2,5 %m du mélange polymère. L'émulsion est cinétiquement stable pendant au moins une heure. La taille des particules déterminée par granulométrie est centrée sur 40 µm (écart-type 3,5) (Figure 67). Cette émulsion est ensuite introduite dans le mélange PCL/POE via le POE.

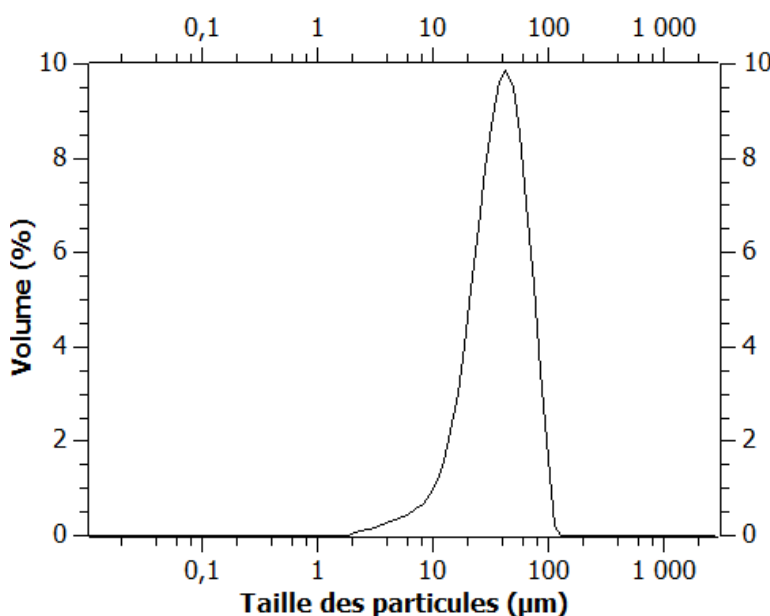


Figure 67 : Distribution de taille des particules dans l'émulsion HNO/(0,25 %m NaCas aqueux) ensuite introduite dans le mélange PCL/POE.

5.2.1. Caractérisation des mélanges PCL/POE/HNO/NaCas recuits durant 15 minutes

La Figure 68 montre les mélanges PCL/POE/HNO 48,6/48,6/2,8 %vol sans NaCas ou avec 0,25 et 1 %m NaCas et recuits 15 minutes à 150 °C. La stabilité thermique du caséinate de sodium a précédemment été montrée jusqu'à 200 °C [200]. Le Tableau 29 précise la taille de la morphologie globale des mélanges, ainsi que la taille et l'abondance des empreintes de gouttes d'huile à l'interface. En effet, comme expliqué dans le chapitre précédent, les mélanges PCL/POE/HNO présentent des empreintes laissées par les gouttes de HNO à l'interface PCL/POE, visibles sur la PCL résiduelle après extraction du POE.

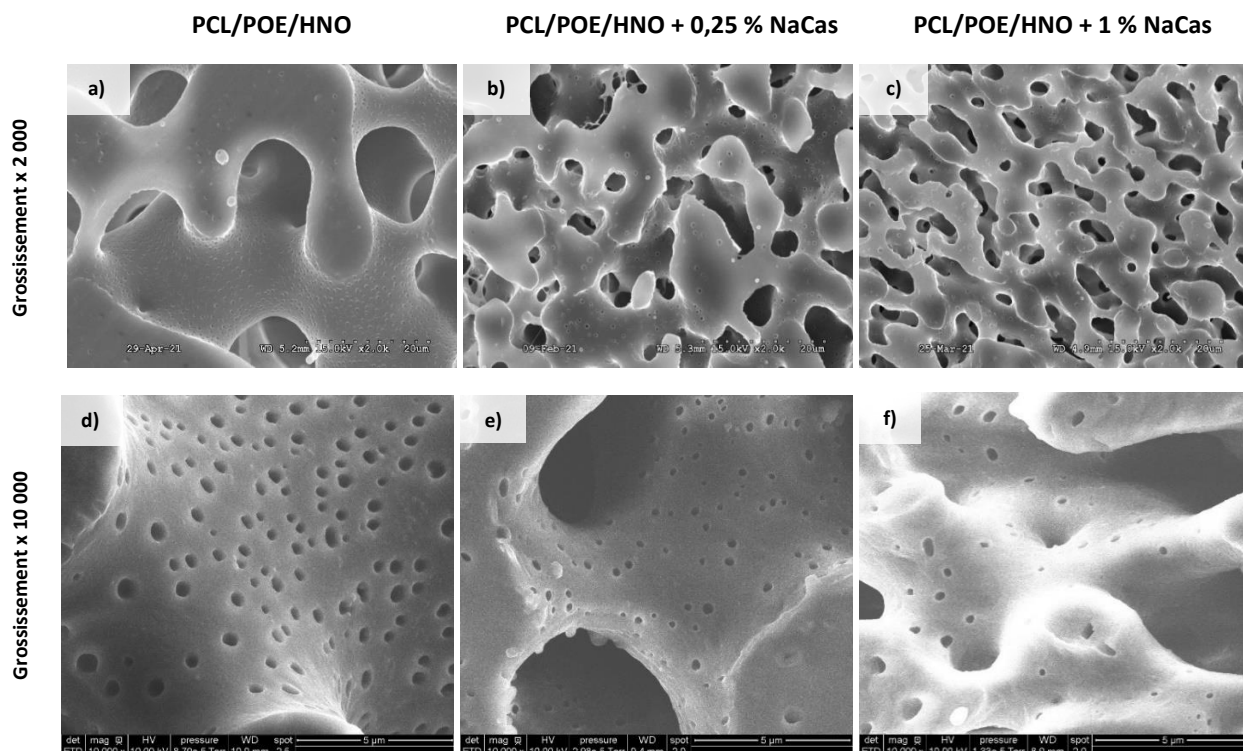


Figure 68 : Images MEB des mélanges PCL/POE/HNO 48,6/48,6/2,8 %vol sans NaCas (a, d), avec 0,25 %m NaCas (b, e) et avec 1 %m NaCas (c, f) en solution dans 4 g d'eau, au grossissement x 2 000 (a, b, c) et x 10 000 (d, e, f). Recuit 15 minutes à 150 °C, POE extrait.

Tableau 29 : Taille de la morphologie des mélanges PCL/POE/HNO 48,6/48,6/2,8 %vol recuits 15 minutes à 150 °C, avec et sans caséinate de sodium (rapport A/P et surface spécifique Q), rayon moyen en nombre R_n des empreintes de gouttes d'huile à l'interface, et aire des empreintes de goutte sur l'aire totale (A_g/A_t).

		PCL/POE/HNO	PCL/POE/HNO + 0,25	PCL/POE/HNO + 1
Taille de la morphologie	A/P (μm) ± 10 %	3,3	1,9	1,1
	Q (μm ⁻¹) ± 10 %	0,08	0,18	0,30
Empreintes à l'interface	R_n (nm) ± 10 %	160	95	120
	A_g/A_t (%) ± 10 %	12	4,3	3,7

On observe que les morphologies des mélanges contenant du caséinate de sodium sont plus fines que celle du mélange sans NaCas, et que plus le mélange contient de NaCas, plus la morphologie est fine. La réduction de la taille de la morphologie par le caséinate de sodium est confirmée en présence d'huile.

Au cours du mélange, l'huile migre sous forme de microgouttelettes de la phase POE où elle est introduite vers la phase PCL. On observe, comme déjà montré par Jégat et al. [106], qu'elles se concentrent à l'interface plutôt que dans le volume de PCL. L'histogramme présenté en Figure 69 montre que leur taille est micrométrique avec une distribution en taille homogène. La présence de NaCas fait diminuer la taille des gouttes, mais cette diminution n'est pas proportionnelle à la fraction massique de NaCas : à 0,25 comme 1 %m, les deux distributions s'étendant sur les mêmes plages. De la même façon, on constate que la concentration des gouttes à l'interface diminue en présence de NaCas indépendamment de la fraction massique de NaCas (A_g/A_t dans le Tableau 29). L'augmentation de la quantité d'interface entre les phases polymères peut expliquer cette diminution de concentration de microgouttes, dont le volume total est gardé constant. Le caséinate de sodium a également un effet

stabilisant sur la taille des microgouttelettes qui tend à diminuer (R_n dans le Tableau 29, Figure 69). Cet effet est observé de part et d'autre de la concentration critique en NaCas.

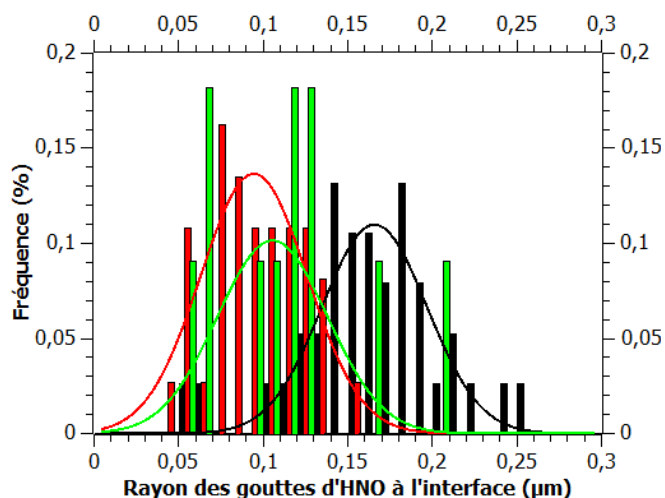


Figure 69 : Histogramme des rayons des gouttes d'HNO à l'interface, et fit gaussien par le logiciel QtiPlot dans les mélanges PCL/POE/HNO (—), PCL/POE/HNO + 0,25 %m NaCas (—) et PCL/POE/HNO + 1 %m NaCas (—) recuits 15 minutes.

5.2.2. Caractérisation des mélanges PCL/POE/HNO/NaCas à 1 heure de recuit

Les mêmes mélanges que ceux du paragraphe précédent sont recuit 1 heure à 150 °C afin de vérifier si l'effet stabilisant du caséinate de sodium sur les gouttes d'huile est conservé après une heure de recuit. La Figure 70 montre les mélanges PCL/POE/HNO 48,6/48,6/2,8 %vol sans NaCas ou avec 0,25 et 1 %m NaCas et recuit 1 heure ; le Tableau 30 précise la taille de la morphologie des mélanges et la taille et abondance des empreintes de gouttes à l'interface.

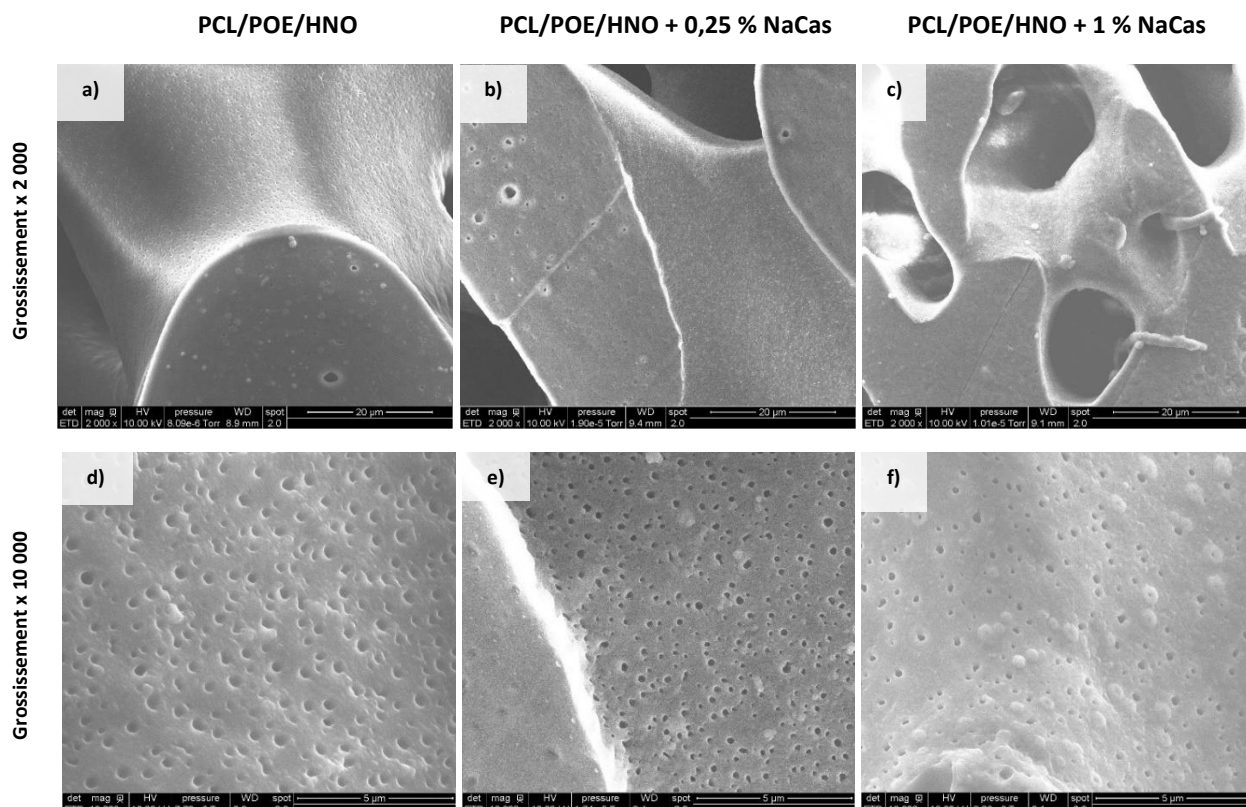


Figure 70 : Images MEB des mélanges PCL/POE/HNO 48,6/48,6/2,8 %vol sans NaCas (a, d), avec 0,25 %m NaCas (b, e) et avec 1 %m NaCas (c, f) en solution dans 4 g d'eau, au grossissement x 2 000 (a, b, c) et x 10 000 (d, e, f). Recuit 1 heure à 150 °C, POE extrait.

Tableau 30 : Taille de la morphologie des mélanges PCL/POE/HNO 48,6/48,6/2,8 %vol recuits à 1 heure à 150 °C, avec et sans caséinate de sodium (rapport A/P et surface spécifique Q), rayon moyen en nombre Rn des empreintes de gouttes d'huile à l'interface, et aire des empreintes de goutte sur l'aire totale (A_g/A_t).

		PCL/POE/HNO	PCL/POE/HNO + 0,25	PCL/POE/HNO + 1
Taille de la morphologie	A/P (μm) $\pm 10\%$	17,9	11,7	4,7
	Q (μm^{-1}) $\pm 10\%$	0,018	0,032	0,071
Empreintes à l'interface	Rn (nm) $\pm 10\%$	110	67	66
	A_g/A_t (%) $\pm 10\%$	9,2	8,3	2,9

Comme pour les échantillons recuits 15 minutes, on observe que le caséinate de sodium réduit la taille des phases PCL et POE (A/P diminue et Q augmente en présence de NaCas) et des gouttes d'huile de noix (Rn diminue en présence de NaCas), et que ces gouttes d'HNO à l'interface sont moins abondantes (A_g/A_t diminue).

En recuisant 1 heure au lieu de 15 minutes, on observe que la morphologie du mélange est plus grossière dû à la coalescence des phases polymères. A l'inverse, la taille des empreintes de gouttes d'HNO à l'interface sont plus petites, ce qui va à l'encontre de la coalescence attendue. Ce phénomène rappelle le système polybutylène adipate téréphthalate (PBAT)/polybutylène succinate (PBS)/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) 10/45/45 %vol de Zolali & Favis [84] : sans recuit, les gouttes de PBAT sont dispersées dans le PBS, certaines sont à l'interface mais il ne semble pas y avoir de localisation préférentielle ; après 10 minutes de recuit à 190 °C, l'interface PBS/PHBV est tapissée de gouttes de PBAT. Dans notre système, on peut supposer que les plus petites gouttes

qui deviennent visibles après 1 heure de recuit sont initialement dispersées dans une phase polymère (PCL ou POE), et sont concentrées à l'interface par le recuit et la coalescence de phases qu'il entraîne.

Dans la Figure 71, on observe que la diminution de la taille de la morphologie induite par le NaCas aux deux concentrations choisies est proportionnelle à 15 minutes et à 1 heure de recuit. Autrement dit, dans les trois mélanges, le rapport A/P est environ divisé par 5 entre un échantillon recuit 15 minutes et un échantillon recuit 1 heure, et ce indépendamment de la quantité de NaCas introduite. Contrairement au système polyéthylène haute densité (HDPE)/polypropylène (PP)/polystyrène (PS) compatibilisé par le SEB de Virgilio et al. [72] et au système PE/POE compatibilisé par le PE-*g*-MA de Trifkovic et al. [109], où la compatibilisation s'accompagne de la suppression du grossissement de la morphologie dès 30 minutes de recuit, l'ajout de caséinate de sodium n'impacte pas la vitesse de coalescence. Le caséinate de sodium n'est donc pas un compatibilisant à proprement parler, mais a incontestablement un effet de réduction de la taille de la morphologie.

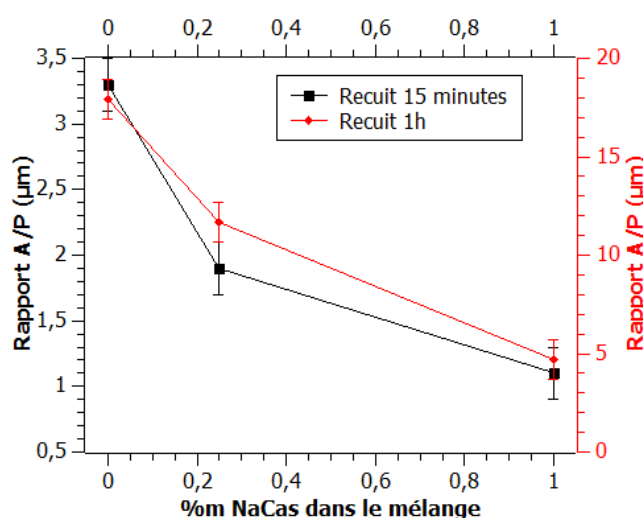


Figure 71 : Taille de la morphologie caractérisée par le rapport A/P pour les mélanges PCL/POE/NaCas à différentes concentrations de NaCas et à deux temps de recuit à 150 °C : 15 minutes (♦) et 1 heure (•).

La taille des gouttelettes est plus faible en présence de caséinate mais ne dépend pas de la fraction massique du NaCas, comme le montre la Figure 72. Le caséinate de sodium conserve son rôle de stabilisant pour les gouttelettes d'huile de noisette même après une heure de recuit.

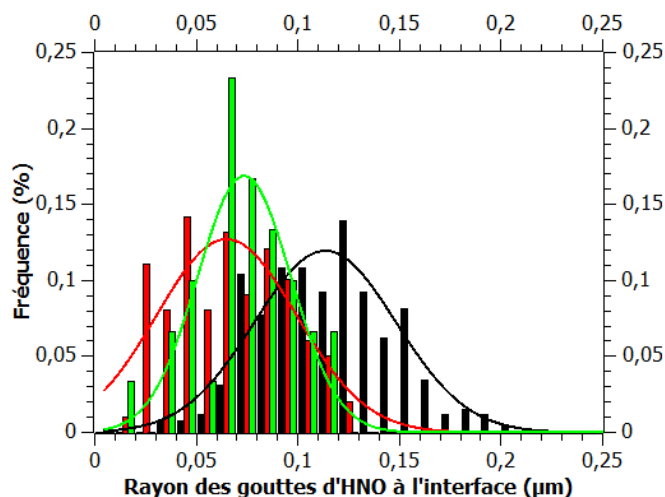
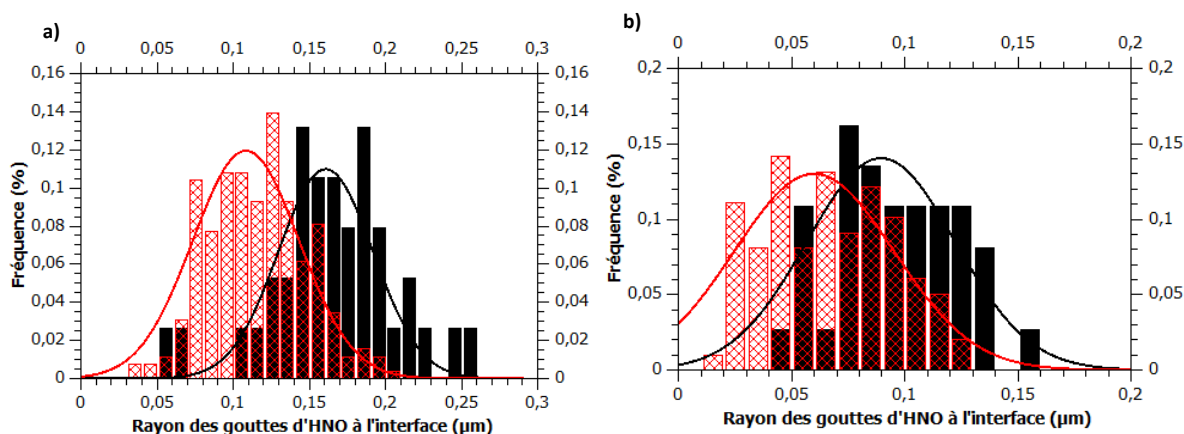


Figure 72 : Histogramme des rayons des gouttes d'HNO à l'interface, et fit gaussien par le logiciel QtiPlot dans les mélanges PCL/POE/HNO (—), PCL/POE/HNO + 0,25 %m NaCas (—) et PCL/POE/HNO + 1 %m NaCas (—) recuits 1 heure.

Si l'on compare les tailles des gouttes d'HNO à l'interface à 15 minutes et 1 heure de recuit, on observe qu'elles ont diminué (Figure 73). Dans la littérature, c'est plutôt le phénomène inverse qui est observé : la migration d'une phase mineure polymère sous l'effet du recuit est accompagnée du grossissement des tailles de gouttes. Ce phénomène a été rapporté pour un système HDPE/PP/PS pour Virgilio et al. [72] et pour un système PLA/PHBV/PBS pour Zolali & Favis [76] dès 30 minutes de recuit. Cette différence entre leurs systèmes et le nôtre peut être due au fait que tous les composants de leurs systèmes ont des viscosités proches : le rapport de viscosité le plus éloigné de 1 est de 1,8 pour Virgilio et al., et de 0,2 pour Zolali & Favis ; alors que dans notre système, le rapport de viscosité entre l'huile de noix de coco liquide et les polymères visqueux est de 10^5 . De plus, les composants de notre système sont de nature différentes (polymères et huile) alors que les leurs ne sont composés que de polymères.



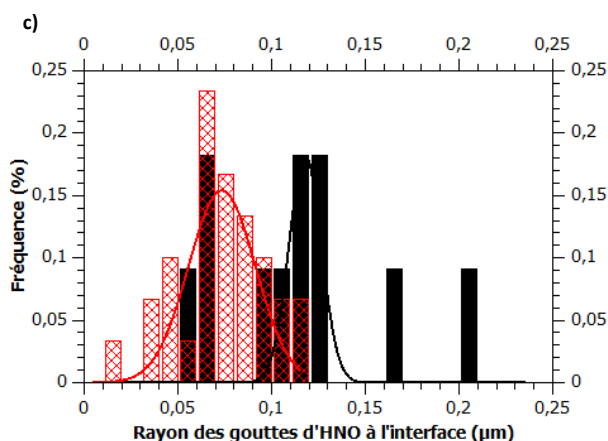


Figure 73 : Histogramme et fit gaussien par le logiciel QtiPlot des mélanges PCL/POE/HNO (a), PCL/POE/HNO + 0,25 %m NaCas (b) et PCL/POE/HNO + 1 %m NaCas (c) recuits 15 minutes (—) et 1 heure (—) à 150 °C.

Le schéma de la Figure 74 résume les observations faites sur les mélanges PCL/POE/HNO/NaCas en fonction du temps de recuit et de la quantité de caséinate de sodium :

- la taille de la morphologie augmente avec le recuit, quelle que soit la quantité de NaCas ;
- la taille de la morphologie diminue avec la quantité de NaCas, quel que soit le temps de recuit ;
- la taille des gouttes d'HNO diminue avec le recuit, quelle que soit la quantité de NaCas ;
- la taille des gouttes d'HNO diminue avec la présence de NaCas, quel que soit le temps de recuit.

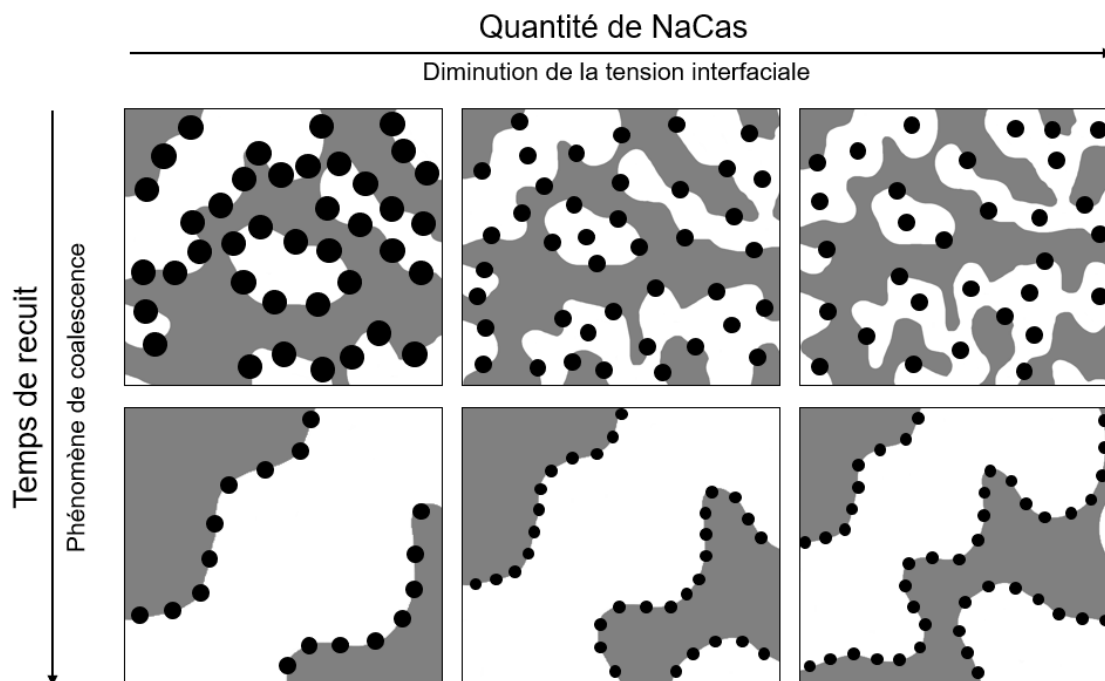


Figure 74 : Schéma de l'influence de la quantité de caséinate de sodium dans le mélange et du temps de recuit sur la morphologie des mélanges PCL/POE/HNO/NaCas. La phase PCL est représentée en gris ; la phase POE en blanc ; les gouttes d'HNO stabilisées par NaCas en noir.

Enfin, dans les Figure 70e) et f) représentant les interfaces des mélanges PCL/POE/HNO/NaCas à fort grossissement, on observe des microsphères sur l'interface, collées ou partiellement décollées des empreintes observées à la surface de la PCL et de taille comparable. On peut émettre l'hypothèse que ces microsphères sont constituées d'huile et de POE stabilisées par le caséinate de sodium : ainsi

stabilisées, elles sont plus enclines à rester accrochées à l'interface lors de l'extraction sélective du POE pur qu'en l'absence de NaCas (Figure 75). De plus, cette hypothèse permettrait d'expliquer la réduction des microgouttelettes interfaciales lors du recuit et de définir ces microsphères comme des microréservoirs amphiphiles.

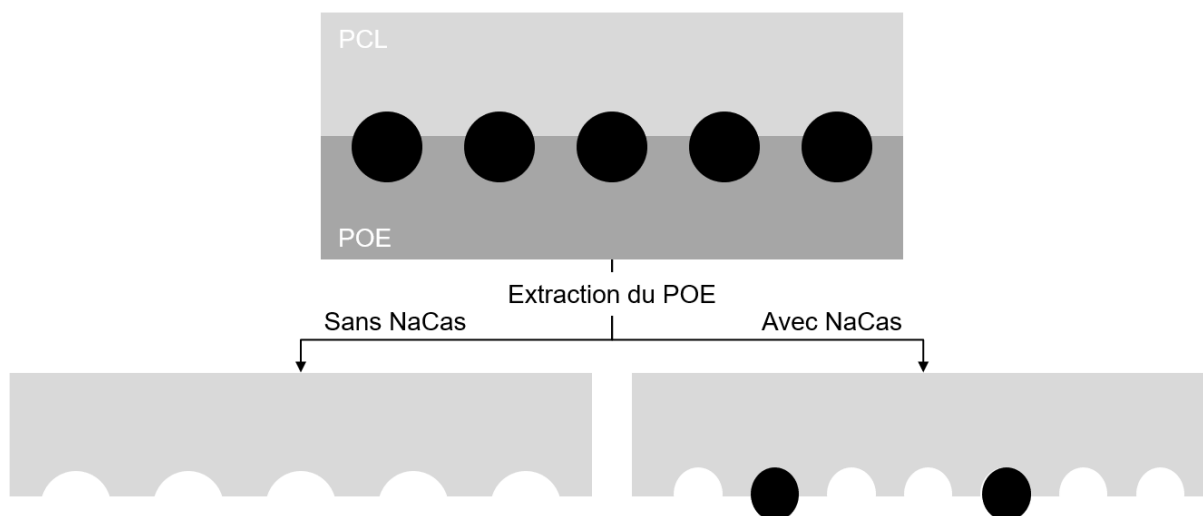


Figure 75 : Schéma de la rétention des microsphères d'HNO à l'interface avec ou sans NaCas après l'extraction du POE. La phase PCL est représentée en gris clair ; la phase POE en gris foncé ; les microsphères d'HNO stabilisées par NaCas en noir.

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré que le caséinate de sodium diminue la taille de la morphologie du mélange PCL/POE. Son effet de réduction de la taille de la morphologie est maximisé lorsqu'il est introduit sous forme de solution diluée, et à une concentration au moins égale à 0,5 %m.

On observe ensuite son effet sur le mélange PCL/POE/HNO, où HNO est introduit via une émulsion dans la solution aqueuse de NaCas. En plus de diminuer la taille de la morphologie, le caséinate de sodium stabilise les gouttes d'HNO situées à l'interface PCL/POE en réduisant leur taille et en permettant aux microréservoirs constitués d'huile de noix et de NaCas de rester accrochés à l'interface malgré l'extraction du POE par dissolution dans l'eau.

Afin de consolider ces microréservoirs d'huile de noix, le prochain et dernier chapitre se penche sur la réticulation du caséinate de sodium par l'amidon oxydé.

6. CONSOLIDATION DES MICRORESERVOIRS HNO/POE PAR RETICULATION DU NACAS

Afin de consolider et stabiliser à l'interface les microréservoirs formés par l'huile de noix et le caséinate de sodium, une réaction de réticulation par l'action d'un polyaldéhyde est envisagée. Les sites les plus réactifs au groupe aldéhyde du caséinate de sodium sont les groupes amine pendants portés par le motif lysine, qui représente 7,6 % de la protéine [201].

Le polyaldéhyde choisi est l'amidon oxydé car c'est une molécule d'origine végétale. Dans un premier temps, l'oxydation de l'amidon sera mise en évidence et l'amidon oxydé sera caractérisé. La réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé sera ensuite observée et caractérisée. Enfin, l'effet de l'ajout de l'amidon oxydé sur les microgouttelettes d'huile stabilisées par le caséinate de sodium à l'interface des mélanges PCL/POE sera observé.

6.1. Caractérisation de l'amidon oxydé

L'amidon oxydé est obtenu d'après le protocole présenté dans le chapitre *Matériel et Méthode* (2.1.3). La réaction est schématisée dans la Figure 76. Dans cette réaction d'oxydation, une partie des cycles glucose sont ouverts par oxydation au périodate de sodium pour former des fonctions aldéhyde sur les carbones C₂ et C₃.

Dans les paragraphes suivants, la conversion de l'amidon en amidon oxydé est caractérisée par des techniques qualitatives (test au Lugol, spectroscopie infrarouge, ATG, DSC) et par un dosage quantitatif décrit par Zuo et al. [158].

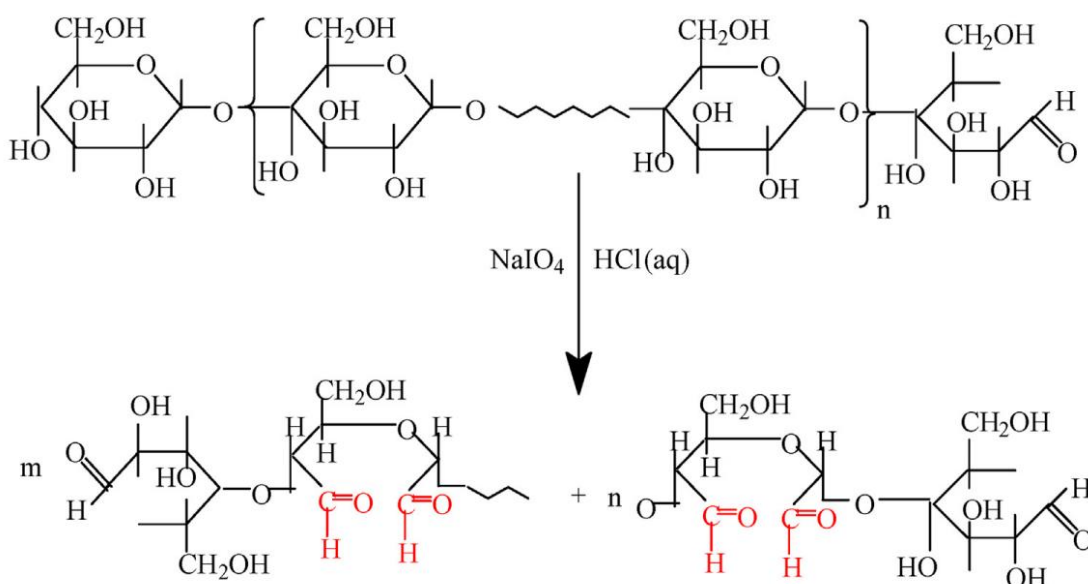


Figure 76 : Schéma de la réaction d'oxydation de l'amidon par le périodate de sodium en milieu acide. [158]

6.1.1. Test au Lugol

Le Lugol est un réactif iodé qui forme des complexes noirs-violet avec les structures hélicoïdales de l'amylose et de l'amylopectine contenues notamment dans l'amidon. C'est une solution de 10 mM d'I₂ et 10 mM de KI.

Lors de l'oxydation de l'amidon par le périodate de sodium, la perte de liaisons hydrogène perturbe la structure de la macromolécule. Le Lugol ne peut donc plus former de complexe une fois l'amidon oxydé.

Une goutte de Lugol est ajoutée à 0,05 g d'amidon avant et après oxydation dispersé dans 1,5 g d'eau. A l'œil nu, on observe que la suspension d'amidon devient noire après l'introduction de Lugol, alors que celle avec l'amidon oxydé devient orange.

La Figure 77 montre les images au microscope optique de ces suspensions avant et après introduction du Lugol. Les grains d'amidon se teintent en sombre en présence de Lugol, alors que les grains d'amidon oxydé restent transparents. Par ailleurs, on observe qualitativement dans la Figure 77 que les grains d'amidon oxydé conservent la même taille qu'avant la réaction d'oxydation ; la Figure 78 montre les distributions de taille déterminées par granulométrie. Elle confirme que la taille des grains d'amidon avant et après oxydation sont dans la même gamme.

Ce test facile et rapide à mettre en œuvre permet de prouver que la réaction a effectivement dénaturé la structure de l'amidon, comme déjà montré par Veelaert et al. [202].

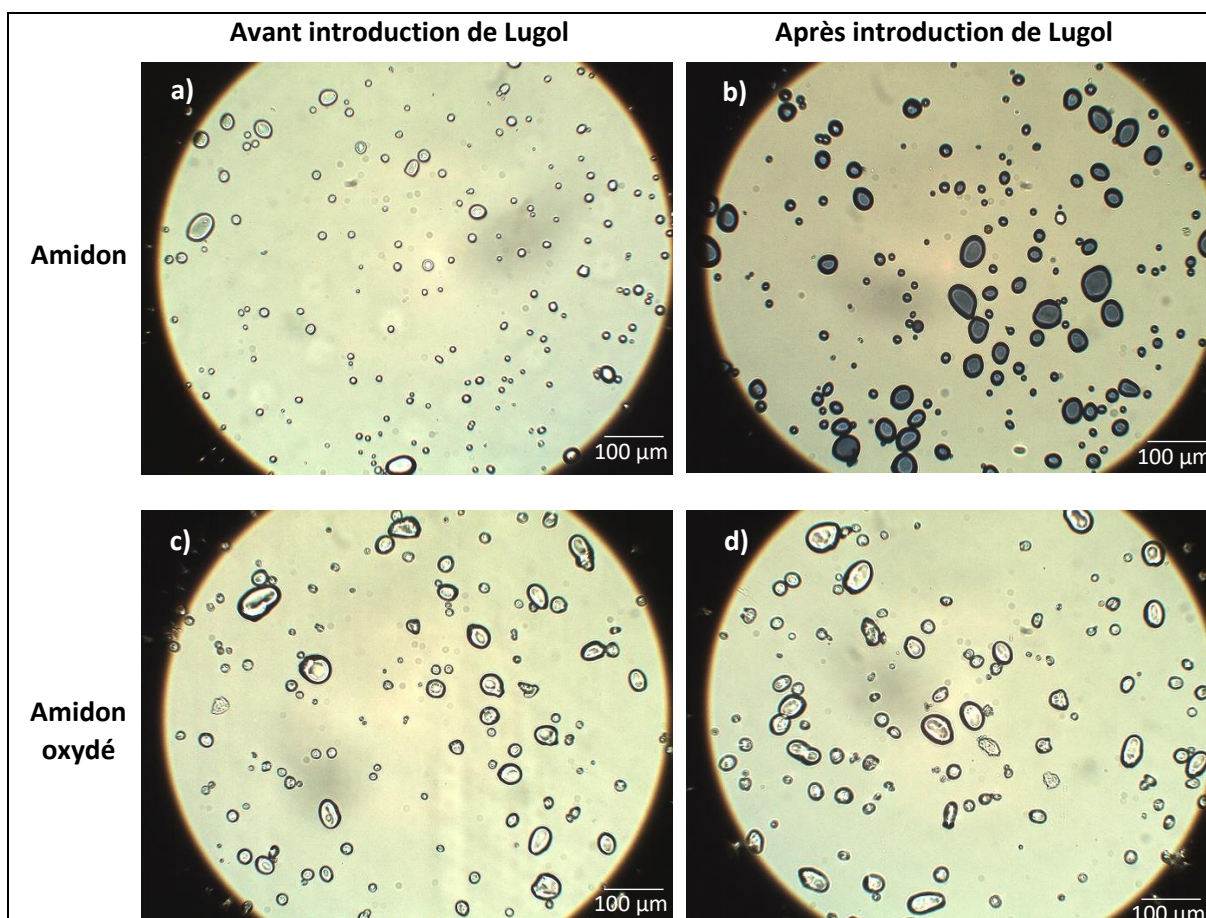


Figure 77 : Images au microscope optique d'amidon (a, b) et amidon oxydé (c, d) en suspension dans l'eau avant (a, c) et après (b, d) introduction de Lugol. Grossissement x20.

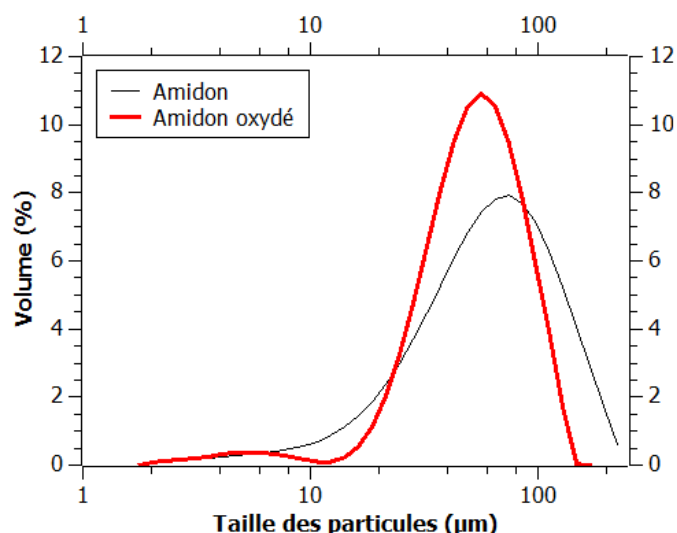


Figure 78 : Distribution des tailles des grains d'amidon (—) et d'amidon oxydé (—) dispersés dans une solution de NaCas.

6.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge de l'amidon sec avant et après oxydation sont superposés dans la Figure 79. Les pics caractéristiques des fonctions alcool (entre 3 000 et 3 700 cm^{-1}) et éther (entre 1 000 et 1 200 cm^{-1}) sont communs. Le spectre de l'amidon oxydé montre une bande supplémentaire à 1 715 cm^{-1} , qui correspond à la fonction aldéhyde : la réaction d'oxydation a bien eu lieu.

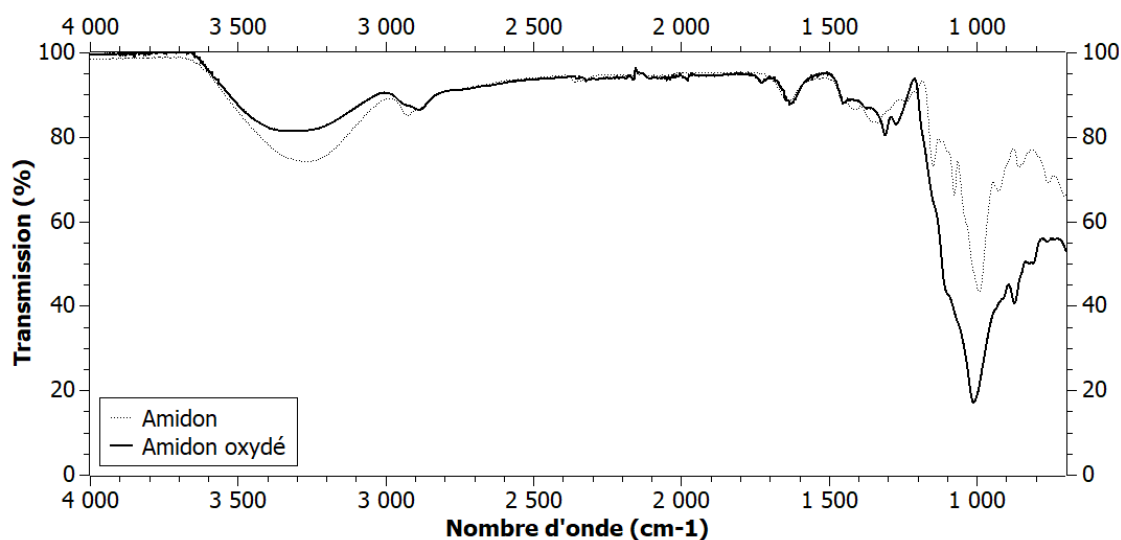


Figure 79 : Spectres infrarouge de l'amidon (—) et de l'amidon oxydé (—).

6.1.3. Perte de masse avec la température mesurée par ATG

Les courbes de perte de masse de l'amidon avant et après oxydation sont superposées dans la Figure 80. On observe qu'après une première étape de dégradation à 100 °C correspondant à une perte d'eau liée aux macromolécules, l'amidon se dégrade rapidement à 300 °C alors que l'amidon oxydé commence à se décomposer lentement à partir de 240 °C. Ces comportements sont aussi observés dans l'article de Zuo et al. [158], qui les attribuent au fait que l'amidon oxydé perd sa structure hélicoïdale et peut donc se dégrader à température plus faible que l'amidon non oxydé.

Cette analyse met bien en évidence la dénaturation de l'amidon.

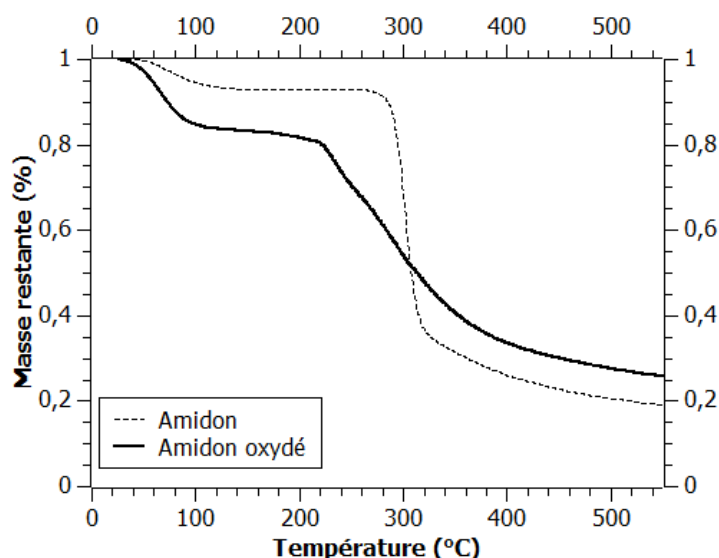


Figure 80 : Perte de masse de l'amidon (---) et de l'amidon oxydé (—) est fonction de la température, mesurée par ATG.

6.1.4. DSC

Les thermogrammes de l'amidon avant et après oxydation sont superposés dans la Figure 81. Le seul changement d'état perceptible entre 0 et 150 °C est la gélatinisation. Elle se produit à plus haute température et avec une enthalpie plus faible lorsque l'amidon est oxydé, ce qui est aussi observé par Zuo et al. [158]. Cela s'explique par le fait que lors de la réaction d'oxydation, les domaines amorphes de l'amidon sont oxydés en premier, puis les domaines cristallins sont partiellement oxydés, ce qui amène à des instabilités et donc une température de gélatinisation plus élevée [203] [204]. L'enthalpie de gélatinisation est alors moins importante qu'avant l'oxydation car il y a moins de régions cristallines [202].

Cette analyse permet de confirmer le changement de structure induit par l'oxydation de l'amidon du point de vue de la cristallinité.

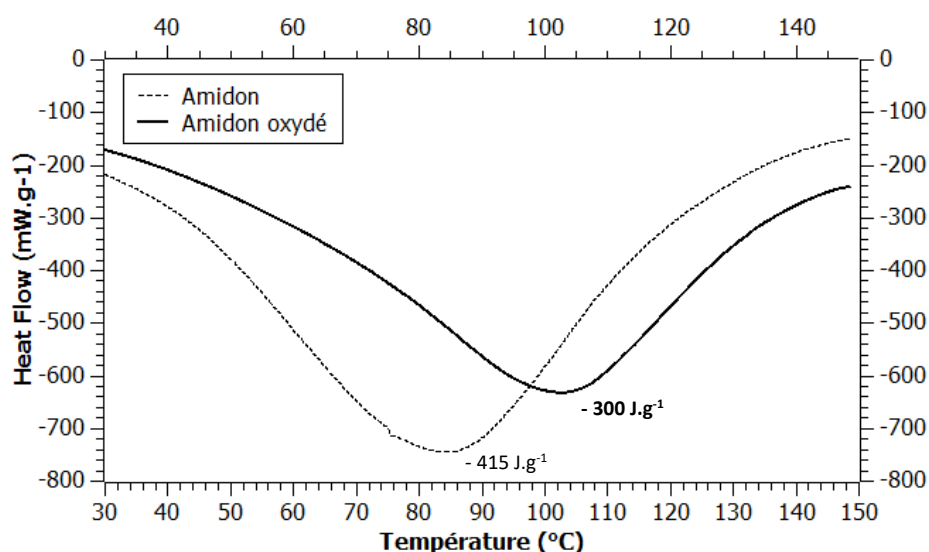


Figure 81 : Thermogrammes à 10 °C.min⁻¹ de l'amidon avant (---) et après (—) oxydation.

6.1.5. Dosage des fonctions aldéhyde de l'amidon oxydé

Afin de quantifier le rendement de la réaction d'oxydation, les fonctions aldéhyde de l'amidon oxydé sont dosées selon le protocole de Zuo et al. [158] présenté dans le chapitre *Matériel et Méthode* (2.1.3). On trouve un taux d'oxydation de $88 \pm 6 \%$, autrement dit 88 % des cycles glucose de l'amidon ont réagi avec le périodate de sodium et contiennent des fonctions aldéhyde.

La masse molaire moyenne en nombre de l'amidon de maïs passe de 62 000 à 400 g.mol⁻¹ après oxydation d'après les résultats de Zuo et al. [158]. Sachant que la masse molaire d'un cycle glucose est 161 g.mol⁻¹, on en déduit que les chaînes d'amidon oxydé contiennent en moyenne $400/161 \approx 2,5$ cycles. D'après leur dosage, 92,7 % des cycles sont oxydés et comportent après modification 2 fonctions aldéhyde, donc il y a en moyenne $2,5 * 0,927 * 2 = 4,6$ fonctions aldéhyde par chaîne d'amidon oxydé. L'amidon oxydé dans ces conditions peut être assimilé à un polyaldéhyde.

La réaction d'oxydation ayant été confirmée et quantifiée, la partie suivante s'intéressera à la réaction de réticulation amine/aldéhyde entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé.

6.2. Tests préalables en solution de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé

La réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé suit la première étape du mécanisme de la réaction de Maillard, qui forme une imine (ou base de Schiff) par la perte d'une molécule d'eau (Figure 82). D'un point de vue macroscopique, cette réticulation se traduit par l'augmentation de la viscosité de la solution et une coloration orangée [205] [206] [207].

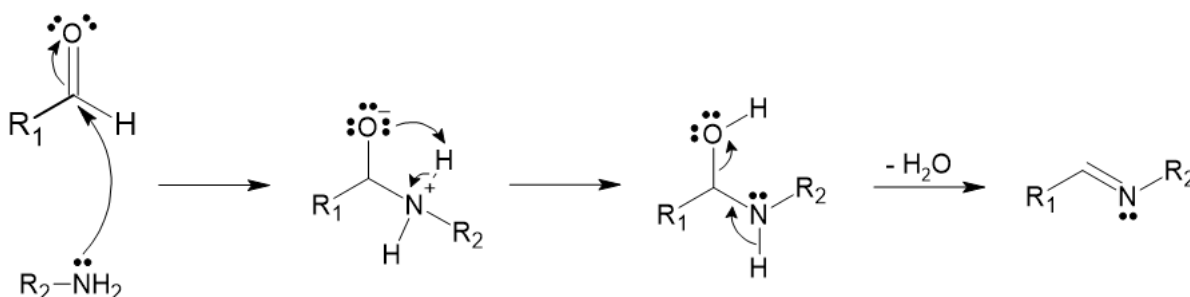


Figure 82 : Première étape du mécanisme de la réaction de Maillard qui se produit entre l'aldéhyde d'un sucre (R₁) et l'amine primaire d'une protéine (R₂).

6.2.1. Mise en évidence de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé

On compare les spectres infrarouge d'un mélange sec de caséinate de sodium et d'amidon oxydé où la réaction n'a pas eu lieu, et du produit de la réaction (NaCas:amidon oxydé 1:1 à 80 °C) séché entre NaCas et amidon oxydé (Figure 83).

Pour le spectre du produit de la réaction, on attend l'apparition de fonctions imine dont le pic caractéristique à 1 650 cm⁻¹ est confondu avec la bande des amides du caséinate de sodium. Le rapport d'intensité entre le pic de l'imine et le pic de l'amine primaire à 1 538 cm⁻¹ est augmenté ($\frac{100 - T_{1\,650}}{100 - T_{1\,538}} = 1,2$ sans réaction ; 1,7 avec réaction), ce qui laisse penser qu'il y a en effet eu apparition de fonctions caractéristiques de cette bande. De plus, le discret pic des fonctions aldéhyde de l'amidon oxydé sans réaction à 1 750 cm⁻¹ n'est plus visible après la réaction.

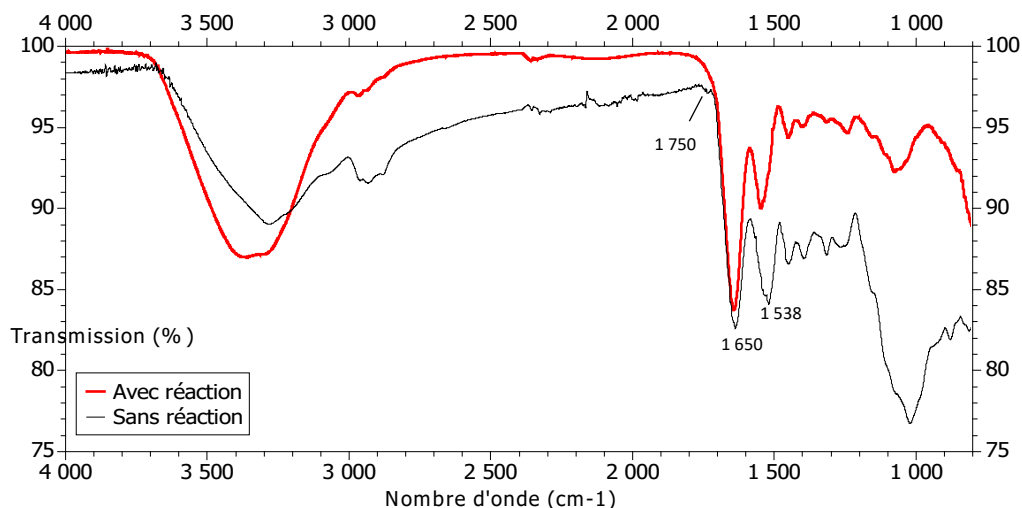


Figure 83 : Spectres infrarouge d'un mélange NaCas/amidon oxydé sans réaction (—) et du produit de la réaction NaCas + amidon oxydé (—).

La spectroscopie infrarouge se focalise sur les fonctions de bout de chaîne, alors que la spectroscopie Raman met plus en lumière le squelette de la molécule. On effectue donc les spectres en Raman de mélanges secs NaCas/amidon oxydé avec et sans réaction (Figure 84). Le spectre du mélange sans réaction présente un peu de fluorescence (ligne de base très supérieure à 0) mais on peut encore distinguer des pics. Le spectre du produit de la réaction, quant à lui, présente une forte fluorescence : intensité très importante (entre 10^4 et 10^5 au lieu de 10^0 et 10^2), on ne peut pas distinguer de pic. Cet accroissement de fluorescence prouve que le produit de la réaction n'est pas que la somme des réactifs, mais qu'il y a bien eu une réaction. La création d'une fonction imine, donc d'une double liaison $C = N$, peut en effet augmenter la taille du chromophore et ainsi l'intensité de fluorescence en spectroscopie Raman.

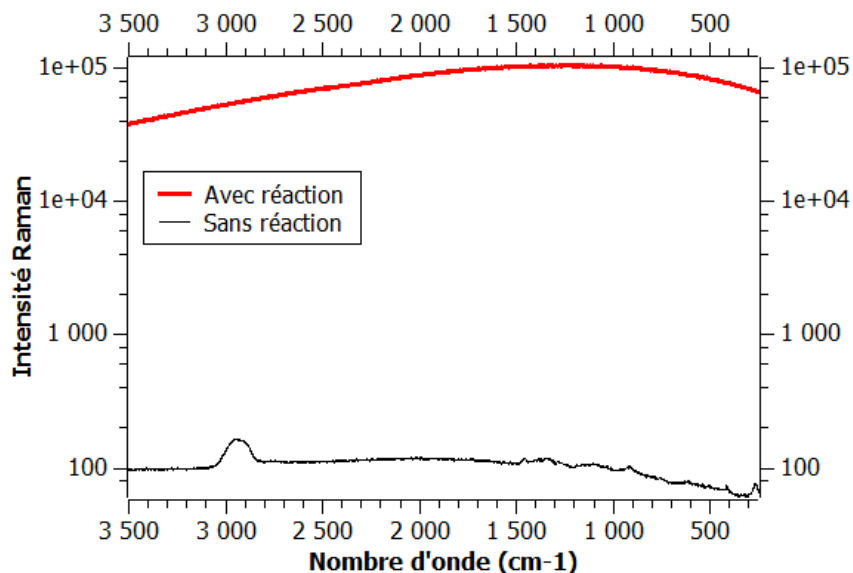


Figure 84 : Spectres Raman d'un mélange NaCas/amidon oxydé sans réaction (—) et du produit de la réaction NaCas + amidon oxydé (—).

Ces analyses permettent donc de mettre en évidence la réaction de réticulation du caséinate de sodium par l'amidon oxydé.

6.2.2. Suivi de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé en fonction de la température

A température ambiante, la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé prend plus de 24 heures. Notre objectif est qu'elle ait lieu en moins de 8 minutes à 100 °C, c'est-à-dire dans les conditions du mélangeur interne. Pour se faire, nous observons le temps de réaction en solution à différentes températures.

Des solutions de 0,1 g de NaCas dans 0,5 g d'eau et de 0,1 g d'amidon oxydé dans 0,5 g d'eau sont préparées au préalable. La durée de la réaction est mesurée comme la durée entre le moment où ces deux solutions sont mises en contact sous agitation magnétique à une température donnée, et le moment où la solution résultante se colore en orange et devient visqueuse.

Dans ces conditions et à température ambiante, la réaction prend au moins toute une nuit. Afin de l'accélérer, la réaction est répétée à 40 °C, 60 °C et 80 °C. Nous ne sommes pas allées jusqu'à la température du mélange de polymères en fondu, 100 °C, afin de s'affranchir des effets de l'évaporation de l'eau du bain-marie et de l'échantillon. La Figure 85 montre l'évolution de la durée de la réaction en fonction de la température : elle décroît rapidement de 3 heures à 40 °C à 20 minutes à 80 °C, mais ne passe pas encore sous la limite des 8 minutes, temps de séjour de nos mélanges dans le mélangeur interne.

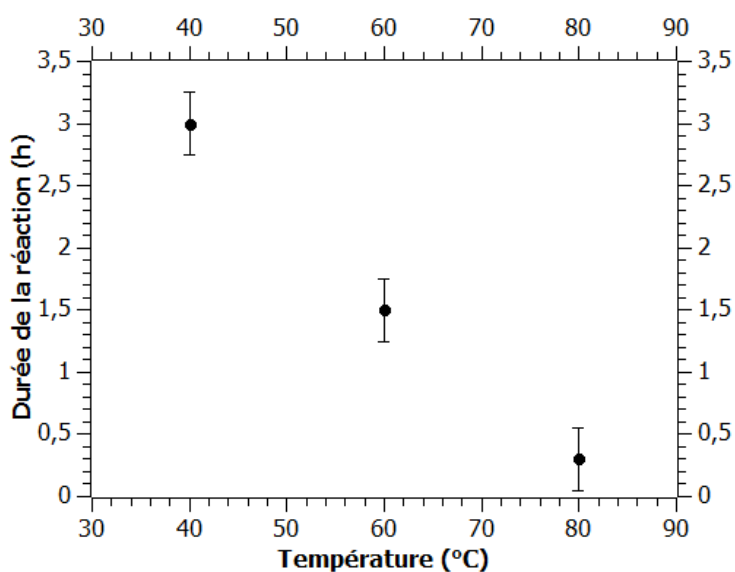


Figure 85 : Durée de la réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé en fonction de la température du milieu réactionnel.

La photographie présentée en Figure 86 montre l'aspect, et surtout la couleur, de différents mélanges. Dans les deux premiers en partant de la gauche, PCL/POE/NaCas/amidon (non-oxydé) (a) et PCL/POE/amidon oxydé (b), la réaction NaCas/amidon oxydé n'a pas lieu car il n'y a qu'un des deux réactifs. On observe que ces deux mélanges sont de couleur blanche. Les deux mélanges suivants, PCL/POE/HNO/NaCas/amidon oxydé où l'amidon oxydé est introduit via l'émulsion HNO/NaCas (c) ou dans un deuxième temps (d), sont plutôt de couleur orange. Cette couleur correspond à celle observée en solution lorsque la réaction du caséinate de sodium avec l'amidon oxydé a lieu. Cela montre que la réaction a bien lieu en moins de 8 minutes à 100 °C, et même en moins de 6 minutes dans le cas où l'amidon oxydé est ajouté au cours du mélange.

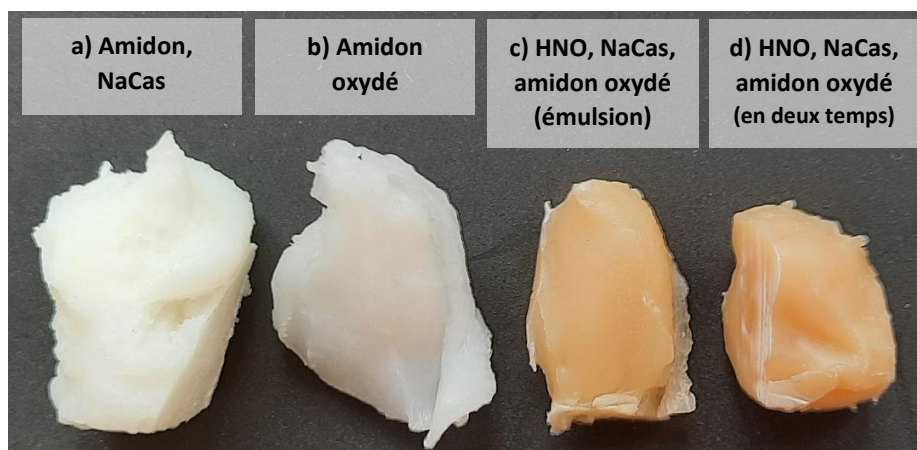


Figure 86 : Photographie des mélanges PCL/POE contenant (a) de l'amidon non-oxydé et du caséinate de sodium, (b) de l'amidon oxydé sans NaCas, (c) de l'huile de noisette, du caséinate de sodium et de l'amidon oxydé introduits ensemble sous forme d'émulsion, (d) de l'huile de noisette, du caséinate de sodium et de l'amidon oxydé où le caséinate de sodium est introduit dès le début du mélange, et l'amidon oxydé dispersé dans HNO est introduit après 2 minutes de mélange.

6.3. Morphologie des matériaux en présence d'amidon oxydé

Dans cette dernière partie, on s'intéresse à la morphologie des mélanges PCL/POE contenant de l'huile de noisette stabilisée par le caséinate de sodium et en présence d'amidon oxydé. La réaction entre le caséinate de sodium et l'amidon oxydé ayant été mise en évidence dans les conditions de mélange à l'état fondu, on émet l'hypothèse que celle-ci aidera à consolider les microréservoirs d'huile de noisette à l'interface si le caséinate de sodium reste à l'interface du système PCL/POE/microgouttelettes HNO. Pour cela, deux stratégies sont envisagées (Figure 87) : incorporer l'amidon oxydé dans l'émulsion NaCas/HNO avant le pré-mélange au POE et l'introduction dans le mélangeur interne ; ou bien ajouter l'amidon oxydé dispersé dans l'huile de noisette une fois le mélange PCL/POE/NaCas fondu.

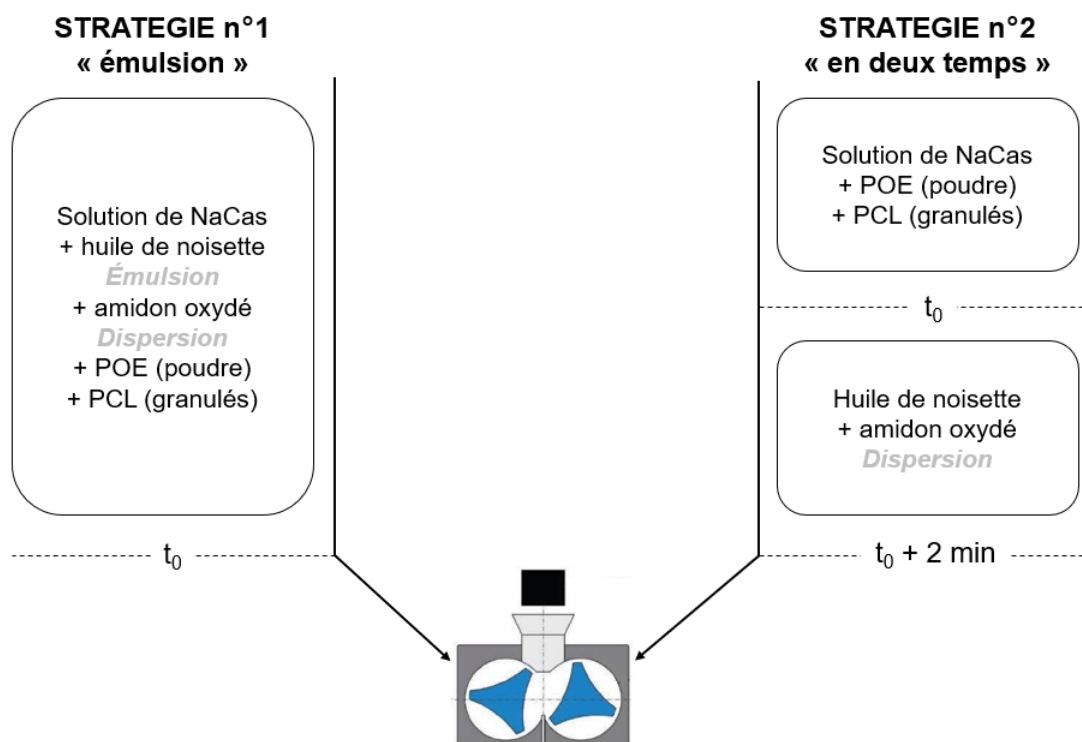


Figure 87 : Schéma des deux stratégies testées pour incorporer l'amidon oxydé au mélangeur interne.

La stratégie n°1 est mise en œuvre avec 3 compositions différentes, nommées S1-1, S1-2 et S1-3 (Tableau 31) pour lesquelles les quantités en caséinate de sodium, en huile et en amidon oxydé ont été augmentées par rapport au mélange de base.

Tableau 31 : Composition des mélanges PCL/POE/NaCas/HNO/Amidon oxydé préparés selon la stratégie n°1. Les valeurs en gras sont celles qui ont été modifiées par rapport à la composition précédente.

%m	PCL	POE	NaCas	HNO	Amidon oxydé
S1-1	48,20	48,85	0,25	2,50	0,20
S1-2	46,95	47,60	0,25	5,00	0,20
S1-3	46,2	46,8	1,0	5,0	1,0

La Figure 88 montre l'aspect de l'émulsion huile/eau utilisée dans le mélange S1-1 avant son introduction dans le mélangeur interne via le POE. En plus des gouttes d'huile sphériques de diamètre compris entre quelques microns et 70 μm de diamètre, on observe des grains d'amidon. Ils sont reconnaissables par leur forme allongée (Figure 77) et leur taille (Figure 78), du même ordre de grandeur que celle des gouttes d'huile. Les grains d'amidon oxydé ne sont donc pas dissouts lors de l'incorporation dans l'émulsion : ils ne sont pas sous forme de chaînes de polymères en solution, l'amidon ayant conservé sa forme granulaire malgré l'oxydation.

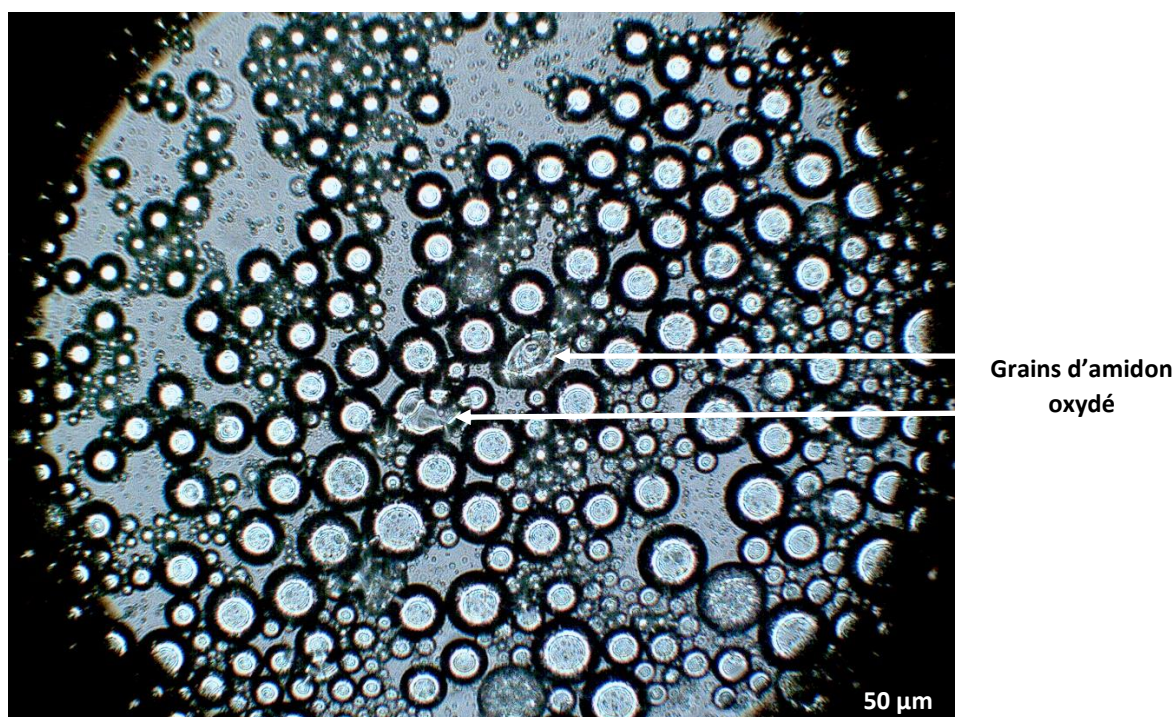


Figure 88 : Image par microscopie optique de l'émulsion utilisée pour le mélange S1-1 (solution aqueuse de caséinate de sodium/huile de noisette/amidon oxydé), 30 minutes après l'émulsification. Grossissement x20.

Les images MEB des mélanges dont les compositions sont précisées dans le Tableau 31 sont présentées dans la Figure 89. Les trois mélanges réalisés selon la stratégie n°1 montrent une taille de morphologie similaire : $A/P = 1,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la taille du mélange PCL/POE/2,5 % HNO/0,25 % NaCas (Figure 68b, Tableau 29). On en conclut qu'à ces concentrations, l'amidon oxydé n'a aucun effet sur la morphologie du mélange. L'augmentation de 2,5 à 5 %m de l'huile de noisette n'a pas d'effet non plus. D'après les résultats du *Chapitre 0*, l'augmentation de 0,25 à 1 %m du NaCas aurait dû faire diminuer la taille de la morphologie ; dans le mélange S1-3 ce n'est pas le cas. On peut supposer que l'augmentation d'HNO ou la présence d'amidon oxydé freine l'effet du NaCas.

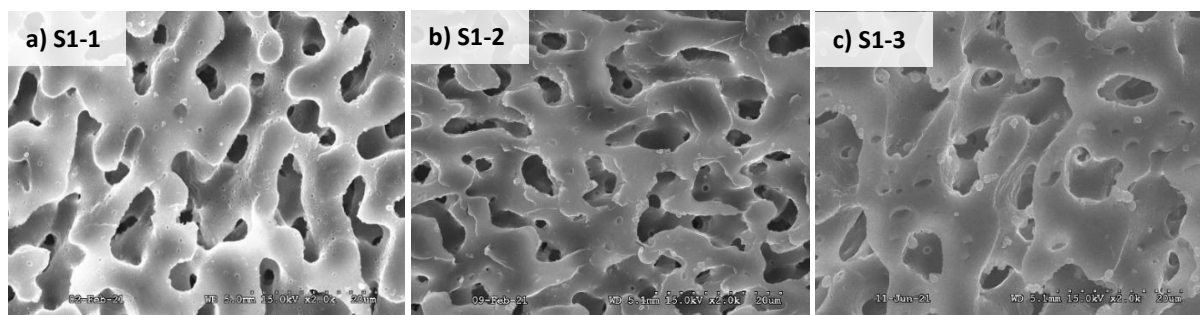


Figure 89 : Images MEB des mélanges S1-1 (a), S1-2 (b) et S1-3 (c) recuits 15 minutes à 150 °C, POE extrait à l'eau.

Si le mélange S1-1 (contenant 2,5 %m d'huile) présente des empreintes de gouttes à l'interface comparables à celles du mélange sans amidon oxydé ($R_n = 110 \pm 10$ nm, $A_g/A_t = 4 \pm 1$ %, voir Figure 68b, Tableau 29), il n'y en a quasiment plus dans les mélanges S1-2 et S1-3 (contenant 5 %m d'huile). L'augmentation de la quantité d'huile de noix de galle fait diminuer le nombre d'empreintes de gouttes à l'interface : on suppose que l'huile est déplacée vers une phase polymère. Cet effet a déjà été observé dans les travaux de Jégat et al. [106], où un mélange PCL/POE/HNO avec 10 %m d'huile de noix de galle montre aussi une diminution du nombre de gouttelettes à l'interface. Dans cette étude, l'huile va alors dans le volume de PCL sous forme de gouttelettes plus grossières et de distribution en taille plus large. Nous n'avons pas pu déterminer laquelle, et il est difficile d'expliquer cet effet qui n'a à notre connaissance pas été décrit dans la littérature.

Par ailleurs, les grains d'amidon ne sont pas visibles, alors qu'avant le mélange leur dimension était de l'ordre de la dizaine de microns. On en déduit qu'ils sont déformés sous cisaillement et haute température, mais nos observations ne permettent pas de déterminer sous quelle forme ils se trouvent après le mélange. Il est difficile de mettre l'amidon oxydé en évidence par les techniques de microscopies électroniques, confocales, IRTF ou encore diffraction X car il est trop peu concentré, et contrairement au caséinate de sodium il n'est pas introduit à l'état dissout.

La stratégie n°1 d'incorporation d'amidon oxydé ne permettant pas la consolidation des microréservoirs d'huile à l'interface, on envisage une autre méthode. Dans la stratégie n°2, l'amidon oxydé est introduit via l'huile de noix de galle une fois le couple du mélangeur interne stabilisé, c'est-à-dire une fois le pré-mélange PCL/POE/NaCas fondu est dans une morphologie stable. On émet l'hypothèse que la dispersion d'amidon oxydé dans l'huile ainsi introduite va se placer directement à l'interface, l'huile de noix de galle étant thermodynamiquement plus stable à l'interface (voir *Chapitre 0*). L'amidon oxydé serait donc directement mis en contact avec le caséinate de sodium avec lequel il peut réagir (Figure 82), et resterait donc à l'interface.

La composition choisie pour le mélange effectué selon la stratégie n°2 correspond à l'échantillon S1-3 mais avec deux fois plus d'amidon oxydé, dans le but qu'il soit en quantité suffisante pour l'observer au MEB. La composition est donc PCL/POE/NaCas/HNO/Amidon oxydé 45,7/46,3/1,0/5,0/2,0 %m.

La Figure 90 montre la morphologie du mélange réalisé selon la stratégie n°2. La taille de sa morphologie est similaire à celle des mélanges réalisés selon la stratégie n°1 ($A/P = 1,9 \pm 0,3$ μm) : le changement de procédé d'introduction de l'amidon oxydé ainsi que sa légère augmentation de fraction massique n'ont pas d'effet sur la morphologie du mélange.

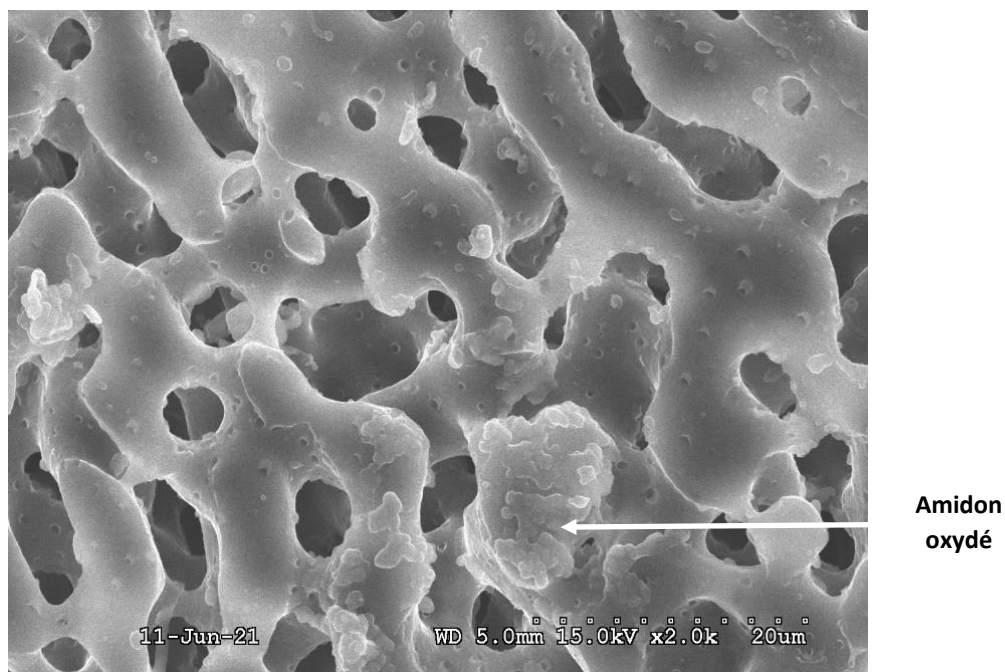


Figure 90 : Image MEB du mélange donc PCL/POE/NaCas/HNO/Amidon oxydé 45,7/46,3/1,0/5,0/2,0 %m réalisé selon la stratégie n°2. Recuit 15 minutes à 150 °C, POE extrait.

On avait observé la raréfaction des empreintes à l'interface pour les mélanges S1-2 et S1-3 contenant 5 %m d'huile de noix. Dans le mélange réalisé selon la stratégie n°2, ces empreintes sont un peu plus visibles, ce qui permet d'effectuer une analyse de leur rayon et densité à l'interface : $R_n = 190 \pm 10 \text{ nm}$ et $A_g/A_t = 3 \pm 1 \%$. La densité de gouttes à l'interface est comparable à celle du mélange S1-1, mais leur taille est significativement plus importante. Ceci peut être dû à l'augmentation de la fraction massique du NaCas, d'HNO ou de l'amidon oxydé. Le fait que les empreintes des gouttes d'huile soient visibles à l'interface du mélange réalisé selon la stratégie n°2 montre que l'amidon oxydé n'empêche pas la migration de l'huile à l'interface.

Enfin, on remarque un dépôt de forme irrégulière et à répartition hétérogène sur l'interface et sur la surface de PCL après extraction du POE. On l'attribue à l'amidon oxydé, ce dépôt n'ayant été observé dans aucun autre mélange, et ce mélange étant celui contenant le plus d'amidon oxydé. En l'introduisant via l'huile, il semblerait que l'amidon oxydé adhère à la phase PCL. Cela peut être dû à la réaction de réticulation mise en évidence par la coloration orange du matériau (Figure 86) qui se produit avec le caséinate, lui-même positionné à l'interface PCL/POE.

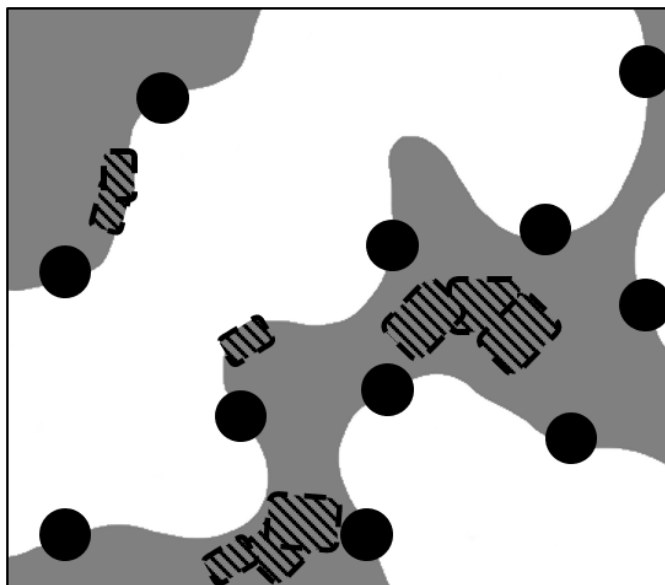


Figure 91 : Schéma de la morphologie en 4 phases du mélange PCL/POE/NaCas/HNO/amidon oxydé réalisé selon la stratégie n°2 : une phase PCL en gris, une phase POE en blanc, une phase HNO stabilisée par NaCas en noir plein, une phase amidon oxydé en rayures noires.

Dans ce dernier mélange, on a donc réussi à montrer que l'amidon oxydé se place à l'interface PCL/POE, tout comme le caséinate de sodium et l'huile de noix. Toutefois, il ne se place pas autour des gouttelettes d'huile pour les consolider : bien que la réaction de réticulation se produise, elle n'est pas localisée sur la membrane des gouttelettes. On obtient alors un système à 4 phases, PCL, POE, HNO/NaCas et amidon oxydé (Figure 91), ce qui n'était pas recherché. Le fait que l'amidon oxydé soit introduit sous forme de grain et non à l'état dissout le soumet aux contraintes mécaniques et freine sa diffusion.

6.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a confirmé par différentes techniques l'oxydation de l'amidon. On a ensuite fait des tests préalables de la réaction de réticulation du caséinate de sodium par l'amidon oxydé polyaldéhyde, avant de l'introduire dans des mélanges PCL/POE/NaCas/HNO/Amidon oxydé par deux stratégies différentes : dispersé en émulsion, ou dispersé dans l'huile après la stabilisation en fondu du mélange de polymères. La première stratégie, en émulsion, ne permet pas de mettre en évidence la consolidation des gouttelettes d'huile à l'interface par l'amidon oxydé, ni de localiser ce dernier, malgré l'augmentation des fractions massiques en NaCas, HNO et amidon oxydé. La deuxième stratégie, où l'amidon oxydé est concentré et ajouté via l'huile dans un deuxième temps, permet de fixer l'amidon oxydé dénaturé à l'interface grâce à la réaction de réticulation du NaCas. Toutefois, il ne se place pas autour des gouttelettes d'huile. Une formulation permettant de la dissolution préalable de l'amidon oxydé est une voie envisagée dans les perspectives de ces travaux.

7. CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse avait pour objectif la formation en une étape d'un matériau fonctionnel composé de deux polymères co-continus, où des microréservoirs d'huile s'auto-assembleraient à l'interface entre ces deux polymères. Le système est considéré comme modèle de mélanges de polymères avec une interface hydrophobe/hydrophile à l'instar de l'interface d'une émulsion classique de type huile/eau. En dehors de leurs propriétés de surface, les couples de polymères matriciels ont été sélectionnés pour avoir des viscosités, élasticités et températures caractéristiques similaires.

Le chapitre bibliographique a montré qu'une telle structure de matériau n'a pas encore été réalisée. Les mélanges polymères dans lesquels une phase liquide est introduite non pas comme lubrifiant ou plastifiant mais bien comme une troisième phase de mélange ont été très peu étudiés. De même, la protéine que nous avons utilisée pour diminuer la taille de la morphologie du mélange polymère PCL/POE et pour stabiliser les gouttes d'huile à l'interface, le caséinate de sodium, a prouvé ses propriétés tensioactives en solution mais n'a à notre connaissance pas été utilisée pour ces propriétés dans des mélanges de polymère fondus.

Le *Chapitre 3* sur les mélanges binaires de polymères a montré la plage de morphologies possibles pour le mélange PE/POE des compositions 25/75 à 75/25. Le recuit fait grossir les morphologies co-continues mais pas forcément les morphologies dispersées. On fixe la durée de recuit à 15 minutes, ce qui permet de relaxer les morphologies sans toutefois trop s'éloigner de la morphologie à la sortie du mélangeur interne. On s'intéresse alors plus particulièrement aux morphologies PE/POE 75/25, dispersées et stable avec le recuit, et 35/65 co-continue avec une matrice résiduelle après l'extraction sélective du POE de seulement 35 %vol, donc un matériau très poreux. Les analyses par granulométrie et dissolution sélective montrent que cette dernière morphologie n'est pas totalement co-continue mais qu'une partie du POE est dispersé dans le PE, et une partie du PE est dispersé dans le POE. Les analyses thermiques et rhéologiques confirment les morphologies observées pour les deux compositions de mélanges. Enfin, on passe du système PE/POE à forte tension interfaciale, au système PCL/POE de tension interfaciale plus faible. On remarque que la taille de la morphologie est beaucoup plus fine, conséquence d'interactions interfaciales plus favorables.

La *Chapitre 4* sur les mélanges ternaires polymère/polymère/huile a confronté à l'expérience les prédictions du modèle des coefficients d'étalement, qui détermine comment les composants du mélanges s'auto-assembleraient en fonction des tensions interfaciales. Le mélange PE/POE/PDMSg suit bien la prédiction du modèle (PDMS dans la phase PE), ce qui est attendu car ce système se trouve dans les conditions d'application du modèle : les trois composants du mélange ont des viscosités proches. Pour le mélange PE/POE/PDMSf, où la seule différence avec le mélange précédent est que la phase minoritaire PDMS est 10^5 fois moins visqueuse que les polymères matriciels, la morphologie ne suit pas la prédiction du modèle : au lieu de se placer dans la phase PE, le PDMSf se place à l'interface PE/POE. Ceci s'explique par des effets de viscosité que le modèle des coefficients d'étalement ne prend pas en compte. Il aurait été intéressant d'utiliser d'autres modèles prenant en compte ce paramètre, comme les modèles *DIE* (*Dynamic Interfacial Energy*) et *RIE* (*minimum Relative Interfacial Energy*) présentés dans la partie 1.2.1. Les huiles HNO et HRi ont une viscosité similaire à celle du PDMSf, mais sont polaires. Elles se localisent toutes les deux dans la phase POE, ce qui est prédit par le modèle pour

HRI mais pas pour HNO. Cela s'explique par le fait que les huiles polaires ont une plus forte affinité pour la phase POE par laquelle elles sont introduites. Il aurait été intéressant d'introduire l'huile de noisette par la phase apolaire, c'est-à-dire en pré-mélangeant HNO dans du PE sous forme de poudre plutôt que dans le POE poudreux avant l'introduction dans le mélangeur interne. Ainsi introduite, peut-être que l'huile de noisette serait sortie de la phase PE avec laquelle elle a moins d'affinité et se serait retrouvée à l'interface, comme le prédit le modèle des coefficients d'étalement. Plus généralement, l'influence du procédé et des conditions de mélange serait intéressante à approfondir.

On a aussi remarqué que dans le mélange PE/POE, l'ajout d'huile a tendance à faire légèrement grossir la morphologie, soit en modifiant la tension interfaciale dans le cas des PDMS, soit en modifiant la viscosité du POE et donc les mécanismes de formation de la morphologie dans le cas des huiles végétales. Ce n'est pas le cas dans le mélange PCL/POE, où la présence d'huile ne fait pas grossir la morphologie mais la fait même diminuer. De plus, les huiles PDMS et l'huile de noisette suivent les prédictions du modèle des coefficients d'étalement et se placent à l'interface sous forme de gouttelettes correspondant à mouillage partiel. Ceci est la structure souhaitée pour l'encapsulation *in situ* d'un actif lipophile à l'interface des deux phases polymères.

Le choix des tensions interfaciales entre tous les composés du système est donc primordial si l'on souhaite contrôler la formation et la localisation des microgouttelettes d'huile à l'interface. Il serait intéressant d'étudier un système où l'huile est remplacée par un mélange d'huile.

Dans le *Chapitre 5*, l'effet du caséinate de sodium est étudié selon son procédé d'introduction et sa concentration dans le mélange. On a montré que la réduction de la taille des phases polymères est maximale lorsque le caséinate de sodium est introduit via une solution diluée, et concentré à au moins 0,5 %m dans le mélange matriciel. Il aurait été intéressant d'effectuer un mélange témoin PCL/POE/eau dans caséinate de sodium afin de dissocier l'effet de l'ajout de NaCas de l'effet de l'ajout d'eau au mélange en fondu. En effet, le POE étant hydrosoluble, sa viscosité est altérée en présence d'eau, ce qui peut avoir un impact sur les mécanismes de formation de la morphologie.

Dans les mélanges PCL/POE/HNO/NaCas, on observe que l'augmentation de la quantité d'interface induite par l'action du NaCas fait diminuer la densité de gouttes d'huile à l'interface, la quantité d'huile restant constante pour une surface plus grande. Le recuit quant à lui fait grossir la morphologie donc diminuer la quantité d'interface, ce qui a pour effet de concentrer les gouttes d'huile à l'interface. A la plus forte concentration de caséinate de sodium, on observe de façon disparate des microréservoirs d'HNO stabilisés par le NaCas qui n'ont pas été extraits lors de la dissolution sélective du POE : en plus de stabiliser l'interface PCL/POE et les microgouttelettes d'huile, le caséinate de sodium permet une meilleure adhésion des gouttes d'huiles à l'interface. Il aurait été intéressant d'étudier la migration d'autres huiles que l'huile de noisette dans le système PCL/POE/NaCas. En effet, la tension interfaciale est encore abaissée par rapport au système PCL/POE : on pourrait s'attendre à voir les huiles PDMS à l'interface sous forme de plus petites gouttes.

Enfin, dans le *Chapitre 6*, on a utilisé comme agent de réticulation de la protéine un polysaccharide modifié par oxydation douce. L'amidon oxydé a été caractérisé et on s'est assuré que la réaction de réticulation NaCas/amidon oxydé se produit bien dans les conditions du mélange (8 minutes à 100 °C). Deux stratégies d'incorporation de l'amidon oxydé au mélange ont été envisagées. La première consiste à introduire l'amidon oxydé via l'émulsion de caséinate de sodium aqueux avec l'huile de noisette. Les différents mélanges réalisés selon cette stratégie montrent que l'amidon oxydé ne

consolide pas les gouttes d'huile, même en augmentant les quantités d'huile de noisette, de caséinate de sodium et d'amidon oxydé. Dans la deuxième stratégie, l'amidon oxydé est introduit via une dispersion dans l'huile de noisette après que le mélange PCL/POE/NaCas aqueux soit fondu et stabilisé. On observe une phase hétérogène par microscopie électronique qui peut être attribuée à l'amidon oxydé. Celui-ci serait donc retenu à l'interface via ce procédé d'incorporation, mais il ne se positionne pas autour des gouttelettes d'huile. Les problèmes rencontrés avec l'amidon oxydé peuvent s'expliquer par le fait qu'il est très peu concentré et reste sous forme de grains lors de son incorporation. Les grains subissent du cisaillement, se déforment et se comportent comme une charge. Il faudrait davantage travailler la formulation et s'assurer que l'amidon oxydé est dissout au moment de l'incorporation dans le mélange.

Ces travaux sont donc une première étape dans l'élaboration de matériaux fonctionnels poreux présentant des microréservoirs actifs à leur surface. Nous avons réussi à contrôler la dispersion des microréservoirs grâce aux tensions interfaciales des différents composants du mélange, à stabiliser des gouttes d'huile à l'interface d'un mélange polymère co-continu, et par l'action d'un tensioactif une partie des microréservoirs a pu résister à l'extraction par l'eau. Les systèmes étudiés sont singuliers par les différences de polarité et de viscosité présentes, et les effets obtenus sont observés avec de très faibles quantités d'additif. La limite de cette étude est la durée et la difficulté de la caractérisation des matériaux.

Les prochains défis pour parvenir à la structure proposée en introduction sont la consolidation des microréservoirs pour qu'ils résistent complètement à l'extraction, l'introduction d'un principe actif lipophile dans la phase huile, et la libération contrôlée de l'actif. On pourrait aussi s'intéresser à des systèmes avec d'autres matrices polymères, par exemple des protéines végétales ou des polysaccharides si l'on préfère utiliser des polymères d'origine naturelle. On pourrait étudier la dispersion d'actifs hydrophiles plutôt que les huiles lipophiles utilisées dans ces travaux, voire utiliser les micro-grains d'amidon comme vecteur d'un principe actif.

REFERENCES

- [1] P. Pötschke et D. R. Paul, «Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends,» *Journal of Macromolecular Science*, vol. C43(1), pp. 87-141, 2007.
- [2] G. I. Taylor, «The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid,» *Proceedings of the Royal Society*, vol. 138(834), pp. 41-48, 1932.
- [3] G. I. Taylor, «The formation of emulsions in definable fields of flow,» *Proc. R. Soc. London A*, vol. 146, pp. 501-523, 1934.
- [4] F. D. Rumscheidt et S. G. Mason, «Flow, Particle motions in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow,» *Journal of Colloid Science*, vol. 16, pp. 238-261, 1961.
- [5] J. J. Elmendorp et R. J. Maalcke, «A Study on Polymer Blending Microrheology: Part I,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 25(16), pp. 1041-1047, 1985.
- [6] R. G. Cox, «The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow,» *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 37(3), pp. 601-623, 1969.
- [7] H. Vanoene, «Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 40(3), pp. 448-467, 1972.
- [8] S. L. Sakellariadesi et A. J. McHugh, «Structure Formation During Polymer Blend Flows,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 27(22), pp. 1662-1674, 1987.
- [9] C. E. Scott et C. W. Macosko, «Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending,» *Polymer Bulletin*, vol. 26, pp. 341-348, 1991.
- [10] C. E. Scott et C. W. Macosko, «Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending,» *Polymer*, vol. 36(3), pp. 461-470, 1995.
- [11] U. Sundararaj, Y. Dori et C. W. Macosko, «Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology,» *Polymer*, vol. 36(10), pp. 1957-1968, 1994.
- [12] U. Sundararaj et C. W. Macosko, «Evidence for Inversion of Phase Continuity During Morphology Development in Polymer Blending,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 36(13), pp. 1759-1781, 1996.
- [13] S. Guido, «Shear-induced droplet deformation: Effects of confined geometry and viscoelasticity,» *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 16, pp. 61-70, 2011.

- [14] H. P. Grace, «Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems,» *Chemical Engineering Communications*, vol. 14, pp. 225-277, 1982.
- [15] R. De Bruijn, «Deformation and Breakup of drops in simple shear flow,» 1989.
- [16] I. Fortelný et J. Juza, «Description of the Droplet Size Evolution in Flowing Immiscible Polymer Blends,» *Polymers*, vol. 11(761), 2019.
- [17] V. T. Tsakalos, P. Navard et E. Peuvrel-Disdier, «Deformation and breakup mechanisms of single drops during shear,» *Journal of Rheology*, vol. 42, pp. 1403-1417, 1998.
- [18] P. G. Ghodgaonkar et U. Sundararaj, «Prediction of Dispersed Phase Drop Diameter in Polymer Blends: The Effect of Elasticity,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 36(12), pp. 1656-1665, 1996.
- [19] F. C. P. J. Mighri et A. Ajji, «Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow,» *Journal of Rheology*, vol. 42, pp. 1477-1490, 1998.
- [20] V. Sibillo, S. Guido, F. Greco et P. L. Maffettone, «Single Drop Dynamics under Shearing Flow in Systems with a Viscoelastic Phase,» *Macromolecular Symposia*, vol. 228, pp. 31-39, 2005.
- [21] P. P. Varanasi, M. E. Ryan et P. Stroeve, «Experimental-Study on the Breakup of Model Viscoelastic Drops in Uniform Shear-Flow,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, pp. 1858-1866, 1994.
- [22] I. Fortelný et A. Zivny, «Theory of Competition Between Breakup and Coalescence of Droplets in Flowing Polymer Blends,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 35(23), pp. 1872-1877, 1995.
- [23] J. J. Elmendorp et A. K. V. D. Vegt, «A Study on Polymer Blending Microrheology: Part IV. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 26(19), pp. 1332-1338, 1986.
- [24] L. N. Andradi et G. P. Hellmann, «Morphologies of Mechanically Mixed Amorphous Blends Before and After Annealing,» *Polymer engineering and science*, vol. 35(8), pp. 693-702, 1995.
- [25] K. Binder et D. Stauffer, «Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures,» *Physical review letters*, vol. 33(17), pp. 1006-1009, 1974.
- [26] R. C. Willmense, E. J. J. Ramaker, J. V. Dam et A. P. D. Boer, «Coarsening in Molten Quiescent Polymer Blends: The Role of the Initial Morphology,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 39(9), pp. 1717-1725, 1999.

- [27] P. Sarazin et B. D. Favis, «Influence of temperature-induced coalescence effects on co-continuous morphology in poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene blends,» *Polymer*, vol. 46, pp. 5966-5978, 2005.
- [28] L. Jelinkova, P. Svoboda, P. Saha et T. Inoue, «Kinetics of coarsening in immiscible poly (ϵ -caprolactone)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends,» *Polymer Journal*, vol. 44, pp. 155-161, 2012.
- [29] Z. Yuan et B. D. Favis, «Coarsening of Immiscible Co-Continuous Blends During Quiescent Annealing,» *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 51(1), pp. 271-280, 2005.
- [30] C.-L. Zhang, L.-F. Feng, J. Zhao, H. Huang, S. Hoppe et G.-H. Hu, «Efficiency of graft copolymers at stabilizing co-continuous polymer blends during quiescent annealing,» *Polymer*, vol. 49, pp. 3462-3469, 2008.
- [31] J. R. Bell, K. Chang, C. R. Lopez-Barron, C. W. Macosko et D. C. Morse, «Annealing of Cocontinuous Polymer Blends: Effect of Block Copolymer Molecular Weight and Architecture,» *Macromolecules*, vol. 43, pp. 5024-5032, 2010.
- [32] E. D. Siggia, «Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures,» *Physical Review A*, vol. 20(2), pp. 595-605, 1979.
- [33] E. Scholten, L. M. C. Sagis et E. v. d. Linden, «Coarsening Rates of Bicontinuous Structures in Polymer Mixtures,» *Macromolecules*, vol. 38, pp. 3515-3518, 2005.
- [34] C. R. Lopez-Barron et C. W. Macosko, «A new model for the coarsening of cocontinuous morphologies,» *Soft Matter*, vol. 6, pp. 2637-2647, 2010.
- [35] L. P. McMaster, «A Framework for Interpreting the Coarsening and Structural Evolution of Two Co-Continuous Immiscible Viscous Fluids,» *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 62(11), pp. 4140-4156, 2016.
- [36] Z. Yuan et B. D. Favis, «Macroporous poly(l-lactide) of controlled pore size derived from the annealing of co-continuous polystyrene/poly(l-lactide) blends,» *Biomaterials*, vol. 25, pp. 2161-2170, 2004.
- [37] T. Gong, R.-Y. Bao, Z.-Y. Liu, B.-H. Xie, M.-B. Yang et W. Yang, «The effect of chain mobility on the coarsening process of co-continuous, immiscible polymer blends under quiescent melt annealing,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 12712-12719, 2017.
- [38] L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, New-York and London: Plenum Press, 1981.
- [39] J. Lyngaaegorgensen, K. L. Rasmussen, E. A. Chtcherbakova et L. A. Utracki, «Flow Induced Deformation of Dual-Phase Continuity in Polymer Blends and Alloys. Part I,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 39(6), pp. 1060-1071, 1999.

- [40] W. Gergen, R. Lutz et S. Davison, «Hydrogenated block copolymers in thermoplastic elastomer interpenetrating polymer networks,» chez *Thermoplastic Elastomers*, Munich, Hanser Publications, 1996.
- [41] R. C. Willemse, A. P. d. Boer, J. v. Dam et A. D. Gotsis, «Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model,» *Polymer*, vol. 39(24), pp. 5879-5887, 1998.
- [42] R. Willemse, «Co-continuous morphologies in polymer blends:stability,» *Polymer*, vol. 40, pp. 2175-2178, 1999.
- [43] I. Charfeddine, J.C.Majesté, C.Carrot et O.Lhost, «A model for the prediction of the morphology of immiscible blends of polymers,» *Polymer*, vol. 193, 2020.
- [44] R. C. Willemse, A. P. d. Boer, J. v. Dam et A. D. Gotsis, «Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension,» *Polymer*, vol. 40, pp. 827-834, 1999.
- [45] E. Schwach et L. Avérous, «Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties,» *Polymer International*, vol. 53, pp. 2115-2124, 2004.
- [46] C. Chuai, K. Almdal et J. Lyngaae-Jørgensen, «Phase continuity and inversion in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends,» *Polymer*, vol. 44, pp. 481-493, 2003.
- [47] N. Kitayama, H. K. et D. Paul, «Reactive compatibilization of nylon 6/styrene-acrylonitrile copolymer blends. Part 1. Phase inversion behavior,» *Polymer*, vol. 41, pp. 804-8052, 2000.
- [48] R. M. Ho, C. H. Wu et A. C. Su, «Morphology of Plastic/Rubber Blends,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 30(9), pp. 511-518, 1990.
- [49] L. A. Utracki, «On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends,» *Journal of Rheology*, vol. 35, pp. 1615-1637, 1991.
- [50] D. Paul et J. Barlow, «Polymer Blends,» *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*, vol. 18, p. 108, 1980.
- [51] V. Metelkin et B. VS, «Formation of a continuous phase in heterogenous polymer mixtures,» *Colloid Journal of USSR*, vol. 46, pp. 425-429, 1984.
- [52] A. Luciani et J. Jarrin, «Morphology Development in Immiscible Polymer Blends,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 36(12), pp. 1619-1626, 1996.
- [53] B. D. Favis et J. P. Chalifoux, «Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends,» *Polymer*, vol. 29, pp. 1761-1767, 1988.
- [54] G. M. Jordhamo, J. A. Manson et L. H. Sperling, «Phase Continuity and Inversion in Polymer Blends and Simultaneous Interpenetrating Networks,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 26(8), pp. 517-524, 1986.

- [55] D. Bourry et B. D. Favis, «Cocontinuity and Phase Inversion in HDPE/PS Blends: Influence of Interfacial Modification and Elasticity,» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 36, pp. 1889-1899, 1998.
- [56] C. Antunes, M. v. Duin et A. Machado, «Morphology and phase inversion of EPDM/PP blends – Effect of viscosity and elasticity,» *Polymer Testing*, vol. 30, pp. 907-915, 2011.
- [57] S. Steinmann, W. Gronski et C. Friedrich, «Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion,» *Polymer*, vol. 42, pp. 6619-6629, 2001.
- [58] J. Li, P. L. Ma et B. D. Favis, «The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends,» *Macromolecules*, vol. 35, pp. 2005-2016, 2002.
- [59] J. K. Lee et C. D. Han, «Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer,» *Polymer*, vol. 40, pp. 6277-6296, 1999.
- [60] J. He, W. Bu et J. Zeng, «Co-phase continuity in immiscible binary polymer blends,» *Polymer*, vol. 38(26), pp. 6347-6353, 1997.
- [61] W. Bu et J. He, «The Effect of Mixing Time on the Morphology of Immiscible Polymer Blends,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, pp. 1445-1456, 1996.
- [62] U. Sundararaj et C. W. Macosko, «Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization,» *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2647-2657, 1995.
- [63] A. P. Plochocki, S. S. Dalgli et R. D. Andrews, «The Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer: Effects of Industrial Mixing Processes and of Coalescence,» *Polymer Engineerin and Science*, vol. 30(12), pp. 741-752, 1990.
- [64] S. Torza et S. G. Mason, «Three-Phase Interactions In Shear and Electrical Fields,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 33(1), pp. 67-83, 1970.
- [65] S. Torza, «Interfacial phenomena in shear and electrical fields,» 1970.
- [66] W. D. Harkins et A. Feldman, «Films. The spreading of liquids and the spreading coefficient,» *The Journal of the American Chemical Society*, vol. 44(12), pp. 2665-2685, 1922.
- [67] R. S. Allan et S. G. Mason, «Effects of electric fields on coalescence in liquid+liquid systems,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pp. 2027-2040, 1961.
- [68] A. Mar et S. Mason, «Coalescence in three-phase fluid systems,» *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 224(2), pp. 161-172, 1968.

- [69] S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers et V. H. Watkins, «Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies,» *Polymer*, vol. 29, pp. 1598-1602, 1988.
- [70] J. Reignier et B. D. Favis, «Control of the Subinclusion Microstructure in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends,» *Macromolecules*, vol. 33, pp. 6998-7008, 2000.
- [71] Z. Su, Q. Li, Y. Liu, H. Xu, W. Guo et C. Wu, «Phase Structure of Compatibilized Poly(Lactic Acid)/Linear Low-Density Polyethylene Blends,» *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 48, pp. 823-833, 2009.
- [72] N. Virgilio, C. Marc-Aurèle et B. D. Favis, «Novel Self-Assembling Close-Packed Droplet Array at the Interface in Ternary Polymer Blends,» *Macromolecules*, vol. 42, pp. 3405-3416, 2009.
- [73] P. Le Corroller et B. D. Favis, «Effect of viscosity in ternary polymer blends displaying partial wetting phenomena,» *Polymer*, vol. 52, pp. 3827-3834, 2011.
- [74] R. Dou, S. Li, Y. Shao, B. Yin et M. Yang, «Insight into the formation of a continuous sheath structure for the PS phase in tri-continuous PVDF/PS/HDPE blends,» *RSC Advances*, vol. 6, pp. 439-447, 2016.
- [75] J. Zhang, S. Ravati, N. Virgilio et B. D. Favis, «Ultralow Percolation Thresholds in Ternary Cocontinuous Polymer Blends,» *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8817-8820, 2007.
- [76] A. M. Zolali et B. D. Favis, «Partial to complete wetting transitions in immiscible ternary blends with PLA: the influence of interfacial confinement,» *Soft Matter*, vol. 13, pp. 2844-2856, 2017.
- [77] S. Ravati et B. D. Favis, «Interfacial coarsening of ternary polymer blends with partial and complete wetting structures,» *Polymer*, vol. 54, pp. 6739-6751, 2013.
- [78] H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdic et D. J. Meieri, «Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems,» *Polymer*, vol. 38(4), pp. 785-794, 1997.
- [79] J. Reignier, B. D. Favis et M.-C. Heuzey, «Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blend,» *Polymer*, vol. 44, pp. 49-59, 2003.
- [80] J. Reignier et B. D. Favis, «Core–Shell Structure and Segregation Effects in Composite Droplet Polymer Blends,» *Materials, Interfaces, and electrochemical phenomena*, vol. 49(4), pp. 1014-1023, 2003.
- [81] A. Babaei et A. Arefazar, «Phase Structure of Polyamide 6/Poly(styrene-co-acrylonitrile) and Poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) or Poly(maleated Styrene/Ethylene-co-Butylene/Styrene) Ternary Blends,» *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 53, pp. 1377-1393, 2014.

- [82] M. Khoshnood, A. Babaei et E. Zabihi, «Towards Finding The Best Existing Model for Prediction of Morphology of Ternary Polymer Blends,» *Journal of macromolecular science, Part B: Physics*, vol. 56(8), pp. 541-552, 2017.
- [83] S. Shokoohi et A. Arefazar, «A review on ternary immiscible polymer blends: morphology and effective parameters,» *Polymers Advanced Technologies*, vol. 20, pp. 433-447, 2009.
- [84] A. M. Zolali et B. D. Favis, «Partial and Complete Wetting in Ultralow Interfacial Tension Multiphase Blends with Polylactide,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, pp. 12708-12719, 2016.
- [85] S. Ravati et B. D. Favis, «Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting,» *Polymer*, vol. 51, pp. 4547-4561, 2010.
- [86] N. Virgilio, P. Desjardins, G. L'Espérance et B. D. Favis, «In Situ Measure of Interfacial Tensions in Ternary and Quaternary Immiscible Polymer Blends Demonstrating Partial Wetting,» *Macromolecules*, vol. 42, pp. 7518-7529, 2009.
- [87] N. Virgilio, P. Sarazin et B. Favis, «Towards ultraporous poly(L-lactide) scaffolds from quaternary immiscible polymer blends,» *Biomaterials*, vol. 31, pp. 5719-5728, 2010.
- [88] N. Virgilio, P. Sarazin et B. D. Favis, «Ultraporous poly(L-lactide) scaffolds prepared with quaternary immiscible polymer blends modified by copolymer brushes at the interface,» *Polymer*, vol. 52, pp. 1483-1489, 2011.
- [89] N. Virgilio et B. D. Favis, «Self-Assembly of Janus Composite Droplets at the Interface in Quaternary Immiscible Polymer Blends,» *Macromolecules*, vol. 44, pp. 5850-5856, 2011.
- [90] P. Le Corroller et B. D. Favis, «Droplet-in-Droplet Polymer Blend Microstructures: a Potential Route Toward the Recycling of Co-mingled Plastics,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, pp. 2062-2074, 2012.
- [91] L. Adragna, F. Couenne, P. Cassagnau et C. Jallut, «Modeling of the Complex Mixing Process in Internal Mixers,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 7328-7339, 2007.
- [92] C. Bétron, P. Cassagnau et V. Bounor-Legaré, «Control of diffusion and exudation of vegetable oils in EPDM copolymers,» *European Polymer Journal*, vol. 82, pp. 102-113, 2016.
- [93] F. Rodriguez-Gonzalez, B. Ramsay et B. Favis, «Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 58, pp. 139-147, 2004.
- [94] M. Slouf, G. Radonjic, D. Hlavata et A. Sikora, «Compatibilized iPP/aPS Blends: The Effect of the Viscosity Ratio of the Components on the Blends Morphology,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, pp. 2236-2249, 2006.

- [95] K. Verilhac, M. Desse, C. Carrot et F. Fenouillot, «Mixing of polar and nonpolar molten olefinic copolymer with polar liquids in conditions of very low viscosity ratio: Shear dominated flows,» *Journal of Rheology*, vol. 60, pp. 1121-1135, 2016.
- [96] C. E. Scott et S. K. Joung, «Viscosity Ratio Effects in the Compounding of Low Viscosity, Immiscible Fluids Into Polymeric Matrices,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 36(12), pp. 1666-1674, 1996.
- [97] L. G. Cardoso, J. C. P. Santos, G. P. Camilloto, A. L. Miranda, J. I. Druzian et A. G. Guimarães, «Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation,» *Industrial Crops & Products*, vol. 108, pp. 388-397, 2017.
- [98] M. Stramarkou, V. Oikonomopoulou, T. Missirli, I. Thanassoulia et M. Krokida, «Encapsulation of Rosemary Essential Oil into Biodegradable Polymers for Application in Crop Management,» *Journal of Polymers and the Environment*, 2020.
- [99] G. Yilmaz, R. Jongboom, H. Feil et W. E. Hennink, «Encapsulation of sunflower oil in starch matrices via extrusion: effect of the interfacial properties and processing conditions on the formation of dispersed phase morphologies,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 45, pp. 403-410, 2001.
- [100] M. Emin, N. Hardt, A. v. d. Goot et H. Schuchmann, «Formation of oil droplets in plasticized starch matrix in simple shear flow,» *Journal of Food Engineering*, vol. 112, pp. 200-207, 2012.
- [101] M. Emin, U. Schmidt, A. v. d. Goot et H. Schuchmann, «Coalescence of oil droplets in plasticized starch matrix in simple shear flow,» *Journal of Food Engineering*, vol. 113, pp. 453-460, 2012.
- [102] M. Emin et H. Schuchmann, «Droplet breakup and coalescence in a twin-screw extrusion processing of starch based matrix,» *Journal of Food Engineering*, vol. 116, pp. 118-129, 2013.
- [103] K. Chang, M. L. Robertson et M. A. Hillmyer, «Phase Inversion in Polylactide/Soybean Oil Blends Compatibilized by Poly(isoprene-b-lactide) Block Copolymers,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1(10), pp. 2390-2399, 2009.
- [104] M. L. Robertson, J. M. Paxton et M. A. Hillmyer, «Tough Blends of Polylactide and Castor Oil,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, pp. 3402-3410, 2011.
- [105] M. N. Araújo, L. L. Y. Visconte, D. W. Barreto, V. A. Escócio, A. L. N. d. Silva, A. M. F. d. Sousa et E. B. A. V. Pacheco, «The Use of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) in PP/HIPS Blends: Morphological, Thermal, Mechanical and Rheological Properties,» *Materials*, vol. 12, pp. 1904-1929, 2019.
- [106] C. Jégat, N. Virgilio et B. D. Favis, «Self-assembly of oil microdroplets at the interface in co-continuous polymer blends,» *European Polymer Journal*, vol. 93, pp. 259-271, 2017.

- [107] S. S. Sagiri, A. Anis et K. Pal, «Review on Encapsulation of Vegetable Oils: Strategies, Preparation Methods, and Applications,» *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55(3), pp. 291-311, 2015.
- [108] C. Cerclé et B. D. Favis, «Generalizing interfacial modification in polymer blends,» *Polymer*, vol. 53, pp. 4338-4343, 2012.
- [109] M. Trifkovic, A. Hedegaard, K. Huston, M. Sheikhzadeh et C. W. Macosko, «Porous Films via PE/PEO Cocontinuous Blends,» *Macromolecules*, vol. 45, pp. 6036-6044, 2012.
- [110] M. Trifkovic, A. T. Hedegaard, M. Sheikhzadeh, S. Huang et C. W. Macosko, «Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays,» *Macromolecules*, vol. 48(13), pp. 4631-4644, 2015.
- [111] O. Y. Golubeva, E. N. Korytkova et V. V. Gusarov, «Hydrothermal Synthesis of Magnesium Silicate Montmorillonite for Polymer-Clay Nanocomposites,» *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 78(1), pp. 26-32, 2005.
- [112] P. K. S. Mural, B. Kumar, G. Madras et a. S. Bose, «Chitosan Immobilized Porous Polyolefin As Sustainable and Efficient Antibacterial Membranes,» *ACS sustainable chemistry & engineering*, vol. 4, pp. 862-870, 2016.
- [113] P. K. S. Mural, A. Banerjee, M. S. Rana, A. Shukla, B. Padmanabhan, S. Bhadra, G. Madras et S. Bose, «Polyolefin based antibacterial membranes derived from PE/PEO blends compatibilized with amine terminated graphene oxide and maleated PE,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 17635-17648, 2014.
- [114] P. K. S. Mural, G. Madrasa et S. Bose, «Positive temperature coefficient and structural relaxations in selectively localized MWNTs in PE/PEO blends,» *RSC Advances*, vol. 4, pp. 4943-4954, 2014.
- [115] P. K. S. Mural, a. M. S. Rana, G. Madras et S. Bose, «PE/PEO blends compatibilized by PE brush immobilized on MWNTs: improved interfacial and structural properties,» *RDC Advances*, vol. 4, pp. 16250-16259, 2014.
- [116] J. Li, Y. Zhang, Y. Jiaco, Y. Shang, H. Huo et S. Jiang, «Miscibility and rheologically determined phase diagram of poly(ethylene oxide)/poly(ϵ -caprolactone) blends,» *Polymer Bulletin*, vol. 68, pp. 1405-1423, 2012.
- [117] W.-T. Chuang, K.-S. Shih et P.-D. Hong, «Kinetics of Phase Separation in Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(ethylene glycol) Blends,» *Journal of Polymer Research*, vol. 12, pp. 197-204, 2005.
- [118] J. Reignier et M. A. Huneault, «Preparation of interconnected poly(ϵ -caprolactone) porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching,» *Polymer*, vol. 47, pp. 4703-4717, 2006.

- [119] N. G. Mehr, X. Li, M. B. Ariganello, C. D. Hoemann et B. D. Favis, «Poly(ϵ -caprolactone) scaffolds of highly controlled porosity and interconnectivity derived from co-continuous polymer blends: model bead and cell infiltration behavior,» *Journal of Material Science*, vol. 25, pp. 2083-2093, 2014.
- [120] J. Ye, X. Liao, W. Xiao, S. Li, Q. Yang et G. Li, «The effects of molecular weight and supercritical CO₂ on the phase morphology of organic solvent free porous scaffolds,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 140, pp. 279-289, 2018.
- [121] M. J. Garcia-Campo, L. Quiles-Carrillo, J. Masia, M. J. Reig-Pérez, N. Montanes et R. Balart, «Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of Poly(lactic acid)-PLA, Poly(ϵ -caprolactone)-PCL and Poly(3-hydroxybutyrate)-PHB,» *Materials*, vol. 10, pp. 1339-1357, 2017.
- [122] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, J. Lagaron, R. Balart et S. Torres-Giner, «On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour,» *Polymer International*, vol. 67(10), pp. 1341-1351, 2018.
- [123] Z. Xiong, Y. Yang, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, Z. Tang et J. Zhu, «Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, pp. 810-816, 2013.
- [124] Y. Han, J. Shi, L. Mao, Z. Wang et L. Zhang, «Improvement of Compatibility and Mechanical Performances of PLA/PBAT Composites with Epoxidized Soybean Oil as Compatibilizer,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, pp. 21779-21790, 2020.
- [125] A. Burkov, A. Kraev, M. Grishin, R. Vesnin, S. Fomin et A. Iordanskii, «Structural Features and Properties' Characterization of Polylactic Acid/Natural Rubber Blends with Epoxidized Soybean Oil,» *Polymers*, vol. 13, pp. 1101-1112, 2021.
- [126] S. C. Mauck, S. Wang, W. Ding, B. J. Rohde, C. K. Fortune, G. Yang, S.-K. Ahn et M. L. Robertson, «Biorenewable Tough Blends of Polylactide and Acrylated Epoxidized Soybean Oil Compatibilized by a Polylactide Star Polymer,» *Macromolecules*, vol. 49(5), pp. 1605-1615, 2016.
- [127] D. Oliveira de Castro, E. Frollini, A. Ruvoilo-Filho et A. Dufresne, «“Green Polyethylene” and Curaua Cellulose Nanocrystal Based Nanocomposites: Effect of Vegetable Oils as Coupling Agent and Processing Technique,» *Journal of polymer science, part B: polymer physics*, vol. 53, pp. 1010-1019, 2015.
- [128] A. Carbonell-Verdu, J. M. Ferri, F. Dominici, T. Boronat, L. Sanchez-Nacher, R. Balart et L. Torre, «Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives,» *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 12(9), pp. 808-823, 2018.

- [129] R. Tejada-Oliveros, R. Balart, J. Ivorra-Martinez, J. Gomez-Caturla, N. Montanes et L. Quiles-Carrillo, «Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging,» *Molecules*, vol. 26, pp. 240-258, 2021.
- [130] N. Hayeemasae, Z. Sensem, I. Surya, K. Sahakaro et H. Ismail, «Synergistic Effect of Maleated Natural Rubber and Modified Palm Stearin as Dual Compatibilizers in Composites Based on Natural Rubber and Halloysite Nanotubes,» *Polymers*, vol. 12, pp. 766-779, 2020.
- [131] S. Huang, H. Sun, J. Sun, G. Li et X. Chen, «Biodegradable tough blends of poly(L-lactide) and poly(castor oil)–poly(L-lactide) copolymer,» *Materials Letters*, vol. 133, pp. 87-90, 2014.
- [132] A. Marais, J. J. Kochumalayil, C. Nilssona, L. Fogelströma et E. K. Gamstedt, «Toward an alternative compatibilizer for PLA/cellulose composites: Grafting of xyloglucan with PLA,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, pp. 1038-1043, 2012.
- [133] N. Sibold, C. Dufour, F. Gourbilleau, M.-N. Metzner, C. Lagrève, L. L. Pluart, P.-J. Madec et T.-N. Pham, «Montmorillonite for clay-polymer nanocomposites: Intercalation of tailored compounds based on succinic anhydride, acid and acid salt derivatives—a review,» *Applied Clay Science*, vol. 38, pp. 130-138, 2007.
- [134] M. Zygo, M. Lipinska, Z. Lu, M. Ilčíková, M. R. Bockstaller, J. Mosnacek et J. Pietrasik, «New type of montmorillonite compatibilizers and their influence on viscoelastic properties of ethylene propylene diene and methyl vinyl silicone rubbers blends,» *Applied Clay Science*, vol. 183, 2019.
- [135] H. E. Mayasari, A. Y. Wirapraja et I. Setyorini, «The blending of NBR/EPDM with montmorillonite as compatibilizer: The effect of different accelerator,» *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, vol. 36(1), pp. 01-08, 2020.
- [136] Y. Mohammadpour et A. A. Katbab, «Effects of the Ethylene–Propylene–Diene Monomer Microstructural Parameters and Interfacial Compatibilizer Upon the EPDM/Montmorillonite Nanocomposites Microstructure: Rheology/Permeability Correlation,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 4209-4218, 2007.
- [137] M. D. Samper-Madrigal, O. Fenollar, F. Dominici, R. Balart et J. M. Kenny, «The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene–thermoplastic starch blends for environmentally friendly films,» *Journal of Material Science*, vol. 50, pp. 863-872, 2015.
- [138] A. Chikh, A. Benhamida, M. Kaci, A. Bourmaud et S. Bruzard, «Recyclability assessment of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene succinate) blends: Combined influence of sepiolite and compatibilizer,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 142, pp. 234-243, 2017.
- [139] E. Dickinson, «Properties of Emulsions Stabilized with Milk Proteins: Overview of Some Recent Developments,» *Journal of Dairy Science*, vol. 80, pp. 2607-2619, 1997.

- [140] C. C. Sanchez et J. M. R. Patino, «Interfacial, foaming and emulsifying characteristics of sodium caseinate as influenced by protein concentration in solution,» *Food Hydrocolloids*, vol. 19, pp. 407-416, 2005.
- [141] D. G. Dalgleish, M. Srinivasan et H. Singh, «Surface Properties of Oil-in-Water Emulsion Droplets Containing Casein and Tween 60,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 43(9), pp. 2351-2355, 1995.
- [142] J. Surh, E. A. Decker et D. J. McClements, «Influence of pH and pectin type on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil-in-water emulsions,» *Food Hydrocolloids*, vol. 20, pp. 607-618, 2006.
- [143] J. Xue, «Essential Oil Nanoemulsions Prepared with Natural Emulsifiers for Improved Food Safety,» Knoxville, Tennessee, 2015.
- [144] Y. Feng et Y. Lee, «Surface modification of zein colloidal particles with sodium caseinate to stabilize oil-in-water pickering emulsion,» *Food Hydrocolloids*, vol. 56, pp. 292-302, 2016.
- [145] L. Day, M. Xu, P. Hoobin, I. Burgar et M. Augustin, «Characterisation of fish oil emulsions stabilised by sodium caseinate,» *Food Chemistry*, vol. 105, pp. 469-479, 2007.
- [146] A. A. Ghani, R. Francoise, H. Shiga, T. L. Neoh, S. Adachi et H. Yoshii, «Surface Oil Measurement for Spray-dried Fish Oil Microcapsules Using Nile Red and Confocal Laser Scanning Microscopy,» *Food Science and Technology Research*, vol. 23(4), pp. 503-509, 2017.
- [147] S. A. Hogan, B. F. McNamee, E. D. O'Riordan et M. O'Sullivan, «Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends,» *International Dairy Journal*, vol. 11, pp. 137-144, 2001.
- [148] M. Pereda, M. I. Aranguren et N. E. Marcovich, «Effect of Crosslinking on the Properties of Sodium Caseinate Films,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116(1), pp. 18-26, 2010.
- [149] S. K. Bajpai, M. Bajpai et F. F. Shah, «Alginate dialdehyde (AD)-crosslinked casein films: synthesis, characterization and water absorption behavior,» *Designed Monomers and Polymers*, vol. 19(5), pp. 406-419, 2016.
- [150] G. Génin, «L'insolubilisation de la caséine par l'amidon dialdéhydrique,» *Le Lait, INRA Editions*, vol. 42, pp. 274-280, 1962.
- [151] K. D. Schwenke, L. Prah, E. F. Titova et E. M. Belavtse, «Chemical Modification of Proteins. Part 6. Further Studies on Gelation of Casein after Modification by Dialdehyde Starch,» *Die Nahrung*, vol. 23(7), pp. 749-756, 1979.
- [152] C. Alasalvar, J. S. Amaral et F. Shahidi, «Functional Lipid Characteristics of Turkish Tombul Hazelnut (*Corylus avellana* L.),» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54(26), pp. 10177-10183, 2006.

- [153] B. R. Moser, «Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleic peanut and walnut oils and evaluation as biodiesel,» *Fuel*, vol. 92, pp. 231-238, 2012.
- [154] E. A. Melo-Espinosa, Y. Sánchez-Borroto, R. Piloto-Rodríguez, R. Sierens, J. Roger-Riba et A. Christopher-Hansen, «Surface tension prediction of vegetable oils using artificial neural networks and multiple linear regression,» *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 886-895, 2014.
- [155] G. A. Morris, «The self-assembly and structure of caseins in solution,» *Biotechnology & genetic engineering reviews*, vol. 19, pp. 357-376, 2002.
- [156] G. A. Morris, I. M. Sims et A. J. Robertson, «Investigation into the physical and chemical properties of sodium caseinate-maltodextrin glyco-conjugates,» *Food Hydrocolloids*, vol. 18, pp. 1007-1014, 2004.
- [157] J. Simões, A. S. Moreira, E. d. Costa, D. Evtugin, P. Domingues, F. M. Nunes, M. A. Coimbra et M. R. M. Domingues, «Oxidation of amylose and amylopectin by hydroxyl radicals assessed by electrospray ionisation mass spectrometry,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 148, pp. 290-299, 2016.
- [158] Y. Zuo, W. Liu, J. Xiao, X. Zhao, Y. Zhu et Y. Wu, «Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 103, pp. 1257-1264, 2017.
- [159] E. M. Fry, E. J. W. Jr. et C. S. Hudson, «A Novel Type of Cannizzaro Reaction,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 64(4), pp. 872-873, 1942.
- [160] M. Ziegler-Borowska, K. Wegrzynowska-Drzymalska, D. Chelminiak-Dudkiewicz, J. Kowalonek et H. Kaczmarek, «Photochemical Reactions in Dialdehyde Starch,» *Molecules*, vol. 23, 2018.
- [161] V. R. Patel, G. G. Dumancas, L. C. K. Viswanath, R. Maples et B. J. J. Subong, «Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production,» *Lipid Insights*, vol. 9, 2016.
- [162] D. E. Kherroub, M. Belbachir et S. Lamouri, «Green Polymerization of Hexadecamethylcyclotrasiloxane Using an Algerian Proton Exchanged Clay Called Maghnite-H⁺,» *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 13(1), pp. 36-46, 2018.
- [163] S. Brouillet-Fourmann, C. Carrot, N. Mignard et F. Prochazka, «On the Use of an Internal Mixer For the Rheological Characterization of Maize Starch,» *Applied Rheology*, vol. 12(4), pp. 192-199, 2002.
- [164] D. Barbier, «Elaboration de nouvelles approches expérimentales et théoriques du comportement rhéologique de mélanges de polymères incompatibles,» 2006.
- [165] M. O'Neil, *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013.

- [166] P. A. Small, «Some factors affecting the solubility of polymers,» *Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, pp. 71-80, 1953.
- [167] M. M. Coleman, C. J. S. D. E. Bhagwagar et P. C. Painter, «A practical guide to polymer miscibility,» *Polymer reviews*, vol. 31, pp. 1187-1203, 1990.
- [168] C. M. Hansen, «The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient,» Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
- [169] F. Cataldo et T. D. Ros, *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Springer, 2008.
- [170] S. Gårdebjer, b. M. Andersson, J. Engström, P. Restorp, M. Persson et A. Larsson, «Using Hansen solubility parameters to predict the dispersion of nano-particles in polymeric films,» *Polymer Chemistry*, vol. 7, pp. 1756-1764, 2016.
- [171] T. Uragami, I. Sumida, T. Miyata, T. Shiraiwa et H. Tamura, «Pervaporation Characteristics in Removal of Benzene from Water through Polystyrene-Poly (Dimethylsiloxane) IPN Membranes,» *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 169-179, 2011.
- [172] Z. Zhou, L. Fang, Y. Cao, W. Wang, J. Wang, Y. Yang et Y. Liu, «Determination of Hansen solubility parameters of halloysite nanotubes and prediction of its compatibility with polyethylene oxide,» *Colloids and Surfaces A*, vol. 601, 2020.
- [173] C. Bordes, V. Fréville, E. Ruffin, P. Marote, J. Gauvrit, S. Briançon et P. Lantéri, «Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process,» *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 383, pp. 236-243, 2010.
- [174] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2007.
- [175] A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 1991.
- [176] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. Chan et R. F. Tabor, «Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 454, pp. 226-237, 2015.
- [177] P.-M. Gassin, «Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante,» *Le Bup*, vol. 108(963), 2014.
- [178] L. Courard, «Contribution à l'analyse des paramètres influençant la création de l'interface entre un béton et un système de réparation,» 1998.

- [179] D. Manko, A. Zdziennicka et B. Janczuk, «Surface tension of polytetrafluoroethylene and its wetting by aqueous solution of some surfactants and their mixtures,» *Applied Surface Science*, vol. 392, pp. 117-125, 2017.
- [180] G. T. Dee et B. B. Sauer, «The Surface Tension of Polymer Blends: Theory and Experiment,» *Macromolecules*, vol. 26, pp. 2771-2778, 1993.
- [181] S. Wu, «Interfacial and Surface Tensions of Polymers,» *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 10(1), pp. 1-73, 1974.
- [182] S. Wu, *Polymer interface and adhesion*, New York: Marcel Dekker, 1982.
- [183] N. Koizumi et T. Hanai, «Dielectric Properties of Polyethylene Glycols,» *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, vol. 42, pp. 115-123, 1964.
- [184] J. Wang, A. H. Tsou et B. D. Favis, «Effects of Polyethylene Molecular Weight Distribution on Phase Morphology Development in Poly(p-phenylene ether) and Polyethylene Blends,» *Macromolecules*, vol. 51, pp. 9165-9176, 2018.
- [185] F. Fenouillot, P. Cassagnau et J.-C. Majesté, «Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends,» *Polymer*, vol. 50, pp. 1333-1350, 2009.
- [186] H. Gramespacher et J. Meissner, «Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends,» *Journal of Rheology*, vol. 36, 1992.
- [187] C. Roman et M. García-Morales, «Optical microscopy visualization on droplet relaxation and breakup in a LDPE modified bitumen,» *Materials and Design*, vol. 107, pp. 353-360, 2016.
- [188] J. A. Galloway, K. J. Koester, B. J. Paasch et C. W. Macosko, «Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends,» *Polymer*, vol. 45, pp. 423-428, 2004.
- [189] Z. Yang, Y. Qi et J. Zhang, «A novel perspective for reflective cooling composites: Influence of the difference between the effective refractive index of polymeric matrix and inorganic functional particles,» *Construction and Building Materials*, vol. 223, pp. 928-938, 2019.
- [190] C. Yu, D. Shi, J. Wang, H. Shi, T. Jiang, Y. Yang, G.-H. Hu et R. K. Y. Li, «Effect of a dual compatibilizer on the formation of co-continuous morphology of immiscible polymer blends,» *Materials and Design*, vol. 107, pp. 171-177, 2016.
- [191] C. Harrats, S. Blacher, R. Fayt, R. Jerome et P. Teyssie, «Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems XIX: Stability of Cocontinuous Phase Morphologies in Low-Density Polyethylene-Polystyrene Blends Emulsified by Block Copolymers,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 33(5), pp. 801-811, 1995.

- [192] J. F. E. Bailey, G. M. Powell et K. L. Smith, «High Molecular Weight Polymers of Ethylene Oxide,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 50(1), pp. 8-11, 1958.
- [193] J. F. E. Bailey et R. W. Callar, «Some Properties of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 1(1), pp. 56-62, 1959.
- [194] C.-L. Huang, L. Jiao, J.-B. Zeng, J.-J. Zhang, K.-K. Yang et Y.-Z. Wang, «Fractional Crystallization and Homogeneous Nucleation of Confined PEG Microdomains in PBS-PEG Multiblock Copolymers,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 117, pp. 10665-10676, 2013.
- [195] I. Charfeddine, J.-C. Majesté, C. Carrot et O. Lhost, «Surface tension and interfacial tension of polyolefins and polyolefin blends,» *Journal of Applied Polymer Science*, 2021.
- [196] W. Yu, W. Zhou et C. Zhou, «Linear viscoelasticity of polymer blends with co-continuous morphology,» *Polymer*, vol. 51, pp. 2091-2098, 2010.
- [197] S. C. Jana et M. Sau, «Effects of viscosity ratio and composition on development of morphology in chaotic mixing of polymers,» *Polymer*, vol. 45, pp. 1665-1678, 2004.
- [198] M. Fabra, P. Talens et A. Chiralt, «Water sorption isotherms and phase transitions of sodium caseinate–lipid films as affected by lipid interactions,» *Food Hydrocolloids*, vol. 24, pp. 384-391, 2010.
- [199] D. M. Mulvihill et P. F. Fox, «Physico-chemical and functional properties of milk proteins,» chez *Developments in dairy chemistry*, 1989, pp. 131-172.
- [200] I. Belyamani, «Développement d'un matériau thermoplastique biodégradable et hydrosoluble à base d'une protéine du lait,» 2011.
- [201] J. C. Cheftel, J. L. Cuq et D. Lorient, *Protéines alimentaires : Biochimie, propriétés fonctionnelles, valeur nutritionnelle, modifications chimiques*, Paris: Lavoisier, 1985.
- [202] S. Veelaert, M. Polling et D. d. Wit, «Structural and Physicochemical Changes of Potato Starch Along Periodate Oxidation,» *Starch-Stärke*, vol. 47(7), pp. 263-268, 1994.
- [203] P. J. Jenkins et A. M. Donald, «The Effect of Acid Hydrolysis on Native Starch Granule Structure,» *Starch*, vol. 49, pp. 262-267, 1997.
- [204] J. K. John, K. C. M. Raja, S. Rani, S. N. Moorthy et A. Eliasson, «Properties of Arrowroot Starch Treated with Aqueous HCl at Ambient Temperature,» *Journal of Food Science*, vol. 67(1), pp. 10-14, 2002.
- [205] P. R. Chatterji, «Gelatin with Hydrophilic / Hydrophobic Grafts and Glutaraldehyde Crosslinks,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 37, pp. 2203-2212, 1989.

- [206] A. Bigi, G. Cojazzi, S. Panzavolta, K. Rubini et N. Roveri, «Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking,» *Biomaterials*, vol. 8, 2001.
- [207] J. Martucci, R. Ruseckaite et A. Vázquez, «Creep of glutaraldehyde-crosslinked gelatin films,» *Materials Science & Engineering A*, vol. 681, pp. 435-436, 2006.

ANNEXES

Annexe 1 – Données fournisseur pour les polymères de la gamme ENGAGE

Technical Information — Product Selection Guide



Typical Properties for Ethylene Octene Grades

ENGAGE™ POE Grade ⁽²⁾	Ethylene Octene Grades ⁽¹⁾															
	8842 ⁽²⁾	8180	8130 ⁽³⁾	8150 ⁽³⁾	8100 ⁽³⁾	8200 ⁽³⁾	8400 ⁽⁴⁾	8452	8411	8003	8401	8440	8480	8450	8402	8540
Density, g/cm ³ ASTM D 792	0.857	0.863	0.864	0.868	0.870	0.870	0.870	0.875	0.880	0.885	0.885	0.897	0.902	0.902	0.902	0.908
Melt Index, dg/min ASTM D 1238 190°C, 2.16 kg	1	0.5	13	0.5	1	5	30	3	18	1	30	1.6	1	3	30	1
Mooney Viscosity, ASTM D 1646 ML 1+4 at 121°C	25	37	4	33	24	8	2	11	3	23	2	13	20	10	2	20
Total Crystallinity, % ⁽⁵⁾	13	16	13	16	18	19	21	20	24	25	25	27	33	29	34	34
Durometer Hardness, Shore A, ASTM D 2240	54	63	63	70	73	66	72	74	68	84	84	86	89	80	88	90
Durometer Hardness, Shore D, ASTM D 2240	11	16	13	20	22	17	20	24	15	31	26	36	42	41	34	47
DSC Melting Peak, °C Rate 10°C/min ⁽⁵⁾	38	47	56	55	60	59	65	66	76	77	80	93	99	97	96	104
Glass Transition Temperature, °C DSC Inflection Point ⁽⁵⁾	-58	-55	-55	-52	-52	-53	-54	-51	-50	-46	-47	-33	-31	-32	-36	-32
Flexural Modulus, MPa ASTM D 790 2%Secant	4.0	7.7	7.3	14.4	13.1	10.8	10.5	16.8	10.3	32.6	30.6	54.3	81.5	75.6	72.0	107.8
Ultimate Tensile Strength, MPa ASTM D 638 508 mm/min	3.0	6.3	2.4	9.5	9.76	5.7	2.8	11.2	7.3	18.2	8.5	20.4	24.8	22.4	11.3	27.9

(1) All ethylene octene grades are commercialized ENGAGE™ Polyolefin Elastomer products.

(2) Ultimate elongation for all grades exceeds 600%.

(3) This grade is talc dusted for improved product handling; properties may be measured before the addition of talc.

(4) ENGAGE™ 8400 Polyolefin Elastomer is available in the European region. ENGAGE™ 8407 Polyolefin Elastomer is available globally.

(5) Dow Method for DSC and Glass Transition Temperature.

