

**Université Lille 1**

Ecole doctorale Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

**Thèse**

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université  
Spécialité « Science des Matériaux »

**Lise LEROY**

<p><b>Structure et comportements thermomécaniques de matériaux à base d'amidon</b></p>
--

Soutenue le 17 décembre 2014

M. Jean-Marie RAQUEZ	<i>Professeur</i> Université de Mons	Rapporteur
M. Jean-Marc SAITER	<i>Professeur</i> Université de Rouen	Rapporteur
M. Nicolas DESCAMPS	<i>Ingénieur de Recherche</i> Roquette Frères	Examineur
M. Nicolas JOLY	<i>Professeur</i> IUT de Béthune	Examineur
M. Denis LOURDIN	<i>Directeur de Recherche</i> INRA Nantes	Examineur
M. Grégory STOCLET	<i>Maître de conférences</i> Université Lille 1	Examineur
M. Jean-Marc LEFEBVRE	<i>Directeur de Recherche CNRS</i> Université Lille 1	Directeur de Thèse
Mme. Valérie MIRI	<i>Maître de conférences - HDR</i> Université Lille 1	Co-directrice de Thèse



## Remerciements

Si j'ai pu mener à bien ce travail de thèse, c'est grâce aux différentes personnes que j'ai pu rencontrer pendant ces trois années et que je remercie.

Tout d'abord, je souhaite remercier le personnel de l'UMET que j'ai pu côtoyer tous les jours pour la bonne ambiance et les bons moments que j'ai pu passer.

Je souhaite également remercier mon jury de thèse. Messieurs Jean-Marie Raquez et Jean-Marc Saiter, qui ont jugé ce travail et m'ont autorisé à le présenter. Également Denis Lourdin, pour avoir présidé ce jury mais également pour les différentes discussions que nous avons pu avoir et ses conseils qui m'ont permis d'avancer. Aussi, je remercie mes examinateurs, Nicolas Descamps et Nicolas Joly, pour leurs remarques mais également pour nous avoir fourni une partie des matériaux étudiés pendant ce projet.

Je tiens à remercier Jean-Marc Lefebvre, mon directeur, pour son aide, ses conseils et les différentes discussions que nous avons eu. Je remercie fortement Valérie Miri, co-directrice, pour tous les moments que l'on a pu passer ensemble les bons comme les moins bons, pour ses conseils et remarques qui m'ont permis d'avancer dans mon travail mais aussi personnellement. Enfin, un grand merci à Grégory Stoclet, co-encadrant, qui m'a donné l'envie de faire de la recherche et qui m'a fortement aidé durant toute cette thèse. Sa pédagogie et ses explications sur les manip ou mes résultats m'ont permis d'apprendre énormément, ses conseils et sa disponibilité m'ont beaucoup aidé surtout dans les derniers moments qui ont été parfois bien compliqués.

Je remercie également pour ce projet, les différents partenaires et plus particulièrement Antoine Cassel (WIPAK), Sophie Marcille (Roquette Frères) et Marie-France Lacrampe (Mines de Douai), pour nous avoir fourni les matériaux et pour leurs conseils lors des différentes réunions.

Un grand merci aussi à toutes les personnes qui m'ont aidé dans ce travail : Adeline Marin et Claude Vanmansart pour leur disponibilité. Sophie Barrau, Ahmed Addad, Frédéric Cazaux et Florence Danède pour leur aide durant les différentes manip. Également, merci à Laurent Chaunier et Agnès Rolland-Sabaté de l'INRA de Nantes pour la fabrication des échantillons et les essais de chromatographie. Aussi je remercie Alain Buléon (Inra de Nantes) pour ses conseils.

Ce travail n'aurait pas été aussi agréable sans la présence des doctorants avec qui j'ai travaillé ou non, pour tous les bons moments que l'on a pu avoir que ce soit au labo ou à l'extérieur. Merci beaucoup à Julie, Juliette, Saadia, et Audrey pour son travail sur les esters d'amidon, le bureau 210 : François, Nils, Boris, Guillaume mais aussi Antoine et Priscille, Thibaut, Eric et Caro. Merci aussi à ceux que j'ai moins eu le temps de connaître, David, Adélina, Clément, Christopher, Yvan, Thomas.

Pour terminer, je remercie chaleureusement mes amis qui m'ont soutenu durant ces trois ans mais aussi ma famille surtout mes parents, mes sœurs et Bryce, bien qu'ils n'aient pas tous compris ce que je faisais.

J'espère n'avoir oublié personne. Et encore merci à toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin à cette thèse.



# Sommaire

Introduction .....	1
Chapitre 1 : Bibliographie .....	4
1 L'amidon natif.....	5
1.1 Composition.....	5
1.1.1 Amylose.....	5
1.1.2 Amylopectine.....	5
1.1.3 Amidons modifiés.....	6
1.2 De la morphologie du grain à la structure cristalline .....	7
1.2.1 Le grain d'amidon .....	7
1.2.2 Structure cristalline.....	11
1.2.3 Propriétés hygrothermiques du grain d'amidon .....	14
2 L'amidon thermoplastique .....	17
2.1 Plastification de l'amidon .....	18
2.1.1 Principe de la plastification externe.....	18
2.1.2 Principe de la plastification interne. ....	20
2.2 Principales techniques de mise en œuvre de l'amidon natif.....	21
2.3 Propriétés des amidons thermoplastiques .....	21
2.3.1 Cristallinités résiduelle et induite .....	21
2.3.2 Teneur en eau.....	23
2.3.3 Transition vitreuse .....	24
2.3.4 Antiplastification .....	26
2.3.5 Rétrogradation .....	27
2.3.6 Propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques.....	27
3 Mélanges polymère/amidon .....	30
3.1 Généralités sur les mélanges immiscibles de polymères .....	30
3.2 Mélanges polymère /amidon.....	32
3.2.1 Mélange PE/amidon .....	33
3.2.2 Mélange PLA/amidon.....	34
3.2.3 Mélange PP/amidon.....	34
4 Contexte et objectif de la thèse.....	35

---

5	Conclusions .....	39
Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales .....		40
1	Matériaux de l'étude.....	41
1.1	L'amidon.....	41
1.2	Le Gaïalène® .....	42
2	Techniques de mise en œuvre .....	42
2.1	Casting .....	42
2.2	Lyophilisation .....	43
2.3	Extrusion.....	43
2.4	Thermocompression.....	45
2.5	Stockage des échantillons .....	45
3	Caractérisations .....	46
3.1	Teneur en eau .....	46
3.2	Morphologie et structure.....	47
3.3	Propriétés thermiques.....	50
3.4	Propriétés mécaniques .....	53
Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation d'amidons thermoplastiques.....		56
1	Caractérisation des amidons natifs .....	57
1.1	Morphologie et structure cristalline .....	57
1.2	Teneur en eau et propriétés thermiques .....	59
1.3	Effet de l'eau sur le comportement thermique.....	61
1.4	Conclusions.....	63
2	Etude de la mise en œuvre.....	64
2.1	Structure des matériaux après mise en œuvre .....	64
2.2	Stabilisation et rétrogradation .....	68
2.2.1	Stabilisation .....	68
2.2.2	Rétrogradation .....	70
2.2.3	Evolution structurale en fonction de la teneur en eau.....	72
2.3	Conclusions.....	74
3	Propriétés thermomécaniques des amidons thermoplastiques .....	75
3.1	Propriétés thermiques.....	75

---

3.1.1	Etude de la relaxation principale .....	75
3.1.2	Etude de la relaxation secondaire .....	79
3.2	Comportements mécaniques .....	81
3.2.1	Influence de la composition sur les propriétés mécaniques .....	84
3.2.2	Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques .....	85
3.2.3	Influence de la température sur les propriétés mécaniques .....	87
3.3	Etude de l'évolution structurale induite par déformation .....	89
3.4	Conclusions.....	93
4	Conclusions .....	94
Chapitre 4 : Etude de l'amidon greffé .....		97
1	Structure et sensibilité à l'eau des amidons greffés .....	98
1.1	Teneur en eau .....	98
1.2	Structure .....	99
1.2.1	Modélisation de la structure à l'échelle nanométrique .....	100
1.2.2	Détermination de la structure à l'échelle atomique .....	103
2	Etude du comportement thermique .....	106
3	Etude du comportement mécanique .....	108
3.1	Influence de la composition de l'amidon et de la longueur des chaînes alkyles .	108
3.2	Evolution structurale induite sous déformation .....	111
4	Conclusions .....	112
Chapitre 5 : Etude d'une résine biosourcée : le Gaïalène® .....		114
1	Caractérisations structurale et thermique .....	115
1.1	Morphologie.....	115
1.2	Structure cristalline .....	116
1.3	Propriétés thermiques.....	118
1.4	Propriétés mécaniques .....	121
1.5	Résumé.....	124
2	Influence de la déformation sur la morphologie .....	124
3	Etude de la biétirabilité du Gaïalène® .....	127
3.1	Aptitude au biétirage du Gaïalène®.....	128
3.2	Influence du biétirage sur la structure et les propriétés mécaniques.....	130

---

3.3 Conclusions.....	131
4 Conclusions .....	132
Conclusions et perspectives .....	134
Valorisation .....	138
Références bibliographiques .....	139





## Introduction

Avec une production mondiale de l'ordre de 280 millions de tonnes en 2011 et un marché toujours en croissance porté par le développement des pays émergents, les plastiques sont de plus en plus utilisés par les industriels en raison de leur rapport propriétés-coût mais également du fait de leur facilité de mise en œuvre. Néanmoins la majeure partie des plastiques utilisés à l'heure actuelle sont issus de la pétrochimie et, en plus de la quantité limitée des réserves pétrolières, leur utilisation a de lourdes conséquences sur notre environnement. En effet le pétrole nécessaire à leur fabrication est une ressource fossile et les réserves actuelles ne permettent plus que quelques décennies de consommation à l'échelle mondiale. De plus, leur fabrication et utilisation provoque une augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, gaz en partie responsable de l'effet de serre. Aussi, leur résistance physique, chimique et biologique provoque une pollution importante de la nature sur terre et dans les océans.

Une alternative aux polymères issus de ressources fossiles est l'utilisation de polymères issus de la biomasse. Depuis une trentaine d'années, le développement de plastiques biosourcés a suscité un fort intérêt dans les communautés académiques et industrielles. Toutefois, leur utilisation est restée limitée due à leurs propriétés médiocres et leur coût souvent élevé. A la fin des années 90, les bioplastiques ont été introduits sur le marché en tirant profit de leur biodégradabilité pour le secteur de l'emballage. Le développement et l'introduction de ces nouveaux polymères sur le marché ont été fortement aidés par les politiques menées dans les différents états et par une éco responsabilisation des citoyens depuis cette époque. Actuellement la production de polymères biodégradables d'origine renouvelable est de l'ordre de 1000kT/an mais certaines études prévoient une forte croissance de ce marché avec une production de l'ordre de 6000kT d'ici 20 ans.

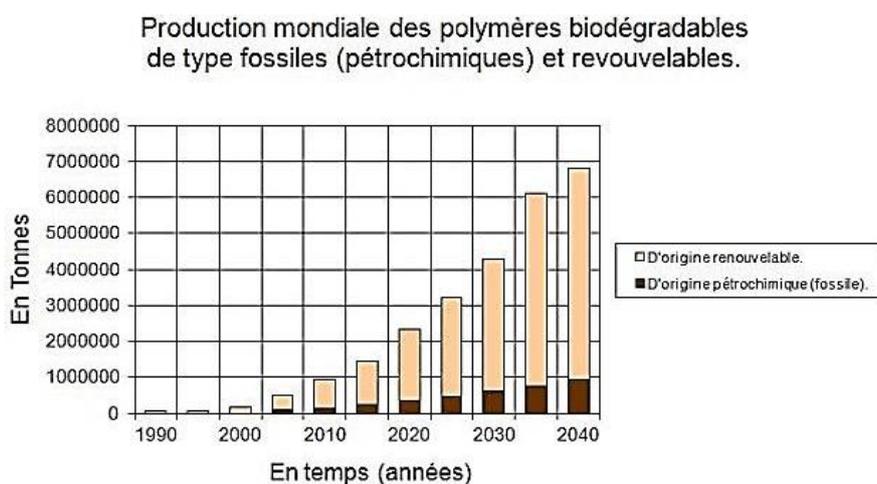


Figure 1 : Evolution de la production mondiale de polymères biodégradables

La majeure partie des polymères d'origine renouvelable est utilisée dans des applications telles que le packaging ou les bouteilles. Néanmoins la plupart des polymères utilisés sont des polymères identiques à ceux issus de la pétrochimie mais ayant été synthétisés à partir d'agro-ressources.

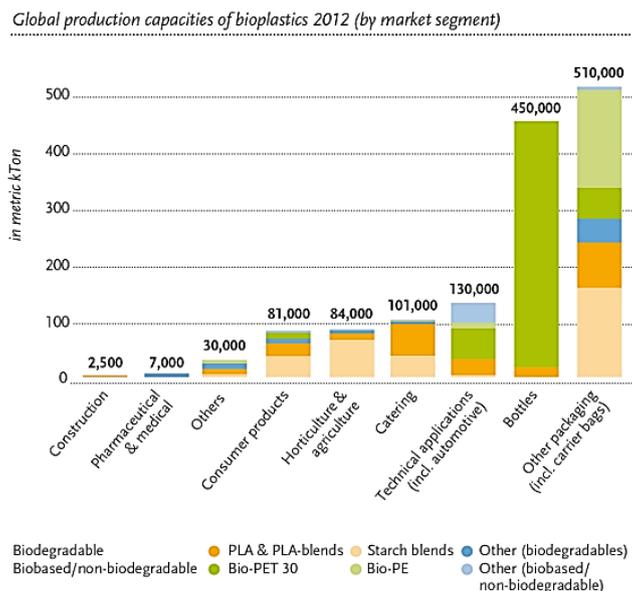


Figure 2 : Utilisation des bioplastiques dans les différents segments d'applications

A titre d'exemple on peut citer le Polyéthylène (PE) produit par la société Braskem synthétisé à partir d'éthylène issu de la canne à sucre ou encore le Bio-PET produit par la société Globo.

Peu de polymères naturels tels que les polysaccharides sont utilisés au niveau industriel. Ceci est dû au fait que ces polymères, pouvant être directement extraits des ressources naturelles, présentent intrinsèquement des propriétés d'usage médiocres et sont généralement hydrophiles. Ainsi ces matériaux d'origine naturelle nécessitent d'être modifiés chimiquement ou mélangés à d'autres polymères afin d'améliorer leur propriétés mécaniques et réduire leur sensibilité à l'eau. De fait, ces polymères biosourcés sont à l'heure actuelle plutôt utilisés en combinaison avec des polymères pétrosourcés que seuls.

Parmi ces polymères d'origine naturelle, l'amidon est une ressource abondante, pouvant être extraite de nombreux végétaux, et produite à environ 50MT/an. En effet, l'amidon est l'un des polysaccharides les plus répandus sur la planète car c'est l'organe de réserve des végétaux et on le trouve dans différentes plantes comme les céréales, les tubercules ou encore les légumineuses. Actuellement l'amidon est utilisé à 50% à des fins alimentaires et à 50% à des usages non alimentaires. Ainsi ce polymère se révèle être un candidat potentiel au remplacement des polymères issus de la pétrochimie.

L'amidon peut être utilisé soit à l'état natif, sous forme de grain, comme charge soit déstructuré en tant que polymère thermoplastique. Cependant, les propriétés de l'amidon plastifié ne permettent pas son utilisation en tant que matériau seul dans l'emballage principalement à cause de sa sensibilité à l'eau qui implique une perte des propriétés barrières avec l'hydratation. Toutefois, cette sensibilité et ses propriétés mécaniques peuvent être améliorées en y ajoutant des polymères synthétiques, des particules...

Ce projet de thèse a été mené dans le cadre du projet WIBIO dont le but est de développer de nouveaux films d'emballage alimentaire contenant une proportion de matière

biosourcée supérieure à 50%. Il s'agit alors de remplacer des plastiques synthétiques par des matériaux durables issus de la biomasse, ces matériaux devant être mis en œuvre sur des lignes de transformation industrielles classiques. Dans le cadre de ce projet, la part biosourcée de ces films sera apportée par la résine Gaïalène® produite par la société Roquette Frères, dont environ 50% est constitué de phase amyliacée.

Le travail présenté dans ce manuscrit se situe en amont du projet initial. Il a pour but de caractériser et de comprendre les relations entre la structure et les propriétés de la partie biosourcée des films. Il s'agit de caractériser la résine Gaïalène® ainsi que l'amidon afin de comprendre le rôle de la partie amyliacée dans cette résine.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à un état de l'art concernant la morphologie, la structure et les propriétés physiques des amidons natifs et thermoplastiques. Entre autre le caractère hydrophile du matériau et ses conséquences sur sa structure et ses propriétés seront détaillés. Le contexte de ce travail y sera également présenté, ainsi que les méthodes et moyens utilisés dans un second chapitre.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude d'amidons natifs et d'amidons thermoplastiques plastifiés avec de l'eau. Il s'agira entre autre ici d'analyser l'influence de la teneur en eau et de l'origine botanique de l'amidon (i.e. de sa composition) sur sa structure et ses propriétés physiques. L'influence du mode de transformation de l'amidon natif en amidon thermoplastique sur sa structure sera également détaillée. Enfin la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques avec pour buts principaux de mettre en évidence l'influence de la composition et des conditions d'étirage sur le comportement mécanique et l'évolution structurale associée.

Le chapitre 4 exposera les résultats obtenus sur des amidons plastifiés de manière interne c'est-à-dire, dans notre cas, sur des amidons dont les groupements hydroxyles ont été substitués par des chaînes alkyles. Plus particulièrement, l'influence de la taille de la chaîne alkyle ainsi que de la composition de l'amidon sur la structure et les propriétés thermomécaniques de ces matériaux sera étudiée.

Le dernier chapitre portera quant à lui sur l'étude des propriétés de la résine Gaïalène® utilisée dans le projet WIBIO. Après une caractérisation de la morphologie, de la structure et des propriétés thermomécaniques de ce matériau, l'aptitude au biétirage ainsi que l'évolution structurale associée seront étudiées.

Enfin les principaux résultats de ce travail seront synthétisés dans une conclusion et les perspectives associées y seront détaillées.

Figure 1 : <http://tpe-plastique.blogspot.fr/p/iv-experience.html>

Figure 2 : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2014/film-nanocellulose-sac.htm>



# Chapitre 1 : Bibliographie

L'amidon est depuis toujours utilisé dans l'alimentation mais son utilisation en tant que matériau est bien plus récente. Les recherches sur ce sujet remontent aux années 80 environ avec pour but de le substituer aux thermoplastiques d'origine pétrochimique pour répondre, entre autre, aux demandes de protection de l'environnement.

C'est dans ce contexte, à savoir l'utilisation de l'amidon en tant que matériau, que se situe une partie de ce travail. Ce chapitre bibliographique sera dédié, dans une première partie, à un état de l'art sur ce sujet. En outre il sera tout d'abord question de discuter de la structure, de la composition et de la mise en œuvre de l'amidon natif mais aussi des propriétés thermomécaniques de l'amidon thermoplastique.

Le but du projet dans lequel s'inscrit cette thèse étant le développement de nouveaux matériaux partiellement biosourcés, l'étude de mélanges de polymères à base d'amidon sera également discutée. Ainsi dans une seconde partie quelques généralités sur la morphologie et les propriétés physiques des mélanges de polymères seront discutées. Plus particulièrement, un état de l'art sur les mélanges de polymères contenant de l'amidon sera présenté.

Enfin la dernière partie de ce chapitre présentera le contexte de cette thèse afin de comprendre les enjeux de ce travail.

# 1 L'amidon natif

L'amidon à l'état natif se trouve sous forme de grains. Il est extrait des organes de réserve des plantes comme les céréales, les tubercules ou encore les légumineuses et est commercialisé sous forme de poudre. Etant issu de différentes sources botaniques, l'amidon présente des compositions, morphologies, structures et propriétés différentes selon son origine.

## 1.1 Composition

L'amidon est un polysaccharide constitué d'unités glucose de formule  $C_6H_{10}O_5$ . Il est principalement composé de deux macromolécules, l'amylose et l'amylopectine, dont les teneurs diffèrent selon l'origine botanique des amidons. Il contient aussi de faibles quantités de constituants minoritaires comme : des lipides, des protéines, des acides gras...

### 1.1.1 Amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire principalement constituée d'unités D-glucose liées par des liaisons  $\alpha(1-4)$  (figure 1.1). Néanmoins une faible quantité de ramifications par des liaisons  $\alpha(1-6)$  peut aussi être présente [1]. La masse molaire de l'amylose est de l'ordre de  $10^5 - 10^6$  g/mol selon l'origine botanique [1] ce qui correspond à un degré de polymérisation (DP) pouvant aller jusqu'à 600 [2].

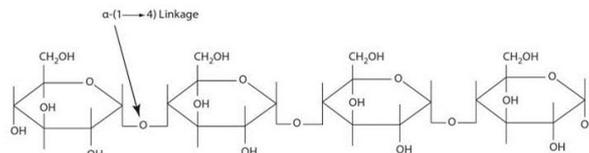


Figure 1.1 : Structure de l'amylose

Les chaînes d'amylose peuvent prendre une conformation en simple hélice constituée de 6 unités glucose par tour.

### 1.1.2 Amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule ramifiée, constituée d'unités D-glucose liées par des liaisons  $\alpha(1-4)$  et par 5 à 6% de ramifications  $\alpha(1-6)$  (figure 1.2) [1]. Sa masse molaire varie entre  $10^7$  et  $10^9$  g/mol [1].

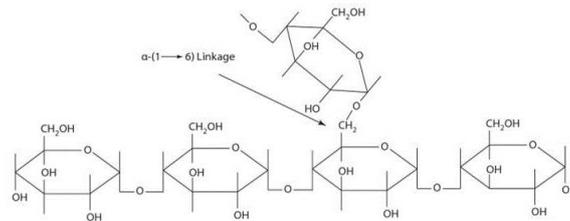


Figure 1.2 : Structure de l'amylopectine

L'amylopectine est composée de différentes familles de chaînes [2] qui lui confèrent une forme de grappe comme l'illustrent les schémas 1.3. On distingue les

- chaînes A (ou S) : chaînes courtes ( $12 < DP < 20$ ) qui ne supportent aucune autre chaîne
- chaînes B (ou L) : chaînes longues ( $30 < DP < 45$ ) qui supportent une ou plusieurs chaînes A ou B
- chaînes C : chaînes très longues ( $DP > 60$ ) qui forment l'ossature de la macromolécule et portent l'extrémité réductrice

Les courtes chaînes de l'amylopectine (chaînes A) peuvent prendre une conformation en doubles hélices et sont organisées en « clusters » (figure 1.3).

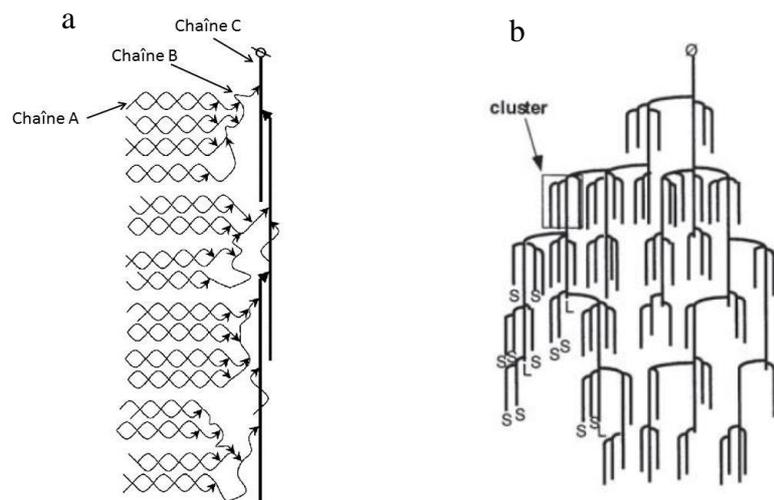


Figure 1.3 : Schémas de la structure de l'amylopectine et de l'architecture en cluster proposée par a : Bertoft [3] et b : Meyer [1]

### 1.1.3 Amidons modifiés

Dans les amidons d'origines botaniques « classiques » tels que la pomme de terre, le blé, ou encore le maïs, le taux d'amylose varie de 8 à 37% [4] (tableau 1.1).

Amidons	Taux d'amylose (%)
Maïs	20 – 36
Pomme de terre	18 – 23
Blé	17 – 29
Riz	8 – 37
Pois	34 – 37

Tableau 1.1 : Teneur en amylose de différents amidons [4]

Cette quantité varie selon l'origine botanique et l'endroit où la plante a poussé et surtout est fonction du temps de développement de la plante, le taux d'amylose augmentant avec la croissance de la plante [4].

Il existe également des amidons dits « mutants » qui peuvent contenir des quantités d'amylose bien différentes. On peut citer entre autre les amidons dits « cireux » qui contiennent au plus 1% d'amylose, ou au contraire des amidons contenant un fort taux d'amylose ce dernier pouvant atteindre 80%. L'amidon de maïs est celui qui présente le plus grand nombre de mutants. Dans ce travail, deux mutants ont été étudiés : l'amidon de maïs cireux et l'amylomaïs.

- L'amidon de maïs « cireux »

L'amidon de maïs cireux a été découvert au début des années 1900 en Chine. Il est essentiellement composé de molécules d'amylopectine. Son nom « cireux » ou « waxy » en anglais vient de son aspect [5]. Il est principalement utilisé dans l'industrie alimentaire. Cet amidon est obtenu par mutation naturelle, due à la diminution ou à l'absence d'activité de l'enzyme GBSS (granule bound starch synthase) qui est responsable de la synthèse de l'amylose [5].

- L'amylomaïs

L'amylomaïs est un amidon à fort taux d'amylose (entre 40 et 80%). Il a été créé en 1946 par R.L. Whistler et H.H. Krammer qui souhaitaient disposer d'un amidon aux modifications inverses à celles du maïs cireux [5]. Cet amidon transgénique est surtout utilisé dans la fabrication de bonbons.

## 1.2 De la morphologie du grain à la structure cristalline

### 1.2.1 Le grain d'amidon

A l'état natif, l'amidon se trouve sous forme de granules de tailles (1 à 100  $\mu\text{m}$ ) et de formes différentes selon l'origine botanique [7] :

- Les amidons de tubercules sont en général les plus gros ( $\approx 80$  à  $100 \mu\text{m}$ ) et présentent une forme ellipsoïdale ou sphérique (figure 1.4.a et b).
- Les amidons de céréales sont quant à eux généralement petits (quelques dizaines de micromètres) et polyédriques (figure 1.4c à g).
- Les amidons de légumineuses sont le plus souvent de forme ovoidale ( $\approx 10$  à  $30\mu\text{m}$ ) (figure 1.4 h et i).

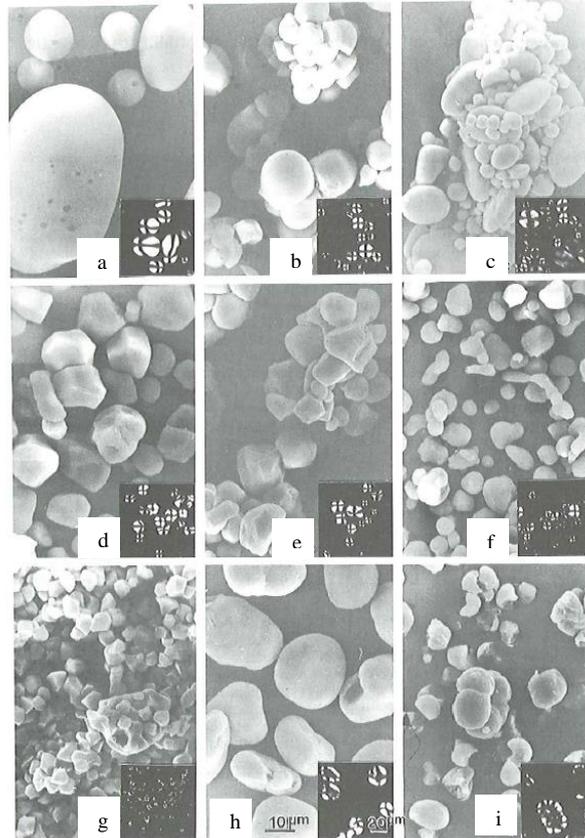


Figure 1.4 : Observation par microscopie électronique à balayage et microscopie optique en lumière polarisée de grains d'amidons de a : pomme de terre, b : manioc, c : blé, d : maïs 25% amylose, e : waxy maïs, f : amylo maïs 70% amylose, g : riz, h : pois lisse, i : pois ridé. [7]

De plus, la présence d'une croix de Malte en lumière polarisée (figure 1.4) témoigne d'une organisation semi-cristalline au sein du grain d'amidon. Des études par hydrolyse acide ou enzymatique ont montré que le grain d'amidon présente une structure en « oignon ». Il est en effet composé d'anneaux successifs amorphes et semi-cristallins comme illustré sur la figure 1.5. Ces anneaux ont une épaisseur de 120 à 400 nm [8], et correspondent aux anneaux de croissance du grain.

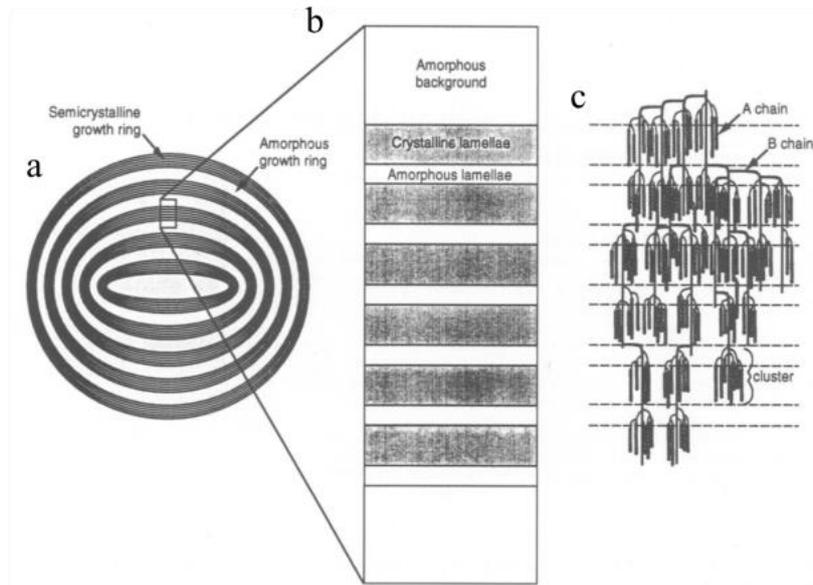


Figure 1.5 : Schéma de la structure d'un granule d'amidon, a : Le grain constitué d'anneaux concentriques amorphes et semi-cristallins, b : Représentation schématique de la structure d'un anneau semi-cristallin, c : Représentation schématique de l'organisation de l'amylopectine dans la structure semi-cristalline [9]

Les anneaux semi-cristallins se composent de lamelles alternativement amorphes et semi-cristallines (figure 1.5.b) tangentes aux anneaux de croissance. L'épaisseur d'un bloc amorphe + cristal est de l'ordre de 9 nm. Cette valeur a été déterminée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et est constante quelle que soit l'origine de l'amidon ou sa composition [9].

Il a été montré que, dans le grain d'amidon natif, la structure cristalline est principalement formée par les chaînes d'amylopectine (figure 1.5.c). En outre, les lamelles cristallines sont constituées des chaînes courtes (chaînes A) de l'amylopectine associées en doubles hélices qui s'organisent sous forme de grappes, alors que les points de branchement (chaîne B) forment, avec les chaînes d'amylose les lamelles amorphes. Les lamelles étant tangentes aux anneaux de croissance, les doubles hélices ont une orientation radiale, perpendiculaire à la surface du grain comme présenté sur la figure 1.6. [10]. Les chaînes d'amylose quant à elles se trouvent principalement dans les anneaux amorphes [11].

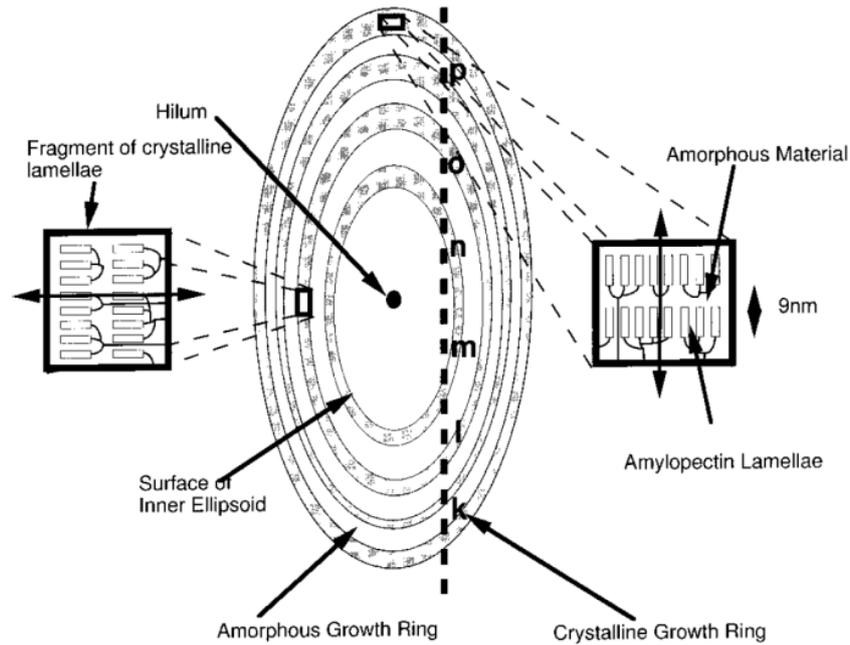


Figure 1.6 : Représentation schématique de l'orientation des doubles hélices d'amylopectine dans les lamelles cristallines d'un grain d'amidon [10]

Waigh et al. [12] ont associé la structure semi-cristalline de l'amidon et donc la structure de l'amylopectine à celle d'un cristal liquide (figure 1.7). En particulier, ces auteurs ont montré qu'à l'état sec le pic à 9 nm n'était pas observé en SAXS, indiquant que les chaînes d'amylopectine ne formaient pas des lamelles cristallines régulières. Plus particulièrement, dans cet état, les doubles hélices de l'amylopectine ne sont pas parfaitement alignées latéralement formant ainsi une structure nématique.

Avec l'ajout d'eau dans l'amidon (à partir de 5wt%), les auteurs ont observé l'apparition d'un pic en SAXS, montrant une périodicité de 9 nm, dont l'intensité augmente avec la teneur en eau. Ainsi il a été conclu que les molécules d'eau permettent un arrangement régulier des doubles hélices entre elles, ces dernières formant ainsi des lamelles régulières, ce qui conduit à la formation d'une structure smectique.

Cette augmentation de l'ordre avec l'ajout d'eau dans la structure cristalline de l'amidon a aussi été observée par RMN par Bogracheva et al. [13]. Ces derniers ont mis en évidence que pour des quantités d'eau modérées ou élevées, le degré d'ordre dans le grain d'amidon natif reste constant. En revanche, lorsque la quantité d'eau devient faible, le degré d'ordre diminue.

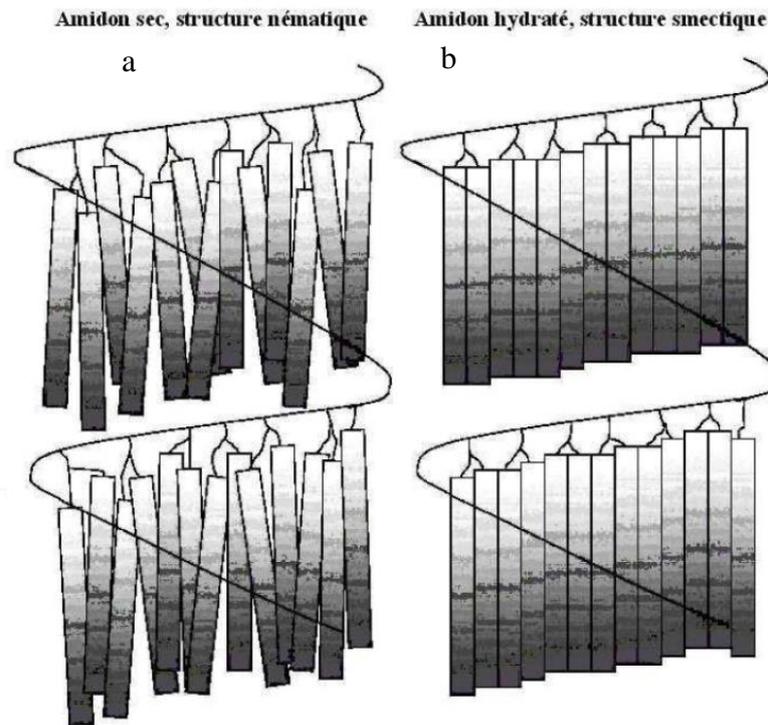


Figure 1.7 : Modèles des structures a : nématique et b : smectique proposés par Waigh et al. [12]

Ainsi il apparaît que les molécules d'eau jouent un rôle prépondérant sur l'organisation de la structure cristalline de l'amidon. Plus particulièrement elles participent à la formation d'une phase cristalline ordonnée et, de plus, une quantité d'eau critique est nécessaire afin de former une structure cristalline régulière dans l'amidon.

### 1.2.2 Structure cristalline

La diffraction des rayons X aux grands angles a permis de mettre en évidence trois types de structures cristallines pour l'amidon natif (figure 1.8), le type de structure rencontré étant dépendant de l'origine botanique [14]:

- La forme de type A généralement associée aux amidons de céréales
- La forme de type B généralement associée aux amidons de tubercules
- La forme de type C généralement associée aux amidons de légumineuses

Comme l'illustre la figure 1.8, les formes de type A et B peuvent être facilement distinguées par la position des différents pics de diffraction associés. La structure de type C présente quant à elle des pics caractéristiques des structures A et B.

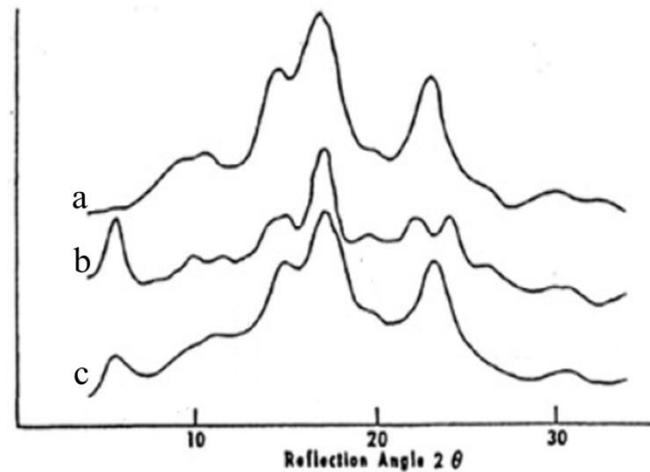


Figure 1.8 : Diffractogrammes des différentes structures cristallines des amidons [15]

La position des pics de diffraction associée aux trois formes cristallines est résumée dans le tableau 1.2.

2θ (°)			d (Å)
Type A	Type B	Type C	
	5.5	5.5	16.2
	10.8		8.17
14.8	14.8	14.8	6.00
16.6			5.35
		16.8	5.29
	17		5.21
17.7		17.6	5.02
	19.3		4.60
	22.1		4.03
22.6		22.6	3.93
	23.8		3.74
26.3	26.1		3.40
30.1		30.2	2.97
	30.9		2.90
33.2			2.70
		33.5	2.67
	34		2.64

Tableau 1.2 : Positions des pics de diffraction et distances inter-réticulaires des structures de types A, B et C (d'après Van Soest et al. [16])

Dans les structures A et B, les chaînes adoptent une conformation en doubles hélices constituée de 6 unités glucosiques par tour (figure 1.9) [1]. Notons que la longueur des doubles hélices semble plus importante pour le type B [17]. La structure de type A présente une maille monoclinique qui contient 8 molécules d'eau alors que la structure de type B présente une maille hexagonale contenant 36 molécules d'eau. Les paramètres de maille de ces structures sont présentés dans le tableau 1.3

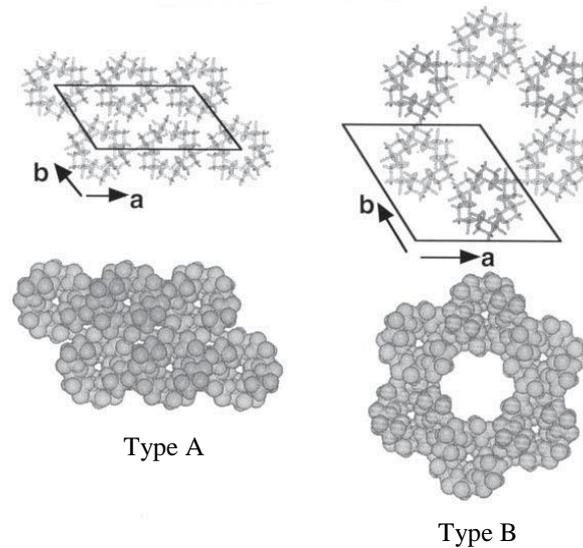


Figure 1.9 : Représentation des structures cristallines A et B de l'amidon [1]

	Type A Monoclinique	Type B Hexagonale
a (nm)	2.12	1.85
b (nm)	1.17	1.85
c (nm)	1.07	1.04
$\gamma$ (°)	124	120

Tableau 1.3 : Paramètres cristallographiques des structures type A et B [1]

La structure de type C a été étudiée sur de l'amidon de pois par différents auteurs [18][19]. Ces derniers ont montré que cette structure était en fait un mélange des types A et B, chacun de ces types étant localisé dans des endroits différents du grain. Plus particulièrement il a été montré par des analyses en microscopie optique polarisée et en micro-diffraction des rayons X que la structure B se situe au centre du grain alors que la structure de type A se trouve à la périphérie.

Le taux de cristallinité des amidons natifs se situe entre 15 et 45%. Néanmoins il a été montré que certains amidons peuvent présenter des domaines localement ordonnés mais non cristallins. En particulier Gidley et Bociek [20] ont comparé le taux de cristallinité mesuré par diffraction des rayons X avec la proportion d'ordre mesurée par spectroscopie RMN. Pour cela, ces auteurs ont considéré que le désordre (associé à la phase amorphe) n'est constitué que de chaînes simples et que l'ordre (associé à la structure cristalline) est constitué des doubles hélices d'amylopectine. En comparant les résultats obtenus issus des deux techniques, ils ont pu mettre en évidence que la proportion d'ordre est toujours supérieure à celle de la structure cristalline. Autrement dit, il existe des zones constituées de doubles hélices mais non cristallines au sein de l'amidon. Pour certains amidons cette différence est faible. Par exemple, pour le maïs, ils obtiennent 42% de doubles hélices et 39% de cristallinité. Pour d'autres, comme la pomme de terre, la différence est bien plus importante, les auteurs obtiennent 50% de doubles hélices contre 25% de cristallinité.

### 1.2.3 Propriétés hygrothermiques du grain d'amidon

De nombreuses études ont montré que l'amidon, comme la plupart des polymères naturels, est très sensible à l'eau. En particulier l'amidon possède, à l'état naturel, un caractère très hydrophile lié à la présence des trois groupements hydroxyles (OH) sur les cycles glucosiques.

- Effet de l'eau sur la fusion

De nombreuses études ont été menées afin de déterminer l'influence de la teneur en eau sur les propriétés thermiques de l'amidon. Par exemple, Donovan [21] a étudié l'évolution des thermogrammes de l'amidon de pomme de terre contenant différents taux d'eau (figure 1.10).

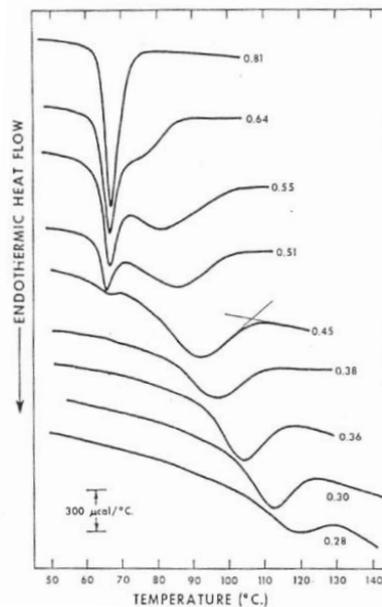


Figure 1.10 : Thermogrammes d'amidon de pomme de terre contenant différents taux d'eau [21]

Ces résultats mettent clairement en évidence un effet de l'eau sur les transitions thermiques de l'amidon. En outre deux comportements distincts ont été mis en évidence.

Pour de faibles teneurs en eau (< 38wt%), un seul pic est observé entre 100 et 130°C selon le taux d'eau. Celui-ci est attribué à la fusion de la structure cristalline de l'amidon dont la température diminue quand la quantité d'eau augmente. Ce phénomène peut être lié à l'effet diluant de l'eau vis-à-vis de l'amidon, comme cela a déjà été rapporté pour d'autres polymères [22].

Pour des teneurs en eau élevées (> 80wt%), un seul endotherme vers 65°C est présent sur les thermogrammes. La température de ce pic n'est pas influencée par la teneur en eau contrairement à la fusion: il s'agit du pic caractéristique de la gélatinisation de l'amidon. Ce phénomène sera décrit dans le paragraphe suivant.

Enfin pour des teneurs en eau intermédiaires, on note la présence des 2 pics liés à la gélatinisation et à la fusion.

- La gélatinisation

La gélatinisation est un phénomène qui se produit en excès d'eau vers 60-70°C et qui correspond à la déstructuration irréversible du grain d'amidon et de sa structure interne [23]. Elle consiste en un gonflement du grain d'amidon suivi d'une déstructuration de la structure cristalline et d'une dissolution des molécules, comme schématisé sur la figure 1.11. Ainsi, dans une première étape, l'eau entre dans le grain et fait d'abord gonfler les parties amorphes, puis dans une seconde étape, elle entre dans la structure cristalline et détruit l'organisation se traduisant par la perte de la croix de Malte. Au fur et à mesure de la gélatinisation, les macromolécules d'amylose puis d'amylopectine sortent progressivement du grain pour former un gel.

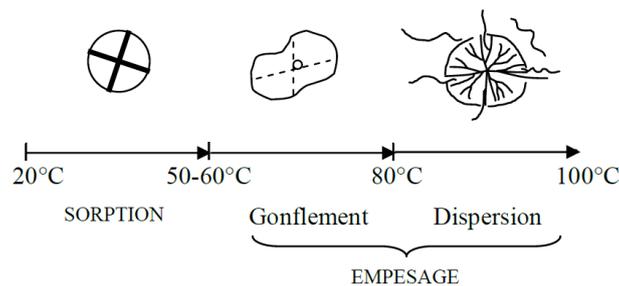


Figure 1.11 : Représentation schématique de la gélatinisation de l'amidon.

Différentes techniques autres que l'analyse thermique ont été utilisées pour comprendre le phénomène de gélatinisation. On peut citer par exemple la diffraction des rayons X, la microscopie optique ou encore la spectroscopie RMN.

Zobel et al. [24] ont observé par diffraction des rayons X la structure de l'amidon contenant différents teneurs en eau à différentes températures (en comparaison aux essais DSC de Donovan). Ils ont mis en évidence que la perte de cristallinité de l'amidon est en accord avec les températures des endothermes observés par Donovan à même teneur en eau. Ainsi pour un amidon contenant 59wt% d'eau, pour lequel seul l'endotherme de gélatinisation est visible sur les thermogrammes, la cristallinité commence à disparaître vers 60°C pour avoir complètement disparue au-dessus de 70°C.

D'autres auteurs ont observé les grains d'amidon par microscopie optique en lumière polarisée [25]. Comme l'illustre la figure 1.12, un gonflement des grains d'amidon en excès d'eau est observé lors de la chauffe ainsi que la disparition de la croix de Malte vers 70°C, ce qui confirme la perte de la structure cristalline. Enfin la destruction de la structure granulaire de l'amidon a lieu vers 75°C, comme en atteste l'absence des grains à cette température.

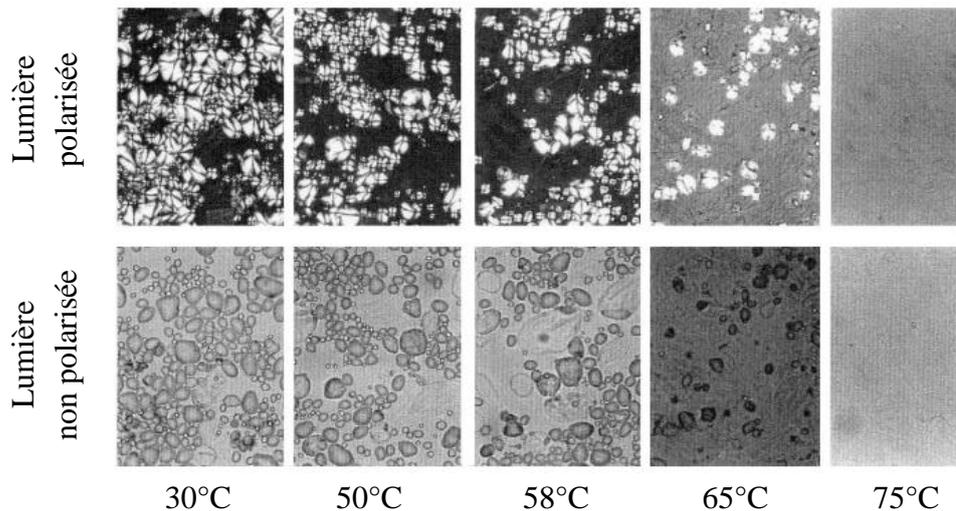


Figure 1.12 : Evolution de la structure granulaire de l'amidon de pomme de terre suivie par microscopie optique (teneur en eau 82wt%) [25]

La microscopie optique et la diffraction des rayons X montrent clairement la destruction de la structure cristalline durant la gélatinisation sans toutefois préciser la persistance des doubles hélices de l'amylopectine. Pour cela, en étudiant par DRX et spectroscopie RMN plusieurs amidons chauffés en excès d'eau à différentes températures, Cooke et Gidley [26] ont montré que lors de la gélatinisation, la ruine de la structure cristalline est suivie de la destruction de la totalité des doubles hélices. Sur la base de ces résultats expérimentaux, Waigh et al. [17] ont proposé un modèle dans lequel ils suggèrent que la structure cristalline est tout d'abord détruite par la désorganisation des doubles hélices entre elles, suivie du déroulement des doubles hélices pour former un gel (figure 1.13).

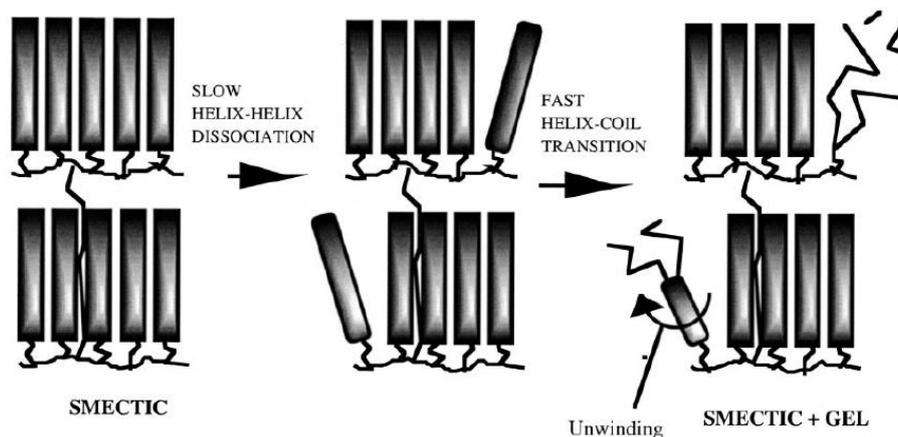


Figure 1.13 : Différentes étapes de la gélatinisation de l'amidon en excès d'eau d'après [17]

- Effet de l'eau sur Tg

De même que pour la fusion, la présence d'eau a un effet sur la température de transition vitreuse (Tg) des amidons à l'état natif, comme l'illustre la figure 1.14 sur l'amidon de blé natif et préalablement gélatinisé.

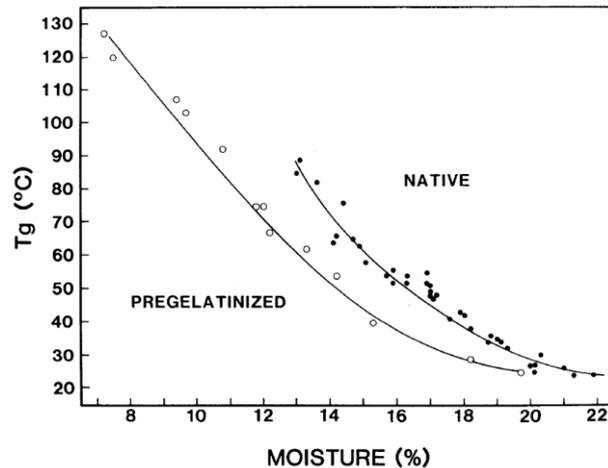


Figure 1.14 : Température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau pour l'amidon de blé natif et pré-gélatinisé [27]

Ainsi, la température de transition vitreuse diminue lorsque la teneur en eau augmente, révélant l'effet plastifiant bien connu de l'eau sur l'amidon. Cet effet est toutefois très marqué par rapport à ce qui est couramment rencontré dans le cas des polymères usuels. En effet, entre 8 et 18wt% d'eau, la Tg de l'amidon chute d'environ 100°C, passant de 120 à 30°C, respectivement. Notons que ces résultats mettent aussi en évidence l'influence de la cristallinité et de l'organisation initiale de l'amidon sur la température de transition vitreuse. Ainsi, la Tg de l'amidon natif semi-cristallin est systématiquement plus élevée que celle de l'amidon pré-gélatinisé amorphe. A titre indicatif, pour 15wt% d'eau, les amidons natif et pré-gélatinisé présentent une Tg de 60 et 40°C respectivement. L'une des explications peut résider dans le fait que la phase amorphe soit contrainte par la phase cristalline, comme cela est évoqué pour d'autres polymères [28].

## 2 L'amidon thermoplastique

Le terme d'amidon thermoplastique désigne un amidon amorphe ou semi-cristallin constitué d'amidon déstructuré suite à une transformation thermomécanique permettant de détruire la structure granulaire. Comme les polymères thermoplastiques classiques, l'amidon thermoplastique peut être théoriquement fondu et mis en œuvre indéfiniment et peut être, à priori, mis en œuvre par les techniques classiques de plasturgie [14].

Les amidons à l'état natif sans hydratation ou plastification préalables présentent une température de fusion supérieure à leur température de dégradation située aux environs de 300°C [29]. Aussi l'amidon natif n'est pas un polymère thermoplastique au sens conventionnel dans la mesure où il ne peut pas être mis en œuvre tel quel par les procédés classiques de la plasturgie. Il est toutefois possible de pallier ce problème avec des conditions de formulation judicieusement choisies telles que l'ajout de plastifiants externes appropriés ou

l'utilisation d'amidons modifiés chimiquement via par exemple le remplacement des fonctions hydroxyles par des groupements esters ou éthers, etc. [29].

Par conséquent, la mise en œuvre de l'amidon natif est plus compliquée que celle des polymères traditionnels. Pour le transformer en amidon thermoplastique par des techniques conventionnelles de plasturgie, il est nécessaire de le plastifier afin de diminuer ses températures de transition vitreuse et de fusion.

## 2.1 Plastification de l'amidon

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de la plastification de l'amidon. D'un point de vue général, la plastification d'un polymère a pour but de diminuer sa température de transition vitreuse, et par voie de conséquence sa viscosité, afin de permettre ou faciliter sa mise en œuvre. Deux stratégies peuvent être utilisées pour plastifier les polymères à savoir la plastification externe ou la plastification interne.

### 2.1.1 Principe de la plastification externe

Le principe de la plastification externe est de mélanger un polymère avec une molécule de faible masse, afin que celle-ci vienne s'insérer entre les chaînes du polymère comme l'illustre la figure 1.15. L'ajout de ces molécules va généralement diminuer les interactions inter-chaînes, créer du volume libre et aussi augmenter la mobilité des chaînes, ce qui va permettre de diminuer la température de transition vitreuse du polymère.

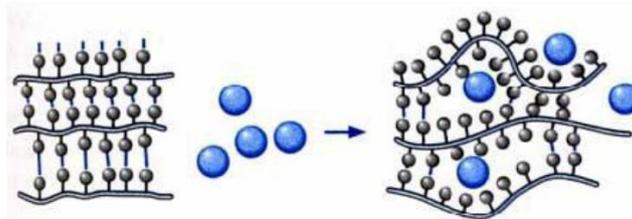


Figure 1.15 : Principe de la plastification externe

L'eau est le plastifiant naturel de l'amidon. Les molécules d'eau viennent former des liaisons avec les groupes hydroxyles des cycles glucosiques [30]. Ceci va permettre, d'une part de casser les liaisons hydrogènes inter-chaînes initialement présentes et, d'autre part, d'augmenter la distance entre les chaînes d'amidon et ainsi diminuer l'énergie d'interaction entre elles. Ces deux aspects combinés vont entraîner une diminution de la température de transition vitreuse de l'amidon d'autant plus marquée que la teneur en eau est importante (cf. figure 1.14).

D'autres plastifiants peuvent être utilisés dont des polyols comme le glycérol (le plus utilisé), le sorbitol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, ou encore des amides comme le formamide ou l'urée [31]. Il a été montré que ce soient les polyols ou les amides, la

plastification est accompagnée d'une déstructuration de la structure cristalline de l'amidon. Toutefois, dans le cas des polyols, leurs faibles interactions avec l'amidon permettent au polysaccharide de recristalliser facilement pendant le stockage. S'agissant des amides, il a été montré que ces dernières ont des interactions plus fortes avec l'amidon, ce qui limite la recristallisation de l'amidon thermoplastique avec le temps [31]. Il est à noter que l'étude de ce type de systèmes se révèle souvent complexe car il ne s'agit pas de systèmes binaires amidon-plastifiant dans ce cas mais toujours de systèmes ternaires amidon-plastifiant-eau. De manière générale, la teneur et la nature du plastifiant ont une influence sur la quantité d'eau pouvant être absorbée par l'amidon comme l'illustre les tableaux 1.4. Ainsi, à faible humidité (RH= 33%), quelle que soit la nature du plastifiant, la quantité d'eau absorbée diminue avec l'augmentation du taux de plastifiant pouvant même atteindre des niveaux plus faibles que ceux obtenus pour l'amidon sans polyol. Le comportement inverse est observé pour des taux d'humidité plus élevés pouvant être lié à des interactions spécifiques entre l'eau et le plastifiant. Par ailleurs, la comparaison des deux tableaux montre que quelle que soit l'humidité, la quantité d'eau absorbée est systématiquement plus élevée pour le glycérol que pour le sorbitol [32].

a	Water activity				
	0.33	0.43	0.52	0.57	0.70
% Plasticizer					
0	11.1	13.5	13.9	14.8	17.8
12.3	10.9	12.1	13.4	14.4	18.9
27.0	9.3	12.6	15.7	19.7	28.6
34.0	11.3	14.2	20.9	21.8	30.4
40.0	9.2	15.7	18.5	25.5	29.5

b	Water activity				
	0.33	0.43	0.52	0.57	0.70
% Plasticizer					
0	11.1	13.5	13.9	14.8	17.8
10.6	9.5	11.2	12.3	13.8	16.5
20.1	8.8	12.5	11.7	14.1	17.9
24.3	8.4	10.5	11.5	14.4	19.1
30.5	8.0	10.6	12.7	15.5	20.7

Tableau 1.4 : Teneur en eau de films d'amidon de pomme de terre plastifié avec a : du glycérol, b : du sorbitol en fonction de l'activité de l'eau et de la teneur en plastifiant [32]

De nombreux travaux ont montré que l'un des inconvénients majeurs des amidons thermoplastiques ainsi plastifiés est leur stabilité temporelle. En effet, les molécules de plastifiant, étant intercalées entre les chaînes d'amidon mais non liées de manière covalente à celles-ci, ont tendance à migrer vers la surface du film avec le temps : il s'agit du phénomène d'exsudation. Un phénomène de séparation de phase a aussi été observé dans plusieurs amidons plastifiés avec différents polyols [32]. Cette séparation de phase intervient dès lors que la concentration de plastifiant est supérieure à une concentration critique pour laquelle

tous les sites OH permettant la formation de liaisons entre la molécule plastifiante et la chaîne d'amidon sont occupés. Ainsi au-delà de ce taux critique, les molécules plastifiantes non liées ont tendance à s'agréger formant alors des domaines de molécules plastifiantes dispersés au sein de la matrice d'amidon plastifié. Ce phénomène, se traduisant par la présence de deux Tg, a été observé pour de l'amidon de pomme de terre plastifié avec du glycérol [33]. Dans ce cas, pour un matériau contenant 20wt% de glycérol et 9.7wt% d'eau par exemple, deux Tg sont observées, l'une située vers  $-69^{\circ}\text{C}$  correspondant à une phase riche en glycérol et l'autre vers  $21^{\circ}\text{C}$  correspondant à la phase riche en amidon.

Ces phénomènes d'exsudation et de séparation de phase ont des conséquences majeures sur les propriétés physiques du matériau. En particulier, le phénomène d'exsudation va entraîner une évolution des propriétés thermomécaniques avec le temps.

### *2.1.2 Principe de la plastification interne.*

La plastification interne est une voie permettant de pallier au phénomène d'exsudation. Dans ce cas, les molécules plastifiantes sont greffées de manière covalente sur les macromolécules plutôt que d'être liées aux chaînes d'amidons par des liaisons faibles. Pour l'amidon, il est possible de greffer jusqu'à 3 molécules par unité anhydroglucose. Le paramètre important lors du greffage et qui nécessite d'être bien maîtrisé est le degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre moyen de groupements OH substitués par unité monomère. L'intérêt d'obtenir un degré de substitution de 3 est de pouvoir écranter la totalité des liaisons hydrogènes et ainsi rendre l'amidon hydrophobe si tant est que les molécules greffées soient insensibles à l'eau.

S'agissant de l'amidon, différents types de réaction de greffage sont rapportés dans la littérature, les plus couramment rencontrées étant l'estérification et l'éthérisation [34]. Dans le cas de l'estérification, on trouve la réaction entre l'amidon et l'anhydride acétique, l'acide chloroacétique ou encore des chlorures d'acide, alors que l'éthérisation fait intervenir des oxydes d'éthylène ou de propylène.

De façon générale, la plastification interne va permettre de diminuer la Tg, d'augmenter la stabilité thermique et l'hydrophilie des amidons d'autant plus que le DS est important [35][36]. Par exemple, le greffage de groupements acétyles sur les groupements hydroxyles de l'amidon va augmenter le volume libre du matériau et permettre une meilleure mobilité des chaînes. Ce phénomène est d'autant plus important que le DS est élevé : la température de transition vitreuse des acétates d'amidons chute de  $30^{\circ}\text{C}$  par rapport à l'amidon natif pour un DS de 1.1 et d'environ  $50^{\circ}\text{C}$  pour un DS de 2.2. Il a également été rapporté que la température de dégradation des acétates d'amidons fortement substitués est plus élevée que celle des amidons natifs. Ainsi, l'acétylation permet d'augmenter la température de dégradation de  $300^{\circ}\text{C}$  pour un DS de 1.1 (similaire à celle de l'amidon natif) à  $360^{\circ}\text{C}$  pour un DS de 2.2.

## 2.2 Principales techniques de mise en œuvre de l'amidon natif

L'amidon natif sous forme de granules peut être transformé en amidon thermoplastique à partir des techniques de mise en œuvre classiques couramment utilisées en plasturgie comme l'extrusion, le casting, l'injection, le thermoformage ...

L'extrusion est la technique de mise en œuvre la plus utilisée pour obtenir un amidon thermoplastique. Cette technique est employée afin d'obtenir des matériaux expansés pour l'emballage ou des films principalement par extrusion bi-vis. Pour favoriser un mélange homogène entre l'amidon et le plastifiant, l'extrusion en deux étapes est souvent privilégiée pour la fabrication de films [37]. Ce procédé consiste à extruder l'amidon et le plastifiant dans une extrudeuse bi-vis dans une première étape. L'extrudât d'amidon plastifié réduit sous forme de poudre est mis en œuvre par extrusion mono-vis dans une seconde étape afin d'obtenir le film d'amidon thermoplastique. Notons que ce procédé entraîne une chute de la masse moléculaire plus ou moins importante suivant les conditions d'extrusion, et que l'amylopectine est plus sensible à cette dégradation que l'amylose [38].

Une autre technique de mise en œuvre souvent rencontrée dans la littérature est le « casting ». Cette technique se décompose en deux étapes : une solution aqueuse d'amidon pouvant contenir d'autres plastifiants est chauffée pour atteindre la gélatinisation de l'amidon. La solution homogène est ensuite versée dans un moule. Le solvant (eau) est ensuite évaporé à températures ambiante ou plus élevée dans une atmosphère plus ou moins humide. Pour cette méthode, l'utilisation d'un plastifiant autre que l'eau n'a pas d'effet sur la gélatinisation de l'amidon. Ces films peuvent selon les conditions de séchage (température, humidité, temps) présenter une cristallinité [39].

## 2.3 Propriétés des amidons thermoplastiques

Ce paragraphe concerne essentiellement les propriétés des amidons thermoplastiques obtenus par plastification externe.

### *2.3.1 Cristallinités résiduelle et induite*

L'obtention d'un amidon thermoplastique à partir d'un amidon natif se fait comme nous venons de le voir par la destruction de la structure cristalline. Cependant, en fonction des conditions de mise en œuvre, l'amidon thermoplastique peut présenter différentes structures : d'un côté amorphe, si les conditions d'élaboration ont permis une bonne déstructuration de l'amidon et ont empêché sa recristallisation ; de l'autre, semi-cristallin si lors de la mise en œuvre, les cristaux d'amidon n'ont pas été déstructurés (cristallinité résiduelle) ou si une recristallisation a eu lieu durant la mise en œuvre (cristallinité induite) [16]. La cristallinité de l'amidon thermoplastique peut donc avoir deux origines distinctes, détaillées ci-après.

- Cristallinité résiduelle

La cristallinité résiduelle est observée lorsque les paramètres du procédé d'élaboration (température, énergie mécanique spécifique) ne permettent pas la fusion de l'ensemble du grain natif. Par exemple, une cristallinité résiduelle est observée si la température et/ou la teneur en plastifiant ne sont pas suffisantes ou encore si le temps de mise en œuvre n'est pas assez long. La structure cristalline observée dans ce cas est donc identique à celle de l'amidon natif.

- Cristallinité induite

La cristallinité induite correspond quant à elle à la formation de cristaux pendant le procédé de mise en œuvre. Dans ce cas, malgré la déstructuration complète des granules d'amidon, une structure cristalline est néanmoins observée à la sortie du procédé. Ce phénomène a été observé aussi bien en extrusion qu'en thermocompression. La cristallinité induite est attribuée à la cristallisation des chaînes d'amylose en simple hélice. Trois structures cristallines  $V_H$ ,  $V_A$  et  $E_H$  ont été rapportées dans la littérature [16]. Selon l'état humide ou sec, les structures  $V_H$  et  $E_H$  sont soit orthorhombique soit hexagonale. Les paramètres cristallographiques des différentes structures sont résumés dans le tableau 1.5.

maille	$V_H$		$V_A$	$E_H$	
	orthorhombique	hexagonale	orthorhombique	orthorhombique	hexagonale
a (nm)	1.37	1.37	1.30	2.83	1.47
b (nm)	2.37	1.37	2.25	2.93	1.47
c (nm)	0.81	0.81	0.79	0.80	

Tableau 1.5 : Paramètres cristallographiques des structure de type  $V_H$ ,  $V_A$  et  $E_H$  (d'après [16])

Les signatures de ces structures par diffraction des rayons X sont présentées sur la figure 1.16, les positions des principaux pics de diffraction ainsi que les distances inter-réticulaires correspondantes sont rapportées dans le tableau 1.6.

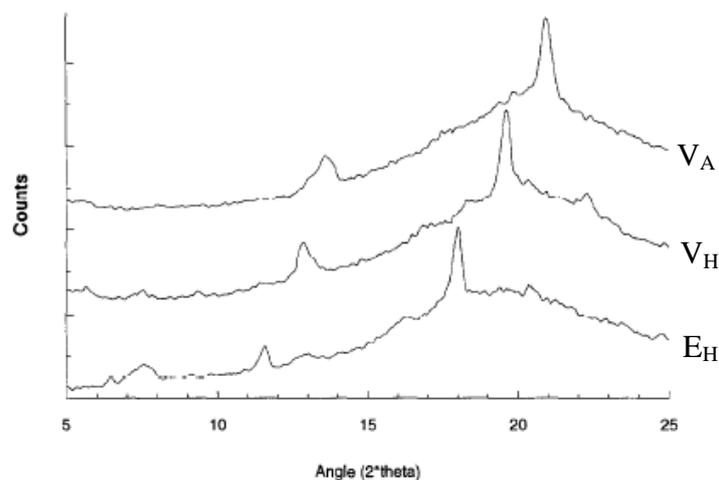


Figure 1.16 : Diffractogrammes des structures de type  $V_A$ ,  $V_H$  et  $E_H$  [16]

Type V <sub>H</sub>		Type V <sub>A</sub>		Type E <sub>H</sub>	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
7,5	11,8			6,9	12,8
13	6,8	13,6	6,4	12	7,4
19,8	4,5	20,8	4,3	18,4	4,8
22,2	4				

Tableau 1.6 : Positions des principaux pics de diffraction et distances inter-réticulaires des structures de type V<sub>H</sub>, V<sub>A</sub> et E<sub>H</sub> (d'après Van Soest et al [16]).

Différents paramètres peuvent induire ces structures cristallines [16]:

- La composition: il n'y a pas de cristallinité induite pour les amidons constitués uniquement d'amylopectine alors qu'une structure V<sub>H</sub> peut être observée pour toutes les autres compositions d'amidon. Notons toutefois que les amidons riches en amylose ont également tendance à cristalliser sous la forme V<sub>A</sub>.
- La teneur en eau : Les structures E<sub>H</sub> et V<sub>A</sub> sont plutôt observées pour les amidons contenant moins de 10wt% d'eau alors qu'une quantité d'eau plus importante favorise la structure V<sub>H</sub>.
- La température : Selon la température du procédé, les structures E<sub>H</sub> et V<sub>H</sub> peuvent être plus ou moins privilégiées. Ainsi, la structure V<sub>H</sub> est favorisée pour une température inférieure à 180°C, tandis que la structure E<sub>H</sub> se développe pour des températures supérieures.
- Le temps de résidence : Plus celui-ci est important, plus la structure E<sub>H</sub> se développe.

L'amidon thermoplastique mis en œuvre par extrusion peut présenter à la fois une cristallinité résiduelle et une cristallinité induite [40]. Ce cas est rencontré lorsque les paramètres d'extrusion ne permettent pas la fusion complète des cristaux liée à une température d'extrusion trop basse mais toutefois suffisamment élevée pour permettre la cristallisation des simples hélices d'amylose.

### 2.3.2 Teneur en eau

Les propriétés de l'amidon thermoplastique sont, de la même manière que pour l'amidon natif, fortement influencées par la teneur en eau dans le matériau. Aussi, il est important de caractériser sa teneur en eau en fonction des conditions de stockage et d'utilisation. Pour cela, des études ont été menées afin d'obtenir les isothermes de sorption représentant la teneur en eau de l'amidon en fonction de l'activité de l'eau  $a_w$ , correspondant au rapport entre la pression de vapeur dans le milieu et la pression de vapeur saturante à la même température. Comme le montre la figure 1.17, ces isothermes de forme sigmoïdale varient avec la température. On remarque que pour  $a_w < 0.8$ , la teneur en eau tend à diminuer avec l'augmentation de la température liée au fait que la sorption est un phénomène exothermique [41]. Ainsi, pour  $a_w = 0.5$ , la teneur en eau passe d'environ 13 à 7% entre 5 et 45°C. Pour  $a_w > 0.8$ , les isothermes de sorption se croisent et une inversion du comportement est alors observée : la teneur en eau augmente fortement avec la température. Cette évolution

peut s'expliquer par le fait que dans ces conditions, la température d'essai devient alors supérieure à la température de transition vitreuse.

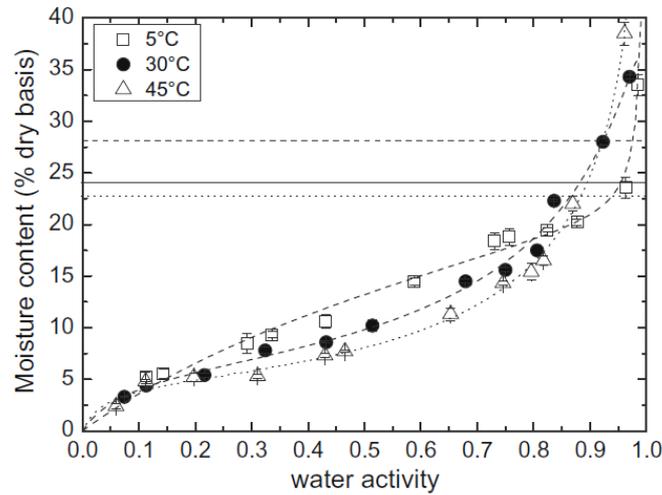


Figure 1.17 : Isothermes de sorption à 5, 30 et 45°C de l'amidon thermoplastique de manioc [41]

### 2.3.3 Transition vitreuse

L'évolution de la  $T_g$  en fonction de la teneur en eau pour des amidons thermoplastiques de différentes origines botaniques est présentée sur la figure 1.18.

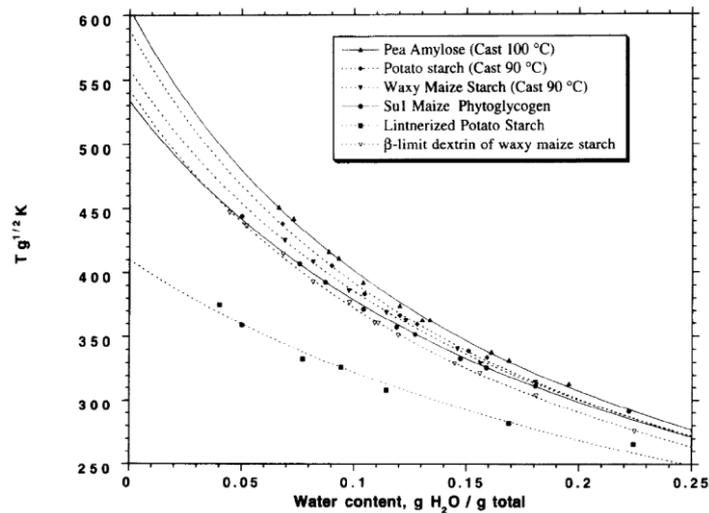


Figure 1.18 : Evolution de la température de transition vitreuse de différents amidons thermoplastiques en fonction de la teneur en eau [42]

Comme attendu, la  $T_g$  diminue avec l'augmentation de la teneur en eau, et ce quel que soit le type d'amidon. Par ailleurs, ces courbes semblent indiquer que la  $T_g$  de l'amylose est plus élevée que celle de l'amylopectine. Celle-ci présenterait une température de transition vitreuse 10 à 20°C inférieure à celle de l'amylose [42]. Cela peut être attribué au rôle de plastification interne joué par les branchements portés par les liaisons  $\alpha(1-6)$ . Ce type de comportement a été observé pour d'autres polymères tels les polyéthylènes. En particulier,

dans ce cas, Luo et al ont établi un lien étroit entre la diminution de la température de transition vitreuse et l'augmentation du taux de branchement qui entraînerait une augmentation du volume libre [43]. Notons que Liu et al. ont également observé cette différence de  $T_g$  entre l'amylose et l'amylopectine [44] et l'ont attribué à des interactions entre les « gel-balls » d'amylopectine plus faibles que les interactions entre les chaînes linéaires d'amylose.

A partir des données de la figure 1.18, les températures de transition vitreuse des amidons secs ont été estimées grâce à la relation de Couchman et Karaz définie par :

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}$$

Avec dans notre cas :

- $T_g$  la température de transition vitreuse du mélange (amidon-eau),
- $w_1$  et  $w_2$  les fractions volumiques de l'amidon (sec) et de l'eau respectivement
- $\Delta C_{p1}$  et  $\Delta C_{p2}$  les variations de capacité calorifique lors de la transition vitreuse de l'amidon et de l'eau, respectivement.

Ainsi, les  $T_g$  de l'amylopectine et de l'amylose secs ont été évaluées à 285 et 330°C, respectivement [42].

Lourdin et al. [32] ont également étudié l'effet de différents plastifiants (glycérol, sorbitol, urée, éthylène glycol...) sur la  $T_g$  de l'amidon thermoplastique de pomme de terre. La figure 1.19 qui illustre le cas du glycérol montre comme attendu une diminution de la  $T_g$  d'autant plus marquée que la concentration en plastifiant est importante, à teneur en eau fixée. Cet effet plastifiant peut être attribué à l'effet diluant du glycérol, ce qui va diminuer la masse molaire du mélange amidon/glycérol et ainsi augmenter le volume libre [45].

Notons que l'effet plastifiant de l'eau est d'autant plus faible que la teneur en glycérol est élevée, bien que la quantité d'eau absorbée soit plus importante (cf § 2.1.1). Ceci est probablement lié au fait que le nombre de liaisons possibles entre l'eau et l'amidon diminue lorsque la teneur en plastifiant augmente. Enfin, ce graphe montre que l'ajout d'une quantité suffisante de plastifiant permet d'obtenir un amidon caoutchoutique à température ambiante. Pour cela, il faut 21wt% d'eau pour l'amidon plastifié avec 12wt% de glycérol et seulement 11wt% d'eau pour l'amidon contenant 40wt% de glycérol.

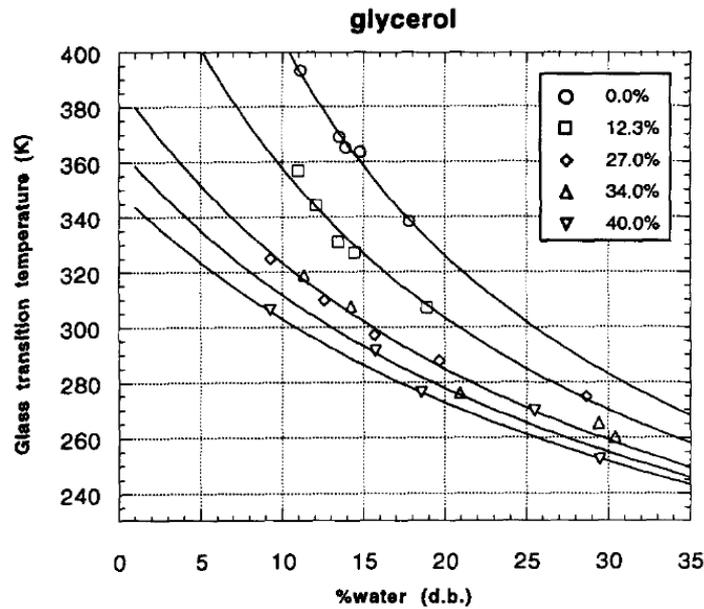


Figure 1.19 : Evolution de la Tg en fonction de la teneur en eau pour un amidon thermoplastique de pomme de terre plastifié à différents taux de glycérol [32]

### 2.3.4 Antiplastification

En étudiant l'effet de l'eau sur les propriétés thermiques de l'amidon thermoplastique, certains auteurs [41] ont mis en évidence un phénomène d'anti-plastification pour des teneurs en eau inférieures à 11wt%. Ainsi, comme l'illustre la figure ci-dessous, on constate que la Tg passe de 60 à 80°C pour des teneurs en eau variant de 2 à 11% respectivement. En revanche, au-dessus de 11wt% d'eau, l'effet de plastification est bel et bien observé. Cet effet anti-plastifiant n'est pas exclusivement rencontré dans le cas de l'eau : Lourdin et al. [46] l'ont aussi observé sur des films d'amidon de pomme de terre plastifiés avec du glycérol.

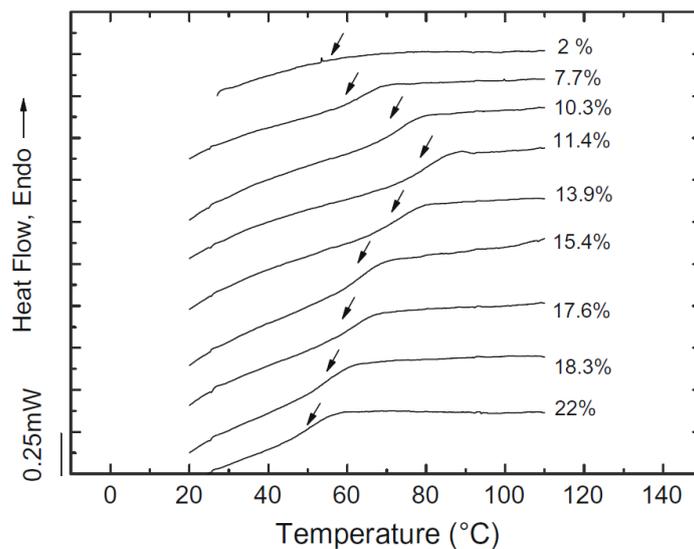


Figure 1.20 : Thermogrammes de l'amidon de manioc amorphe en fonction de la teneur en eau [41]

Ce phénomène d'anti-plastification n'est pas encore bien compris à ce jour même si certains auteurs suggèrent la création de zones « plus ordonnées » qui résulteraient de liaisons fortes entre l'amidon et le plastifiant lorsque ce dernier est en faible quantité [41].

### 2.3.5 *Rétrogradation*

Comme explicité au §2.3.3, la plastification de l'amidon permet d'obtenir un matériau caoutchoutique à température ambiante pour une teneur suffisante en plastifiant : les chaînes macromoléculaires d'amidon sont mobiles ce qui peut induire un phénomène de recristallisation appelé dans ce cas « rétrogradation ». Ce phénomène consiste en un arrangement de doubles hélices d'amylose et d'amylopectine ce qui va créer une nouvelle organisation cristalline. Les structures cristallines ainsi obtenues sont certainement dues à une co-cristallisation de l'amylose et de l'amylopectine [47].

La structure cristalline formée au cours de la rétrogradation ne dépend pas de la structure initiale de l'amidon natif mais plutôt des conditions de stockage. Ainsi, Farhat et al. [48] ont montré, pour le maïs cireux plastifié avec du glycérol, que la structure de type A apparaît pour une teneur en eau faible et une température élevée alors que la structure B se développe pour une teneur en eau élevée et une température faible.

Rindlav-Westling et al. [49] ont étudié l'influence des conditions de mise en œuvre sur le taux de cristallinité. En particulier, par un procédé de casting, ils ont montré que la fraction cristalline de l'amylopectine plastifiée avec du glycérol augmente avec l'humidité relative lors de l'évaporation de l'eau. En effet, le taux de cristallinité passe de 15 à 30% pour des humidités relatives lors de la mise en œuvre variant de 50 à 90% RH respectivement. Notons que sans plastifiant, l'amylopectine ne rétrograde pas. En revanche, le taux de cristallinité de l'amylose est constant de l'ordre de 35% quelles que soient les conditions de mise en œuvre ainsi que la présence ou non de plastifiant. La structure cristalline formée dans ces conditions est de type B pour l'amylose ainsi que l'amylopectine.

Outre la teneur en plastifiant et la température de stockage, l'origine et la composition de l'amidon vont également influencer la cinétique de rétrogradation. Ainsi, il a été montré que l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine [50].

### 2.3.6 *Propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques*

Les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique dépendent de nombreux paramètres comme l'origine et la composition de l'amidon, la masse moléculaire des chaînes macromoléculaires, la teneur en plastifiant (eau et autres plastifiants) ou encore le taux de cristallinité.

L'influence de l'origine botanique de l'amidon sur les propriétés mécaniques a été étudiée par Hulleman et al. [51]. Dans le cas d'amidons plastifiés avec 30% de glycérol et 20% d'eau déformés à température ambiante, ces auteurs montrent que les amidons riches en amylopectine sont plus ductiles que ceux contenant plus d'amylose. Ainsi, comme le montre la figure 1.21, l'amidon thermoplastique de pomme de terre est caractérisé par un niveau de contrainte de l'ordre de 4 MPa et une déformation à la rupture de l'ordre de 50% alors que le

mais cireux présente un niveau de contrainte inférieure à 1 MPa et une déformation à la rupture supérieure à 300%. Notons que dans cette étude, certains amidons ne sont pas complètement amorphes. Toutefois, leur cristallinité étant très faible, les auteurs considèrent que son influence est négligeable et que seule la composition des amidons est à l'origine de la différence de comportement observée.

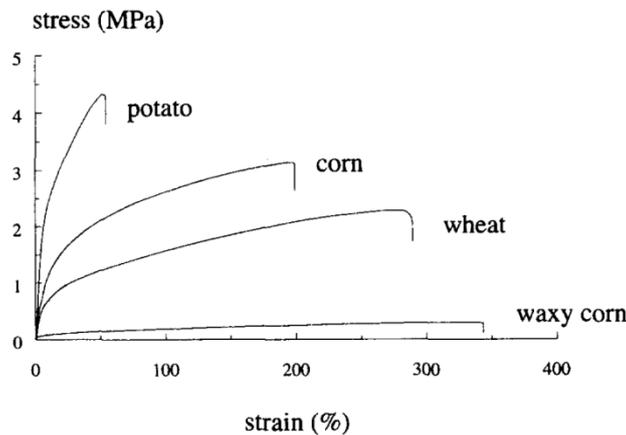


Figure 1.21 : Courbes contrainte-déformation de différents amidons thermoplastiques contenant 20wt% d'eau plastifiés avec du glycérol, à 20°C [51]

En étudiant des mélanges amylose/amylopectine sans plastifiant, d'autres auteurs [52] contredisent cette conclusion. Dans leur cas, bien que les films ainsi fabriqués soient fragiles, les auteurs affirment que l'étirabilité tend à augmenter avec le taux d'amylose. Notons toutefois que cette augmentation est très faible puisqu'elle passe de 4 à 6% pour un taux d'amylose variant de 0 à 100%. Les auteurs expliquent ce résultat par la capacité d'enchevêtrement des chaînes linéaires. Néanmoins, en comparant la déformation de ces mélanges avec des amidons de sources différentes mais présentant des ratios amylose/amylopectine identiques, on observe un comportement différent. Les auteurs ont expliqué ce résultat par la différence de masses moléculaires de l'amylose suivant l'origine botanique. Ces auteurs ont également mis en évidence qu'en présence de plastifiant (20wt% glycérol) les films d'amylopectine deviennent bien plus ductiles que les films d'amylose. Ce phénomène est très certainement dû au fait que la Tg de l'amylose est supérieure à celle de l'amylopectine à même teneur en plastifiant.

Van Soest et al. [53] ont confirmé l'influence de la masse moléculaire de l'amidon sur l'étirabilité en étudiant des amidons thermoplastiques à l'état caoutchoutique (amidons plastifiés par du glycérol). Ils montrent que l'élongation à rupture diminue avec la masse moléculaire. Ainsi, l'étirabilité passe de 40 à 100% pour des amidons dont la masse moléculaire varie de  $1,9$  à  $37 \cdot 10^6$  g/mol. Pour interpréter ce résultat, les auteurs évoquent la plus grande difficulté à désenchevêtrer les chaînes de plus grandes masses.

L'influence du plastifiant sur les propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques a été étudiée plus en détails par différents auteurs dont Van Soest et al. [53] qui ont étudié le cas de l'eau sur des amidons plastifiés avec 30% de glycérol. Ils ont mis en évidence l'effet plastifiant de l'eau sur le comportement mécanique : avec l'augmentation de la teneur en eau,

on assiste à une diminution du module d'Young et du niveau de contrainte en parallèle d'une augmentation de l'allongement à la rupture (figure 1.22). Cette évolution du comportement est attribuée à la transition vitreux-caoutchoutique du matériau. En effet, pour les faibles teneurs en eau, l'amidon à température ambiante est à l'état vitreux alors que pour des teneurs plus élevées, il est à l'état caoutchoutique.

Cependant, pour des teneurs d'eau supérieures à 15wt%, ils ont observé une diminution des propriétés finales qu'ils ont associée à des interactions faibles entre les molécules d'amidon, ce qui rend le matériau moins résistant avec un faible module élastique.

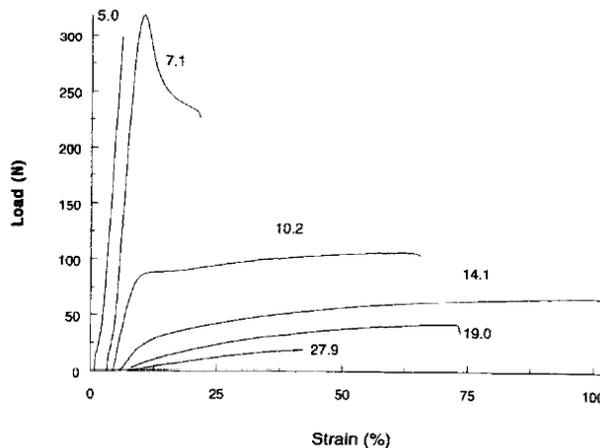


Figure 1.22 : Propriétés mécaniques de l'amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau (les valeurs sur les courbes correspondent à la teneur en eau de l'amidon) [53]

Lourdin et al. [46] ont quant à eux étudié l'influence du glycérol sur le comportement mécanique de l'amidon. Dans ce cas, ils ont également constaté un effet plastifiant du polyol sur les propriétés mécaniques pour des concentrations supérieures à 12wt%. En revanche, pour des teneurs plus faibles en glycérol, un effet anti-plastifiant a été observé, notamment par une légère diminution de l'allongement à la rupture.

Enfin, Rindlav-Westling et al. [49] ont analysé l'effet de la cristallinité sur le comportement mécanique de films d'amylose et d'amylopectine plastifiés obtenus par casting. Pour l'amylopectine, les matériaux sont d'autant plus fragiles que la cristallinité augmente. Ainsi, pour une cristallinité variant de 15 à 30%, le module d'Young passe de 200 à 500 MPa et la déformation à la rupture chute de 30 à 15%. Dans le cas de l'amylose, les résultats sont plus complexes. En effet, une amélioration de la ductilité des films a été observée avec l'augmentation de l'humidité lors de la phase d'évaporation de l'eau, bien que la cristallinité soit constante pour l'ensemble des films ( $X_c \approx 35\%$ ). Ainsi, la déformation à rupture passe de 20 à 45% et le module d'Young de 1500 à 500 MPa lorsque les conditions d'humidité lors du procédé d'évaporation varient de 20 à 70% RH respectivement. Ceci montre qu'un paramètre autre que la cristallinité joue sur le comportement mécanique. Rindlav-Westling et al. ont évoqué une modification de la microstructure avec l'humidité durant la formation des films sans autre précision.

Bien qu'un certain nombre de tendances se dégagent des travaux précédemment cités, leur comparaison est toutefois souvent difficile car chaque étude est spécifique. En effet, les matériaux ne sont pas équivalents d'une étude à l'autre :

- les amidons ne sont pas les mêmes ce qui va influencer la composition et les masses moléculaires des macromolécules
- les conditions de mise en œuvre sont variables ce qui va impacter les masses moléculaires, l'organisation structurale (cristallinité, morphologie)
- la présence éventuelle de plastifiants (polyols et/ou eau) qui va modifier en particulier la température de transition vitreuse, celle-ci n'étant pas systématiquement précisée et comparée par rapport à la température d'étirage.

### 3 Mélanges polymère/amidon

#### 3.1 Généralités sur les mélanges immiscibles de polymères

Afin d'améliorer les propriétés d'usage d'un polymère, le mélange de celui-ci avec un autre est une solution couramment utilisée. Hormis quelques cas très particuliers (ex : polystyrène/polyoxyphénylène), les polymères sont généralement immiscibles. Aussi, cette partie sera consacrée à donner quelques généralités sur ce type de mélanges.

Une première caractéristique des mélanges immiscibles est qu'ils présentent des morphologies particulières dépendantes notamment de la composition (figure 1.23). Ainsi, lorsqu'un polymère est majoritaire par rapport à l'autre, il formera une phase continue contenant une phase dispersée du second polymère. En revanche, s'ils sont en proportions équivalentes, on pourra obtenir deux phases co-continues.

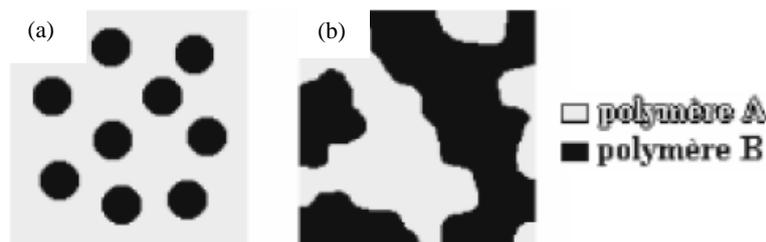


Figure 1.23 : Schémas des différentes morphologies d'un mélange de polymère (a) : phase minoritaire de polymère B dispersée dans une matrice de polymère A, (b) : phases co-continues de polymères A et B en proportions équivalentes.

Les mélanges de polymères sont généralement mis en œuvre à l'aide d'extrudeuses ou de mélangeurs dans le but d'obtenir une dispersion fine et homogène [54]. La maîtrise de la morphologie des mélanges est un paramètre clé car la répartition des phases détermine les propriétés finales du matériau. Les facteurs importants qui influent sur la morphologie sont en plus de la composition, les conditions de mise en œuvre qui vont notamment jouer sur la viscosité de chacun des constituants. Jordhamo et al. [55] ont proposé une relation empirique

qui permet de prédire la morphologie d'un mélange de polymères à partir des viscosités et des fractions des deux constituants :

$$A = \frac{\eta_1 \phi_2}{\eta_2 \phi_1}$$

avec  $\eta_1$  et  $\eta_2$  les viscosités et  $\phi_1$  et  $\phi_2$  les fractions volumiques des différents polymères.

De la valeur de A, Jordhamo et al. prédisent différentes morphologies qui sont en bon accord avec leurs résultats expérimentaux obtenus sur des mélanges polystyrene/polybutadiène.

Ainsi, pour

- $A > 1$ , le polymère 2 constitue la phase continue
- $A < 1$ , le polymère 1 constitue la phase continue
- $A \approx 1$ , morphologie co-continue du mélange

Ce modèle montre que dans le cas d'un mélange 50/50, il faut que les viscosités entre les deux constituants soient similaires pour avoir une morphologie co-continue.

Outre la morphologie, les propriétés des mélanges de polymères dépendent aussi et surtout de l'interface entre les différentes phases. Si l'interface n'est pas de bonne qualité, ou en d'autres mots s'il n'y a pas d'affinités entre les deux polymères, les propriétés du mélange risquent de se trouver dégradées. Afin de pallier ce problème, une des solutions consiste à ajouter un agent compatibilisant dans le mélange [56]. Ce compatibilisant aura pour but de diminuer les tensions d'interface et d'augmenter l'adhésion entre les polymères. Concernant la nature du compatibilisant, il s'agit généralement de copolymères blocs ou greffés qui viennent se placer à l'interface entre les deux polymères. Pour avoir de meilleurs résultats, le copolymère le mieux adapté doit être constitué de segments chimiques identiques aux homopolymères constituant les phases du mélange.

De nombreux travaux ont été dédiés à l'effet du compatibilisant sur la morphologie et les propriétés mécaniques de mélanges de polymères. Ainsi, dans le cas de mélanges de polypropylène (PP) et de polyamide 6 (PA6) [57], l'ajout de quelques pourcents de polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) permet d'améliorer la dispersion de la phase minoritaire et l'interface entre les phases (figure 1.24.a et b) ce qui va augmenter l'étirabilité des mélanges. Ainsi avec seulement 3% de PPgAM, l'allongement à la rupture est multiplié par un facteur 4 par rapport au mélange sans agent compatibilisant (figure 1.24.c).

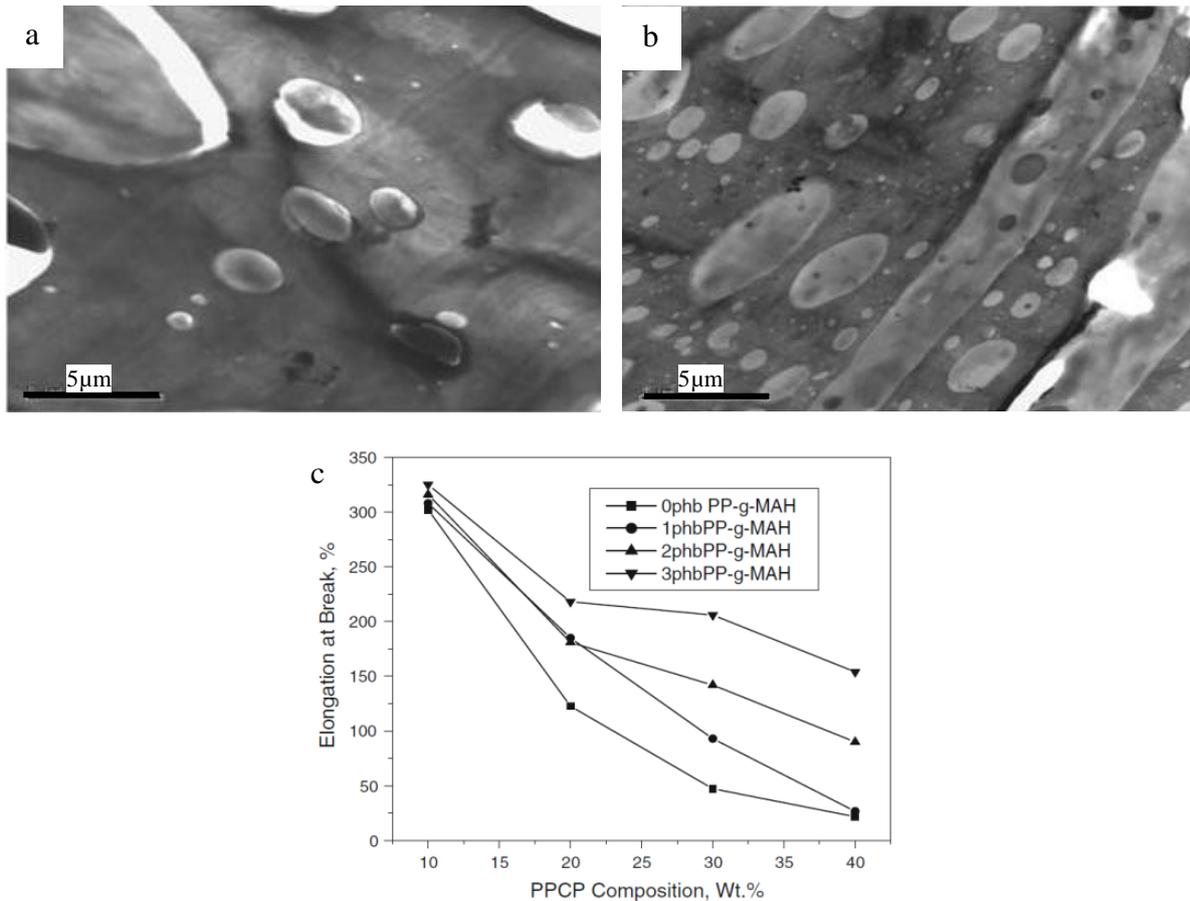


Figure 1.24 : Effet du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)(0 à 3%) sur la dispersion du PP dans un mélange nylon6/ PP 60/40 a : 0% PP-g-MA et b : 3%PP-g-MA et c : l'allongement à rupture de mélanges nylon 6/copolymère polypropylène (PPCP) [57]

### 3.2 Mélanges polymère /amidon

De façon générale, comme vu précédemment, les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique (niveau de contraintes et étirabilité) sont faibles comparées à celles des polymères synthétiques comme les polyoléfinés. De plus, l'amidon étant hydrophile, ses propriétés sont très dépendantes de sa teneur en eau. Pour stabiliser les propriétés de l'amidon thermoplastique, une voie consiste à le mélanger à un polymère hydrophobe qui va pouvoir maintenir la teneur en eau stable dans l'amidon et limiter ses changements de propriétés. Les polymères utilisés pour ces mélanges peuvent être synthétiques ou biosourcés. Comme dans le cas des mélanges de polymères synthétiques, l'anhydride maléique est généralement utilisé afin de compatibiliser les mélanges polymère/amidon. Raquez et al. [58] ont montré, pour un mélange polyester/amidon thermoplastique que le greffage d'anhydride maléique sur le polyester permet une meilleure compatibilisation du mélange mais ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques. En revanche, en greffant l'anhydride maléique directement sur l'amidon, le mélange présente une dispersion fine et homogène de l'amidon dans le polyester ainsi qu'une augmentation du module d'Young et de l'allongement à la rupture.

De nombreux travaux sur les mélanges à base d'amidon sont rapportés dans la littérature. Dans les paragraphes suivants, nous nous limiterons aux résultats majeurs obtenus

sur les mélanges Polyéthylène/amidon et Polylactide/amidon qui sont fréquemment cités dans la bibliographie et les mélanges Polypropylène/amidon qui seront étudiés au cours de ce travail.

### 3.2.1 Mélange PE/amidon

Les polyéthylènes utilisés dans les mélanges polyéthylène/amidon sont essentiellement des PE basse densité. St-Pierre et al. [59] ont montré dans le cas de mélanges polyéthylène (LDPE ou LLDPE) / amidon thermoplastique (plastifié avec du glycérol) que la morphologie du mélange dépend de la teneur en amidon. Plus la teneur en amidon thermoplastique augmente, plus ce dernier va être dispersé et former des particules de tailles importantes dans la matrice PE. Ainsi, en augmentant la quantité d'amidon de 8 à 40wt % , la taille des nodules évolue de 5 à 12  $\mu\text{m}$ . Dans ces mélanges contenant jusqu'à 40% d'amidon plastifié, bien que le module d'Young et l'allongement à la rupture soient diminués avec l'ajout de l'amidon, le matériau reste ductile sans qu'aucun agent compatibilisant ne soit utilisé. Ceci suggère une adhésion « naturelle » entre l'amidon et le PE, malgré l'incompatibilité entre les deux polymères.

Bien que l'utilisation du PE-g-MA (polyéthylène greffé anhydride maléique) comme compatibilisant entre le HDPE et l'amidon thermoplastique permet d'atteindre un allongement à la rupture proche de celui du polyéthylène classique [60], certains auteurs [61] ont montré que son utilisation n'était pas nécessaire pour obtenir ces propriétés. En modifiant le taux de glycérol dans l'amidon thermoplastique et la quantité de celui-ci dans le mélange, il est possible de contrôler la morphologie pendant la mise en œuvre par extrusion et donc les propriétés finales du matériau obtenu. La viscosité de l'amidon thermoplastique peut être ajustée en jouant sur la quantité de glycérol. Rodriguez-Gonzalez et al. [61] ont ainsi montré que pour des taux de glycerol importants (jusqu'à 36wt %), l'amidon thermoplastique forme des particules allongées dans le sens de l'écoulement (figure 1.25.a). En augmentant la quantité d'amidon thermoplastique, ces particules vont pouvoir s'interconnecter pendant l'extrusion donnant ainsi lieu à une structure fibrillaire voire co-continue dans le sens de l'extrusion (figure 1.25.b). Cette morphologie particulière permet d'obtenir des propriétés mécaniques pour le mélange proche de celles du PE. Par exemple, le mélange LDPE/amidon thermoplastique (36wt% glycérol) 71/29 a un allongement et un module d'Young correspondant à 96% et 100% respectivement de ceux du LDPE et ce sans ajout de compatibilisant. La bonne interface de ces mélanges a été attribuée à la contraction du LDPE semi-cristallin autour des particules amorphes d'amidon thermoplastique.

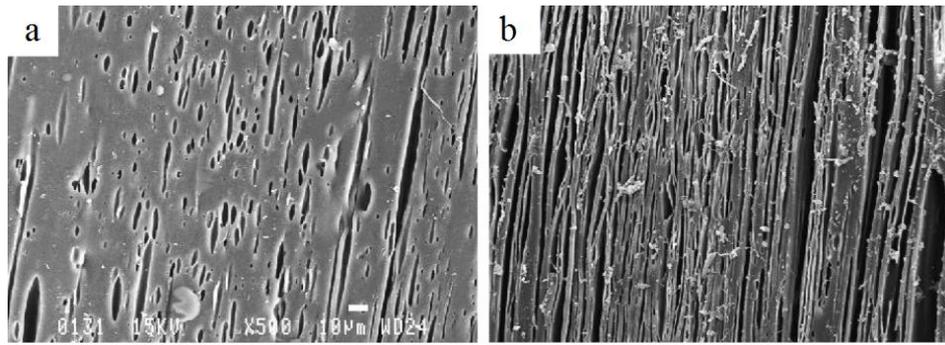


Figure 1.25 Morphologie de mélanges PE/amidon plastifié avec 36wt% de glycérol  
 a : 29wt% d'amidon et b : 53wt% d'amidon (les barres sous les images représentent 10 $\mu$ m) [61]

### 3.2.2 Mélange PLA/amidon

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de mélanges amidon-Polylactide (PLA). Le PLA est un polymère thermoplastique issu de ressources renouvelables et biodégradable. Il est obtenu par polymérisation de monomères d'acide lactique issus de la fermentation de ressources renouvelables telles que l'amidon. Ce polymère est coûteux et mécaniquement fragile. Ainsi un intérêt de le mélanger avec de l'amidon thermoplastique est de réduire son coût tout en conservant son origine agrosourcée. Sarazin et al. [62] ont montré que selon la teneur en glycérol dans l'amidon thermoplastique et le taux d'amidon dans le mélange, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques du PLA. En effet, pour des teneurs élevées en glycérol (36wt%), la déformation du mélange est supérieure à celle du PLA pour des taux en amidon thermoplastique dépassant 10wt% dans le mélange. Ces auteurs attribuent cette augmentation de la ductilité au fait que l'amidon thermoplastique contenant un fort taux de glycérol est caoutchoutique à température ambiante. Néanmoins le comportement fragile du PLA limite tout de même cette augmentation de l'élongation. L'allongement à la rupture peut encore être augmenté par l'ajout d'un compatibilisant. Ainsi, en greffant des groupements anhydride maléique sur des chaînes de PLA (PLA-g-AM), Huneault et Li [63] ont montré que l'allongement à la rupture pouvait passer de 10-20% à plus de 100% sur des mélanges PLA/amidon thermoplastique contenant jusqu'à 60% d'amidon en ajoutant seulement 2% de PLA-g-AM dans le mélange.

### 3.2.3 Mélange PP/amidon

Les mélanges d'amidon thermoplastique et de polypropylène ont été peu étudiés dans la littérature. Certains auteurs [64] ont tout de même montré que ces mélanges (amidon plastifié par de la glycérine et polypropylène recyclé) présentent une mauvaise interface ce qui implique de faibles propriétés mécaniques, en particulier une étirabilité fortement diminuée. Huneault et Li [60] ont quant à eux étudié des mélanges d'amidon thermoplastique plastifié avec du glycérol et différents polymères, dont le polypropylène, avec ou sans compatibilisant (polymère de la matrice greffé anhydride maléique). Dans leur étude, ils ont observé que le compatibilisant permet d'améliorer la dispersion de l'amidon thermoplastique

ainsi que l'interface entre les deux polymères ce qui permet de limiter la dégradation des propriétés mécaniques bien qu'elles restent inférieures à celles du PP pur (tableau 1.7).

	Module d'Young (GPa)	Contrainte (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP	1	18.8	700
PP/TPS	0.914	16.4	12
PP/TPS/PP-g-MA	0.989	18	44

Tableau 1.7 : Propriétés mécaniques d'un PP, d'un mélange PP/TPS (75/25) et d'un mélange avec compatibilisant (10% PP remplacé par PP-g-MA) [60]

## 4 Contexte et objectif de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans la partie « développement de nouvelles résines biosourcées pour l'emballage alimentaire » du projet FUI (Fonds Unique Interministériel) WIBIO. Ce projet a été labellisé par le pôle de compétitivité MAUD (Matériaux et Applications pour une Utilisation Durable). Il regroupe :

- des représentants de toute la filière industrielle du film plastique flexible : fournisseur de polymères bio-sourcés (Roquette Frères), plasturgiste (Wipak, porteur du projet), industriels de l'agro-alimentaire (Fleury Michon, Cérélia, Simon Dutriaux),
- et des centres de recherche : le département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de l'Ecole des Mines de Douai, et l'Unité Matériaux et Transformations de l'Université de Lille 1.

Ce projet s'inscrit dans un contexte de développement durable, de préservation de l'environnement. Il a pour objectif final la mise sur le marché de nouveaux films polymères pour emballage alimentaire contenant au moins 50% de matière biosourcée, pouvant être produits et mis en œuvre par les procédés déjà existants (tant au niveau des transformateurs que des utilisateurs finaux). La voie choisie pour atteindre l'objectif fixé est de remplacer une partie des polymères pétrosourcés actuellement utilisés dans les films alimentaires par un autre polymère issu de ressources renouvelables. Dans le cas présent, ce polymère de remplacement sera à base d'amidon.

Les films destinés à l'emballage alimentaire doivent respecter un nombre important de critères très variés : outre leur non-toxicité, leur résistance chimique..., ils doivent présenter d'excellentes propriétés barrières aux gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ..), à l'eau, aux arômes... pour conserver au mieux les aliments [65], de bonnes performances mécaniques (étirabilité, résistance à la déchirure ou à la perforation...) ou encore de bonnes propriétés optiques (transparence/opacité). Encore actuellement, les films utilisés dans l'emballage alimentaire sont principalement constitués de polymères pétrochimiques comme ceux cités dans le tableau 1.8. Parmi la liste des polymères ci-dessous, on constate que l'EVOH est le polymère

présentant les meilleures propriétés barrière au dioxygène et que les polyoléfines sont les plus imperméables à l'eau.

	Perméabilité à l'oxygène à 23°C, 0%RH cc.25µm/m <sup>2</sup> .jour.atm	Perméabilité à la vapeur d'eau à 38°C, 90%RH g.25µm/m <sup>2</sup> .jour
EVOH (copolymère éthylène-alcool vinylique)	0.1 – 1.4	22 – 60
PET (polyéthylène téréphtalate)	65	32
PA6 (polyamide 6)	25 – 50	170
PP (polypropylène)	1800 – 3600	6 – 10
HDPE (polyéthylène haute densité)	2100	5
LDPE (polyéthylène basse densité)	7000	10
PS (polystyrène)	4000	140

*Tableau 1.8 : Coefficients de perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau de quelques polymères couramment rencontrés dans l'emballage alimentaire [66]*

L'utilisation d'un seul matériau ne permet généralement pas de satisfaire à l'ensemble du cahier des charges imposé par l'application visée. C'est pourquoi les films dans l'emballage alimentaire sont constitués de plusieurs couches de polymères, chacune apportant sa contribution à une ou plusieurs propriétés [66]. Par exemple, une couche va apporter la propriété barrière au gaz, une autre à l'eau, ...ou encore de bonnes performances mécaniques. L'adhésion entre deux polymères étant en général faible, un liant est généralement intercalé entre les couches ce qui va permettre une bonne cohésion au sein de la structure multicouche. Dans les films d'emballage alimentaire couramment utilisés, on trouve par exemple des films multicouches PE/EVOH/PE, PP/EVOH/PE, PP/EVOH/PA...les couches liantes étant généralement des polyoléfines greffées anhydride maléique.

Depuis quelques années, différentes entreprises ont mis au point des films d'emballage totalement ou partiellement biosourcés. Une liste non exhaustive est présentée dans le tableau 1.9.

Produit	Producteur	Matériaux	Utilisations
Bioplast	Biotec/sphere	Fécule de PdT et/ou PLA	Sachets, emballage alimentaire ou non
Mater-bi	Novamont	Amidon de maïs et/ou polymère biodégradable	Articles de restauration, sachets, cabas, emballage alimentaire ou non, emballage expansé, film de paillage
Ecovio	BASF	PLA et Ecoflex (copolyester aliphatique aromatique biodégradable) ou amidon de céréale	Emballage alimentaire, suremballage, Barquettes, gobelets
Ingeo	Naturworks	PLA (issu principalement de dextrose du maïs)	Emballage alimentaire, sachets, emballages multicouches
Cellophane	Innovia films	Cellulose régénérée recouverte Polvynylidène chlorure (PVdC)	Emballage alimentaire, emballage décoratif
Natureflex	Innovia films	Cellulose	Sachet, emballages alimentaires
Nativia	Taghleef	PLA (INGEO, natureworks)	Emballage alimentaire et non alimentaire, bouteilles

Tableau 1.9 : Liste non exhaustive de films de polymères biosourcés pour emballage disponibles sur le marché

Lorsque l'amidon est utilisé dans l'emballage alimentaire, il est généralement mélangé à d'autres polymères tels que le PLA. Ceci est principalement dû à ses propriétés mécaniques médiocres et surtout son hydrophilie. Différents auteurs [65] [67] ont clairement montré que les matériaux à base d'amidon ont des propriétés barrières aux gaz et à l'eau très modérées et des performances mécaniques bien inférieures à celles des polymères synthétiques classiquement utilisés dans l'emballage comme le PLA, PHB, PP et PE. Aussi, il n'est pas envisageable d'utiliser ces matériaux seuls comme emballage direct des aliments. Il faut donc trouver des solutions innovantes pour améliorer les propriétés des matériaux à base d'amidon. Pour cela, la modification de l'amidon ou l'utilisation de matériaux à base d'amidon dans un film multicouche peuvent être des solutions.

Dans le cadre du projet WIBIO, le choix s'est porté sur la fabrication d'un film multicouche pour pallier aux problèmes précédemment cités. Le produit recherché dans ce projet est une structure multicouche (figure 1.26) contenant une résine biosourcée intercalée entre des couches de polymères classiques.

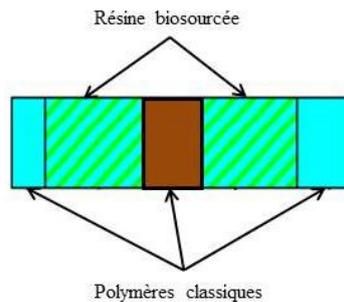


Figure 1.26 : Schéma d'un film multicouche utilisé dans le projet WIBIO

La résine biosourcée sélectionnée dans ce projet est le Gaïalène®, fournie par l'entreprise Roquette Frères. Cette résine est constituée d'une partie amyliacée (minimum 50%) et d'une partie polyoléfine. Sa mise en œuvre peut se faire sur les équipements de plasturgie classiques afin d'obtenir des produits pour des applications semi-durables et durables qui pourront ensuite être recyclés mais pas biodégradés. Cette résine trouve déjà un grand nombre d'applications dans divers domaines comme l'emballage, le mobilier, le sport et les loisirs...

Au sein du projet WIBIO, ce travail de thèse est une étude en amont portant exclusivement sur la partie biosourcée des films multicouches. Ce travail ne portera donc pas sur les propriétés des films multicouches complets, mais uniquement sur la structure et les propriétés de la résine Gaïalène®. Afin de mieux comprendre le rôle de la partie amyliacée dans cette résine, une première étude est menée sur l'amidon en vue d'optimiser les performances du Gaïalène®.

Ainsi les objectifs principaux de cette thèse sont de :

- Comprendre les relations entre la structure et les propriétés des amidons natif et thermoplastique afin de mettre en évidence les barrières à son utilisation en tant que matériau.
- Etudier l'organisation et les propriétés thermomécaniques d'amidons plastifiés de manière interne afin d'évaluer le potentiel de cette voie comme alternative viable en vue de l'utilisation de l'amidon en tant que matériau dans l'emballage.
- Etablir les relations structure-propriétés de la résine Gaïalène® afin de comprendre l'impact de la phase amyliacée sur les propriétés de cette résine et d'optimiser son utilisation dans les films d'emballage.

## 5 Conclusions

L'état de l'art concernant l'amidon montre que ce dernier est un matériau complexe. Ceci vient principalement du fait qu'il n'y a pas un amidon mais plutôt des amidons dont la composition, la structure, la masse moléculaire et par voie de conséquence les propriétés dépendent de l'origine botanique de celui-ci. De plus son caractère hydrophile marqué est un élément supplémentaire participant à sa complexité mais c'est également un paramètre clé à prendre en compte lors de l'étude de la structure et des propriétés de ce matériau.

La transformation de l'amidon natif en amidon thermoplastique est également une étape complexe nécessitant la plastification de ce dernier. Une fois transformé, les propriétés de l'amidon thermoplastique sont en général médiocres par rapport aux polymères synthétiques et sa forte affinité pour l'eau ne permet pas de garder ses propriétés stables dans le temps. L'ensemble de ses caractéristiques limite l'utilisation de l'amidon seul en tant que matériau. Ainsi la plastification interne de l'amidon, même si encore peu étudiée, peut se révéler être une voie prometteuse afin d'utiliser l'amidon en tant que matériau.

Du fait de tous ces verrous, l'amidon est actuellement plutôt utilisé en tant qu'additif dans le domaine des matériaux. En effet, les industriels ont préféré le mélanger avec des polymères classiques pour améliorer ses propriétés et diminuer le coût du matériau. Mais comme une grande partie des mélanges de polymères, ceux contenant de l'amidon thermoplastique ne sont en général pas miscibles. La mauvaise dispersion des différents constituants et leur faible adhésion aux interfaces ne permettent pas d'obtenir des propriétés intéressantes. Toutefois, ces paramètres peuvent être améliorés par des solutions classiques en plasturgie : changement de conditions de mise en œuvre, ajout d'un compatibilisant...

Dans le projet WIBIO dans lequel s'inscrit cette thèse, la résine Gaïalène® correspondant à un mélange amidon/polyoléfine a été sélectionnée pour substituer une partie des polymères synthétiques dans un film d'emballage alimentaire. Afin de conserver les propriétés finales de ce film, la résine biosourcée sera insérée dans un film multicouche entre des polymères habituellement utilisés pour ce type d'application. Pour mieux comprendre le comportement du film, nous allons nous intéresser dans la suite de ce manuscrit aux propriétés des amidons natifs et thermoplastiques obtenus par plastification externe et interne ainsi qu'à la résine Gaïalène®.





# **Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales**

# 1 Matériaux de l'étude

## 1.1 L'amidon

- Amidons natifs

Quatre amidons d'origines botaniques différentes ont été étudiés afin de caractériser l'influence de leur composition sur leur structure et leurs propriétés thermomécaniques. Les compositions ainsi que les fournisseurs des amidons sont présentés dans le tableau 2.1. Ainsi deux amidons « classiques », les amidons de pomme de terre et de blé avec des teneurs en amylose d'environ 20-25%, et deux amidons de maïs « mutants », le maïs cireux contenant 100% d'amylopectine et l'amylomais contenant 60% d'amylose ont été choisis.

Amidons	Fournisseur	Taux d'amylose
Maïs cireux	Sigma Aldrich	0%
Pomme de terre	Roquette Frères	20%
Blé		25%
Amylomais		60%

Tableau 2.1 : Compositions des différents amidons de l'étude

- Amidons greffés : triesters d'amidon

Des amidons plastifiés par voie interne ont également été étudiés dans ce travail : il s'agit de triesters d'amidons qui ont été synthétisés et mis en œuvre à l'IUT de Béthune selon un protocole analogue à celui appliqué dans le cas des triesters de cellulose [68]. Les amidons natifs choisis pour cette partie sont les amidons de maïs cireux, de pomme de terre et d'amylomais. En ce qui concerne la plastification, les fonctions OH des amidons ont été substituées par des chaînes grasses acyles contenant 8, 12 ou 16 carbones. Leur greffage se fait par estérification comme l'illustre la figure 2.1. L'amidon est dissous dans du *N,N*-diméthylacétamide (DMAc) puis des chlorures d'acide gras sont ajoutés et la solution est chauffée à 80°C pendant 3h. Une précipitation a ensuite lieu par ajout de méthanol. La purification du matériau se fait par répétition de solubilisation et précipitation dans du chloroforme et du méthanol respectivement. Les degrés de substitution (DS) correspondant au nombre de chaînes grasses greffées par unité glucose ont été déterminés par RMN <sup>1</sup>H et volumétrie. Dans tous les cas de chaînes grasses et d'amidons, ces DS sont de 3 (DS maximum).

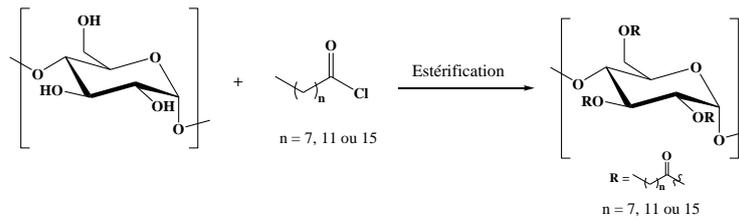


Figure 2.1 : Schéma du processus de greffage par estérification

## 1.2 Le Gaïalène®

La résine biosourcée utilisée dans cette étude est le Gaïalène® (grade film), fabriquée et fournie par la société Roquette Frères. Ce matériau est un mélange constitué à environ 50% d'une phase amylicée à base d'amidon de blé amorphe plastifié et de 50% d'une phase polyoléfine composée de polypropylène et de polypropylène greffé anhydride maléique.

Afin de déterminer l'influence de l'amidon sur les propriétés physiques du Gaïalène®, des éprouvettes de la phase polyoléfine ont également été fournies par l'entreprise Roquette Frères.

Pour des questions de confidentialité, aucune donnée ni sur les compositions ni sur les conditions de mise en œuvre de ces matériaux ne sera communiquée dans ce manuscrit.

## 2 Techniques de mise en œuvre

Différentes voies classiques en plasturgie ont été utilisées afin de mettre en œuvre les matériaux.

### 2.1 Casting

Le casting est une méthode permettant d'obtenir facilement des films de polymère par dissolution de celui-ci dans un solvant puis évaporation du solvant.

Les films d'amidons thermoplastiques obtenus par casting sont élaborés à partir d'amidon gélatinisé dans de l'eau (5%wt amidon/95%wt eau). Le mélange est chauffé à 95-100°C pendant 30 min sous agitation [39], puis versé dans des moules de silicone et laissé pendant 24h à température ambiante, conditions nécessaires pour l'évaporation de l'eau.

Les films d'amidons greffés sont élaborés par cette méthode. Les triesters d'amidon sont dissous dans du chloroforme (10 g d'amidon greffé/100 mL de chloroforme). La solution est ensuite versée dans un moule ; l'évaporation du solvant a lieu à température ambiante pendant 12h. Les films ainsi obtenus sont tous transparents et ont une épaisseur de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Lyophilisation

Cette technique consiste à ôter le solvant d'un polymère en solution, à l'aide de la congélation, puis d'une sublimation sous vide du solvant (afin de le faire passer de l'état solide à l'état gazeux sans passage par la fusion). En particulier, pour les amidons, il s'agit d'enlever l'eau contenue dans le matériau à l'état solide par « évaporation » sous vide. Pour ce faire, l'échantillon est congelé puis l'eau est sublimée à très basse pression ; la vapeur d'eau est alors capturée par congélation à l'aide d'un piège à froid.

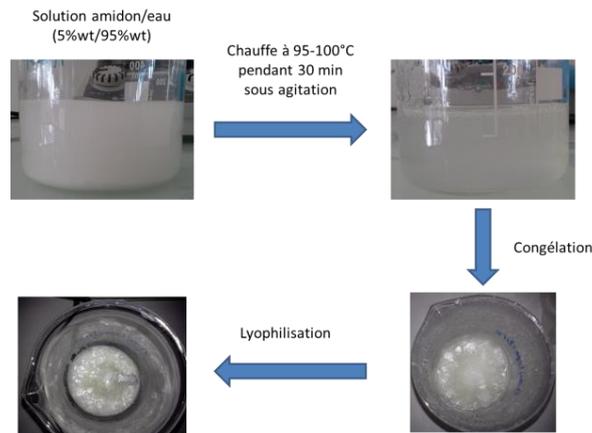


Figure 2.2 : Principe de la méthode de lyophilisation

Dans notre étude les amidons ont été préalablement gélatinisés dans l'eau (95wt% eau/5wt% amidon) à 95-100°C pendant 30 min sous agitation, congelés une nuit et lyophilisés sous vide à une température de -100°C pendant 48h (figure 2.2). On obtient ainsi un lyophilisat mat et poreux. Par la suite, afin d'obtenir un matériau dans lequel des éprouvettes pourront être prélevées, le lyophilisat sera hydraté par stockage à 20°C et 89% RH pendant 3 jours pour atteindre une teneur en eau de l'amidon d'environ 18%. Puis une étape supplémentaire de thermocompression sera effectuée.

## 2.3 Extrusion

Cette technique, classique de la mise en œuvre des polymères, combine une action mécanique et une action thermique afin de fondre et fluidifier le polymère.

Une extrudeuse est composée d'une ou deux vis sans fin installées dans un fourreau (figure 2.3). Une extrudeuse monovis sera employée principalement pour déstructurer et fluidifier un polymère alors que l'extrudeuse bivis sera quant à elle plutôt employée afin d'élaborer des mélanges de polymères ou des mélanges polymères/charges. En effet le fort taux de cisaillement induit par les vis favorise le mélange et/ou la dispersion de charges au sein de la matrice polymère.

Le polymère est inséré à l'extrémité du fourreau via la trémie et est convoyé par la vis. La température et le gradient de cisaillement vont permettre de fondre et fluidifier le

polymère. Selon la filière de sortie, on peut obtenir des joncs (filière ronde), des films (filière plate) ou une bulle (filière annulaire).

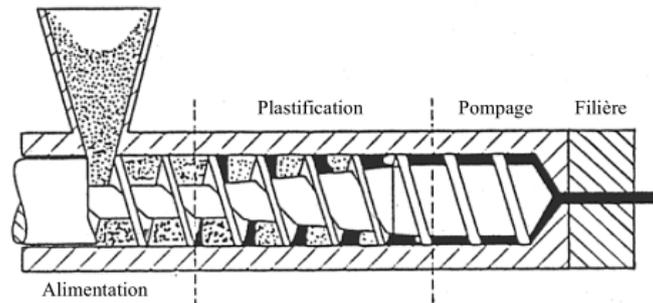


Figure 2.3 : Schéma d'une extrudeuse monovis

- Extrusion des amidons natifs

Les amidons thermoplastiques ont été obtenus par extrusion des amidons natifs préalablement hydratés à 30-40wt %. L'extrusion de ces amidons a été effectuée à l'Unité Biopolymères Interactions Assemblage de l'INRA de Nantes sur une extrudeuse monovis. Les paramètres de mise en œuvre sont présentés dans le tableau 2.2. Les températures d'extrusion ont été choisies à partir des températures de fusion des amidons hydratés obtenues par DSC [69].

	Teneur en eau (%)	Température (°C)			Vitesse de vis (tours/min)
		Zone 1	Zone 2	Zone 3	
Maïs cireux	40	100	130	130	25
Pomme de terre	30	100	110	110	20
Blé	30	100	110	110	20
Maïs	30	100	130	130	25

Tableau 2.2 : Paramètres d'extrusion des différents amidons

Les échantillons d'amidons thermoplastiques ainsi obtenus se trouvent sous forme de joncs. Ces derniers sont laissés dans les conditions de température et d'humidité ambiantes pendant environ 48 h afin que la quantité d'eau qu'ils contiennent diminue, puis sont stockés à 58% RH et 20°C avant leurs analyses. Ces conditions de stockage ont été choisies suite à une étude préliminaire afin d'éviter leur rétrogradation jusqu'à leur utilisation.

Comme dans le cas de la lyophilisation, afin d'obtenir des éprouvettes à partir de ces joncs, une étape postérieure de thermocompression est nécessaire.

- Extrusion du Gaïalène®

Les films de Gaïalène® ont été élaborés à partir de granulés sur une coextrudeuse cast tricouche de marque Collin à l'école des Mines de Douai. Dans notre cas, les trois extrudeuses ont été alimentées avec du Gaïalène afin d'obtenir un film mono-matière ayant une épaisseur

d'environ 500  $\mu\text{m}$ . Concernant les conditions d'extrusion, la température des extrudeuses a été fixée à 180°C et la vitesse de vis à 70 rpm.

#### 2.4 Thermocompression

La thermocompression est une technique qui consiste à mettre en œuvre un polymère par l'effet de la température et de la pression. Pour cela, le polymère est placé dans un moule, lui-même placé dans une presse dont les plateaux sont chauffés et grâce auxquels on applique une pression sur l'échantillon pour qu'il épouse parfaitement la forme du moule.

Des échantillons d'amidons thermoplastiques ont ainsi été obtenus à partir des amidons natifs à l'aide d'une presse Darragon. Après hydratation à 30-40wt% d'eau de la poudre native, les films sont thermo-compressés à 120°C pendant 10 min sous 180 bars, suivi d'un refroidissement rapide par circulation d'eau dans la presse toujours sous 180 bars de pression afin que l'amidon ne s'expande pas.

Pour certaines caractérisations, comme la traction uniaxiale, les joncs ou les lyophilisats sont transformés en éprouvettes par thermocompression. Cette étape est précédée d'une hydratation des joncs en les stockant une nuit à 89% RH et 20°C. Les conditions de thermocompression (temps, pression, température, refroidissement) sont identiques au cas précédent sauf dans le cas de l'amylomais où la température a été fixée à 130°C.

Afin d'effacer la texturation induite lors de la mise en œuvre, une partie des films de Gaïalène® obtenus par extrusion ont subi une étape de thermocompression. Pour cela, ils ont été fondus à 180°C pendant 5 min. Des cycles de pression ont été effectués pendant cette étape afin d'éviter la présence de bulles dans les films. Ils ont ensuite été refroidis par circulation d'eau dans la presse.

#### 2.5 Stockage des échantillons

Afin d'éviter toute rétrogradation des matériaux, les joncs sont stockés à 58% RH et 20°C jusqu'à leur utilisation. Pour les caractérisations, les éprouvettes obtenues sont conservées à 58 ou 89% RH et 20°C pendant au minimum 3 jours avant utilisation pour s'assurer qu'elles soient stabilisées. Pour cela, les échantillons sont stockés dans une salle climatisée et des enceintes saturées en humidité par des sels hygrométriques : NaBr pour une humidité relative de 58% et  $\text{KNO}_3$  pour une humidité relative de 89%.

Les échantillons de Gaïalène® sont eux été stockés dans des conditions de température et d'humidité ambiante.

### 3 Caractérisations

#### 3.1 Teneur en eau

- Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon placé sous atmosphère contrôlée lorsque celui-ci est soumis à un programme thermique. Dans notre cas l'ATG a été utilisée pour déterminer la perte de masse et ainsi déterminer la quantité d'eau ou de solvant dans un échantillon et la température de dégradation du matériau (Figure 2.4).

Les essais ont été réalisés sur un appareil ATG Q5000 IR de chez TA Instruments, sur une plage de température de 20 à 650°C sous azote pour les amidons natifs et sous oxygène dans le cas des amidons thermoplastiques stabilisés. La vitesse de chauffe a été fixée à 10°C/min.

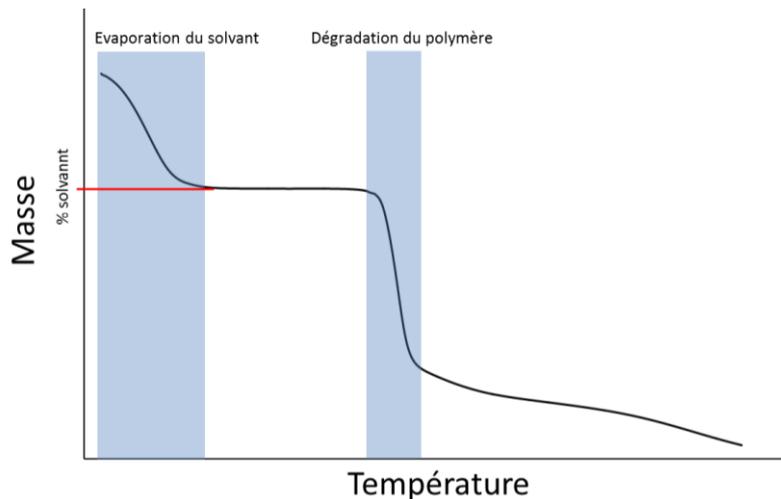


Figure 2.4 : Exemple d'une courbe d'ATG et de la mesure de la teneur en solvant

A partir de ces courbes, la teneur en solvant dans l'échantillon peut être déterminée. Dans le cas des amidons de cette étude, il s'agit de la teneur en eau. La quantité d'eau peut être rapportée soit à la masse totale du matériau (amidon + eau initiale), soit à la masse sèche de l'amidon. Dans la suite du manuscrit, nous exprimerons la fraction d'eau par rapport à la masse totale de l'échantillon.

- Pesée

Le suivi de l'évolution de la masse des échantillons en fonction du temps a permis d'évaluer la durée nécessaire aux amidons thermoplastiques pour se stabiliser, par exemple lors d'un changement d'humidité relative à laquelle ils sont stockés. Ces mesures sur les joncs

d'amidons thermoplastiques ont été effectuées toutes les heures pendant les premières 24h puis une fois par jour pendant environ 20 jours.

- Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (Dynamic Vapor Sorption)

Cette technique d'analyse consiste à mesurer l'absorption d'eau par un échantillon en fonction de l'activité de l'eau à différentes températures. La masse d'un échantillon, placé à une température donnée et soumis à différentes activités de l'eau, est mesurée jusqu'à ce qu'elle soit stabilisée. On peut donc déterminer la teneur en eau ainsi que le temps de stabilisation de l'échantillon suivant les conditions de température et d'humidité relative.

Les mesures ont été réalisées avec un analyseur DVS ET (Elevated Temperature) de chez SMS Ld, à 55°C et 80°C sur des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur. Ces derniers ont tout d'abord été séchés par de l'air sec afin de déterminer leur masse sèche puis soumis à une montée en humidité entre 0 et 90% RH par palier de 10% RH.

### 3.2 Morphologie et structure

- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique d'imagerie permet entre autre d'observer la surface d'un échantillon grâce aux interactions rayonnement-matière. Pour obtenir une image, un faisceau d'électrons va balayer la surface de l'échantillon, l'interaction de ces électrons avec la matière va provoquer l'émission de différents électrons et rayonnements, dont des électrons secondaires émis de la surface de l'échantillon. Ces électrons recueillis par un détecteur vont permettre d'obtenir une image de la topographie de l'échantillon. Dans notre étude, cette microscopie a principalement été utilisée pour caractériser la morphologie des éprouvettes de Gaïalène®.

Les échantillons observés sont préparés par cryofracture dans l'azote liquide et métallisés au carbone pour améliorer la conduction des électrons et éviter la charge du polymère pendant l'observation réalisée sur un microscope MEB Hitachi S4700.

- Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet de caractériser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon par une pointe située à l'extrémité d'un bras de levier. La déflexion de ce dernier, liée aux modifications des interactions entre les atomes de la surface à caractériser et ceux de la pointe, est repérée par un laser et des photodiodes. Une boucle d'asservissement permet d'ajuster en continu la position de la pointe par rapport à la surface de façon à maintenir leur distance constante. Les déplacements de la pointe sont assurés par un élément piezo-électrique. Ces déplacements permettent d'obtenir l'image hauteur. Différents modes d'imagerie peuvent être utilisés, le plus couramment rencontré pour l'étude des polymères est le mode « Tapping » ou contact

intermittent. Dans ce cas, le levier vibre à une fréquence proche de sa fréquence propre de résonance avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (interaction répulsive) entraînant l'action de la boucle d'asservissement. Contrairement à la microscopie électronique à balayage, cette technique permet de mesurer la rugosité de surface.

Aucune préparation spécifique des échantillons n'est nécessaire. Dans ce travail, les mesures ont été réalisées sur un microscope AFM MultiMode SPM de chez DI Digital Instrument – Veeco. Les pointes utilisées sont en silicium et présentent un rayon de courbure de l'ordre de 10 nm.

- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est très largement utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Elle permet entre autre de déterminer et quantifier la structure cristalline du matériau. Le principe de la diffraction est représenté sur la figure 2.5.

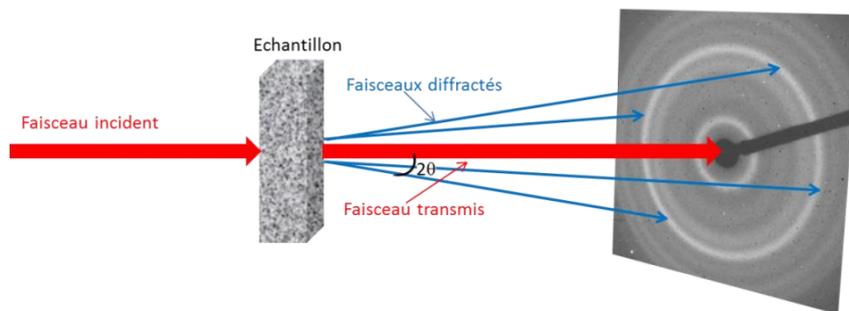


Figure 2.5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

Lorsque le faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon, il est diffusé par la phase amorphe et diffracté par des plans cristallins selon la loi de Bragg donnée par l'expression suivante :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $d$  la distance inter-réticulaire et  $\theta$  le demi angle entre le rayon incident et le rayon diffracté.

Comme le montre la figure 2.6, plusieurs types de clichés de diffraction « types » peuvent être obtenus selon l'organisation structurale de l'échantillon.

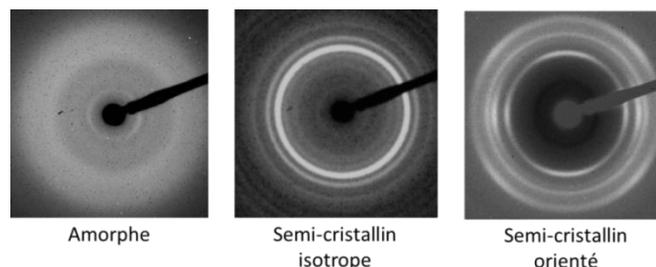


Figure 2.6 : Exemples de différents clichés de diffractions X

Pour les matériaux amorphes, le cliché de diffraction associé présente un halo large et diffus. Dans le cas de polymères semi-cristallins isotropes, des anneaux plus fins et plus intenses s'ajoutent à cet halo amorphe. Pour un matériau semi-cristallin non isotrope, c'est-à-dire présentant une texturation, les anneaux fins se transforment en arcs ou taches de diffraction selon le degré d'orientation.

Le dispositif utilisé est équipé d'une micro-source Genix (Xenocs, France) qui produit un faisceau de rayons X parallèle de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  (raie  $K_{\alpha}$  Cu). Le détecteur est une caméra CCD Very High Resolution de marque Photonic Sciences. Les images ont été obtenues après un temps d'exposition de 10 min. Les expériences en température et déformation in-situ ont été réalisées grâce à un four et une machine de traction uniaxiale, fait maison, adaptables sur le banc de diffraction.

Afin de pouvoir les analyser, les clichés subissent différentes corrections :

- Correction de distorsion spatiale du détecteur
- Correction du « dark » qui correspond à la correction du bruit de fond de la caméra
- Correction du « blanc » pour éliminer les imperfections d'alignement du faisceau

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide du logiciel FIT2D par intégration azimutale des clichés de diffraction.

Dans le cas des amidons thermoplastiques et du Gaialène, la diffraction des rayons X permettra en particulier de vérifier l'état plutôt amorphe de l'amidon.

Afin de caractériser la texture des matériaux, les clichés de diffraction ont également été étudiés de manière sectorielle (figure 2.7). En intégrant par exemple autour des angles azimutaux  $\varphi = 0^\circ$  et  $90^\circ$ , dans le cas d'un matériau texturé, on peut observer une différence d'intensité des diffractogrammes, signe d'une orientation dans le matériau.

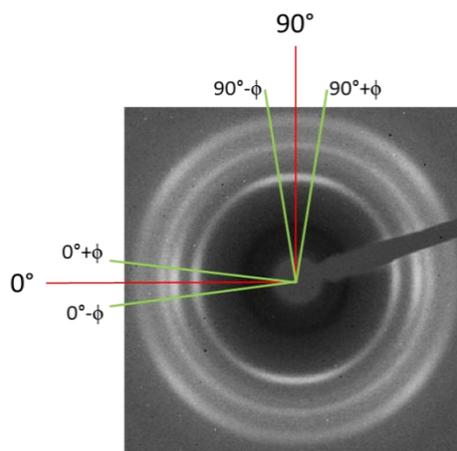


Figure 2.7 : Angles d'intégration du cliché de diffraction pour observer l'orientation

- Mesure des masses moléculaires et de leur distribution

La masse moléculaire d'un matériau peut être obtenue par chromatographie. Dans ce cas, l'échantillon est dilué dans un solvant afin de désenchevêtrer ses macromolécules tout en conservant leur conformation en pelote statistique. La solution est ensuite injectée dans un chromatographe qui va permettre de mesurer la taille des macromolécules (la masse moléculaire et le rayon de giration) ainsi que leur dispersion.

Les mesures de masses moléculaires ont été réalisées à l'INRA de Nantes. Pour cela, les différents amidons ont été dilués 2 à 4 fois dans de l'eau contenant 0.2 g/L d'acide de sodium. La solution est ensuite injectée dans un système AF4-MALLS (Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation coupled with Multiangle Laser Light Scattering). Ce système est équipé d'un chromatographe AF4 Consensus (Ober-Hilbersheim, Allemagne) ; les détecteurs sont un détecteur MALLS constitué d'une cellule de mesure et d'un laser He-Ne ( $\lambda=658\text{nm}$ ) et un réfractomètre Shimadzu RID-10A.

### 3.3 Propriétés thermiques

- Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) permet de caractériser le comportement thermique d'un matériau. En outre, la DSC permet d'identifier et de quantifier les transitions thermiques des polymères comme la transition vitreuse, la fusion ou encore la cristallisation. Durant l'essai, un échantillon et une référence (capsule vide) sont chauffés dans les mêmes conditions. Les transitions dans l'échantillon vont soit absorber (endotherme) soit émettre (exotherme) de la chaleur. L'appareil va donc mesurer la différence de puissance calorifique nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon et de la référence identique.

Les appareils utilisés sont des analyseurs DSC7 de Perkin Elmer et DSC Q10 de TA Instruments calibrés à l'aide d'un échantillon d'indium ( $T_{\text{onset}} = 156.6^\circ\text{C}$  et  $\Delta H = 28.45 \text{ J/g}$ ) selon les procédures standards. Les essais ont été réalisés à une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Concernant les amidons natifs et thermoplastiques, environ 15 mg de matériau sont placés dans des capsules scellées pour éviter tout départ d'eau et étudiés sur une gamme de température pouvant aller de  $-100$  à  $200^\circ\text{C}$ . Les échantillons de Gaïalène® ont été placés dans des capsules en aluminium non scellées et étudiés de  $25$  à  $200^\circ\text{C}$ .

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est définie comme la température à mi-hauteur du saut de capacité calorifique. Les températures de fusion et de cristallisation sont quant à elles prises au maximum des pics endothermiques et exothermiques respectivement. Enfin le taux de cristallinité massique a été calculé en utilisant la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

avec  $\chi_c$  le taux de cristallinité massique,  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion mesurée et  $\Delta H_f^0$  l'enthalpie standard de fusion (pour le Gaïalène®, la valeur utilisée est celle du polypropylène isostatique soit 165 J/g [70]).

- Spectroscopie mécanique :

L'analyse mécanique dynamique ou Dynamic Mechanical Analysis (DMA) permet de caractériser le comportement viscoélastique des matériaux. Elle permet entre autre d'observer leurs relaxations moléculaires, en fonction de la température et/ou de la fréquence de sollicitation.

Lors d'un essai, l'échantillon est soumis à une faible déformation (afin de rester dans son domaine viscoélastique linéaire) de type sinusoïdale. La contrainte mesurée est également de forme sinusoïdale mais déphasée d'un angle  $\delta$ . Le rapport entre la réponse du matériau et la sollicitation imposée nous donne accès au module élastique complexe :

$$E^* = E' + iE''$$

Avec :  $E' = |E^*|\cos(\delta)$  représente le module de conservation, il correspond à l'énergie accumulée par le matériau sous forme élastique.

$E'' = |E^*|\sin(\delta)$  représente le module de perte, il est proportionnel à l'énergie dissipée dans le matériau par frottements visqueux.

$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$  représente le facteur de perte visqueuse.

Cette technique permet de mettre en évidence différentes relaxations telles que :

- la relaxation principale  $\alpha$ , associée à la transition vitreuse. Elle correspond à des mouvements coopératifs dans la chaîne principale et est caractérisée par une forte chute du module de conservation.
- des relaxations secondaires, se produisant à des températures inférieures à  $T_g$ . Elles correspondent à des mouvements localisés dans la chaîne principale ou encore des mouvements liés à des groupements latéraux.

Le système utilisé est un viscoélasticimètre de type RSA3 de TA Instruments. Les essais ont été réalisés en flexion 3 points. Les échantillons d'amidons thermoplastiques de dimensions  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  sont initialement enrobés de graisse à vide afin de limiter le départ d'eau pendant la chauffe. Les analyses ont été effectuées sur une gamme de température variant de  $-120$  à  $130^\circ\text{C}$  à une fréquence de 1 Hz. L'amplitude de déformation imposée est de 0.5%.

- Spectroscopie diélectrique

Cette technique a été utilisée dans ce travail pour compléter l'étude réalisée par DMA car elle permet de caractériser les matériaux sur une plus large gamme de fréquence. La

spectroscopie diélectrique consiste à polariser le matériau par une tension électrique sinusoïdale qui va induire un courant alternatif au sein du matériau de la même fréquence que la tension électrique, et de mesurer le temps nécessaire aux dipôles de l'échantillon pour s'aligner avec le courant. Les mesures peuvent être faites en fonction de la température.

De l'orientation des dipôles, on peut remonter aux processus de relaxations moléculaires du matériau et aux températures auxquelles elles ont lieu.

Ainsi, cette technique permet de mesurer la permittivité complexe du matériau :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

Avec  $\varepsilon'$  la composante réelle qui représente la constante diélectrique du matériau et  $\varepsilon''$  la composante imaginaire de la permittivité qui représente les pertes diélectriques.

L'analyse de  $\varepsilon''$  en fonction de la fréquence et de la température est basée sur le modèle Havriliak-Negami. Dans ce modèle qui tient compte de l'asymétrie du pic de perte  $\varepsilon''$ , la permittivité complexe s'exprime par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}$$

Où  $\varepsilon_\infty$  est la permittivité instantanée du matériau,  $\Delta\varepsilon$  l'amplitude de la relaxation diélectrique,  $\omega$  la fréquence,  $\tau$  le temps de relaxation,  $\alpha$  caractérise la largeur du pic et  $\beta$  caractérise l'asymétrie du pic.

L'étude du temps de relaxation en fonction de la température permet d'identifier la nature des relaxations moléculaires. En effet, contrairement à la relaxation principale, les relaxations secondaires sont caractérisées par des temps de relaxation qui suivent une loi d'Arrhenius tel que:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits.

L'appareil utilisé est un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol BDS 4000. Un échantillon de 10 mm de diamètre et de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placé entre les deux électrodes. La gamme de fréquence appliquée varie de  $10^{-1}$  à  $10^6$  Hz sur une plage de température comprise entre -100 et 120°C. L'exploitation des données est réalisée grâce au logiciel WinFit.

### 3.4 Propriétés mécaniques

- Traction uniaxiale

La traction uniaxiale consiste à étirer un matériau dans une direction, en général à vitesse de traverse constante, et de mesurer la force appliquée sur celui-ci en fonction du déplacement imposé. Ces essais nous permettent d'obtenir l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale avec :

- La contrainte nominale :  $\sigma_n = \frac{F}{S_0}$  où  $F$  est la force mesurée et  $S_0$  la section initiale de l'échantillon.
- La déformation nominale :  $\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L-L_0}{L_0}$  avec  $L_0$  la longueur initiale de l'éprouvette et  $L$  la longueur au cours de la déformation.

A partir de ces courbes, les paramètres mécaniques principaux tels que le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à la rupture sont déterminés.

La machine de traction utilisée est de type Instron 5966 équipée d'une enceinte climatique de chez Servathin (figure 2.8). Cette enceinte permet de réaliser des essais en température entre -40 et 180°C et en humidité contrôlée entre 20 et 98% RH sur une plage de température comprise entre 20 et 90°C.

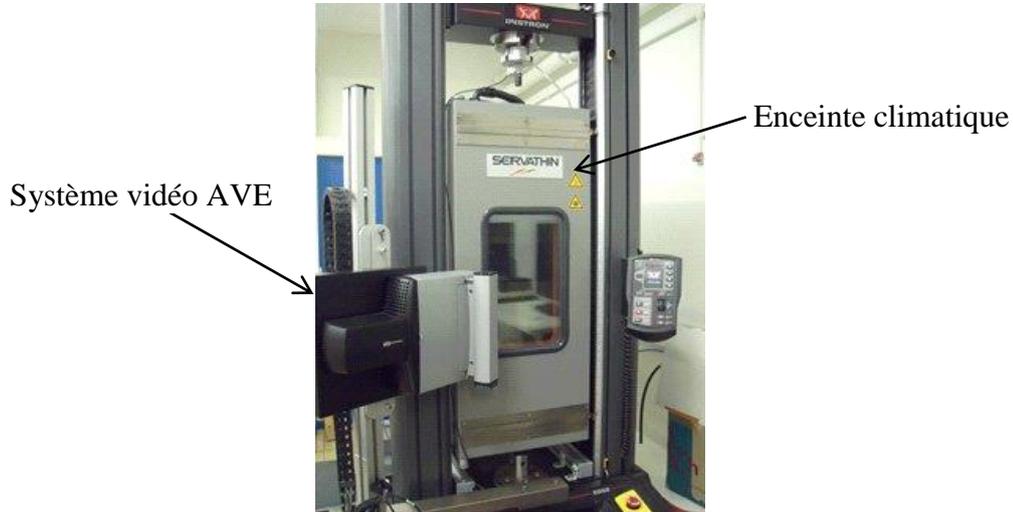


Figure 2.8 : Photographie de la machine de traction avec enceinte climatique et système vidéo AVE

Le comportement mécanique des amidons thermoplastiques et des amidons greffés a été étudié à une vitesse de déformation initiale  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Dans le cas des amidons thermoplastiques, les éprouvettes thermo-compressées en forme d'haltères ont une longueur utile de 20 mm, une largeur de 5 mm et une épaisseur de l'ordre du millimètre. Les essais ont été réalisés sur une plage de température variant de 25 à 90°C et une d'hygrométrie comprise entre 30 et 90% d'humidité relative.

Dans le cas des amidons greffés, les tests ont été effectués à température ambiante sur des éprouvettes en forme d'haltères de longueur utile 22 mm, de largeur 6 mm et d'épaisseur de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ .

Le comportement en traction uniaxiale du Gaïalène® et de la polyoléfine a été étudié entre 25 et 110°C à une vitesse de déformation initiale  $\dot{\epsilon} = 4.10^{-2} \text{ s}^{-1}$  sur des éprouvettes injectées en forme d'haltères de longueur utile 80 mm, de largeur 10 mm et d'épaisseur 4 mm.

Des mesures d'extensométrie optique ont également été effectuées afin de mesurer le comportement mécanique vrai de l'échantillon. Pour cela, à l'aide de marques sur l'éprouvette (figure 2.9), le système vidéo AVE (Advanced Video Extensometry) permet de déterminer les déformations vraies dans les sens longitudinal ( $\epsilon_{\text{longitudinale}}$ ) et transversal ( $\epsilon_{\text{transversale}}$ ).

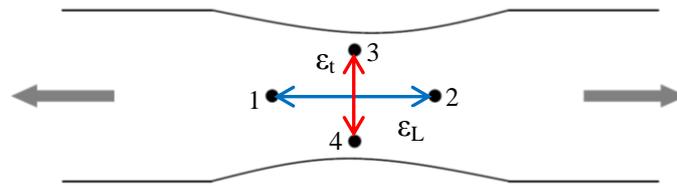


Figure 2.9 : Schéma du marquage d'une éprouvette pour le système AVE

Ces mesures permettent d'accéder aux déformations locales définies par :

- la déformation longitudinale:  $\epsilon_L = \frac{L-L_0}{L_0}$  où  $L$  et  $L_0$  sont les distances entre les taches 1 et 2 aux instants  $t$  et  $t_0$ .
- la déformation transversale :  $\epsilon_t = \frac{l-l_0}{l_0}$  où  $l$  et  $l_0$  sont les distances entre les taches 3 et 4 aux instants  $t$  et  $t_0$ .

De ces grandeurs locales, on peut calculer les caractéristiques suivantes :

- la contrainte vraie :  $\sigma_v = \frac{F}{S} = \frac{\sigma_{nom}}{(1+\epsilon_t)^2}$
- la variation de volume :  $\frac{\Delta V}{V_0} = (1 + \epsilon_L)(1 + \epsilon_t)^2 - 1$

Notons que le comportement mécanique du Gaïalène a également été mesuré à partir d'éprouvettes prélevées dans les films extrudés. Dans ce cas, les dimensions des échantillons sont 22 mm de longueur, 6 mm de largeur et environ 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

- Traction biaxiale

Dans ce système, le film est déformé dans deux directions de sollicitation perpendiculaires, soit simultanément soit séquentiellement. La force est enregistrée en fonction de l'allongement dans les deux directions de sollicitation.



Figure 2.10 : Photographies de la machine de biétirage et du système de prise en pince de l'échantillon

Dans ce travail, le biétirage de films de Gaialène a été réalisé sur un banc d'étirage KARO IV de Brücker (figure 2.10). Cet équipement permet d'effectuer des essais en température depuis l'ambiante jusqu'à 250°C avec des taux de biétirage pouvant aller jusqu'à  $\lambda \times \lambda = 7 \times 7$ , avec  $\lambda = \frac{L}{L_0}$  avec L et  $L_0$  les longueurs de l'échantillon au cours de l'essai et à l'instant initial dans la direction considérée.

Les essais de biétirage ont été effectués en mode simultané à des températures comprises entre 60 et 140°C et une vitesse de déformation initiale de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Les échantillons sont de forme carrée de 100 mm de longueur utile.





## **Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation d'amidons thermoplastiques**

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'amidon natif, ainsi que sous sa forme thermoplastique, c'est à dire déstructurée. Ce chapitre portera plus particulièrement sur la caractérisation des relations entre la structure et les propriétés de l'amidon afin, entre autre, de mettre en évidence les limitations à son utilisation en tant que matériau. Pour cela, quatre amidons de compositions différentes (contenant de 0 à 60% d'amylose) font l'objet de cette étude.

Les amidons seront tout d'abord caractérisés à l'état natif, c'est-à-dire sous forme de grains. Leur structure et leur comportement thermique vont être étudiés. Leur déstructuration par différentes techniques de mise en œuvre classiques de plasturgie sera également abordée, le but dans cette étude étant d'obtenir une amorphisation la plus complète possible des matériaux.

Les amidons thermoplastiques amorphes ainsi mis en œuvre seront ensuite caractérisés, avec une attention particulière portée à leur structure et aux propriétés thermiques, comme pour les amidons natifs. Nous aborderons ensuite l'étude de leurs propriétés mécaniques et de l'évolution structurale induite par déformation.

# 1 Caractérisation des amidons natifs

L'amidon à l'état natif est disponible sous forme de poudre et a une composition, une structure et par conséquent des propriétés différentes selon son origine. Nous allons donc comparer quatre amidons différents, afin d'analyser l'impact de leur origine et/ou de leur composition sur leurs propriétés, leur structure ainsi que sur leur capacité à être mis en œuvre.

## 1.1 Morphologie et structure cristalline

La morphologie et la structure cristalline, comme mentionné dans le chapitre 1, dépendent de l'origine de l'amidon. La figure 3.1 présente des images obtenues par microscopie optique des différents grains d'amidon utilisés pour cette étude.

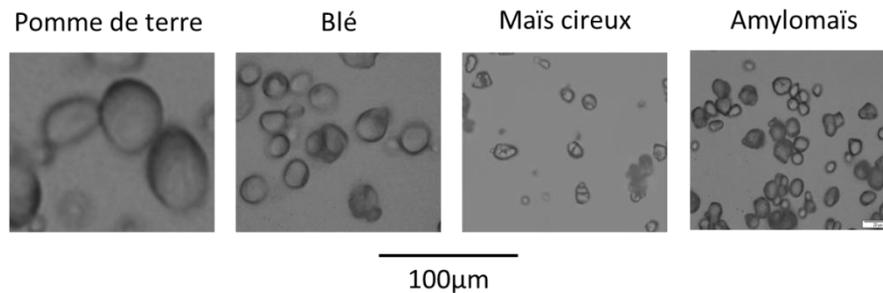


Figure 3.1 : Images en microscopie optique des différents grains d'amidons

Ces images mettent en évidence des formes de grains différentes en fonction de l'origine botanique des amidons considérés ici. En effet, les grains d'amidon de maïs ont des formes plus angulaires que ceux d'amidon de pomme de terre qui sont de forme ovoïdale. Aussi leur taille varie considérablement suivant l'origine. Les grains d'amidon de pomme de terre, les plus gros, ont une taille comprise entre 80 et 100  $\mu\text{m}$ , ceux de blé entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ , alors que les amidons de maïs cireux et d'amylomaïs présentent les grains les plus petits avec une taille entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ .

La structure cristalline est aussi dépendante de l'origine botanique comme le montre la figure 3.2 qui présente les diffractogrammes des différents amidons natifs.

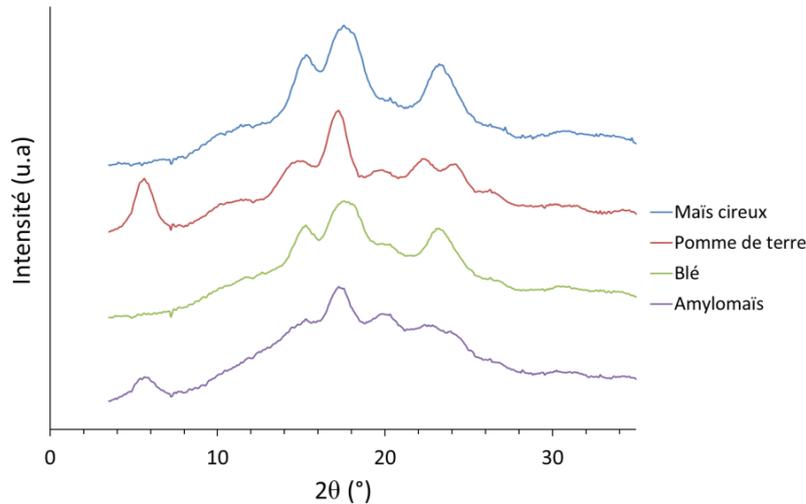


Figure 3.2 : Diffractogrammes des amidons natifs sans conditionnement spécifique

Cette figure montre que les différents amidons présentent les 2 principales structures cristallines : la forme de type A et celle de type B. Le pic à  $2\theta = 5.5^\circ$  sur les diffractogrammes de l'amidon de pomme de terre et de l'amylomais indique que ces deux espèces ont une structure de type B, alors que les amidons de maïs cireux et de blé sont de type A. Les structures observées ici correspondent à celles rapportées dans la littérature et sont dépendantes de l'origine botanique des différents amidons. Cette figure permet aussi de confirmer qu'à l'état natif ce n'est pas la composition de l'amidon en amylose et en amylopectine qui conditionne la structure cristalline. En effet, les amidons de pomme de terre et de blé ont des compositions proches (20 à 25% d'amylose) mais présentent deux structures cristallines différentes.

Nous venons de voir que la morphologie ainsi que la structure des amidons natifs ne dépendent pas principalement de leur composition, mais plutôt de leur origine botanique. Au-delà des différences structurales liées à l'origine botanique, un des paramètres importants et variable d'un amidon à l'autre est la masse moléculaire. Afin de déterminer la masse moléculaire de l'amylopectine des différents amidons, des essais de chromatographie ont été menés sur les amidons de maïs cireux, de pomme de terre et d'amylomais. Les résultats obtenus selon le protocole rappelé dans le chapitre 2 sont présentés dans le tableau 3.1.

	$M_w \times 10^{-8} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$
Maïs cireux	1.92
Pomme de terre	0.76
Amylomais	1.59

Tableau 3.1 : Masse moléculaire moyenne en poids de la population d'amylopectine des amidons natifs obtenue par AF4-MALLS

Ces résultats montrent que la masse moléculaire n'est pas dépendante de la composition mais plutôt de l'origine botanique. En effet, les chaînes d'amylopectine de l'amidon de pomme de terre, qui a ici une composition intermédiaire en amylose, présentent

la plus faible masse moléculaire et sont donc moins longues que celles du maïs cireux ou encore de l'amylomaïs.

## 1.2 Teneur en eau et propriétés thermiques

La teneur en eau dans les amidons étant un facteur très important pour la caractérisation de leurs propriétés mais également leur mise en œuvre, il est important de la contrôler. Pour cela, il est nécessaire de connaître la quantité d'eau présente dans les amidons à l'état natif. Les résultats de l'étude ATG des amidons natifs sans conditionnement spécifique sont présentés sur la figure 3.3.

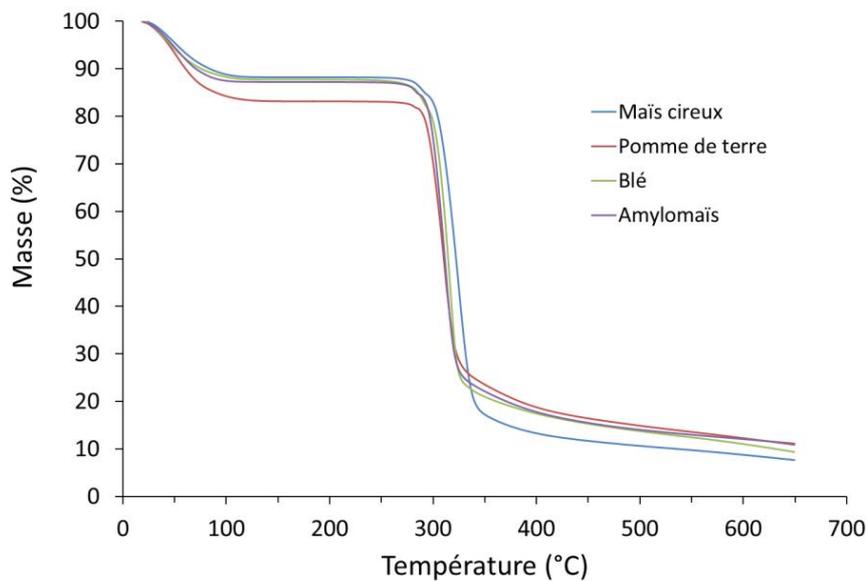


Figure 3.3 : Courbes ATG des amidons natifs sans conditionnement spécifique (sous azote)

Ces courbes indiquent un comportement similaire pour les différents amidons avec deux pertes de masse distinctes. La première, entre la température ambiante et 100°C, représente la perte de masse liée à l'évaporation de l'eau, ce qui permet de déterminer la teneur en eau des amidons. Les amidons de maïs cireux et de blé contiennent 12% d'eau, celui d'amylomaïs 13% et celui de pomme de terre 17%, teneurs exprimées par rapport à la masse totale du matériau ; exprimées en termes de rapport à la masse sèche de l'amidon, on obtient ainsi 14% pour le maïs et le blé, 15% pour l'amylomaïs et 20% d'eau pour la pomme de terre.

La seconde perte de masse, vers 300°C, est attribuée à la dégradation des amidons. La température de cette dégradation semble indépendante de la composition, ce qui pourrait être attendu du fait que l'amylose et l'amylopectine sont toutes deux constituées de cycles glucosiques et donc chimiquement identiques. Ce résultat a également été rapporté dans la littérature par Guinesi et al. [71].

Ces courbes montrent également qu'il subsiste de la matière après la dégradation au-delà de 600°C ( $\approx 10\%$ ), supposée être un résidu carboné. Aggarwal et al. [72], [73] ont étudié ce phénomène de dégradation et ont mis en évidence la formation de levoglucosan, de furfural

et de gaz (CO, CO<sub>2</sub>) lors de la dégradation de l'amidon. Sous atmosphère inerte (azote) les produits formés non volatils vont se dégrader à plus haute température ( $\approx 750^{\circ}\text{C}$ ), au contraire pour des essais en atmosphère oxydante (oxygène), ce résidu subi une combustion et disparaît pour une température d'environ  $550^{\circ}\text{C}$ .

Le comportement thermique des amidons natifs a été étudié par DSC de la température ambiante à  $210^{\circ}\text{C}$ . Les thermogrammes pour les différents amidons ayant une teneur en eau comparable, de l'ordre de 13%, sont présentés sur la figure 3.4. Les températures de fusion déduites de ces courbes sont présentées dans le tableau 3.2.

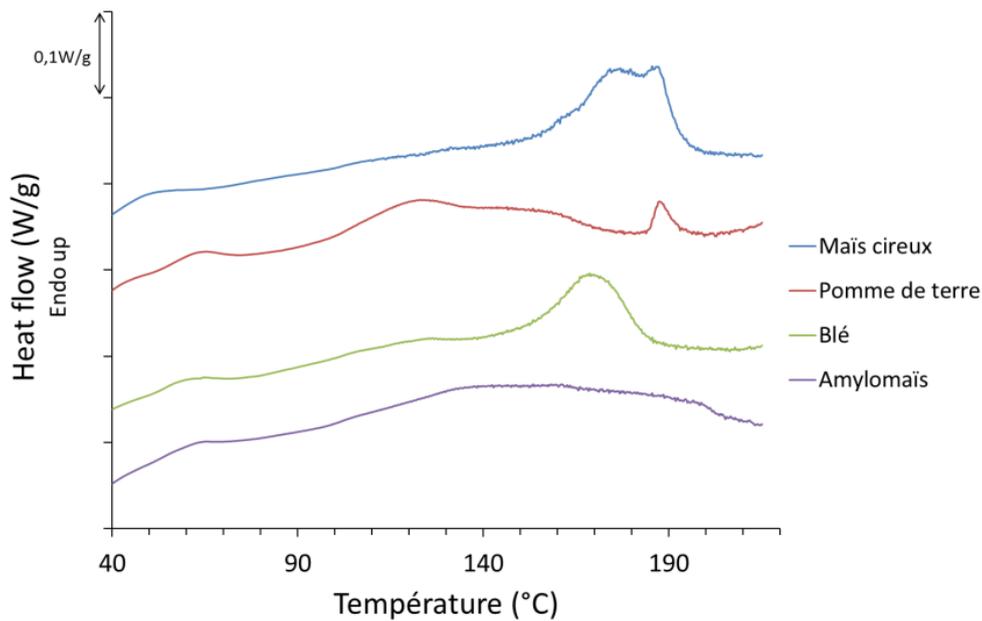


Figure 3.4 : Thermogrammes des amidons natifs stockés à 58%RH

	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Maïs cireux	$180 \pm 2$
Pomme de terre	$123 \pm 2$
Blé	$168 \pm 1$
Amylomaïs	$153 \pm 2$

Tableau 3.2 : Valeurs de température de fusion des différents amidons natifs

Ces courbes présentent, pour tous les matériaux, un endotherme entre  $120$  et  $180^{\circ}\text{C}$  attribué à un phénomène de fusion. Cet événement se produit à une température plus élevée pour les amidons de maïs cireux et de blé que pour les amidons de pomme de terre et d'amyloamais. Cette différence peut s'expliquer par les différentes structures cristallines. En effet, les amidons de pomme de terre et d'amyloamais sont sous forme B alors que les deux autres sont sous forme A. En étudiant les températures de fusion de ces 2 structures à partir d'amylose très cristalline, Whittam et al. [74] ont observé qu'à partir de 40% d'eau (aucune valeur sous cette teneur en eau n'est présentée), la température de fusion des cristaux de type

A (comme pour le maïs cireux et le blé) est plus élevée que celle des cristaux de type B. Les résultats obtenus ici sont donc compatibles avec les données de la littérature.

A noter également que la fusion dans le cas des amidons de pomme de terre et d'amylomais a lieu sur une gamme de températures beaucoup plus large que dans le cas des deux autres amidons (environ 100°C pour les amidons présentant une forme B contre environ 40°C pour ceux présentant une forme A). Ceci peut s'expliquer par le fait que pour la structure de type B les lamelles cristallines présentent une plus grande dispersité en terme de tailles et/ou sont plus défectueuses.

Aussi, sur le thermogramme de l'amidon de pomme de terre un second endotherme de faible amplitude est présent aux environs de 190°C. Celui-ci a déjà été rapporté dans la littérature et a été attribué à la destruction de l'enveloppe des grains d'amidon [75]. Cet endotherme est également identifiable dans le cas du maïs cireux, pour lequel deux endothermes à des températures très proches sont observés. Ceci laisse penser que la fusion des cristaux se fait quasiment à la même température que la destruction de l'enveloppe des grains. En revanche, aucun endotherme n'est observé sur les thermogrammes des amidons de blé et d'amylomais, ce qui laisse supposer que cette destruction a lieu à plus haute température.

### 1.3 Effet de l'eau sur le comportement thermique

Les résultats précédents montrent que sans conditionnement spécifique, les amidons natifs présentent une température de fusion élevée, ce qui par conséquent requiert une température de process élevée.

Dans l'objectif de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique, une étude de l'influence de la teneur en eau sur les propriétés thermiques des amidons natifs (figure 3.5) a été menée pour déterminer les paramètres de mise en œuvre. Pour ce faire, les amidons avec des teneurs en eau différentes (i.e. 30, 40 et 70wt%) ont été étudiés par DSC. A noter qu'à 70% d'eau, les amidons sont en excès d'eau.

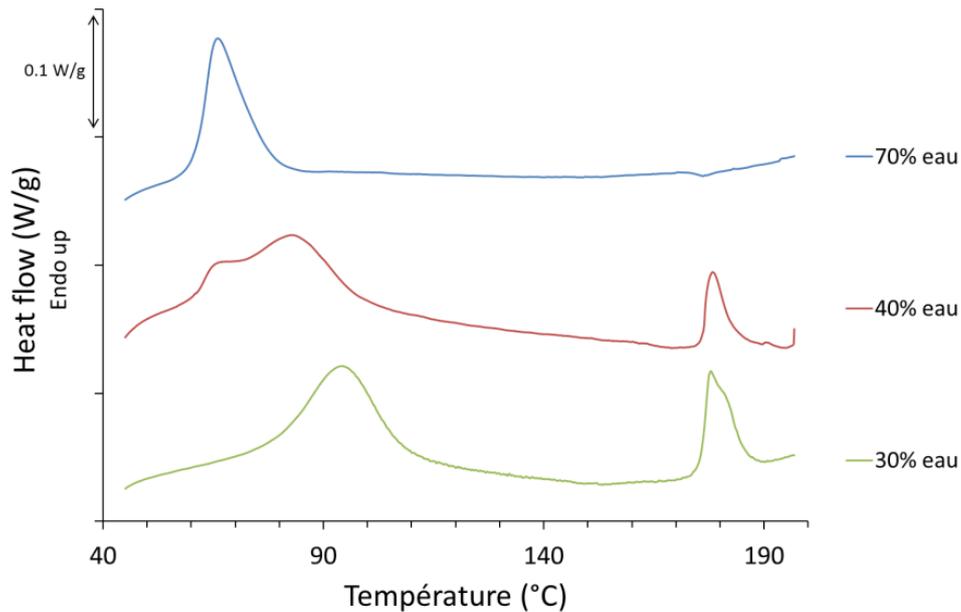


Figure 3.5 : Thermogrammes de l'amidon natif de pomme de terre en fonction de la teneur en eau

Sur cette figure représentant l'évolution des propriétés thermiques de l'amidon natif de pomme de terre en fonction de la teneur en eau, aucun saut de capacité calorifique n'est mis en évidence. Ainsi, dès 30wt % d'eau, la Tg des amidons se situe en dessous de 40°C.

La courbe de l'amidon contenant 30wt% d'eau montre que la température de fusion a diminué par comparaison à celle de l'amidon natif conditionné à 58% RH (soit contenant environ 17wt% d'eau) passant ainsi de 120°C à 95°C. Ainsi au-delà de son rôle de plastifiant la présence d'eau influence également les propriétés thermiques du cristal d'amidon. En revanche, l'endotherme à 190°C représentant la destruction de l'enveloppe des grains est toujours présent et n'est pas influencé par la teneur en eau.

En excès d'eau (70wt %) le comportement thermique est différent. Dans ce cas un unique endotherme est observé vers 70°C. Celui-ci est attribué à la gélatinisation de l'amidon en présence d'eau. Il consiste, comme détaillé dans le premier chapitre, en un gonflement du grain d'amidon suivi d'une destruction de la structure cristalline ainsi que de l'enveloppe du grain. Ce phénomène est confirmé par l'absence, à cette teneur en eau, de l'endotherme à 190°C.

Enfin dans le cas intermédiaire, c'est-à-dire à 40wt % d'eau, la courbe présente un double endotherme à basse température et un second vers 190°C. Le double endotherme qui peut se décomposer en deux endothermes centrés à 70 et 80°C, met en évidence la présence de 2 phénomènes : la gélatinisation (à 70°C) et la fusion de la phase cristalline (à 80°C). Il semblerait qu'à cette teneur en eau certaines zones soient plus hydratées, ce qui permet la gélatinisation des grains, alors que pour les zones moins hydratées seule la fusion est possible. L'endotherme observé à 190°C, représente toujours la destruction de l'enveloppe des grains, ce qui confirme qu'une partie des grains ne s'est pas gélatinisée.

Ces observations de l'effet plastifiant de l'eau et de la gélatinisation aux environs de 70°C sont en accord avec les résultats de la littérature, en particulier avec ceux rapportés par Donovan [21]. Les résultats de cette étude pour les 3 autres amidons ont montré un comportement similaire à celui de l'amidon de pomme de terre avec des températures de

gélatinisation de 60°C pour l'amidon de blé, 70°C pour le maïs cireux et 80°C pour l'amylomais.

Afin de confirmer la déstructuration de l'amidon pendant la chauffe, des essais de diffraction des rayons X pendant une montée en température ont été menés. Les résultats pour l'amidon de pomme de terre contenant respectivement 40wt% et 70wt% d'eau et chauffé de la température ambiante à 160°C sont présentés sur la figure 3.6. Lors de ces essais, afin d'éviter l'évaporation de l'eau, la poudre d'amidon natif a été placée dans une pochette de Kapton scellée.

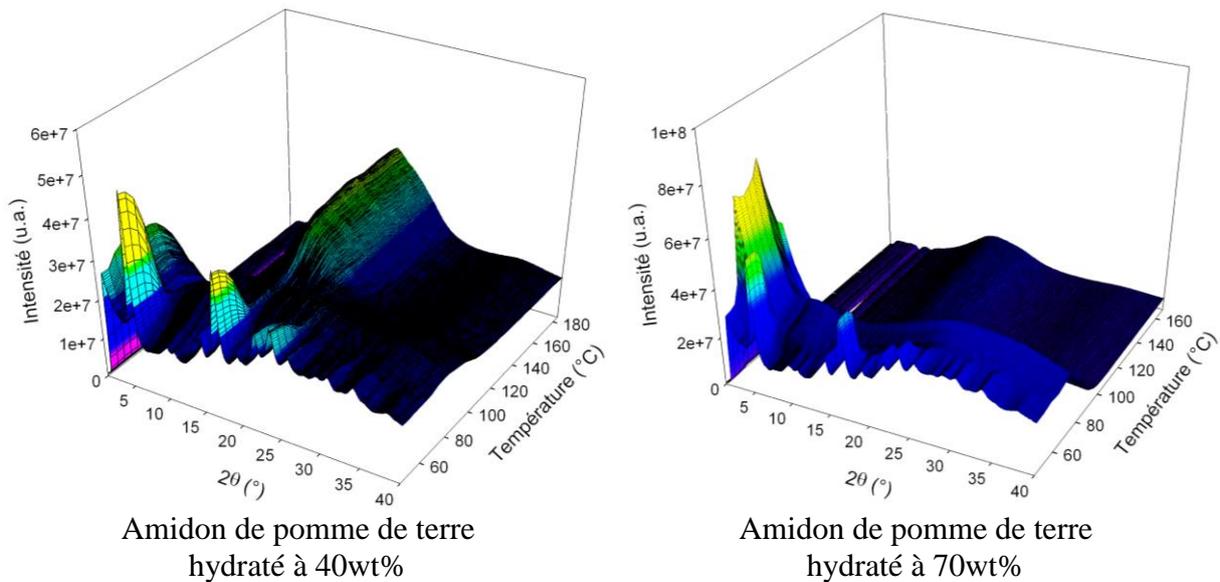


Figure 3.6 : Diffractogrammes de l'amidon de pomme de terre contenant (a) 40wt% et (b) 70wt% d'eau en fonction de la température

Au départ de l'essai, les diffractogrammes sont caractéristiques d'un amidon de structure de type B, structure qui correspond à l'amidon natif de pomme de terre. Quelle que soit la teneur en eau, au fur et à mesure de la chauffe, on voit cette structure disparaître à partir de 60°C pour laisser place à une structure dépourvue de pics de diffraction et donc caractéristique d'un matériau amorphe. Cette analyse permet de confirmer que la déstructuration de l'amidon a bien lieu pendant la gélatinisation en accord avec les essais de DSC.

#### 1.4 Conclusions

Cette étude nous permet de mettre en évidence l'influence de l'origine botanique des amidons sur leurs propriétés mais aussi l'influence de l'eau sur le comportement thermique des amidons. Selon leur origine botanique, la morphologie et la structure cristalline des amidons sont différentes. Ces différences de structures cristallines vont donner lieu à des températures de fusion différentes.

S'agissant de l'eau, celle-ci a un impact notable sur la température de fusion. En effet, avec l'ajout d'eau la température de fusion diminue de manière continue, jusqu'à atteindre la température de gélatinisation pour des teneurs en eau de l'amidon natif d'environ 50wt%. Pour des taux voisins de 40wt% l'observation d'un endotherme de fusion, mais également d'un endotherme de gélatinisation, laisse à penser que la distribution de l'eau au sein du grain d'amidon n'est pas homogène mais plutôt qu'il existe des zones plus ou moins hydratées.

## 2 Etude de la mise en œuvre

Différentes techniques de mise en œuvre ont été étudiées afin de sélectionner la plus appropriée à la fabrication du matériau recherché, à savoir un matériau totalement amorphe. Cette étape est cruciale, un des buts de ce travail étant de mieux comprendre le comportement mécanique de l'amidon thermoplastique.

Pour rappel les différentes techniques et paramètres utilisés, détaillés dans le chapitre 2, sont :

- la thermocompression de la poudre native à 120°C, pendant 10 min à 180 bars pour des amidons hydratés à 40wt% d'eau
- la lyophilisation à partir d'amidons gélatinisés, suivie d'une thermocompression afin d'obtenir des films
- le casting
- l'extrusion à 110-130°C sur des amidons hydratés à 30-40wt% d'eau, suivi d'une thermocompression pour obtenir des films

### 2.1 Structure des matériaux après mise en œuvre

La structure des films d'amidons thermoplastiques mis en œuvre selon les différents procédés a été déterminée par diffraction des rayons X et est présentée sur la figure 3.7.

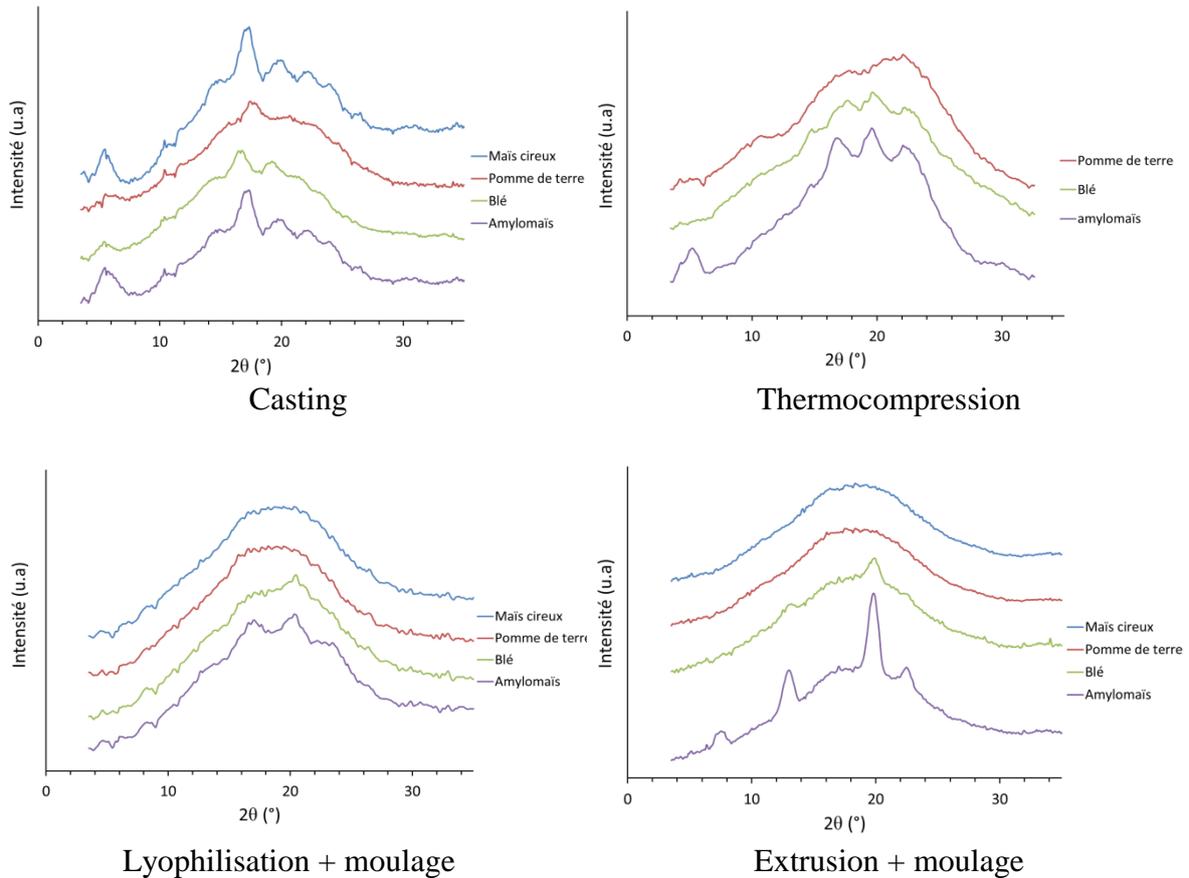


Figure 3.7 : Diffractogrammes des différents amidons thermoplastiques après mise en œuvre sous forme de films

Ces différents diffractogrammes montrent que selon la technique de mise en œuvre utilisée, on aboutit à des amidons de différentes structures. En outre, ces diffractogrammes mettent en évidence qu'aucune technique ne permet d'obtenir des amidons parfaitement amorphes.

Dans le cas de la mise en œuvre par casting, la présence de pics de diffraction montre qu'aucun des amidons n'est tout à fait amorphe. De plus on remarque la présence des pics à  $5,5^\circ$  et  $17^\circ$  pour les 4 amidons indiquant que ces derniers présentent une structure cristalline de type B. Les amidons de maïs cireux et blé étant à l'état natif sous forme A, ceci indique que la cristallinité observée est le résultat d'une rétrogradation. Cette structure de type B s'est formée pendant la mise en œuvre, plus précisément pendant l'évaporation de l'eau, alors que la teneur en eau était élevée et la température faible (environ  $20^\circ\text{C}$ ) [48].

Dans le cas d'une mise en œuvre par thermocompression effectuée à partir de la poudre native hydratée, l'amorphisation de l'amidon de pomme de terre est quasiment totale. Néanmoins même s'il n'y a plus de pics parfaitement définis, deux épaulements sur le halo amorphe persistent ce qui semble indiquer que le matériau présente toujours des domaines localement ordonnés. Pour les amidons de blé et d'amyloamais, des pics cristallins sont présents. En outre les positions de certains pics sont les mêmes que pour les amidons natifs et

caractéristiques du type A pour le blé et du type B pour l'amylomaïs. Ainsi il s'agit d'une cristallinité résiduelle qui peut s'expliquer par le fait que les paramètres de thermocompression n'ont pas permis d'apporter assez d'énergie pour fondre la totalité des cristaux et totalement amorphiser ces amidons. De plus la présence des pics à 19.6 et 22.1°, représentatifs de la structure type  $V_H$ , montre qu'une recristallisation a également eu lieu. Dans ce cas, une partie des chaînes d'amylose de l'amidon fondu a recristallisé pendant la thermocompression.

Dans les cas de la lyophilisation et de l'extrusion, une étape de thermocompression est ajoutée pour transformer le lyophilisat ou les joncs en films d'amidons thermoplastiques. Pour ces deux techniques de mise en œuvre, une bonne amorphisation des amidons de maïs cireux et de pomme de terre semble avoir eu lieu comme en témoigne la présence d'une large bosse typique d'un matériau amorphe. S'agissant de l'amidon de blé, un pic de faible intensité vers 21° suggère que le matériau présente une faible cristallinité de type  $V_H$ . Enfin, concernant l'amylomaïs des pics de diffraction clairement définis sont observés, indiquant que le matériau présente un taux de cristallinité notable. Dans le cas de la lyophilisation, les positions des pics de l'amylomaïs semblent montrer une recristallisation en type  $V_H$  de la structure, certainement due à une cristallisation induite par l'étape de thermocompression. En effet, avant cette étape, l'étude du lyophilisat pour l'amylomaïs montre la présence d'une faible cristallinité de type B, c'est-à-dire une cristallinité résiduelle et/ou une recristallisation mais celle-ci est effacée par l'étape de thermocompression. Enfin, pour ce qui concerne la structure obtenue après extrusion, celle-ci semble être de type  $V_H$ , c'est-à-dire qu'elle est induite par le procédé [16]. Afin de confirmer que la structure cristalline observée pour les films obtenus par extrusion puis thermocompression est bien due à l'étape d'extrusion, les joncs des amidons thermoplastiques ont aussi été observés par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus indiquent que la structure est la même que celle présentée ci-dessus, ce qui signifie que la structure observée pour l'amylomaïs est bien induite par l'étape d'extrusion et que l'étape de thermocompression ne modifie pas la structure des amidons thermoplastiques.

Cette étude des différentes techniques de mise en œuvre montre qu'il est très difficile d'obtenir des amidons thermoplastiques totalement amorphes. En effet, les structures observées après mise en œuvre indiquent en particulier qu'il est difficile d'éviter les phénomènes de cristallisation induite durant le process et de rétrogradation. Il apparaît également que les amidons présentant une cristallinité après la mise en œuvre sont les amidons les plus riches en amylose. Ceci s'explique par le fait que la cristallinité induite est due à la formation de complexes entre l'amylose et les lipides, la quantité de ceux-ci augmentant avec la quantité d'amylose dans les amidons de céréales [1] et que la rétrogradation de l'amylose est plus rapide que celle de l'amylopectine [76].

D'après ces résultats, les techniques permettant la meilleure amorphisation sont la lyophilisation et l'extrusion. En prenant en compte également le temps d'élaboration des matériaux, l'extrusion s'est avérée être la technique de mise en œuvre la plus appropriée pour ce projet. En effet, elle permet d'obtenir une quantité suffisante d'amidons thermoplastiques rapidement et une amorphisation correcte des matériaux.

Cependant il est connu que l'effet thermique et le cisaillement induit lors de la mise en œuvre par extrusion peuvent dégrader les matériaux. Différents auteurs ont étudié cette dégradation [77] [78] et ont mis en évidence une diminution de la masse moléculaire de l'amidon avec l'augmentation de la température d'extrusion et/ou avec la vitesse de rotation de la vis. De plus, il a été observé dans la littérature que la dégradation de l'amylopectine lors de l'extrusion est plus importante que la dégradation de l'amylose pour une même énergie mécanique spécifique comme le montre la figure 3.8. En effet, l'amylose qui présente une structure linéaire peut facilement se déformer et s'aligner dans le sens de l'extrusion alors que l'amylopectine avec sa structure ramifiée ne peut se déformer et se trouve plus fortement dégradée par le cisaillement [38].

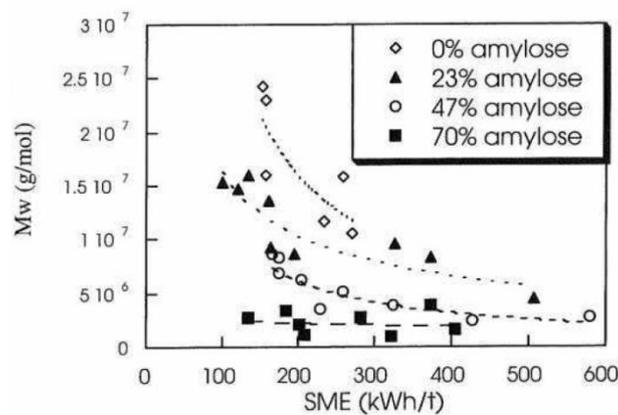


Figure 3.8 : Effet de l'énergie mécanique spécifique sur la dégradation d'amidons en fonction de la teneur en amylose [79]

Cette dégradation peut avoir un impact sur les propriétés des amidons thermoplastiques. Afin de déterminer l'éventuelle dégradation de nos matériaux lors de l'extrusion, des mesures de masses moléculaires par chromatographie ont été menées sur les amidons thermoplastiques de maïs cireux, de pomme de terre et d'amylomais. Les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus sur les amidons natifs (tableau 3.1) rappelés dans le tableau 3.3 présentant les masses moléculaires des amidons natifs et extrudés.

	Amidons natifs	Amidons thermoplastiques
	$M_w \times 10^{-8} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$M_w \times 10^{-8} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$
Maïs cireux	1.92	2.23
Pomme de terre	0.76	0.37
Amylomais	1.59	0.43

Tableau 3.3 : Masse moléculaire moyenne en poids de la population d'amylopectine des amidons natifs et thermoplastiques obtenue par AF4-MALLS

Ces résultats montrent que l'amidon de maïs cireux ne subit pas de dégradation durant l'extrusion contrairement aux amidons de pomme de terre et d'amylomais. Ces valeurs mettent également en évidence une influence de la composition de l'amidon sur la

dégradation de l'amylopectine. Il semble que la dégradation de l'amylopectine soit plus importante lorsque la teneur en amylose dans l'amidon augmente. En effet, la longueur des chaînes d'amylopectine dans la pomme de terre est divisée par 2 durant l'extrusion, alors qu'elle est divisée par 3.5 pour l'amylomais qui contient plus d'amylose (60% contre 20% dans la pomme de terre).

Les résultats obtenus sur nos matériaux semblent contredire les résultats de la littérature précédemment présentés. En effet, dans notre cas, l'amidon de maïs cireux contenant 100% d'amylopectine n'est pas dégradé. Ces différences sont certainement liées aux conditions de mises en œuvre. Pour nos matériaux, les énergies mécaniques spécifiques (SME) lors de l'extrusion sont différentes, elles sont de 129 kJ/kg pour l'amidon de maïs cireux, 170 kJ/kg pour l'amidon de pomme de terre et de 266 kJ/kg pour l'amylomais. Cette augmentation de SME avec la teneur en amylose peut expliquer l'augmentation de dégradation des chaînes d'amylopectine avec la teneur en amylose des amidons.

## 2.2 Stabilisation et rétrogradation

Les propriétés thermomécaniques de l'amidon étant très sensibles à la teneur en eau, ces derniers ont été, comme mentionné dans le chapitre 2, stockés à humidité et température contrôlées juste après leur mise en œuvre afin d'analyser un matériau contenant une quantité d'eau connue et maîtrisée.

Après leur mise en œuvre les amidons sont hors équilibre s'agissant de la teneur en eau. En effet dépendamment des conditions de stockage et du mode de mise en œuvre choisi, ces derniers vont perdre ou gagner de l'eau. En conséquence, la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre des amidons a été étudiée. De plus, l'amidon pouvant dans certains cas rétrograder, l'évolution structurale des matériaux sur des longues durées et en fonction des conditions de stockage a également été suivie.

### 2.2.1 Stabilisation

La teneur en eau dans les amidons thermoplastiques évolue en fonction de l'humidité ambiante. Le temps nécessaire aux amidons thermoplastiques pour atteindre leur état d'équilibre a été obtenu par mesure de la masse de jongs d'amidons. Les amidons thermoplastiques sont considérés dans un état stable lorsque leur masse n'évolue plus, i.e. lorsque leur teneur en eau est constante dans le temps. A titre d'exemple, la figure 3.9 montre l'évolution de la masse des amidons, initialement stockés à 58% RH, et placés à 89% RH.

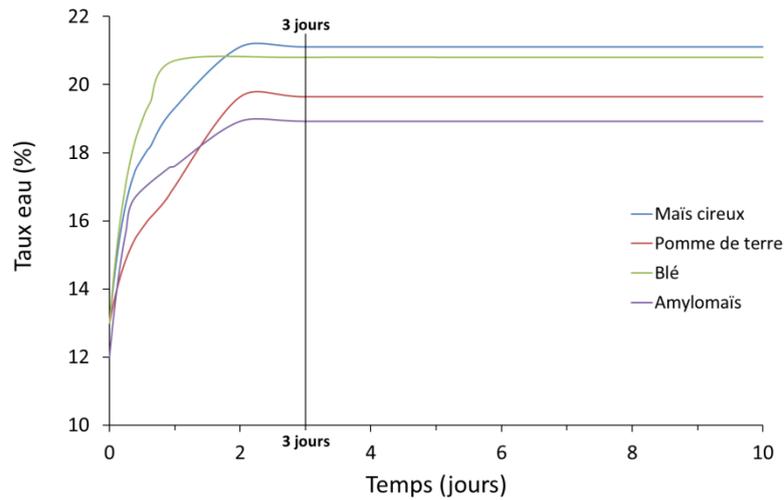


Figure 3.9 : Evolution de la teneur en eau d'amidons thermoplastiques placés à 89% RH en fonction du temps

Ces courbes présentent deux parties distinctes. La première, durant laquelle un gain de masse est observé, correspond à l'absorption de l'eau par l'amidon thermoplastique. La seconde partie, durant laquelle la masse de l'échantillon est constante, indique que la teneur en eau n'évolue plus dans le matériau, et donc que l'état d'équilibre des amidons est atteint. On constate que le temps nécessaire aux amidons pour atteindre un état stable est de l'ordre de 3 jours dans le cas présent.

Afin de déterminer la teneur en eau dans les amidons thermoplastiques stabilisés stockés à 58 et 89% RH, ceux-ci ont été étudiés par ATG. Les résultats sont présentés sur la figure 3.10 et dans le tableau 3.4.

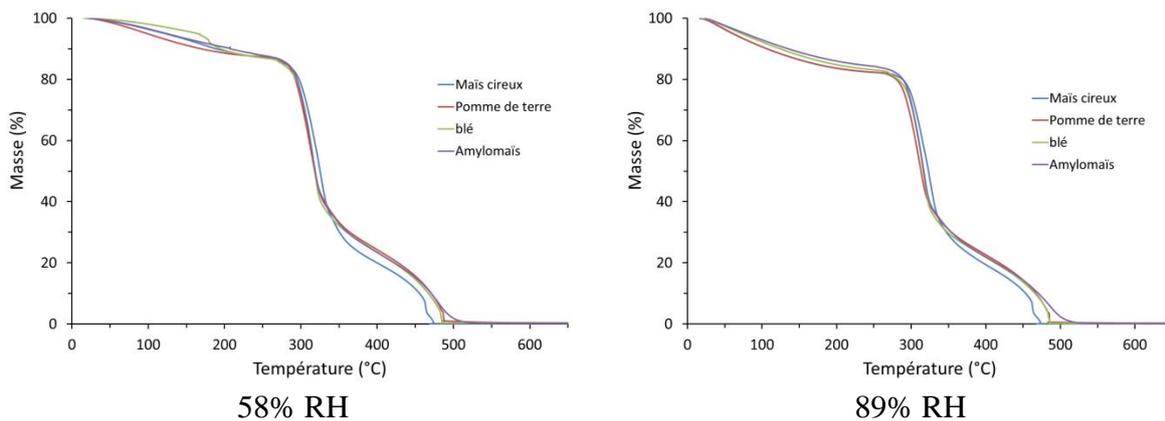


Figure 3.10 : Courbes ATG (sous oxygène) des amidons thermoplastiques sous forme de joncs stockés à 58% RH et 89% RH à 20°C

Ces courbes montrent des allures similaires quelle que soit l'humidité relative à laquelle sont stockés les matériaux. On remarque une première perte de masse progressive jusqu'à 200°C, attribuée à l'évaporation de l'eau. A partir de cette perte de masse, la teneur en

eau dans les amidons a été déterminée et est présentée dans le tableau 3.4. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (à 25°C) [80]. En outre une augmentation de la teneur en eau d'environ 3-4% est observée lors du passage de 58% RH à 89% RH.

	Teneur en eau (%)	
	58% RH	89% RH
Maïs cireux	14	18
Pomme de terre	13	18
Blé	14	17
Amylomaïs	13	16

Tableau 3.4 : Teneur en eau dans les amidons thermoplastiques stockés à 58 et 89% RH, 20°C

A plus haute température, vers 300°C, ces courbes présentent une chute importante identique pour les deux taux d'humidité et comparable à celle précédemment observée pour les amidons natifs (voir figure 3.3). De fait, cette chute caractéristique de la dégradation des amidons n'est pas influencée par la teneur en eau des amidons [81]. Une dernière chute entre 300°C et 500°C est observée, elle correspond à la dégradation du résidu mise en évidence précédemment (figure 3.3).

### 2.2.2 Rétrogradation

Comme détaillé dans le premier chapitre, l'eau a un effet plastifiant sur l'amidon qu'il soit à l'état natif ou comme ici thermoplastique. Ainsi, dépendamment de la teneur en eau, la Tg de l'amidon peut être sub-ambiante et avoir pour conséquence la rétrogradation du matériau lors de son stockage.

Afin de déterminer si une rétrogradation a lieu dans nos matériaux, l'évolution de la structure en fonction du temps de stabilisation des joncs à 89% RH a été suivie par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés sur la figure 3.11.

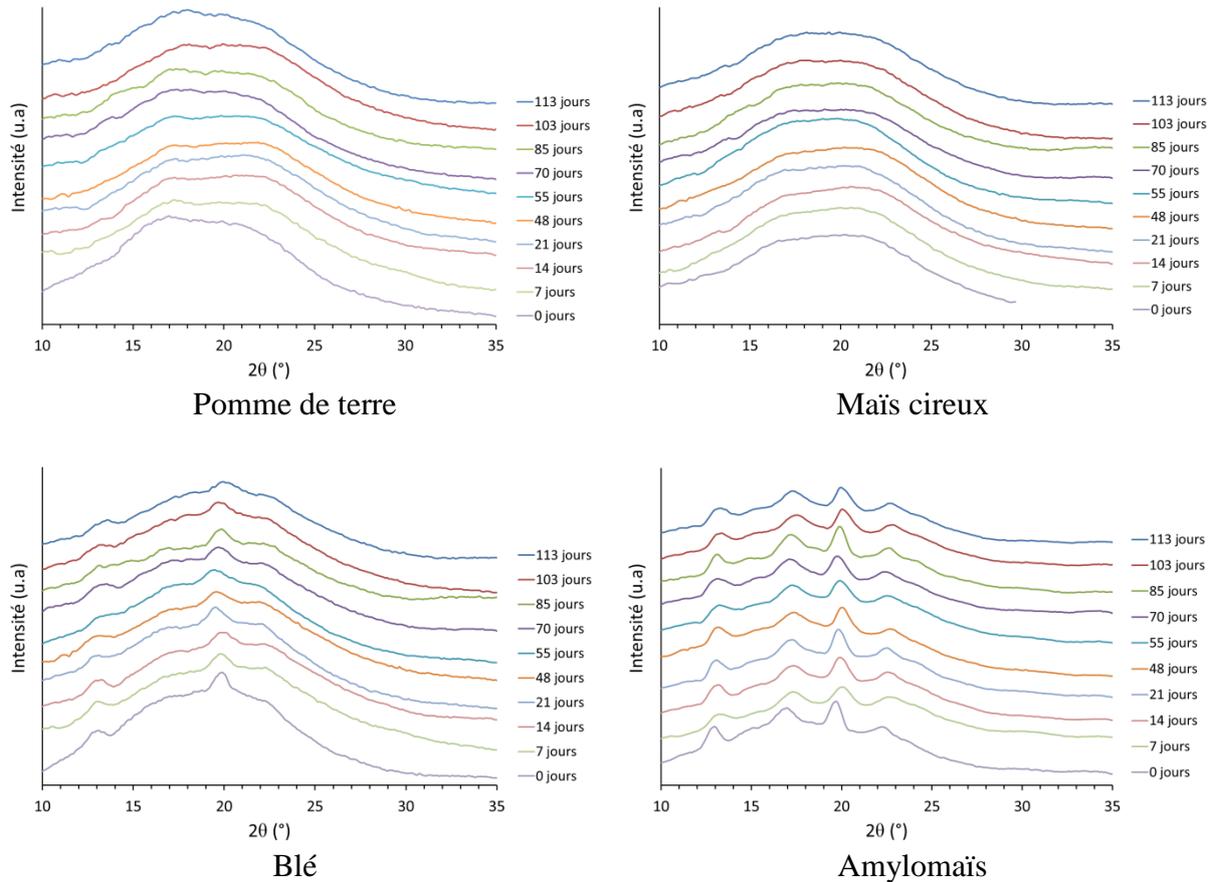


Figure 3.11 : Diffractogrammes des différents amidons thermoplastiques stockés à 89% RH, 20°C en fonction du temps de stabilisation

Les diffractogrammes des amidons à 0 jour, c'est-à-dire après extrusion, montrent que l'amorphisation de l'amidon de maïs cireux et de pomme de terre est atteinte par extrusion. En revanche, une légère cristallinité de type  $V_H$ , induite par l'extrusion, est observée pour l'amidon de blé. Cette structure est également observée pour l'amylomais mais la présence d'un nombre supérieur de pics suggère une cristallinité plus importante de cet amidon. Ces résultats correspondent à ceux observés précédemment (figure 3.7) pour des films d'amidon obtenus après extrusion et thermocompression.

Les diffractogrammes des différents amidons thermoplastiques de la figure 3.11, ne présentent pas d'évolution dans le temps. En effet, aucun nouveau pic de diffraction n'est observé sur les courbes. Les matériaux sont donc stables dans ces conditions de stockage (20°C et 89% RH). Bien qu'aucun pic cristallin n'apparaisse sur les diffractogrammes des amidons de pomme de terre et de maïs cireux, ils présentent tout de même un épaulement aux environs de  $2\theta = 17^\circ$ . Comme déjà mentionné, ces épaulements semblent montrer la présence de zones ordonnées au sein de ces matériaux. Cette organisation à très petite échelle, suggérée en diffraction des rayons X, a été mise en évidence par RMN [20].

### 2.2.3 Evolution structurale en fonction de la teneur en eau

Afin de déterminer si la teneur en eau de l'amidon a une influence sur sa structure, l'évolution structurale des amidons pendant l'hydratation et la déshydratation a été observée par diffraction des rayons X in situ. Concernant l'hydratation, l'évolution structurale a été suivie dans le cas d'un amidon de pomme de terre initialement sec placé à une humidité relative de 89% RH à température ambiante. L'évolution structurale lors d'une déshydratation de l'amidon a quant à elle été suivie sur un amidon de maïs cireux hydraté à 18wt% et placé à 40°C. Les évolutions structurales associées sont présentées sur la figure 3.12.

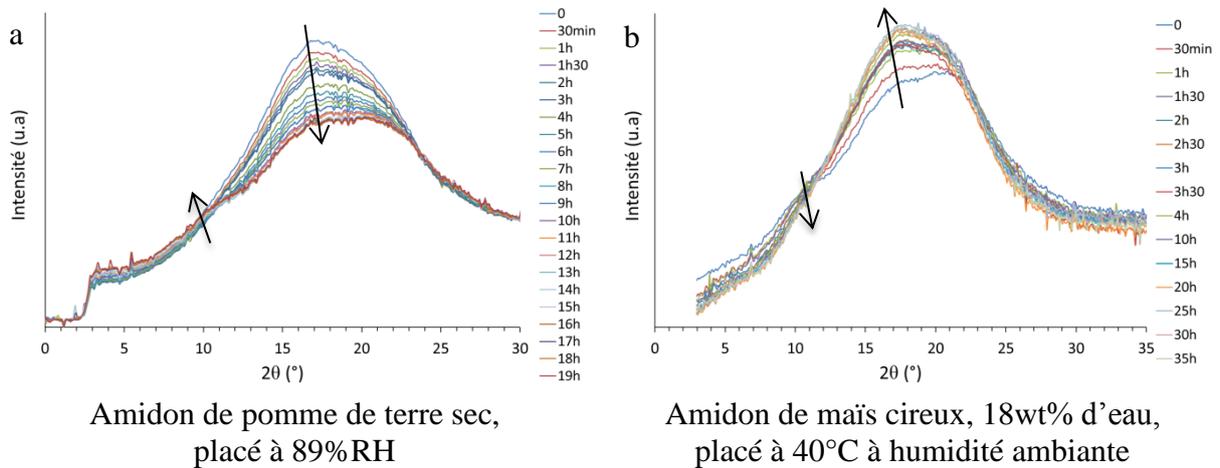


Figure 3.12 : Evolution de la structure d'amidons thermoplastiques en fonction du temps, lors: (a) de l'hydratation d'un amidon initialement sec placé à 89% RH à température ambiante (b) d'une isotherme à 40°C pour un amidon contenant initialement 18wt% d'eau.

Les diffractogrammes de la figure 3.12.a et b montrent qu'une évolution de la structure a lieu lors de l'hydratation et de la déshydratation de l'amidon. En effet une évolution notable des diffractogrammes est observée dans le temps, la tendance étant inverse selon qu'il s'agisse de l'hydratation ou de la déshydratation.

Entre autre un épaulement vers  $2\theta = 10^\circ$  apparaît lors de l'hydratation, c'est à dire avec l'augmentation de la teneur en eau, et à l'inverse disparaît lors de la déshydratation. Egalement des changements opposés sont observés dans la région  $17^\circ < 2\theta < 22^\circ$  lors de l'hydratation et la déshydratation. Ceci indique clairement que le taux d'humidité influence la structure des matériaux de façon réversible.

Afin d'analyser et tenter de comprendre ces évolutions structurales, les diffractogrammes obtenus lors de la déshydratation de l'amidon thermoplastique de maïs cireux (figure 3.12.b) ont été déconvolués.

La méthodologie utilisée pour cette déconvolution se base sur celle proposée par Bayer et al. [82]. En particulier 4 fonctions gaussiennes ont été utilisées pour déconvoluer les profils d'intensité. En effet, une première analyse a montré que l'utilisation d'une seule gaussienne qui serait caractéristique d'un matériau amorphe « classique » ne permet pas une bonne déconvolution des diffractogrammes de l'amidon amorphe.

La déconvolution a donc été effectuée à l'aide de 4 fonctions Gaussiennes, une première ayant une largeur à mi-hauteur importante, représentant la phase amorphe et trois autres de largeurs à mi-hauteur plus faibles caractéristiques d'ordres locaux dans l'amidon. Un résultat type obtenu dans le cas de la déshydratation de l'amidon thermoplastique de maïs cireux est présenté sur la figure 3.13.

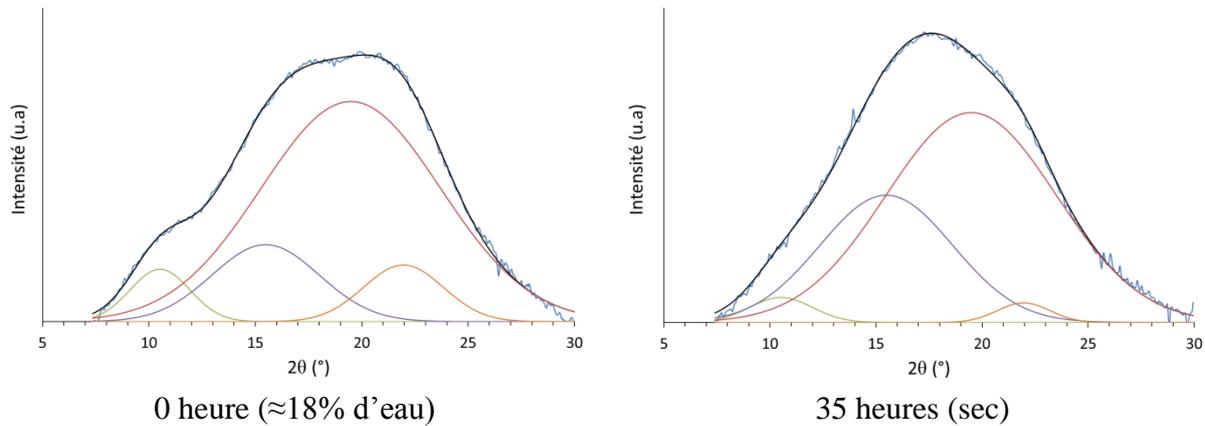


Figure 3.13 : Déconvolutions des diffractogrammes de déshydratation de l'amidon thermoplastique de maïs cireux à 40°C

Ces déconvolutions permettent d'observer l'évolution de la structure de l'amidon avec l'humidité. En effet, lorsque la teneur en eau diminue, le pic à  $2\theta \approx 16^\circ$  augmente fortement alors que ceux à  $2\theta \approx 10^\circ$  et  $22^\circ$  diminuent. Plus particulièrement, une évolution très nette du pic à  $2\theta \approx 10^\circ$  est observée sur les figure 3.12 et 3.13. Celui-ci augmente avec la teneur en eau dans l'amidon. En outre, Bayer et al. [82] ont attribué le pic à  $2\theta \approx 16^\circ$  à un arrangement en double hélices et les deux autres pics à des arrangements en simple hélice. L'arrangement en simple hélice dans les amidons est attribué aux chaînes d'amylose. Cependant, les différents pics étant présents également sur les diffractogrammes de l'amidon de maïs cireux, constitué uniquement d'amylopectine, il est peu probable que ce type d'arrangement soit à l'origine de ces pics.

Même si l'origine structurale de ces pics est encore actuellement discutée, il apparaît tout de même que l'humidité induit la formation de zones localement ordonnées dans le matériau. De plus le fait que ces pics présentent une largeur à mi-hauteur importante montre qu'il s'agit d'arrangements locaux en faibles proportions.

Il apparaît donc que la teneur en eau de l'amidon conditionne sa structure et en particulier conditionne la formation de domaines localement ordonnés au sein du matériau. Néanmoins cette évolution structurale semble particulièrement marquée pour des variations de teneurs en eau importantes. Cette étude portant essentiellement sur des matériaux stockés à 58%RH et 89% RH, l'évolution structurale de l'amidon entre les deux taux d'humidité associés, à savoir 13wt% et 18wt% respectivement, a été suivie. Pour cela l'évolution structurale d'un amidon de pomme de terre stabilisé à 58% RH puis placé à 89% RH a été suivie. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.14.

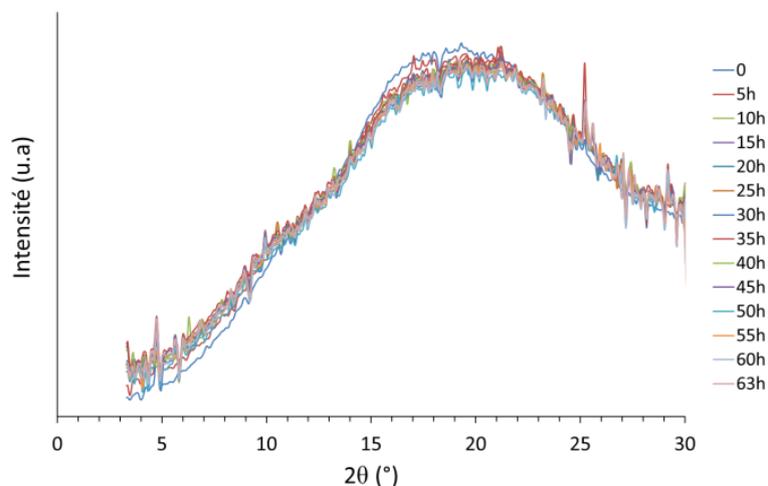


Figure 3.14 : Evolution structurale de l'amidon thermoplastique de pomme de terre en fonction du temps lors de l'hydratation d'un amidon contenant initialement 13wt% d'eau placé à 89% RH à température ambiante

Contrairement aux résultats précédemment exposés, les diffractogrammes observés sont identiques quel que soit le temps. Ceci indique que pour cette gamme de teneur en eau (i.e. 13wt% - 18wt%), la structure de l'amidon n'est pas influencée de manière notable.

### 2.3 Conclusions

Les différentes techniques de mise en œuvre utilisées ici sont des techniques classiques de plasturgie. Néanmoins leur utilisation pour déstructurer l'amidon et le transformer en amidon thermoplastique est moins simple que dans le cas des polymères conventionnels. En particulier la forte sensibilité à l'eau de l'amidon et les températures élevées utilisées lors de l'extrusion impliquent de bien maîtriser les conditions de mise en œuvre afin d'éviter que le manque d'eau n'empêche la déstructuration totale du matériau. De plus il apparait que leur composition peut impliquer une cristallisation induite pendant la mise en œuvre (cas de l'amylomais).

Une fois déstructurés, les amidons restent sensibles à l'humidité ambiante et leur composition ne semble pas influencer leur teneur en eau ; celle-ci ne dépend que de l'humidité relative et de la température auxquelles sont stockés les échantillons. Dans le cas présent, nous avons pu mettre en évidence que la stabilisation des joncs d'amidons en humidité contrôlée est assez rapide (moins de 3 jours) et que les conditions de stockage utilisées ne permettent pas aux amidons thermoplastiques obtenus de rétrograder. Cependant, une évolution de la structure amorphe de l'amidon avec l'humidité est observée.

### 3 Propriétés thermomécaniques des amidons thermoplastiques

Dans cette partie il sera question de déterminer l'influence de la composition et de la teneur en eau sur les propriétés thermomécaniques de l'amidon thermoplastique.

#### 3.1 Propriétés thermiques

Afin d'observer les transitions thermiques et les relaxations structurales pouvant avoir lieu dans les amidons thermoplastiques, différentes études par DSC, DMA ou encore spectroscopie diélectrique ont été menées. Celles-ci vont permettre de mettre en évidence et de déterminer les différentes transitions de l'amidon ainsi que leur dépendance à l'humidité.

##### 3.1.1 Etude de la relaxation principale

Une des caractéristiques principales des amidons est leur hydrophilie. Ainsi, selon l'hygrométrie en condition de stockage, la teneur en eau dans les matériaux va évoluer comme observé précédemment dans l'étude par ATG (figure 3.10). L'influence de cette teneur en eau sur les propriétés thermiques et également sur la réponse viscoélastique et particulièrement sur la relaxation principale  $T_{\alpha}$  a été étudiée. Pour cela, les amidons thermoplastiques stockés à 58% RH (i.e. contenant 13-14wt% eau) et 89% RH (i.e. contenant 16-18wt% eau) ont d'abord été caractérisés par DSC (figure 3.15).

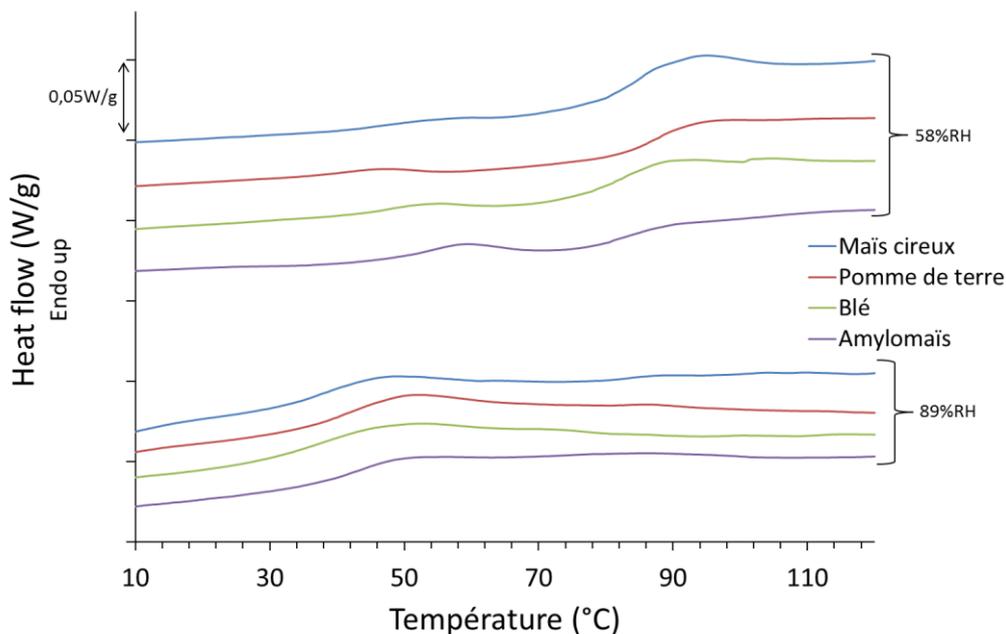


Figure 3.15 : Thermogrammes des différents amidons thermoplastiques en fonction de l'humidité de stockage

Ces courbes mettent en évidence, quel que soit l'amidon, que des sauts de  $C_p$  sont observés vers 80°C et 40°C pour un stockage à 58% RH et 89% RH respectivement (tableau

3.5). La  $T_g$ , supérieure à l'ambiante, vers 40°C pour les amidons stockés à 89% RH explique le fait qu'aucune rétrogradation des amidons thermoplastiques stockés à 89% RH ne soit observée (figure 3.11). Par ailleurs, pour les amidons stockés à 58% RH, un pic endothermique de faible amplitude est mis en évidence vers 50°C-60°C, c'est-à-dire avant la transition vitreuse. Ce pic sera commenté dans la suite de ce chapitre.

La relaxation principale de ces amidons a également été étudiée par DMA (figure 3.16).

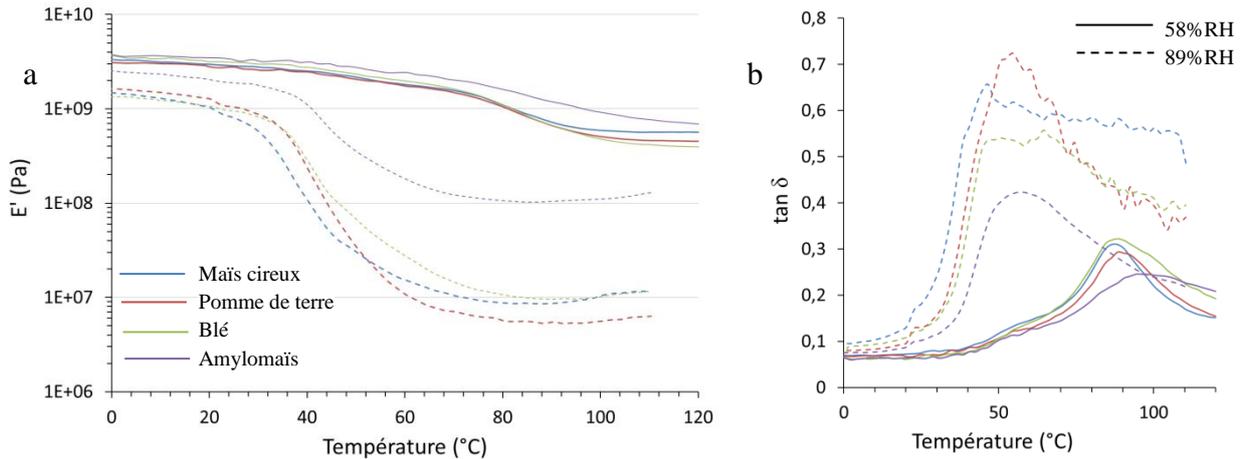


Figure 3.16 : Evolution de (a)  $E'$  et (b) de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour les amidons thermoplastiques stockés à 58% RH et 89% RH

Ces différentes courbes montrent un comportement similaire des amidons thermoplastiques quelle que soit leur teneur en eau. En effet, une chute du module de conservation  $E'$  et un pic de  $\tan \delta$ , attribués à la relaxation  $\alpha$ , sont observés pour tous les amidons à environ 90°C pour 58% RH et 55°C pour 89% RH (voir tableau 3.5).

Les valeurs de  $T_g$  et  $T_{\alpha}$  mesurées, rapportées dans le tableau 3.5, montrent d'une part un effet plastifiant de l'eau et d'autre part que la composition de l'amidon influe peu sur la valeur de  $T_g$  mesurée.

	58% RH		89% RH	
	DSC ( $T_g$ )	DMA ( $T_{\alpha}$ )	DSC ( $T_g$ )	DMA ( $T_{\alpha}$ )
Maïs cireux	84 ± 1°C	87 ± 1°C	38 ± 2°C	53 ± 8°C
Pomme de terre	87 ± 2°C	88 ± 1°C	41 ± 3°C	54 ± 1°C
Blé	82 ± 1°C	87 ± 1°C	38 ± 2°C	55 ± 1°C
Amylomaïs	83 ± 1°C	99 ± 1°C	42 ± 2°C	56 ± 3°C

Tableau 3.5 : Valeurs de  $T_g$  et de  $T_{\alpha}$  obtenues par DSC et DMA pour les différents amidons thermoplastiques stockés à 58 et 89% RH

Pour des températures inférieures à  $T_{\alpha}$ , la valeur de  $E'$  est de l'ordre du GPa quel que soit l'amidon et l'humidité relative à laquelle il a été stocké. Cette valeur est caractéristique

d'un matériau à l'état vitreux. Au-dessus de  $T_{\alpha}$  il apparaît que, à l'exception de l'amylomaïs qui sera discuté ultérieurement, la valeur de  $E'$  à l'état caoutchoutique dépend peu de la composition de l'amidon, mais par contre fortement de l'humidité relative à laquelle il a été stocké et donc de sa teneur en eau. En effet, la chute de module au passage de la relaxation principale pour les amidons stockés à 58% RH est plus faible que celle des amidons stockés à 89% RH : 1 décade à 58% RH contre près de 3 pour 89% RH.

Le comportement différent de l'amylomaïs est imputé au fait que ce dernier présente un taux de cristallinité significatif ce qui explique la valeur de  $E'$  plus élevée observée au-delà de  $T_{\alpha}$  dans ce cas.

Le module de cisaillement au plateau caoutchoutique peut être relié à la structure du matériau par la formule:

$$G'_{caout} = \frac{\rho RT}{M_e}$$

Avec  $G'_{caout}$  le module de cisaillement au niveau du plateau caoutchoutique,  $\rho$  la masse volumique du matériau,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $M_e$  la masse entre enchevêtrement.

Ainsi pour les amidons stockés à 89% RH,  $M_e$  est de l'ordre de 200 g/mol alors que cette valeur est inférieure à 10 g/mol pour ceux stockés à 58% RH. Même si de manière quantitative ces résultats sont difficilement interprétables, d'un point de vue qualitatif, ils indiquent néanmoins une forte augmentation de la densité d'enchevêtrements avec la diminution de la teneur en eau.

Dans le cas de l'amidon, trois types d'enchevêtrements, i.e. de nœuds physiques, peuvent être rencontrés :

- Les enchevêtrements « vrais », formés par l'interpénétration des chaînes macromoléculaires.
- Les points de réticulation de l'amylopectine.
- Les points de réticulation formés par les liaisons hydrogènes entre les chaînes d'amidon.

Pour un amidon donné, le nombre de points de réticulation de l'amylopectine est constant. S'agissant des enchevêtrements « vrais », leur nombre est a priori faible étant donné qu'ils sont principalement assurés par les chaînes d'amylose qui sont, pour les amidons considérés, en proportion minoritaire.

Ainsi, la forte augmentation de  $M_e$  avec la diminution de la teneur en eau s'expliquerait par une augmentation de la densité de liaisons inter-chaînes, qui jouent le rôle de points de réticulation. Ces résultats montrent clairement le rôle crucial qu'a la teneur en eau de l'amidon sur ses propriétés. En effet une augmentation de 2-3wt% de la teneur en eau induit une diminution du module caoutchoutique d'environ deux ordres de grandeur.

Des résultats similaires ont été observés lors de l'étude de polymères à mémoire de forme. Les auteurs [83][84] ont constaté une diminution de la chute de module de la relaxation principale des matériaux lors de l'augmentation du taux d'enchevêtrements.

Enfin, une analyse fine de l'évolution de  $\tan\delta$  en fonction de la température montre la présence d'un épaulement juste avant le pic de la relaxation principale pour les amidons stockés à 58% RH. Cet épaulement situé à environ 60°C semble correspondre à un endotherme observé en DSC avant la  $T_g$  vers 50-60°C pour les mêmes amidons. L'hypothèse de la présence de deux  $T_g$  correspondant à l'amylose et l'amylopectine est rapidement réfutée par la présence de cet endotherme sur les courbes de l'amidon de maïs cireux qui ne contient pas d'amylose. Cet endotherme a été de nombreuses fois observé dans la littérature et différentes hypothèses sur son origine ont été rapportées. Appelqvist et al. [85] ainsi que Yuan et al. [86] ont expliqué cet endotherme sub- $T_g$  par la fusion de liaisons eau-carbohydrates dans l'amidon. Mais Thiewes et al. [87] ont réfuté cette hypothèse et associé ce phénomène à un événement entropique attribué à un vieillissement physique du matériau, hypothèse également soutenue par Borde et al. [88].

Afin d'éclaircir ce point, des essais de DSC à différentes vitesses de chauffe (5°C/min, 20°C/min et 40°C/min) ont été menés (figure 3.17). En effet, des événements thermodynamiques du 1<sup>er</sup> ordre tels que la fusion ne seront pas influencés par la vitesse d'analyse alors que des événements thermodynamiques du 2<sup>nd</sup> ordre comme la transition vitreuse ou le vieillissement physique le seront. En particulier une augmentation de la vitesse de chauffe va induire une augmentation de la  $T_g$  et donc par conséquent une augmentation de la température de l'endotherme.

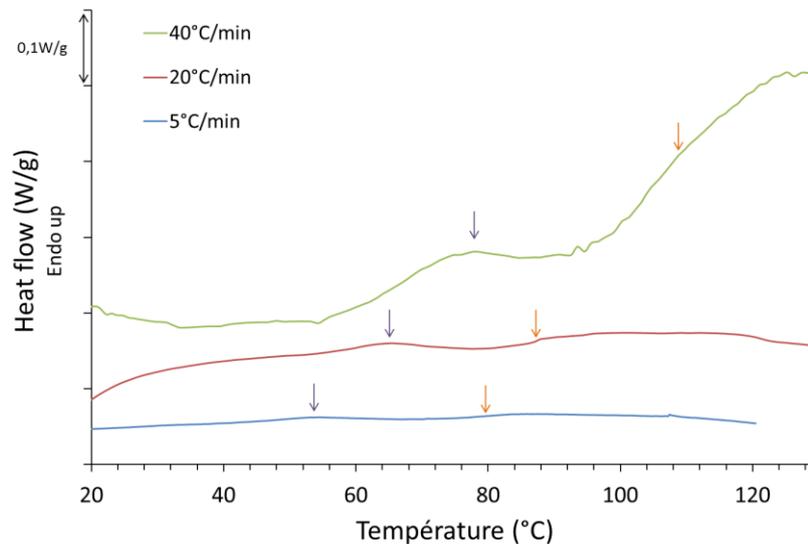


Figure 3.17 : Thermogrammes d'amidon thermoplastique d'amylomais en fonction de la vitesse de chauffe

Ces thermogrammes mettent en évidence un déplacement du pic endothermique sub- $T_g$  (flèche violette) vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Le déplacement observé est comparable à celui de la  $T_g$  (flèche orange) des amidons. Ce résultat indique donc que cet endotherme n'est pas associé à une fusion. Ce pic peut donc être attribué au phénomène de vieillissement physique de l'amidon plutôt qu'à la fusion des

liaisons eau-carbohydrates. L'observation de cet endotherme avant le saut de capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse est un phénomène peu commun. En effet, dans la majeure partie des cas, la relaxation enthalpique liée au vieillissement physique se manifeste par un endotherme au passage de la  $T_g$  c'est-à-dire superposé au saut de capacité calorifique. Néanmoins l'origine de ce comportement reste inexpliquée.

### 3.1.2 Etude de la relaxation secondaire

Le comportement thermique des amidons thermoplastiques a également été étudié à basse température par DMA afin d'observer la présence éventuelle d'autres relaxations dans le matériau. Les résultats sont présentés sur la figure 3.18.

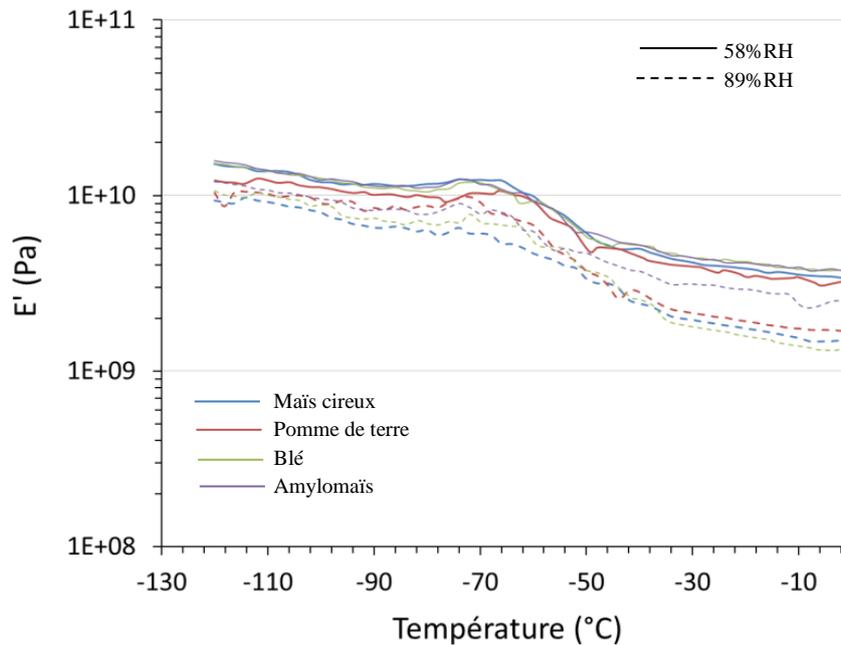


Figure 3.18 : Evolution de  $E'$  en fonction de la température (entre  $-130$  °C et  $0$  °C) des amidons thermoplastiques en fonction de l'humidité de stockage

Les courbes présentent toutes une chute de module d'amplitude faible (moins d'une décade) vers  $-50$  °C. Cette chute de module ne semble pas influencée par la composition des amidons et faiblement influencée par leur teneur en eau. En effet, on remarque qu'elle se situe à la même température et que son amplitude est quasi identique quel que soit l'amidon et quelle que soit l'humidité relative à laquelle il a été stocké. L'analyse des échantillons par DSC dans cette gamme de température n'a montré aucun saut de  $C_p$  correspondant à cette relaxation, indiquant que cette chute de module n'est pas associée à une transition vitreuse. Ainsi cette chute de module vers  $-50$  °C semble plutôt associée à une relaxation secondaire.

Afin de confirmer définitivement cette hypothèse, des essais de spectroscopie diélectrique ont été menés. La figure 3.19 présente l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température pour un amidon de maïs cireux humide puis « sec ». Durant l'essai, l'échantillon a subi 3 chauffés de  $-100$  à  $120$  °C à partir d'un état humide (stocké à 89% RH)

contenant 18wt% d'eau. Les résultats pour les rampes 2 et 3 sont alors obtenus sur un échantillon dont la teneur en eau est plus faible, l'appellation « sec » est un abus de langage pour les différencier de l'échantillon lors de la rampe 1.

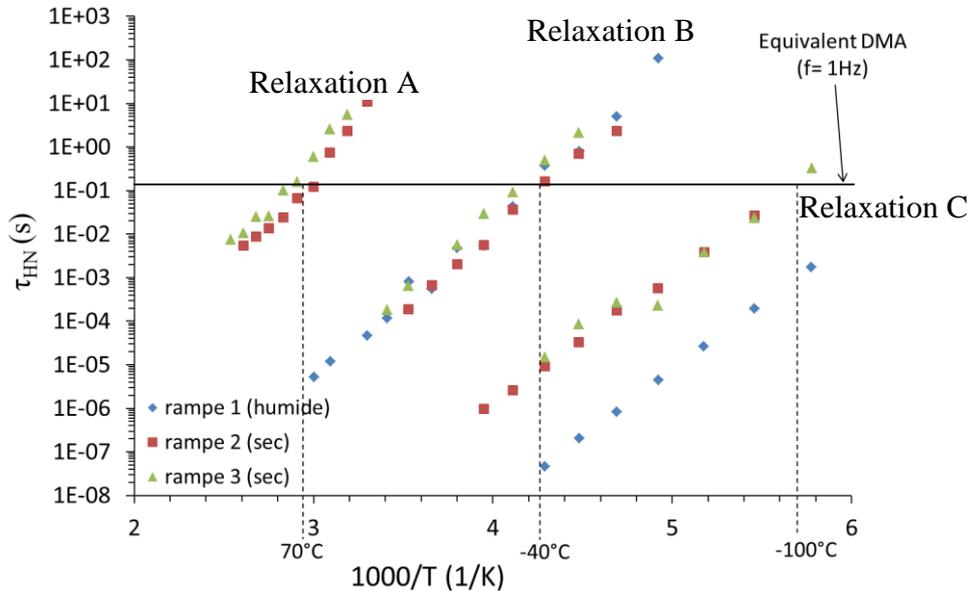


Figure 3.19 : Relaxations diélectrique de l'amidon de maïs cireux

A partir de ces courbes, trois relaxations distinctes ont été mises en évidence. S'agissant de la relaxation A, le caractère non arrhénien déduit de l'allure de la courbe et la gamme de température à laquelle cette relaxation a lieu permettent d'attribuer cette relaxation à la T<sub>g</sub> de l'amidon. A noter que celle-ci n'a pas pu être déterminée lors de la première rampe à cause d'interférences sur le signal induites par le départ d'eau. Les relaxations B et C sont quant à elles observées quelle que soit la rampe. Ces relaxations présentent un caractère Arrhénien et sont donc caractéristiques de relaxations secondaires.

Il apparaît également que la relaxation B présente le même comportement quel que soit le taux d'humidité de l'amidon. A l'inverse, la relaxation à plus basse température (C) montre un comportement différent selon la teneur en eau de l'amidon. En effet, celle-ci se décale vers les plus hautes températures lorsque la teneur en eau dans l'amidon diminue.

La position des relaxations secondaires ainsi que leur évolution avec la teneur en eau correspondent aux résultats obtenus par Einfeldt et al [89]. En effet ces derniers ont observé dans l'amidon deux relaxations secondaires nommées  $\delta$  (ici B) et  $\beta$  (ici C) pour des amidons secs et  $\beta_{\text{wet}}$  (ici B) et  $\beta$  pour des amidons contenant plus de 10% d'eau. La relaxation  $\beta$ , à plus basse température, se décale vers les basses températures quand la teneur en eau dans l'amidon augmente alors que les relaxations  $\delta$  et  $\beta_{\text{wet}}$  semblent se décaler vers les hautes températures quand la teneur en eau augmente. Ils ont observé que la relaxation  $\beta_{\text{wet}}$  pour les amidons « humides » est difficile à déterminer car elle se superpose à la conductivité de l'eau. Bien que l'origine de ces relaxations ne soit pas clairement déterminée, ils considèrent tout de même que les relaxations  $\delta$  et  $\beta_{\text{wet}}$  ont la même origine.

Butler et Cameron [90] ont aussi étudié les relaxations de l'amidon par spectroscopie diélectrique. Ils ont montré que le comportement des amidons était le même quel que soit leur composition mais que leur teneur en eau influençait les relaxations. Dans le cas d'amidon gélatinisés contenant une faible teneur en eau (environ 10% et moins) ils ont mis en évidence 2 relaxations secondaires :  $\gamma_1$  (ici B) et  $\gamma_2$  (ici C). Ces relaxations ont été attribuées à des mouvements localisés, soit de la chaîne carbonée, soit des groupes méthylols (figure 3.20). En comparant les relaxations des amidons avec celles du dextran qui ne comporte pas de groupes méthylols, ils ont conclu que la relaxation  $\gamma_1$  correspond à des mouvements localisés de la chaîne carbonée car une relaxation similaire est observée pour le dextran, alors que la relaxation  $\gamma_2$  n'est pas observée pour le dextran, ils l'ont donc attribué à la rotation des groupes méthylols.

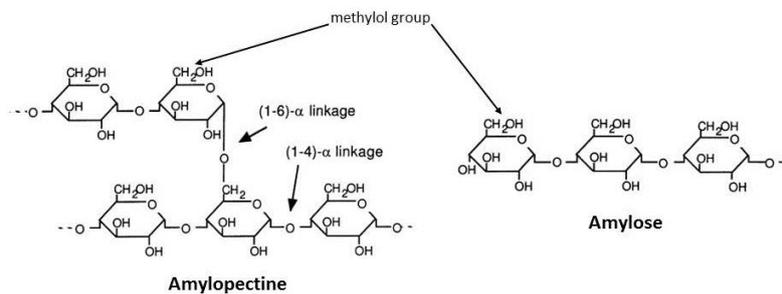


Figure 3.20 : Représentation des groupes méthylols sur les chaînes d'amylopectine et d'amylose

Bien que les données de la littérature ne permettent pas de conclure avec certitude sur l'origine de ces relaxations, il semblerait tout de même, en s'appuyant sur les résultats de Butler et Cameron que la relaxation secondaire observée en DMA (vers  $-50^{\circ}\text{C}$ ) soit due à des mouvements localisés de la chaîne carbonée (relaxation B vers  $-40^{\circ}\text{C}$ ).

Une étude par RMN du solide de la dynamique locale serait à même de clarifier ces éléments.

### 3.2 Comportements mécaniques

L'influence de la composition, de la température d'étirage ainsi que de l'humidité sur le comportement mécanique des amidons thermoplastiques a été étudiée. Pour cela une enceinte climatique est utilisée pendant les essais de déformation uniaxiale afin de contrôler la température mais aussi l'humidité au cours des essais.

L'écart de température par rapport à  $T_g$  ( $\Delta T = T_{\text{étirage}} - T_g$ ) étant un paramètre clé gouvernant le comportement mécanique d'un matériau, il est tout d'abord apparu primordial de déterminer la  $T_g$  des amidons dans les conditions dans lesquelles ils seront sollicités (i.e. déterminer la  $T_g$  en fonction de la température et de l'humidité).

Afin de déterminer la teneur en eau de l'amidon, et donc sa  $T_g$ , pour des couples température-humidité relative, des essais de DVS ont été menés sur l'amidon de pomme de terre à  $55^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$  (figure 3.21). Ces essais permettent de déterminer la teneur en eau de l'amidon thermoplastique à différentes humidités relatives lors d'une absorption à une température donnée.

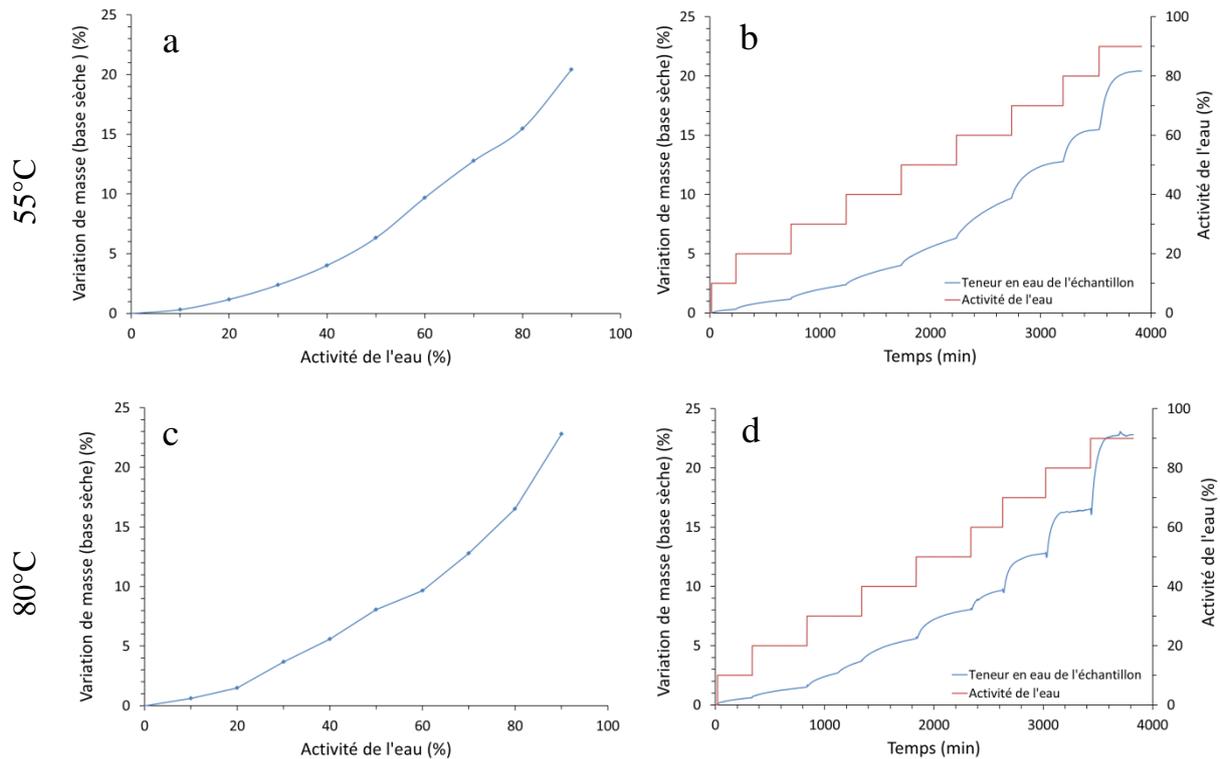


Figure 3.21 : Mesure de l'absorption d'eau par l'amidon de pomme de terre thermoplastique à 55°C et 80°C a et c : teneur en eau en fonction de l'humidité, b et d : teneur en eau en fonction du temps de stabilisation

Ces courbes de sorption de l'eau par l'amidon thermoplastique montrent un comportement similaire que l'on soit à 55°C ou 80°C. Sur les courbes des figures 3.21.a et c, la teneur en eau maximale absorbée par l'amidon thermoplastique, déterminée à 90% RH, est de 19wt% et 17wt% par rapport au matériau total à 80°C et 55°C respectivement. Ces valeurs, proches de celles obtenues pour l'amidon thermoplastique stocké à 89% RH et 20°C, montrent que dans les différents cas l'amidon est saturé ou quasiment saturé en eau.

Les figures 3.21.b et d présentent la variation de masse des échantillons en fonction de l'humidité mais aussi du temps, ces courbes nous permettent donc de déduire le temps nécessaire à l'échantillon afin qu'il soit dans un état d'équilibre. Ce temps de stabilisation est plutôt long : pour passer d'une humidité à une autre, il faut au minimum 4h30, et on peut dépasser 8h (temps maximum de mesure de l'appareil) par exemple jusqu'à 50% RH. On constate toutefois, surtout aux hautes humidités (>50% RH) que la teneur en eau dans le matériau augmente notablement pendant environ 2h, puis se stabilise lentement.

Ces résultats permettent donc de confirmer que la teneur en eau des amidons n'est pas seulement dépendante de l'humidité relative dans laquelle ils se trouvent mais aussi de la température.

A partir des données de la littérature (figure 1.18 et 1.19) présentées dans le chapitre 1, il est possible de déterminer la Tg de l'amidon à partir de sa teneur en eau. Les résultats

obtenus pour l'amidon thermoplastique de pomme de terre à 80°C sont présentés sur la figure 3.22.

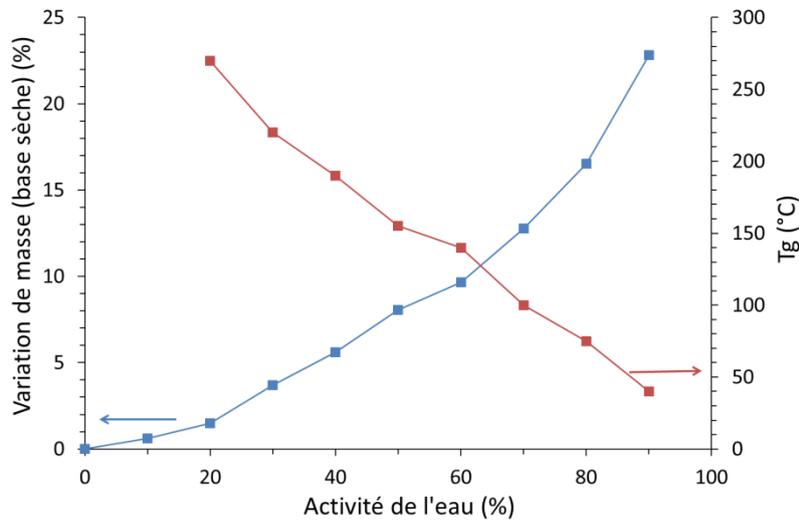


Figure 3.22 : Evolution de la teneur en eau par DVS et de la Tg de l'amidon thermoplastique de pomme de terre à 80°C lors de l'absorption d'eau

La Tg du matériau en fonction des conditions d'étirage (température et humidité relative) étant connue, les propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques ont ainsi pu être étudiées et interprétées en termes d'écart de température par rapport à Tg.

Tout d'abord, étiré à température ambiante, l'amidon thermoplastique présente un comportement fragile avec une déformation à la rupture faible et un module d'Young élevé pouvant atteindre 1GPa [91], comme l'illustre la figure 3.23 présentant le comportement mécanique de l'amidon de pomme de terre à l'état vitreux.

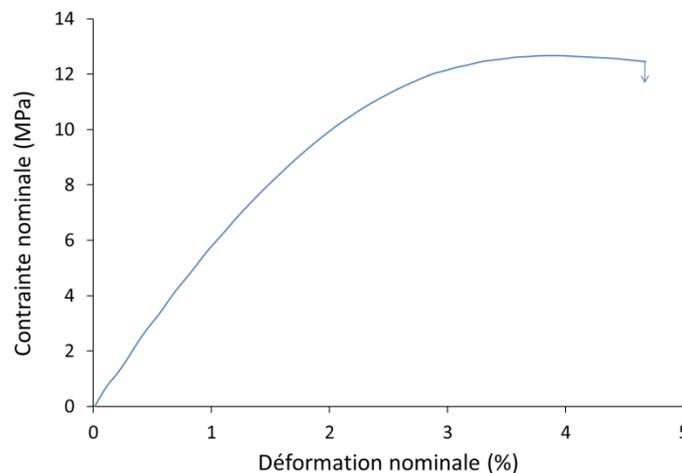


Figure 3.23 : Courbe de traction de l'amidon thermoplastique de pomme de terre à l'état vitreux,  $T_d=25^\circ\text{C}$ , 90% RH,  $\dot{\epsilon}=10^{-2}\text{s}^{-1}$

Cette courbe présente le comportement mécanique de l'amidon thermoplastique de pomme de terre à 25°C et 90% RH. Dans ce cas, la Tg du matériau est de 40-50°C. L'amidon

est donc bien à l'état vitreux durant l'essai. Ainsi, le matériau présente un comportement fragile avec un allongement à la rupture faible (moins de 5%) et une contrainte d'environ 13MPa.

### 3.2.1 Influence de la composition sur les propriétés mécaniques

L'influence de la composition des amidons sur leur comportement mécanique est présentée sur la figure 3.24. Celle-ci représente les courbes de traction uniaxiale des amidons étirés à 80°C et 70% RH. Pour ces conditions, la Tg des amidons est d'environ 50°C, soit 30°C en dessous de la température des essais. Les matériaux étudiés sont donc à l'état caoutchoutique.

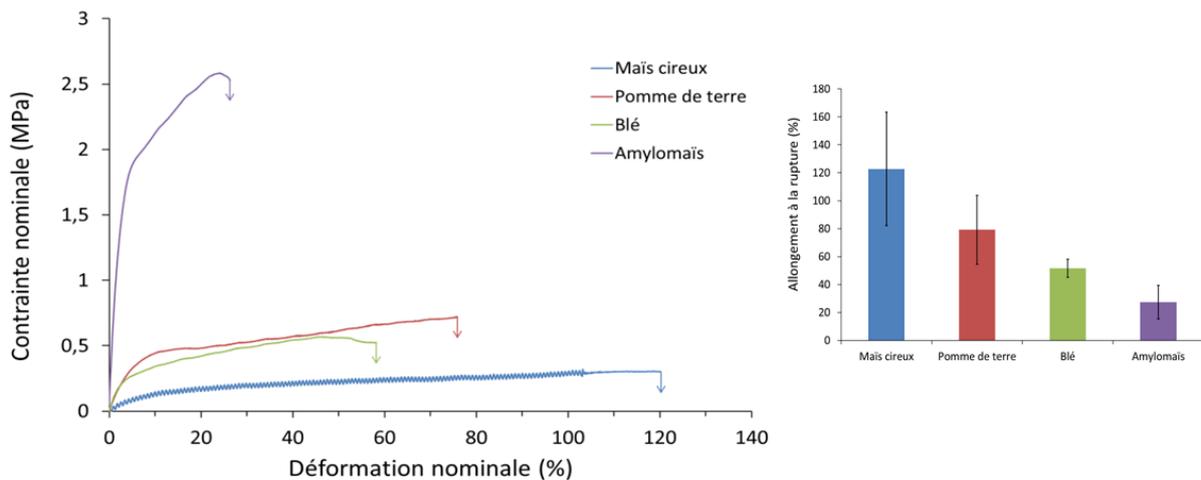


Figure 3.24 : Courbes de traction et allongement à la rupture des différents amidons thermoplastiques,  $T_d=80^\circ\text{C}$ , 70% RH,  $\dot{\epsilon}=10^{-2}\text{s}^{-1}$

Dans ces conditions d'étirage, les courbes montrent un comportement mécanique différent selon les amidons. L'amidon de maïs cireux présente un comportement ductile et une déformation non élastique homogène avec une contrainte faible ( $<0,5\text{MPa}$ ) et une déformation à rupture élevée de l'ordre de 120%. Les amidons de blé et de pomme de terre présentent un comportement similaire, moins ductile que le maïs cireux avec une contrainte plus élevée (0,5 MPa) et une déformation à la rupture plus faible (60-80%). Leurs courbes respectives ne présentent pas de durcissement. Enfin, l'amylomais a un comportement plus fragile avec une contrainte élevée de l'ordre de 2,5MPa et une déformation faible (30%). Cet amidon présente uniquement un stade de consolidation après le seuil de plasticité.

Toutefois, l'amylomais n'étant pas totalement amorphe, les résultats pour cet amidon ne sont pas réellement comparables avec les autres car il est plus que probable que sa ductilité soit diminuée par la présence de la phase cristalline.

Les résultats pour les amidons de maïs cireux, de pomme de terre et de blé semblent montrer que la composition a un impact sur les propriétés mécaniques. Dans le cas présent, la ductilité est plus importante pour l'amidon contenant plus d'amylopectine. En effet, le maïs

cireux (100% amylopectine) se déforme plus que les amidons de pomme de terre et de blé (75-80% d'amylopectine) qui présentent un comportement similaire.

Ces résultats sont en accord avec certains résultats de la littérature [51][92]. Cependant, de nombreux travaux sur les propriétés mécaniques d'amidons thermoplastiques mettent en évidence une augmentation de la déformation avec l'augmentation du taux d'amylose. Cette augmentation de la ductilité a été attribuée à la structure linéaire de l'amylose, plus apte à s'orienter dans l'axe de sollicitation [93] [94].

A titre d'exemple, Lourdin et al. [52] ont comparé la déformation de différents mélanges d'amylose et d'amylopectine et des amidons d'origines différentes ayant des compositions similaires aux mélanges. Ils ont mis en évidence que pour les mélanges d'amylose et d'amylopectine, la déformation augmente avec le taux d'amylose. En revanche, pour les amidons d'origines botaniques différentes, le comportement est différent, la déformation semble diminuer avec la masse moléculaire. Le comportement mécanique sera avant tout dicté par la masse moléculaire des amidons.

L'apparente contradiction des résultats obtenus avec ceux de la littérature trouve son origine dans le fait que les masses moléculaires des amidons étudiés sont différentes. En effet, des travaux ont montré que hormis la composition de l'amidon, la masse moléculaire des chaînes d'amylose et d'amylopectine joue un rôle prépondérant sur le comportement mécanique [53]. En particulier l'étirabilité augmente avec la masse moléculaire de l'amidon.

Les valeurs de masses moléculaires de l'amylopectine obtenues par chromatographie après extrusion des amidons permettent de vérifier ce comportement. En effet, l'amidon de maïs cireux possède une masse moléculaire de  $2,23 \cdot 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bien supérieure à celle de l'amidon de pomme de terre  $0,37 \cdot 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs confirment donc que, dans notre cas, le comportement mécanique observé est principalement gouverné par la masse moléculaire, et que la ductilité semble augmenter avec la masse moléculaire des chaînes d'amylopectine de l'amidon thermoplastique puisque la déformation de l'amidon de maïs cireux est supérieure à celle de l'amidon de pomme de terre.

### 3.2.2 Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques

Les résultats discutés précédemment montrent que les propriétés thermiques des amidons thermoplastiques sont fortement dépendantes de la teneur en eau des matériaux. Les études sur le comportement mécanique menées jusqu'à présent ne se faisaient pas en humidité contrôlée. Ainsi, et plus particulièrement lors d'essais en température, la teneur en eau dans le matériau n'était pas conservée et constante.

Dans cette étude, les essais mécaniques ont été réalisés en traction uniaxiale dans une enceinte climatique afin de pouvoir évaluer l'influence de l'humidité et de la teneur en eau des amidons thermoplastiques sur leurs propriétés mécaniques.

Pour déterminer les teneurs en eau ainsi que les Tg des amidons thermoplastiques dans les conditions où ont été réalisés les essais, des éprouvettes ont été stabilisées pendant 10min

dans les différentes conditions d'essais. Les résultats de DVS ayant montré que le temps de stabilisation de la teneur en eau dans l'amidon était très long, le temps de stabilisation avant les essais de traction a été établi à 10 minutes, dans le but de laisser le temps à l'éprouvette d'atteindre la température d'essai. Afin de connaître la Tg des amidons dans les conditions d'essai, la masse des éprouvettes a été mesurée avant et après ce temps de 10 minutes. Les essais les plus longs durant moins de 5min, il a été considéré que la variation de Tg dans ce laps de temps n'était pas significative.

A titre d'exemple, les teneurs en eau obtenues pour les éprouvettes d'amidon thermoplastique de pomme de terre, dont la teneur en eau initiale est de 18wt%, stabilisées 10 min à 80°C à différentes humidités sont présentées sur la figure 3.25.

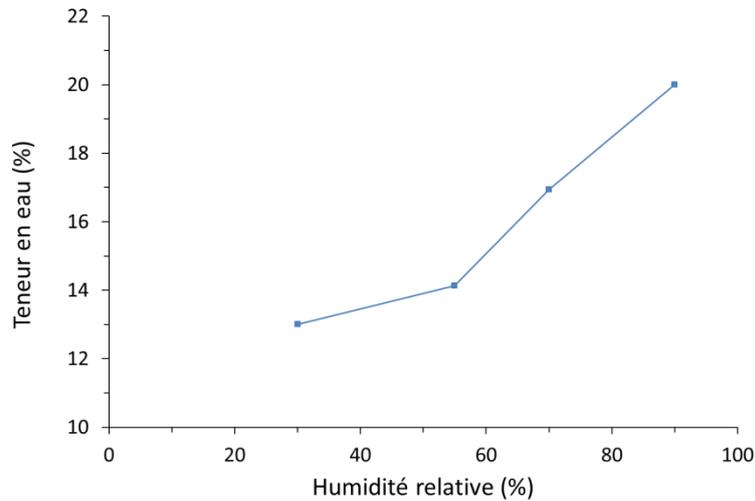


Figure 3.25 : Teneur en eau de l'amidon thermoplastique de pomme de terre (teneur en eau initiale : 18wt%) en fonction de l'humidité relative, à 80°C pendant 10min

A partir des teneurs en eau mesurées, la Tg des amidons a été déterminée à partir des valeurs rapportées dans la littérature et présentées sur les figures 1.18 et 1.19 du chapitre 1. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.6.

Humidité (%)	Tg (°C)	Td-Tg (°C)
30	90	-10
55	75	5
70	50	30
90	30	50

Tableau 3.6 : Valeurs de Tg pour l'amidon thermoplastique de pomme de terre en fonction de l'humidité à 80°C

Les essais étant effectués à différentes humidités mais à 80°C, les essais à 30% RH sont effectués en dessous de Tg, ceux à 70% RH et 90% RH au-dessus de Tg alors que ceux à 55%RH se font dans la zone de transition état vitreux – état caoutchoutique. Les courbes contrainte-déformation nominales obtenues sont présentées sur la figure 3.26.

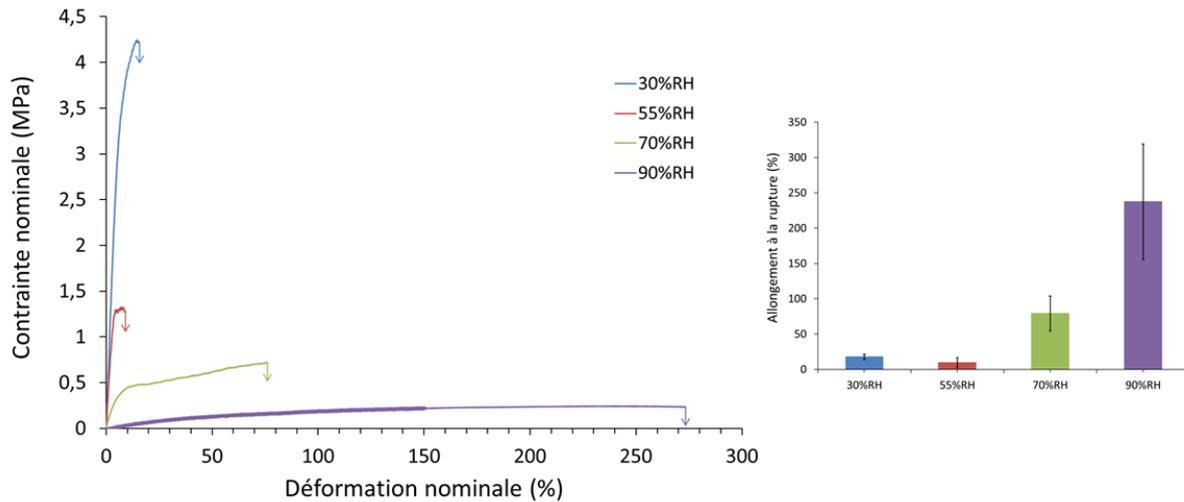


Figure 3.26 : Courbes de traction et allongement à la rupture de l'amidon thermoplastique de pomme de terre en fonction de l'humidité à  $T_d=80^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon}=10^{-2}\text{s}^{-1}$

Les différentes courbes de la figure 3.26 montrent un comportement différent de l'amidon thermoplastique en fonction de l'humidité et donc de sa teneur en eau. Pour les essais à 30% RH et 55% RH une déformation à rupture faible (10-20%) et des contraintes élevées, caractéristiques d'un comportement fragile, sont observées. On remarque tout de même que la contrainte est plus faible à 55% RH qu'à 30% RH, ce qui signifie que les mouvements des chaînes sont facilités sans pour autant que celles-ci ne soient capables d'accommoder la déformation. Comme mentionné précédemment, à 55% RH, on se trouve dans la zone de transition vitreux-caoutchoutique, dans ce cas le comportement du matériau peut fortement changer pour une température d'essai qui varie faiblement (quelques degrés). A l'inverse pour les essais réalisés à 70% RH et 90% RH, le matériau présente un comportement ductile. En outre, à 90% RH, la déformation à rupture atteint 280%.

Ainsi il apparaît que l'humidité relative influence fortement le comportement mécanique de l'amidon et joue le même rôle que la température à savoir, une augmentation de l'humidité relative équivaut à une augmentation de la température d'étirage.

### 3.2.3 Influence de la température sur les propriétés mécaniques

L'influence de la température sur le comportement mécanique des amidons a aussi été étudiée (figure 3.27). Pour cela, des essais de traction ont été réalisés sur l'amidon thermoplastique de pomme de terre étiré à différentes températures pour une humidité dans l'enceinte de 70% RH.

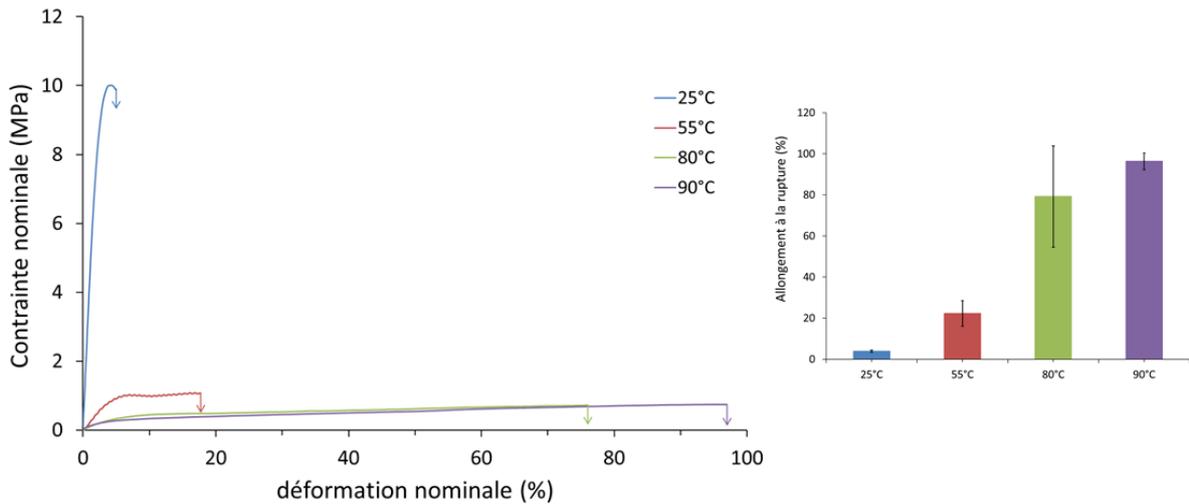


Figure 3.27 : Courbes de traction et allongement à la rupture de l'amidon thermoplastique de pomme de terre en fonction de la température à 70% RH,  $\dot{\epsilon}=10^{-2} s^{-1}$

Ces courbes montrent que l'amidon thermoplastique déformé à 25°C a un comportement fragile avec une déformation faible (moins de 10%) et une contrainte élevée (10MPa). Lorsque la température d'étirage augmente, le comportement mécanique de l'amidon devient plus ductile. En effet, à 55°C, bien que la déformation à rupture ne soit pas élevée ( $\approx 20\%$ ), la courbe présente un peu de plasticité et une contrainte faible ( $\approx 1$ MPa). Dans le cas d'une déformation à plus haute température, l'amidon présente un comportement clairement ductile avec une contrainte faible (moins de 1MPa) et une déformation à rupture plus importante (70-100%).

Pour cette étude, l'humidité relative pendant les essais a été maintenue constante à 70% RH, or il a été remarqué précédemment que la Tg des amidons (et donc leur comportement mécanique) dépendait fortement de leur teneur en eau. De plus, les essais de DVS (figures 3.21) ont montré que la teneur en eau dans le matériau dépend aussi de la température d'essai, ce qui signifie que la Tg des amidons thermoplastiques aux différentes températures d'essai n'est peut-être pas identique.

Afin de déterminer l'influence de la température d'essai sur la Tg de l'amidon thermoplastique pendant les essais mécaniques, la teneur en eau dans les échantillons a été obtenue par pesée des éprouvettes avant et après la stabilisation de 10 min à 70% RH et à la température souhaitée. On déduit de même la Tg (tableau 3.7) grâce aux courbes des figures 1.18 et 1.19.

	Teneur en eau (%)	Tg (°C)	Td-Tg (°C)
25°C	16	60	-35
55°C	17	50	5
80°C	17	50	30
90°C	16	60	30

Tableau 3.7 : Teneur en eau et Tg de l'amidon thermoplastique de pomme de terre stabilisé 10 min à 70% RH en fonction de la température

Ces valeurs de Tg montrent que l'amidon thermoplastique déformé à même humidité mais à différentes températures possède des teneurs en eau et des Tg proches. Celles-ci permettent d'expliquer le comportement mécanique observé sur les courbes de la figure 3.27. En effet, les essais effectués à 25°C sont 35°C au-dessous de Tg, l'amidon se trouve donc à l'état vitreux, ce qui implique un comportement fragile. L'amidon déformé à 55°C se trouve dans la relaxation principale, et donc dans la transition entre les états vitreux et caoutchoutique, ce qui explique les faibles contraintes et déformations. En revanche, les essais à 80 et 90°C se situent à 30°C au-dessus de Tg, l'état de l'amidon est donc caoutchoutique, ce qui explique le comportement ductile similaire dans ces conditions. Il est intéressant de noter que pour ces deux températures, même si l'amidon est étiré à même écart par rapport à sa Tg, la déformation à rupture est plus importante pour Td = 90°C que pour Td = 80°C. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à 90°C les chaînes macromoléculaires sont plus mobiles. De par cette mobilité accrue les liaisons inter-chaînes sont statistiquement moins nombreuses formant ainsi un réseau macromoléculaire moins bridé et donc plus apte à se déformer.

Ainsi ces résultats montrent que bien que le paramètre étudié dans ce paragraphe soit la température, la teneur en eau est toujours le paramètre le plus important et il conditionne systématiquement le comportement mécanique des amidons thermoplastiques. A humidité relative définie, le paramètre étudié n'est pas réellement la température de l'essai mais la différence entre cette température et la Tg du matériau qui dépend de sa teneur en eau.

### 3.3 Etude de l'évolution structurale induite par déformation

Afin de mettre en évidence l'éventuelle orientation des chaînes macromoléculaires sous étirage et également afin de déterminer si des modifications structurales ont lieu sous étirage, en particulier si un phénomène de cristallisation induite par étirage a lieu, la structure des échantillons déformés a été caractérisée par diffraction des rayons X.

A titre d'exemple, les échantillons d'amidon thermoplastique de pomme de terre après étirage à 55°C à différentes humidités relatives (figure 3.28) ont été observés par diffraction des rayons X.

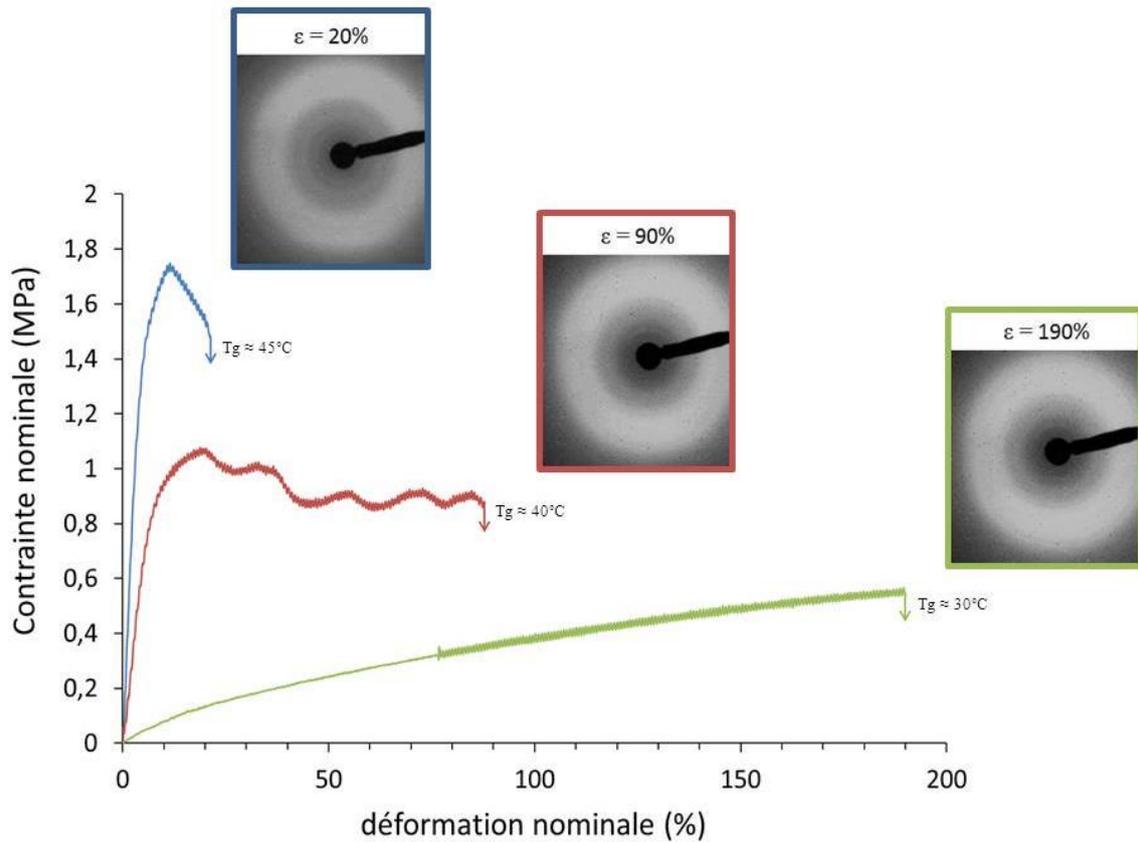


Figure 3.28 : courbes de traction de l'amidon thermoplastique de pomme de terre ( $T_d=55^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon}=10^{-2}\text{s}^{-1}$ ) et cliché de diffraction des rayons X de ces échantillons après déformation (l'axe de sollicitation est horizontal)

Les clichés de diffraction obtenus sont semblables quel que soit le taux de déformation atteint. En particulier, les clichés sont tous caractéristiques d'un matériau amorphe indiquant qu'aucun phénomène de cristallisation induite par étirage n'a lieu. Egalement le halo amorphe présente une intensité isotrope pour les différents taux de déformation étudiés ce qui montre que l'étirage n'induit pas d'orientation significative des chaînes macromoléculaires. Les mêmes observations ont été faites pour les autres types d'amidon. En particulier, dans le cas des amidons de blé et d'amylomais initialement semi-cristallins, aucune orientation de la phase cristalline n'a été mise en évidence.

Afin de confirmer l'analyse qualitative faite sur les images, les profils d'intensité radiaux ont été calculés. La figure 3.29 présente les diffractogrammes de l'amidon thermoplastique de pomme de terre après mise en œuvre et stockage 3 jours à 89% RH,  $20^\circ\text{C}$  (témoin), stabilisation 10 min dans les conditions des essais de traction (stabilisé) et étirage après 10 min de stabilisation dans les conditions de température et d'humidité de l'essai (déformé).

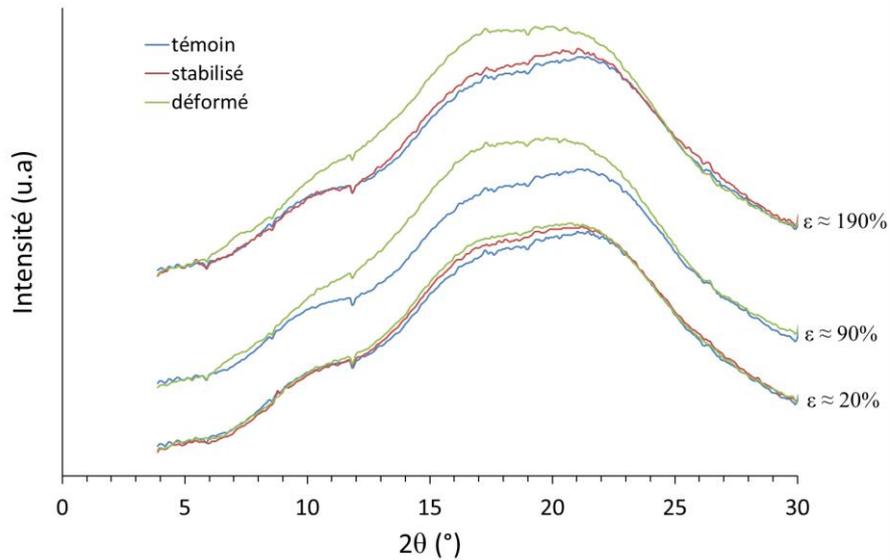


Figure 3.29 : Diffractogrammes de l'amidon thermoplastique de pomme de terre avant et après déformation en fonction du taux de déformation à Td=55°C

Tout d'abord, ces diffractogrammes montrent qu'il n'y a pas d'évolution structurale des matériaux lors de l'étape de stabilisation. En revanche une évolution du profil d'intensité avec la déformation semblant indiquer une évolution de la structure amorphe de l'amidon thermoplastique avec la déformation est observée.

Plus précisément, lorsque la déformation est faible (20%), aucune évolution n'est observée. Dans ce cas la déformation n'a pas permis de créer d'ordre dans le matériau. En augmentant la déformation, on constate un épaulement, vers  $2\theta \approx 17^\circ$ , d'autant plus visible que la déformation augmente.

Afin de tenter de préciser cette évolution structurale, les diffractogrammes de l'amidon de pomme de terre non déformé et déformé à 20% et 190% ont été déconvolués suivant la méthode utilisée dans la partie 2.2.3. Les résultats sont présentés sur la figure 3.30.

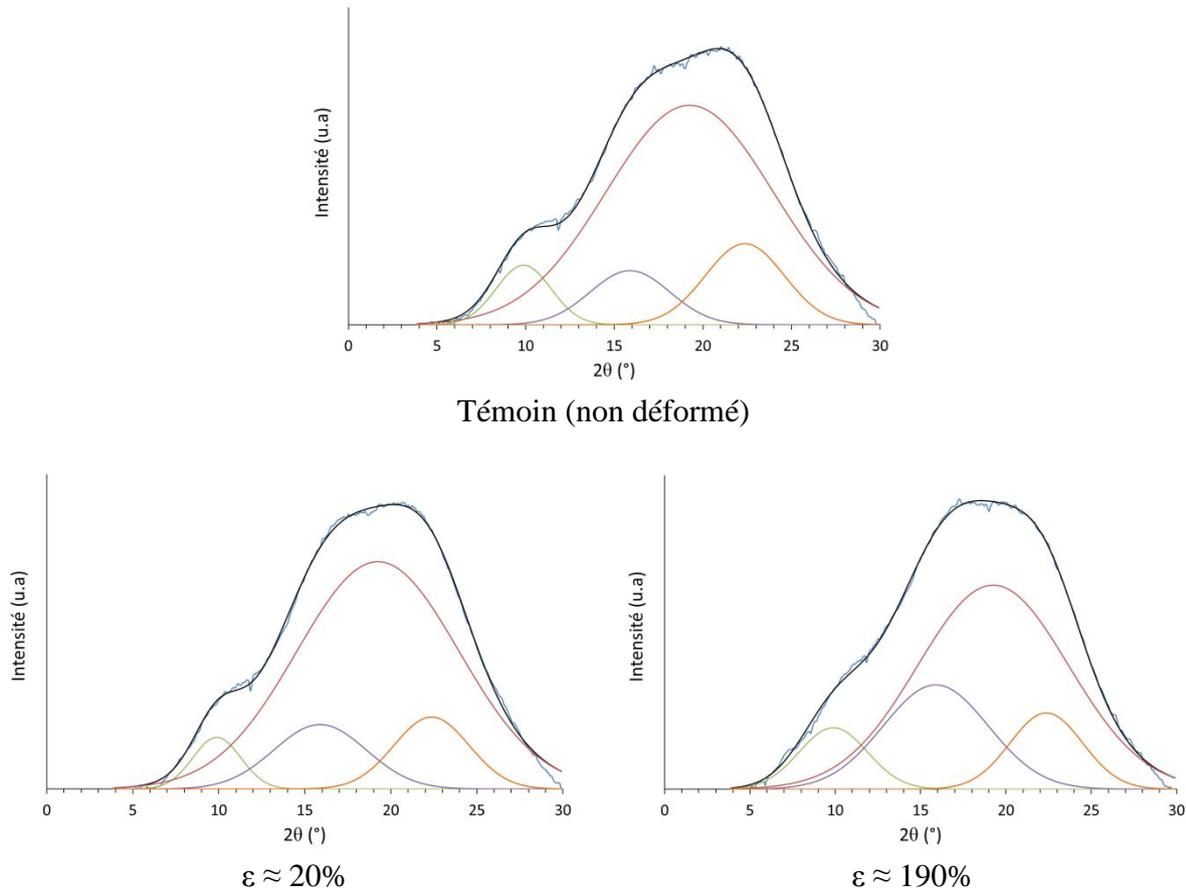


Figure 3.30 : Déconvolution des diffractogrammes de l'amidon thermoplastique de pomme de terre non déformé et après déformation de 20% et 190%

La déconvolution des profils indique que l'intensité du pic à  $2\theta = 16^\circ$  augmente avec la déformation, les autres pics conservant leurs caractéristiques initiales. Cette position du pic correspond à un pic caractéristique de la structure type A [16]. En outre Bayer et al. ont attribué ce pic à la présence d'arrangements de doubles hélices. Ainsi il semble qu'avec la déformation cette quantité de doubles hélices augmente. De même que dans le cas de l'humidité (figure 3.13), il apparaît que la déformation induit la formation de zones localement ordonnées dans le matériau.

Là encore, bien que ce pic ne soit pas clairement défini et qu'il possède une largeur à mi-hauteur entre celle d'un « pic amorphe » et d'un « pic cristallin », cette déconvolution suggère la présence d'arrangements locaux en faibles proportions.

Ces résultats montrent donc que, bien qu'il n'y ait pas de cristallisation induite par déformation, des zones localement ordonnées sont induites par la déformation.

Afin de déterminer si une orientation des chaînes macromoléculaires a lieu durant la déformation, une intégration sectorielle des clichés de diffraction a été menée. Les résultats sont présentés sur la figure 3.31.

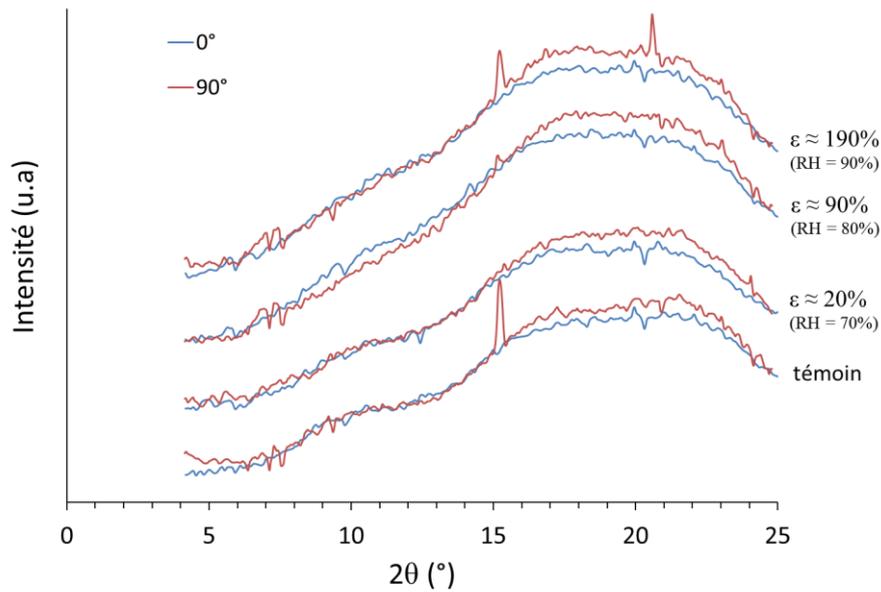


Figure 3.31 : Diffractogrammes de l'amidon thermoplastique de pomme de terre dans le sens de traction ( $0^\circ$ ) et transverse ( $90^\circ$ ) en fonction du taux de déformation à  $T_d=55^\circ\text{C}$

Les courbes de la figure 3.31 représentent les diffractogrammes d'amidon thermoplastique de pomme de terre non déformé (témoin) et déformé à 20, 90 et 190%. Ces diffractogrammes ont été obtenus par intégration du signal dans le sens de traction ( $0^\circ$ ) et dans le sens transverse ( $90^\circ$ ). En effet, dans le cas d'une orientation des chaînes macromoléculaires durant l'étirage, le diffractogramme obtenu dans le sens transverse aura une intensité plus importante que celui obtenu dans le sens de traction, cette différence d'intensité augmentant avec le degré d'orientation des chaînes.

Ces diffractogrammes montrent une faible évolution entre les différents échantillons. Cependant, la différence d'intensité entre les diffractogrammes dans le sens transverse et le sens de sollicitation semble un peu plus élevée lorsque l'échantillon est déformé. Ceci étant, cette différence reste très faible ce qui semble montrer que la déformation de l'amidon ne se fait pas par orientation et déploiement des chaînes macromoléculaires dans l'axe d'étirage mais plutôt que la déformation de l'amidon se fait par intercalation de blocs.

### 3.4 Conclusions

Ces différentes caractérisations nous ont permis de mettre en évidence trois relaxations structurales dans l'amidon thermoplastique : une principale ( $T_\alpha$  associée à  $T_g$ ) et deux secondaires. Il a également été montré que la composition de l'amidon n'a pas d'effet sur ces transitions. En revanche, l'eau a un effet plastifiant et influence fortement la transition vitreuse. Cette évolution de la  $T_g$  va impacter les propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques, ceux-ci vont présenter une ductilité plus importante avec l'eau. Il semblerait que les propriétés mécaniques dépendent aussi de la composition des amidons thermoplastiques et que la ductilité augmente avec l'amylopectine. Il est certainement plus probable que cette ductilité dépende plutôt de l'origine des amidons thermoplastiques et des paramètres de mise en œuvre

qui influent fortement sur les masses moléculaires, la diminution de celles-ci semblant diminuer la ductilité des matériaux. Enfin, aucune orientation ni cristallinité induite par étirage n'ont été observées dans nos conditions d'essais ; cependant, une évolution des amidons amorphes semble avoir lieu pendant la déformation.

## 4 Conclusions

Cette étude a porté sur la caractérisation des propriétés thermomécaniques des amidons à l'état natif et thermoplastique (c'est à dire déstructuré).

Concernant les amidons natifs il a été montré que, selon leur origine botanique, leur morphologie et leur structure sont différentes. Il a également été montré que la température de fusion dépend fortement du type de structure cristalline. De plus les résultats obtenus montrent que le comportement de ces amidons natifs est aussi influencé par l'eau. Il a été observé que la présence d'eau avait un impact sur la fusion des cristaux de l'amidon natif. En effet, avec l'augmentation de la teneur en eau, la température de fusion diminue jusqu'à une température caractéristique de ces matériaux, à savoir la température de gélatinisation durant laquelle les structures cristalline et granulaire sont détruites.

La seconde partie de cette étude s'est attachée à étudier la déstructuration de l'amidon via différentes techniques de mise en œuvre. Il a été montré que suivant le mode d'élaboration une rétrogradation de l'amidon pouvait avoir lieu et que l'extrusion était la technique la plus appropriée pour obtenir un amidon thermoplastique amorphe. Cependant il a été observé qu'une cristallisation induite pendant la mise en œuvre peut intervenir (cas de l'amylomaïs) et également que la mise en œuvre par extrusion peut engendrer une dégradation des macromolécules, à l'instar du cas des thermoplastiques conventionnels.

Les caractérisations menées sur les amidons thermoplastiques ont dans un premier temps permis de mettre en évidence différentes relaxations : une principale ( $T_g$ ) et deux secondaires attribuées à des mouvements locaux de la chaîne carbonée et des groupements méthylols. La composition des amidons ne semble pas avoir d'effet sur ces transitions, contrairement à la teneur en eau. En effet il a été mis en évidence que l'augmentation de la teneur en eau induisait une diminution de la  $T_g$  mais également une forte diminution de la valeur du module de conservation au niveau du plateau caoutchoutique. Cette diminution de  $E'$  avec l'augmentation de la teneur en eau a été attribuée à une forte diminution du nombre d'interactions hydrogène entre les chaînes amyloacées.

La caractérisation structurale de l'amidon thermoplastique a également mis en évidence que la teneur en eau avait une influence sur la structure du matériau. En effet il a été montré que l'augmentation de la teneur en eau favorisait l'apparition de zones localement ordonnées même si la nature de ces domaines n'a pu être déterminée.

Enfin le comportement mécanique de l'amidon en fonction de la température et de l'humidité relative a été étudié. Un caractère fragile est observé dès lors que l'amidon est étiré à l'état vitreux. Lorsqu'il est étiré à température supérieure à  $T_g$ , l'amidon présente un

comportement ductile caractérisé par un régime de déformation plastique homogène, des contraintes appliquées faibles et un allongement à rupture voisin de 100%. En outre aucun stade de durcissement n'a été observé quelles que soient la nature de l'amidon et les conditions de sollicitation. Cette partie de l'étude souligne par ailleurs la difficulté omniprésente de prendre en compte le couplage humidité/température/temps pour pouvoir caractériser l'état structural dans lequel chaque matériau est sollicité mécaniquement.

L'étude de l'évolution structurale induite par déformation a montré que bien qu'aucun phénomène de cristallisation induite par étirage n'avait lieu lors de la déformation, des domaines localement ordonnés pouvaient être créés pour certaines conditions d'étirage. De plus aucune orientation des chaînes macromoléculaires n'a été observée ce qui semble indiquer que la déformation plastique de l'amidon est plutôt accommodée par des mécanismes d'intercalation qui préservent la quasi isotropie.

De manière globale, cette étude met en évidence des comportements mécaniques plutôt médiocres de l'amidon, contraignant ainsi fortement son utilisation en tant que matériau. En particulier, sa forte hydrophilie ne permet pas d'avoir un matériau stable aux propriétés constantes. Afin d'essayer de les améliorer, une solution possible est de greffer des molécules hydrophobes sur les groupements hydroxyles de l'amidon. Dans ce cas sa sensibilité à l'eau va être fortement réduite voir supprimée. Des amidons ayant subi ce type de modifications sont étudiés dans le chapitre suivant.

- Les amidons thermoplastiques ont été mis en œuvre par extrusion. Les conditions d'élaboration utilisées induisent une dégradation des chaînes d'amylopectine d'autant plus marquée que la teneur en amylose est importante. Les matériaux obtenus sont à l'état amorphe excepté l'amylomais.
- La température de transition vitreuse est située vers 85°C pour les amidons contenant ≈14% d'eau (stockés à 58%RH, 20°C) et vers 40°C pour ceux contenant ≈17% d'eau (stockés à 89%RH, 20°C).
- Deux relaxations secondaires ont été mises en évidence, l'une indépendante de la teneur en eau (vers -40°C) est attribuée à des mouvements locaux de la chaîne carbonée, l'autre à plus basse température, dépendante de la teneur en eau est associée aux mouvements des groupements méthylols.
- A l'état caoutchoutique, la ductilité des amidons augmente avec la teneur en amylopectine. Toutefois, la taille des chaînes d'amylopectine étant différente selon les matériaux, l'amélioration de l'étirabilité peut aussi être attribuée à l'augmentation de la masse moléculaire de l'amylopectine.
- Aucune orientation macromoléculaire n'est mise en évidence même pour des taux de déformation importants.



## Chapitre 4 : Etude de l'amidon greffé

Le chapitre précédent a mis en évidence la forte variabilité des propriétés thermomécaniques ainsi que la complexité de mettre en œuvre l'amidon thermoplastique lorsque celui-ci est plastifié par plastification externe. En particulier, les propriétés de ces matériaux sont fortement dépendantes de l'humidité ambiante ce qui les rend instables dans le temps. De ce fait, leurs propriétés mécaniques évoluent et se dégradent dans le temps.

Afin de pallier ce problème, une solution est de plastifier les amidons thermoplastiques de manière interne, c'est-à-dire en greffant des molécules sur les chaînes amyliques. Ainsi ce chapitre de thèse portera sur l'étude de la structure et des propriétés thermomécaniques d'amidons de différentes natures ayant subi une substitution des 3 groupements hydroxyles par des chaînes alkyles de différentes longueurs.

Dans ce cadre, trois amidons d'origines botaniques différentes : les amidons de maïs cireux, de pomme de terre et l'amylomaïs ont été plastifiés de manière interne, les plastifiants étant des chaînes grasses issues du monde végétal d'une longueur variant de 8 à 16 carbones. Les amidons greffés ainsi obtenus restent des matériaux 100% biosourcés. L'influence de la composition des amidons ainsi que de la longueur des chaînes alkyles sur les propriétés et la structure de ces matériaux va être étudiée.

# 1 Structure et sensibilité à l'eau des amidons greffés

## 1.1 Teneur en eau

La teneur en eau des amidons greffés a été déterminée par ATG. Les courbes pour l'amidon de pomme de terre greffé sont présentées sur la figure 4.1. La courbe de ce même amidon thermoplastique non modifié est aussi présentée à titre de comparaison.

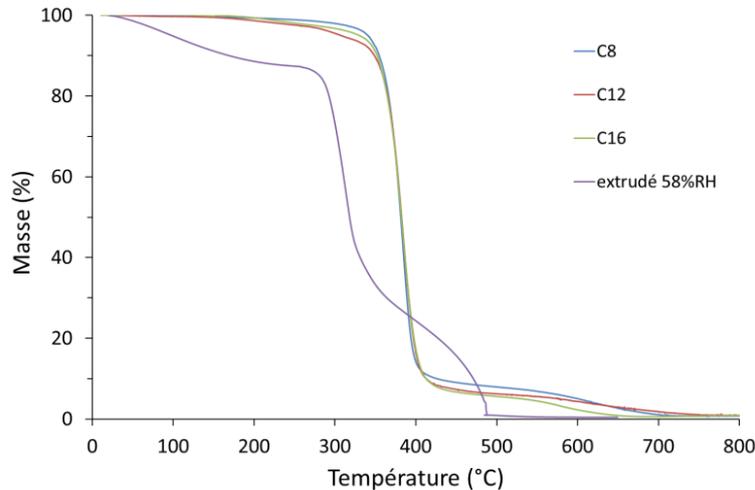


Figure 4.1 : Courbes ATG des amidons de pomme de terre greffés (C8, C12 et C16) sans conditionnement et de l'amidon de pomme de terre extrudé stocké à 58% RH

Comme mentionné dans le chapitre 3, dans le cas des amidons extrudés et stockés à 58% RH, une perte de masse de l'ordre de 13wt%, associée à la perte d'eau du matériau, est observée jusqu'à 250°C. Cette perte de masse n'est pas observée dans le cas des amidons greffés ce qui permet de vérifier que tous les groupements OH de l'amidon sont substitués par les chaînes alkyles qui rendent ces matériaux hydrophobes.

Une seconde perte de masse plus importante attribuée à la dégradation de l'amidon est observée vers 300°C pour l'amidon thermoplastique. Dans le cas des amidons greffés, une première chute inférieure à 10% est observée dans cette gamme de température, suivie d'une chute plus importante vers 400°C. La première chute pourrait être attribuée à la partie amylicée des amidons greffés, la seconde aux chaînes alkyles. Toutefois, si on calcule le pourcentage massique des chaînes glucosiques par rapport aux chaînes alkyles (tableau 4.1) on constate qu'il varie de 30% pour l'amidon C8 à 18% pour l'amidon C16.

	C8	C12	C16
Masse de 3 chaînes alkyles (g/mol)	381	549	717
Teneur en amidon (%)	30	22	18

Tableau 4.1 : Masse des chaînes alkyles greffées par unité glucosique et teneur en amidon dans chacun des matériaux (obtenue par rapport à la masse d'une unité glucosique greffée : 159 g/mol)

Le greffage des chaînes alkyles a donc permis d'augmenter la stabilité thermique des amidons. L'origine de cette amélioration n'est pas clairement identifiée. Cependant, Aburto et al. [95] ont supposé que l'augmentation de la stabilité thermique est due à la substitution des groupements hydroxyles par les chaînes greffées. En considérant que la dégradation de l'amidon résulte de l'élimination des groupements hydroxyles accompagnée par une dépolymérisation des chaînes d'amidon [73], la présence de ces chaînes alkyles empêche leur élimination et de ce fait améliore la stabilité thermique des amidons.

## 1.2 Structure

La structure des films d'amidons greffés a été étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des différents amidons sont présentés sur la figure 4.2.

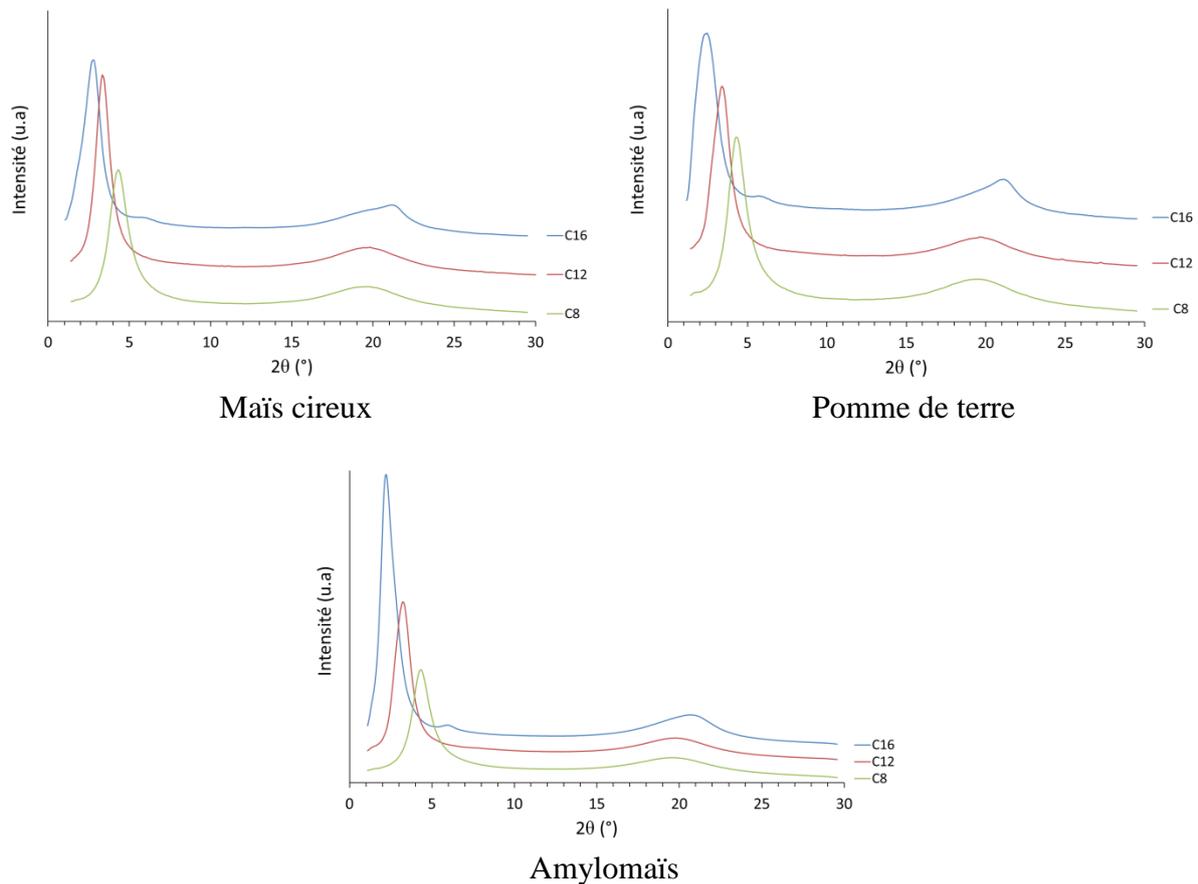


Figure 4.2 : Diffractogrammes des films d'amidons greffés

Pour une longueur de chaîne alkyle donnée, les diffractogrammes obtenus sont similaires quelle que soit l'origine botanique de l'amidon. En outre, un premier pic de forte intensité vers  $2\theta = 2 - 5^\circ$  est observé. Il se déplace vers les petits angles lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente. Ce pic de diffraction aux petits angles témoigne d'un arrangement à plus grande distance dans le matériau, c'est à dire à l'échelle du nanomètre. De

plus le déplacement vers les plus petits angles de ce pic avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle indique une augmentation de la distance entre les plans à l'origine de ce signal. Ce pic se déplaçant vers les petits angles avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle, il peut donc être attribué à des plans contenant les chaînes amyliées. Par ailleurs, avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle, son intensité augmente indiquant que plus la chaîne alkyle est longue, plus cet arrangement est régulier. Ceci est confirmé par la présence d'un second pic vers  $2\theta = 6^\circ$  pour les amidons dont les chaînes greffées comportent 16 carbones, celui-ci correspondant à la réflexion d'ordre 2 du pic principal.

Aux plus grands angles, un second pic plus large, caractéristique d'un arrangement à l'échelle atomique, est observable aux environs de  $2\theta = 20^\circ$  pour tous les amidons. Contrairement au pic situé aux petits angles, la position de celui-ci n'est pas influencée par la longueur de la chaîne alkyle. Une attention particulière sera portée à ce pic dans la partie suivante.

### 1.2.1 Modélisation de la structure à l'échelle nanométrique

A partir de ces résultats, une description de la structure de ces matériaux a été envisagée. A noter que la présence d'un pic principal de diffraction situé aux petits angles et dont la position diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes greffées a déjà été observée dans le cas de la cellulose modifiée [68][96]. Bien que la structure de ce matériau ne soit pas parfaitement déterminée, différents auteurs dont Arici et al. [96] ont montré que ce pic est caractéristique d'une structure en feuillets. Une représentation schématique de cette structure (figure 4.3) a été proposée par Crépy et al. [68], dans laquelle les chaînes carbonées de la cellulose s'organisent parallèlement dans des plans, séparés par les chaînes latérales orientées perpendiculairement aux plans.

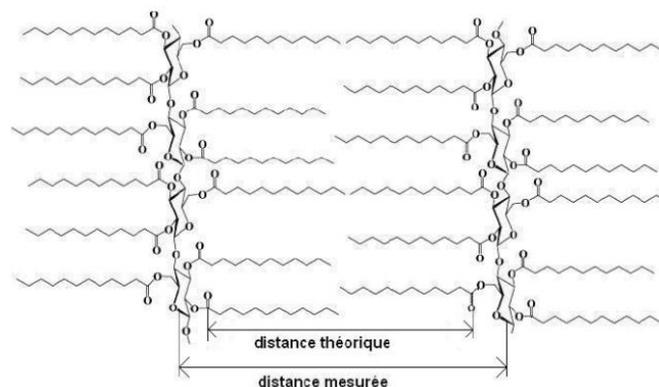


Figure 4.3 : Modèle structural proposé pour la cellulose [68]

Ce modèle, schématisé dans le cas de la cellulose sur la figure 4.3, a été déduit en comparant les distances inter-chaînes cellulosiques avec les distances théoriques en considérant que les chaînes esters adoptent une conformation zig-zag plane.

Dans le but de proposer également un modèle structural dans le cas des amidons greffés, la même démarche a été suivie. La détermination des distances inter-chaînes amylicées à partir de la position du pic de diffraction ainsi que la distance théorique sont présentées ci-après.

- **Détermination de la distance inter-chaînes amylicées** (distance inter-réticulaire correspondant au pic de diffraction observé aux petits angles)

La distance inter-chaînes amylicées des différents échantillons est calculée à partir de la position des pics mesurés sur les diffractogrammes à l'aide de la loi de Bragg.

- **Détermination de la distance théorique**

Pour déterminer cette distance, différentes hypothèses sont émises :

- les chaînes alkyles sont orientées perpendiculairement aux chaînes amylicées,
- les chaînes alkyles adoptent une conformation zigzag planaire
- les chaînes alkyles ne s'interpénètrent pas, c'est à dire qu'elles sont disposées « face à face » sans s'entrecroiser.

La détermination de la longueur théorique des chaînes alkyles est obtenue en considérant des chaînes linéaires. La distance  $d_1$  correspondant à la distance entre 2 carbones consécutifs a été déterminée à partir de la longueur d'une liaison C-C et de l'angle entre deux liaisons consécutives (figure 4.4).

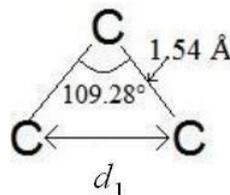


Figure 4.4 : Distance entre les atomes de carbone d'une chaîne carbonée linéaire

De cette distance entre les liaisons des atomes de carbones d'une chaîne, il est possible de déterminer la longueur d'une chaîne de  $n$  carbones composée de  $n-1$  liaisons.

Dans ce cas, la longueur de la chaîne est de :  $d = \frac{n-1}{2} \times d_1$  avec  $d_1 = 2.51 \text{ \AA}$ .

Néanmoins, la distance de la longueur de la chaîne alkyle ne prend pas en compte la longueur de la liaison O-C qui la relie à la chaîne amylicée. Afin d'avoir une distance théorique allant d'une chaîne amylicée à une autre, une distance  $d_2 = 2.25 \text{ \AA}$ , correspondant à la distance entre deux atomes de carbone liés à un atome d'oxygène, est ajoutée. Ainsi la longueur  $d$  de la chaîne alkyle et du groupement la reliant à la chaîne amylicée est égale à :

$$d = \frac{n-1}{2} \times d_1 + d_2$$

De fait, la distance théorique entre deux plans de chaînes d'amidon, si l'on considère que les chaînes alkyles ne s'interpénètrent pas, se définit par :  $d_{th} = 2 \times d$ .

La figure 4.5. présente la comparaison des distances théoriques et mesurées entre les chaînes amyliques pour chaque amidon en fonction du nombre de carbones sur la chaîne alkyle selon ce modèle simple.

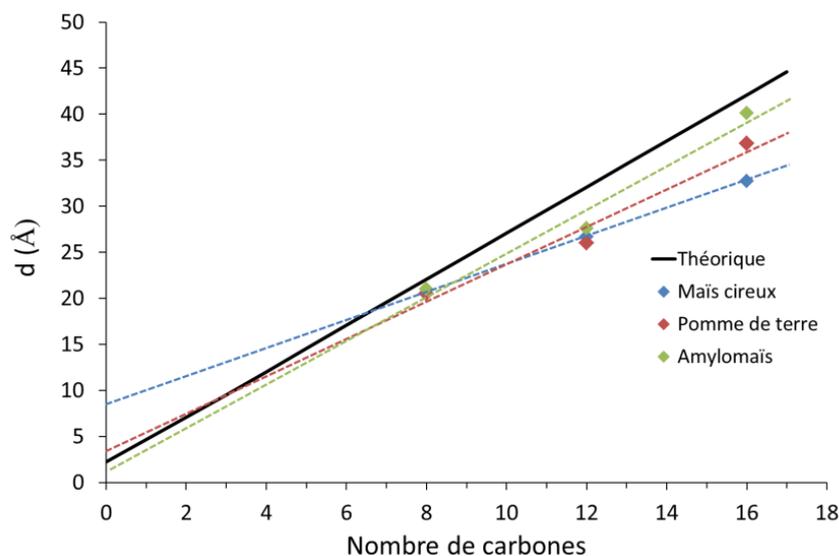


Figure 4.5 : Evolution de la distance entre les chaînes amyliques en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle

Ces courbes mettent en évidence que, quelle que soit l'origine botanique de l'amidon, la courbe expérimentale ne correspond pas au modèle théorique. De plus, un comportement différent en fonction de l'origine botanique de l'amidon est observé pour les chaînes alkyles comportant 16 carbones.

Pour les amidons C8, les valeurs mesurées sont équivalentes aux valeurs théoriques. Dans ce cas de figure le modèle proposé semble donc validé. En particulier ceci suggère que les chaînes alkyles ne s'interpénètrent pas.

En ce qui concerne les amidons C12 il apparaît que, d'une part la distance expérimentale est inférieure à la distance théorique, et que d'autre part cette distance est la même quelle que soit l'origine botanique de l'amidon. Ceci indique que pour ces amidons il est nécessaire d'envisager que les chaînes alkyles soient interpénétrées sur une distance d'environ 5Å.

Enfin s'agissant des amidons C16, là encore la distance mesurée est inférieure à la distance théorique. De plus il apparaît cette fois-ci que l'origine botanique de l'amidon a une influence sur l'arrangement structural des chaînes alkyles. En particulier, les résultats obtenus suggèrent, dans le contexte du modèle, une forte interpénétration des chaînes dans le cas du maïs cireux.

Ainsi ces résultats montrent que le modèle proposé ne s'applique à l'amidon que lorsque les chaînes greffées sont courtes. Lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente, les distances inter-chaînes amyliques diminuent et s'éloignent de plus en plus des valeurs théoriques. Ceci nécessite, là encore, d'envisager un entrecroisement des chaînes alkyles, comme le montre la figure 4.6.b.

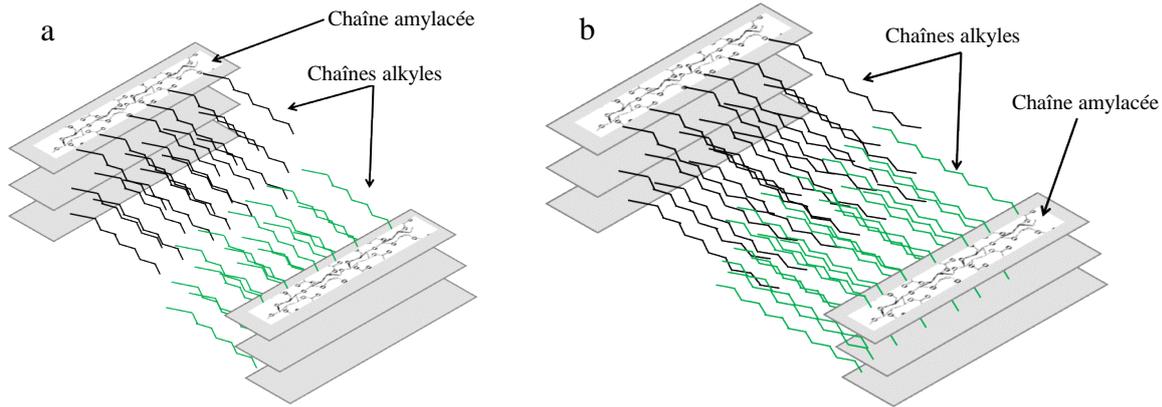


Figure 4.6 : Représentation de la structure proposée pour les amidons greffés a : C8, b : C12 et C16

Cependant, outre cette hypothèse d'interpénétration, une inclinaison des chaînes alkyles entre les chaînes amylocées (figure 4.7) peut aussi expliquer que la distance mesurée pour ces amidons soit inférieure à la distance théorique [96] [97].

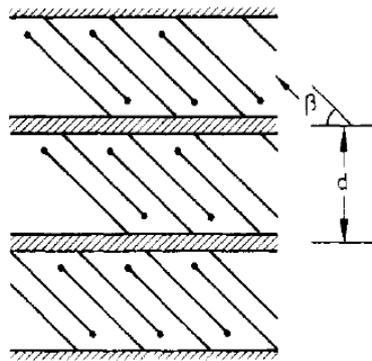


Figure 4.7 : Représentations structurales possibles de l'amidon greffé, C12 et C16 (d'après [97])

### 1.2.2 Détermination de la structure à l'échelle atomique

Les diffractogrammes des amidons greffés présentent en plus du pic principal aux petits angles, un pic moins intense et plus large aux grands angles comme représenté sur la figure 4.8. Ce pic caractéristique de la structure à l'échelle atomique renseigne sur l'arrangement structural des chaînes alkyles.

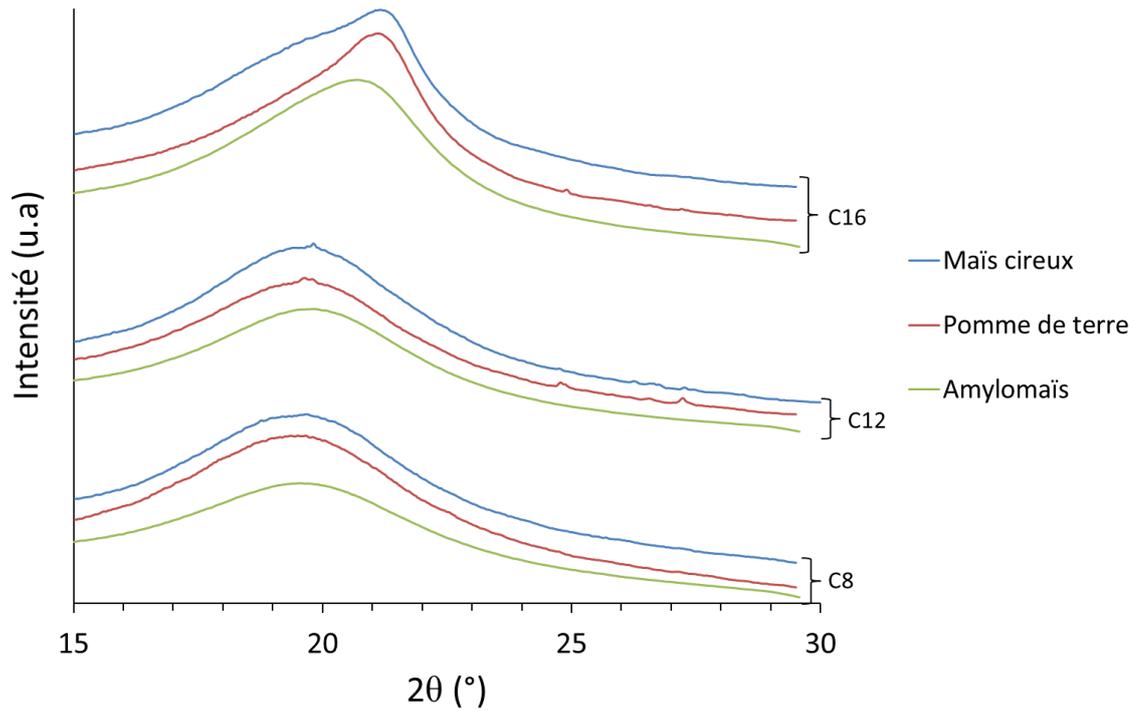


Figure 4.8 : Diffractogrammes des films d'amidon greffés dans la région  $2\theta \approx 20^\circ$

Pour une longueur de chaîne alkyle donnée, les différents diffractogrammes obtenus sont similaires quelle que soit l'origine botanique de l'amidon. Néanmoins pour un amidon donné, il apparaît que ce profil évolue avec la longueur de la chaîne alkyle. Les amidons dont les chaînes greffées sont composées de 8 ou 12 carbones présentent sur leurs diffractogrammes un pic diffus caractéristique d'un matériau amorphe. La position de ce pic n'est pas influencée par la longueur de la chaîne alkyle. Une évolution du profil d'intensité est observée pour les amidons dont les chaînes alkyles greffées contiennent 16 carbones. Pour mieux comprendre la forme observée, une déconvolution de ce pic pour l'amidon de maïs cireux est présentée sur la figure 4.9.

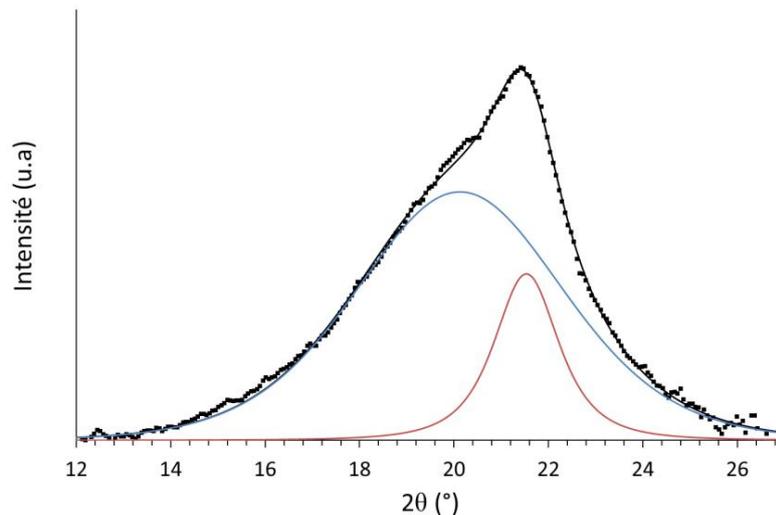


Figure 4.9 : Déconvolution du profil d'intensité de l'amidon de maïs cireux C16

Cette déconvolution montre que ce diffractogramme se décompose en deux pics distincts. Un premier pic large, centré à  $2\theta = 20^\circ$ , correspondant aux pics diffus observés pour les amidons greffés avec des chaînes alkyles de 8 et 12 carbones. Un second pic, plus fin et centré vers  $2\theta = 21.5^\circ$  caractéristique d'un état plus ordonné, suggère la présence d'une phase cristalline dans le matériau, formée par les chaînes alkyles. Ainsi, ces analyses mettent en évidence la présence d'une structure cristalline ou au moins d'un arrangement régulier des chaînes alkyles lorsqu'elles comportent 16 carbones. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [98] dans lesquels il a été montré que ce type de chaîne peut cristalliser lorsqu'elle comporte au minimum 12 carbones et que la structure cristalline formée est de type hexagonale. Le pic diffu indique quant à lui que les chaînes alkyles C8 et C12 ne présentent pas d'arrangement particulier et forment donc des couches amorphes.

Une étude in-situ de l'évolution des matériaux en fonction de la température a été menée dans le but de confirmer la présence d'une structure cristalline des chaînes alkyles. La figure 4.10 présente l'évolution du pic aux grands angles en fonction de la température ainsi que le thermogramme de l'amidon de maïs cireux greffé avec des chaînes alkyles de 16 carbones.

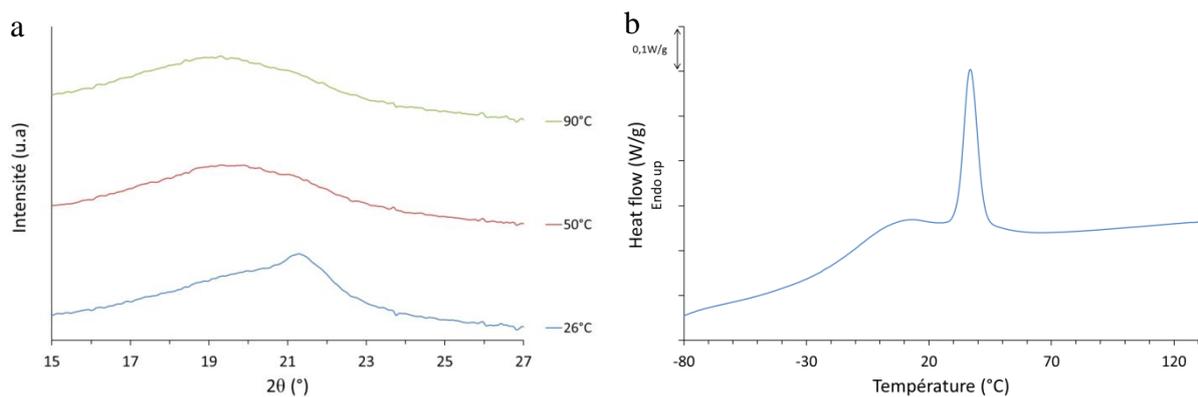


Figure 4.10 : a : Evolution du diffractogramme en fonction de la température et b : Thermogramme obtenu lors de la première chauffe pour le maïs cireux C16

La figure 4.10.a montre une évolution du profil de diffraction en fonction de la température. En effet, à 26°C, le profil est composé, comme expliqué précédemment, de deux pics dont un ( $2\theta \approx 21.5^\circ$ ) caractéristique de la structure cristalline des chaînes alkyles. Lors de l'augmentation de la température ce pic disparaît pour laisser place à un unique pic diffu, n'évoluant pas avec la température, signe que la structure initialement présente est effacée par l'augmentation de température, et que les domaines formés par les chaînes alkyles sont devenus amorphes. La fusion d'une structure cristalline lors de la chauffe est confirmée par le thermogramme présent sur la figure 4.10.b. En effet, celui-ci présente un pic endothermique vers 40°C. La température de ce pic, correspondant à la température de disparition du pic de diffraction, justifie que cet endotherme soit attribué à la fusion de la phase cristalline formée par les chaînes alkyles. Notons que la fraction cristalline représente environ 12% de la part des chaînes alkyles dans le matériau (taux de cristallinité obtenu à partir de  $\Delta H_f^0 = 153 \text{ J/g}$  pour la paraffine C16).

## 2 Etude du comportement thermique

Le comportement thermique des différents films d'amidons greffés a été étudié par DSC. Les différents thermogrammes obtenus lors de la deuxième chauffe, après effacement du passé thermique des matériaux, sont présentés sur la figure 4.11.

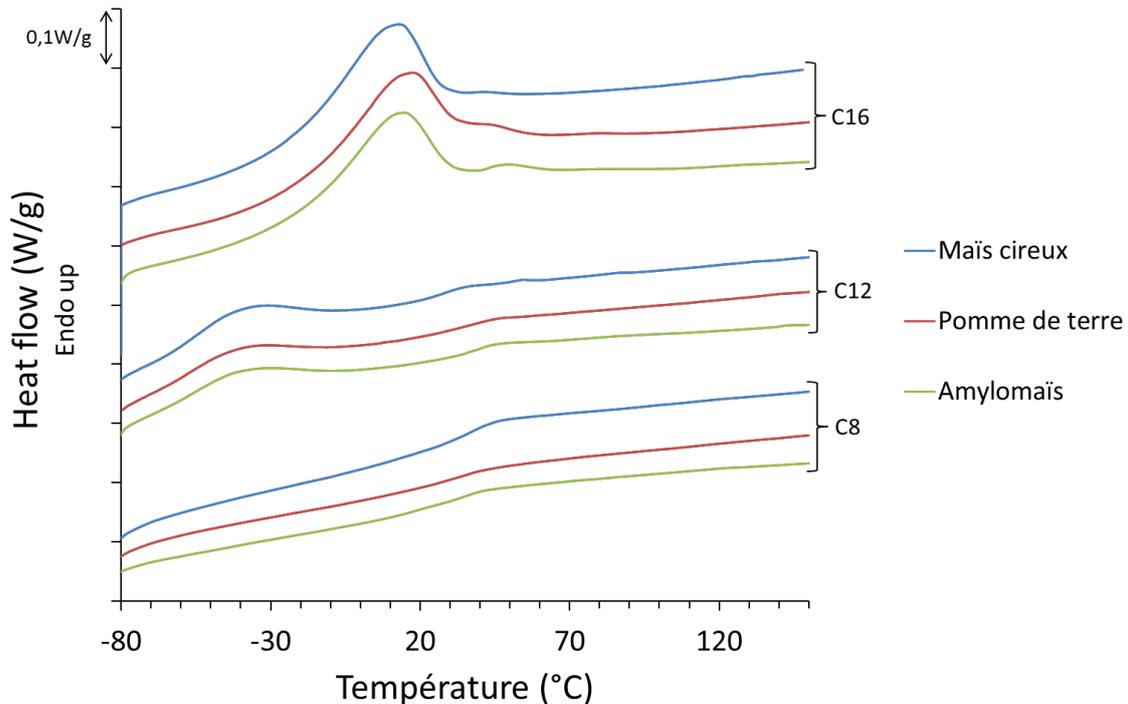


Figure 4.11 : Thermogrammes des films d'amidons greffés

Les amidons greffés présentent des comportements thermiques différents en fonction de la longueur des chaînes alkyles mais ceux-ci ne semblent pas influencés par la nature de l'amidon.

Dans le cas des films C8, seul un saut de  $C_p$  est observable vers 30 - 40°C pour tous les amidons. Ce saut de  $C_p$  est attribué à une transition vitreuse. Les films C12 présentent, en plus de cette  $T_g$  vers 35°C, une seconde  $T_g$  à basse température caractérisée par un saut de  $C_p$  vers -50°C. Enfin pour les films C16, deux  $T_g$  sont observées, l'une vers -5°C, la seconde vers 40 - 50°C. Un endotherme vers 20°C caractéristique d'une fusion, est également présent sur les thermogrammes des films C16. Il s'agit de la fusion de la structure cristalline des chaînes alkyles évoquée précédemment.

Contrairement à la  $T_g$  basse température, la  $T_g$  haute température (30 - 40°C) clairement observée sur les films C8 et C12 ne semble pas être influencée par la longueur des chaînes alkyles. Cependant, pour les films C16, elle paraît légèrement décalée vers les hautes températures.

En accord avec la représentation structurale précédemment proposée, la présence de deux transitions vitreuses sur les thermogrammes suggère que le matériau n'est pas homogène

et qu'il existe au sein des films des zones de ségrégation des chaînes alkyles ou amylicées, chacune de ces zones ayant sa propre  $T_g$ .

Afin de compléter ces observations, les matériaux ont également été étudiés par DMA. La figure 4.12 présente l'évolution de  $E'$  en fonction de la température entre  $-100$  et  $100^\circ\text{C}$  ainsi que l'évolution de  $\tan \delta$  pour des températures inférieures à  $0^\circ\text{C}$  pour l'amidon de maïs cireux.

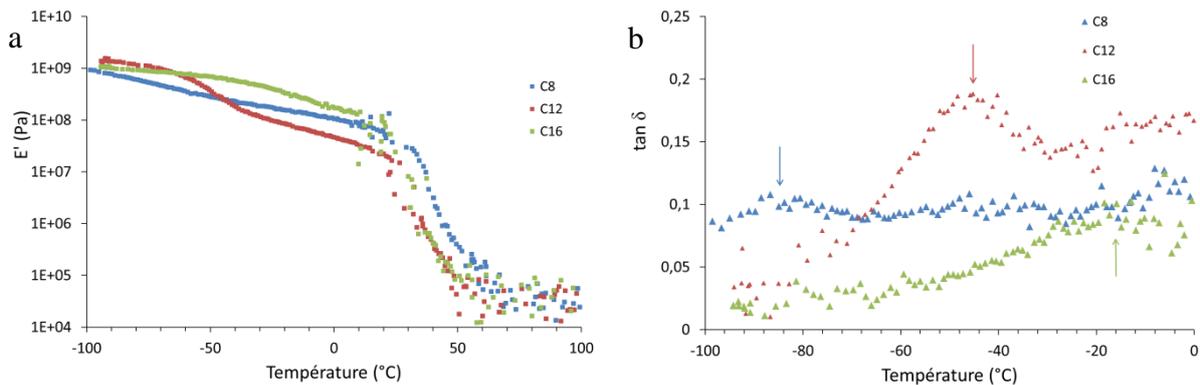


Figure 4.12 : Evolution de a :  $E'$  et b :  $\tan \delta$  en fonction de la température pour l'amidon de maïs cireux C8, C12 et C16

Comme dans le cas de l'analyse par DSC, deux relaxations sont observées sur les courbes présentant l'évolution de  $E'$  en fonction de la température. Une relaxation importante vers  $40^\circ\text{C}$ , ne dépendant pas de la longueur des chaînes alkyles greffées et une relaxation de plus faible amplitude à basse température qui elle dépend de la longueur des chaînes alkyles. La figure 4.12.b. présente l'évolution de  $\tan \delta$  caractéristique de ces relaxations basses températures. Ces courbes présentent clairement une augmentation de la température de ces relaxations avec la longueur des chaînes alkyles. En effet, une relaxation vers  $-90^\circ\text{C}$  est observée pour l'amidon greffé avec des chaînes alkyles C8, qui ne pouvait être observée sur la gamme de température utilisée en DSC. Cette relaxation est déplacée vers  $-40^\circ\text{C}$  et  $-15^\circ\text{C}$  pour les chaînes alkyles C12 et C16 respectivement.

Il apparait également que la relaxation à basse température induit une chute de  $E'$  nettement plus marquée dans le cas du C12 que dans le cas du C8. Ces deux matériaux étant amorphes, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle induit donc une diminution de la rigidité du matériau. En effet, à température ambiante, l'amidon greffé en C12 présente un module  $E'$  plus faible que les matériaux greffés en C8 et C16. Cette forte diminution de  $E'$  n'est pas observée dans le cas des matériaux ayant une chaîne alkyle C16, probablement en raison de leur nature semi-cristalline. Enfin, la valeur du module  $E'$  observée au niveau du plateau caoutchoutique est faible, de l'ordre de  $0.1 \text{ MPa}$ , quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle. Ceci indique que cette valeur de  $E'$  ne dépend pas de la longueur des chaînes alkyles, les enchevêtrements sont uniquement formés par les chaînes amylicées et en nombre réduit.

- **Attribution de la Tg basse température**

La Tg basse température est fortement dépendante de la longueur des chaînes alkyles. En effet celle-ci augmente avec la longueur de la chaîne. Un résultat similaire a été observé pour des esters cellulosiques [68]. Dans ce cas, cette Tg a été attribuée à la phase amorphe des chaînes alkyles. Son augmentation avec la longueur des chaînes alkyles greffées reflèterait alors l'augmentation de la rigidité des chaînes de la phase amorphe qui se trouve contrainte par un taux croissant de phase cristalline.

- **Attribution de la Tg haute température**

La Tg basse température étant attribuée aux chaînes alkyles, la Tg haute température correspond donc à la relaxation des chaînes amylicées. Celle-ci est faiblement affectée par la longueur des chaînes alkyles comme le montrent les résultats obtenus en DMA. De même ces résultats indiquent que cette Tg ne dépend pas non plus de l'origine botanique et donc de la composition de l'amidon.

### 3 Etude du comportement mécanique

#### 3.1 Influence de la composition de l'amidon et de la longueur des chaînes alkyles

L'influence de la composition des amidons ainsi que de la longueur des chaînes alkyles greffées sur le comportement mécanique des différents matériaux a été étudiée par traction uniaxiale. Les courbes contrainte-déformation nominales obtenues pour un étirage à température ambiante sont représentées sur la figure 4.13. Les valeurs de module d'Young, de contrainte seuil et d'allongement à la rupture, calculées à partir de ces courbes, sont présentées dans le tableau 4.2.

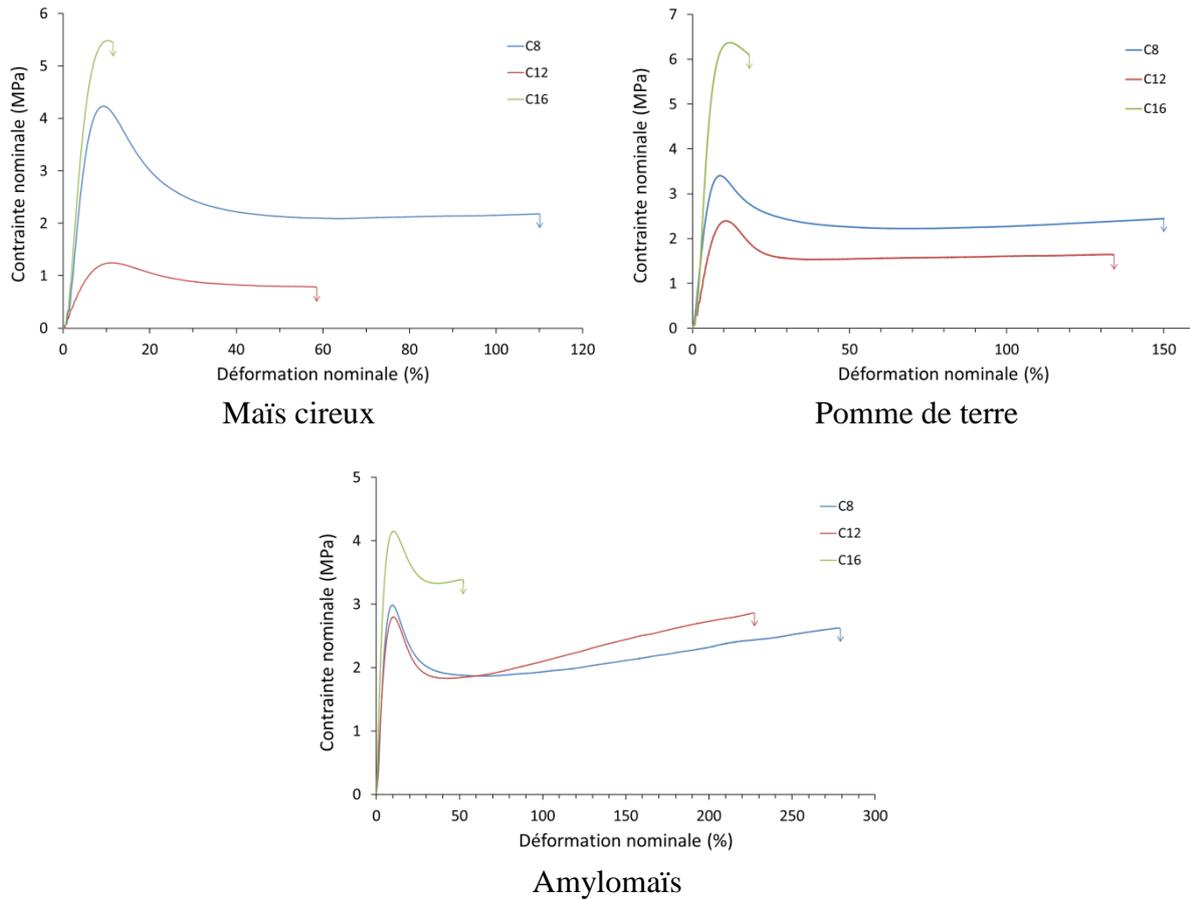


Figure 4.13 : Courbes de traction des différents amidons greffés en fonction de la longueur de la chaîne alkyle,  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ ,  $T_d = 22^\circ C$

		E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Mais cireux	C8	$86 \pm 2$	$4.2 \pm 0.1$	$114 \pm 31$
	C12	$24 \pm 5$	$1.6 \pm 0.3$	$56 \pm 25$
	C16	$104 \pm 3$	$5.4 \pm 0.1$	$12 \pm 2$
Pomme de terre	C8	$68 \pm 6$	$3.8 \pm 0.4$	$150 \pm 35$
	C12	$40 \pm 3$	$2.5 \pm 0.1$	$133 \pm 35$
	C16	$122 \pm 2$	$6.5 \pm 0.1$	$13 \pm 5$
Amylomaïs	C8	$64 \pm 2$	$3.1 \pm 0.1$	$276 \pm 19$
	C12	$52 \pm 1$	$2.8 \pm 0.1$	$216 \pm 30$
	C16	$81 \pm 1$	$4.1 \pm 0.1$	$53 \pm 2$

Tableau 4.2 : Valeurs de module d'Young, contrainte seuil et allongement à la rupture des différents amidons en fonction des longueurs des chaînes alkyles

Les essais de traction étant réalisés à température ambiante, ils se font à même écart de  $T_g$  pour les chaînes amyloacées ( $T_d - T_g \approx -20^\circ C$ ), mais pas à même écart de  $T_g$  pour les chaînes alkyles. Dans le cas des chaînes amyloacées, les essais sont effectués au-dessous de  $T_g$ , elles sont donc à l'état vitreux alors que la  $T_g$  des chaînes alkyles étant inférieure à la température d'essais, elles sont donc à l'état caoutchoutique.

Ces courbes montrent que les amidons dont les chaînes alkyles greffées comportent 8 ou 12 carbones présentent un comportement ductile. En revanche, pour les chaînes alkyles de 16 carbones, le comportement pour les trois amidons est fragile. Les matériaux avec des chaînes de 16 carbones étant les seuls présentant une structure cristalline, cette fragilité peut donc être associée à cet arrangement cristallin. De plus les amidons C12 présentent une étirabilité plus faible que les C8. Une étude récente [99] a montré un lien entre le comportement mécanique de l'amidon et la longueur des chaînes greffées. Les auteurs ont mis en évidence des variations faibles de module d'Young et de contrainte seuil avec l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles. En revanche, l'allongement à la rupture augmente avec la longueur de ces mêmes chaînes jusqu'à 10 carbones et diminue ensuite lorsque le nombre de carbones augmente. Cette diminution de l'allongement a été attribuée à l'augmentation de la cristallinité des chaînes alkyles lorsque leur longueur augmente. Pour les amidons C12 de notre étude il a été remarqué que les chaînes alkyles sont légèrement interpénétrées. Cette interpénétration peut être à l'origine de cette fragilisation du matériau, soit en limitant la mobilité des chaînes macromoléculaires, soit en offrant la possibilité de cavitation locale.

Concernant le module d'élasticité, il apparaît que les matériaux greffés en C16 présentent un module d'Young plus important que ceux greffés en C8. Cette rigidification du matériau peut être attribuée à la formation d'une phase cristalline dans le cas des matériaux greffés avec des chaînes alkyles plus longues.

De manière surprenante il apparaît également que le module des amidons greffés C12 est plus faible que celui des amidons greffés en C8. Comme l'ont montré les résultats obtenus en DMA précédemment présentés (figure 4.12), cette différence peut venir du fait que la relaxation des chaînes alkyles à basse température est plus importante pour l'amidon C12 que pour le C8. Cette chute de module augmente donc avec la longueur des chaînes, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la distance entre les chaînes amyloées accompagnée d'une diminution des interactions entre elles. Il est probable que la chute de module de l'amidon C16 serait plus importante que celle du C12 s'il n'était pas semi-cristallin.

Dans le chapitre précédent il a été montré que l'amidon thermoplastique présente un comportement fragile à température ambiante même lorsque celui-ci est étiré dans des conditions de forte humidité (90% RH). Les résultats de la figure 4.13 et du tableau 4.2 mettent en évidence que la plastification interne de l'amidon permet d'améliorer les propriétés mécaniques, avec en particulier une augmentation significative de la déformation à rupture pour les amidons greffés C8 et C12.

Par ailleurs, ces courbes montrent également une influence de la composition des amidons sur leur comportement mécanique. En effet, pour une même longueur de chaîne alkyle greffée, la déformation semble augmenter avec la teneur en amylose de l'amidon. Cette observation est en accord avec les résultats de la littérature dans lesquels ce comportement est attribué à la structure linéaire des chaînes d'amyloses plus aptes à s'orienter dans l'axe de sollicitation [93].

### 3.2 Evolution structurale induite sous déformation

L'étude de l'évolution structurale induite par déformation pour les films d'amidon greffé a été menée par diffraction des rayons X. Une première étude post-mortem de la structure menée sur les différents matériaux n'a pas montré d'orientation ni de cristallisation induite lors de l'étirage des échantillons déformés. Ce résultat correspond à l'observation des amidons thermoplastiques étudiés dans le chapitre précédent pour lesquels aucune modification de la structure n'est observée après déformation. Pour rappel, une déformation de l'amidon par intercalation a été proposée pour expliquer ces résultats.

Afin de vérifier si la déformation des amidons greffés avait lieu par le même mécanisme, des essais de traction in-situ ont été menés. Les clichés de diffraction obtenus pour le maïs cireux C12 en fonction de la déformation sont présentés sur la figure 4.14.

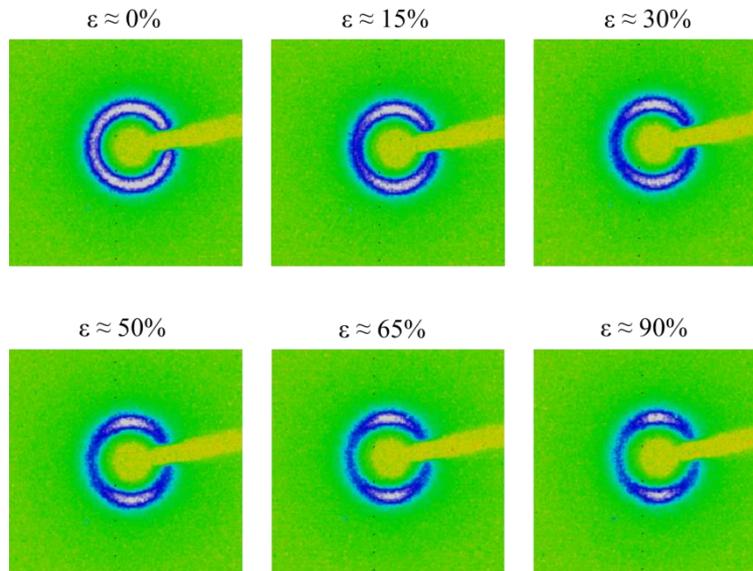


Figure 4.14 : Clichés de diffraction des rayons X obtenus in-situ lors de la déformation de l'amidon de maïs cireux C12 ( $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ ,  $T_d = 22^\circ C$ , axe de sollicitation horizontal, région analysée : petits angles)

Les clichés de diffraction de la figure 4.14 montrent l'évolution structurale associée aux feuillets formés par les chaînes amyloées. Ces images mettent en évidence une évolution de la structure en fonction de la déformation. En effet, le cliché du matériau non déformé présente un anneau d'intensité homogène, ce qui signifie que la structure en « feuillets » décrite précédemment est isotrope. L'intensité de cet anneau devient de plus en plus hétérogène avec l'augmentation de la déformation et présente des maximums d'intensité aux équateurs indiquant que les chaînes d'amidon ont tendance à s'orienter dans le sens de sollicitation.

## 4 Conclusions

Cette étude menée sur des amidons greffés a permis de mettre en évidence l'influence du greffage et de la longueur des chaînes greffées sur le comportement thermomécanique et la structure des amidons.

Tout d'abord, il a été montré, par une étude ATG, qu'une substitution totale des groupements OH de l'amidon par des chaînes alkyles permet de les rendre hydrophobes et d'améliorer leur stabilité thermique par rapport aux amidons thermoplastiques non modifiés.

L'étude structurale des amidons greffés a mis en évidence une structure en « feuillets » des chaînes d'amidon. Celles-ci s'organisent dans des plans séparés par les chaînes alkyles. Ces chaînes tendent à s'entrecroiser lorsque leur longueur augmente. De plus les zones formées par ces chaînes alkyles sont à l'état amorphe pour des longueurs de chaînes de 8 ou 12 carbones, alors qu'une structure cristalline ou au moins ordonnée est formée dans le cas de chaînes de 16 carbones de longueur.

Le comportement thermique de ces matériaux a montré la présence de différents domaines. L'un riche en amidon avec une Tg vers 30 – 40°C indépendante de la longueur des chaînes alkyles greffées et l'autre riche en chaînes alkyles dont la Tg augmente avec la longueur des chaînes. La présence d'un endotherme sur les thermogrammes des amidons C16 a permis de confirmer la cristallisation des chaînes alkyles dans ce cas. Il a été également montré que le comportement thermique du matériau n'était pas influencé par l'origine botanique de l'amidon.

Enfin, s'agissant du comportement mécanique, un comportement ductile a été observé dans le cas des amidons amorphes (C8 et C12) alors qu'un comportement fragile a été mis en évidence dans le cas où une structure cristalline était présente au sein du matériau (C16). Les amidons greffés par des chaînes C8 ont un comportement plus ductile que ceux greffés avec des chaînes C12, indiquant que même si dans le cas des chaînes C12 il n'y avait pas de cristallisation des chaînes alkyles, l'interpénétration de ces dernières diminue l'allongement à rupture.

Contrairement au comportement thermique, le comportement mécanique est influencé par l'origine botanique de l'amidon. En effet, la ductilité semble augmenter avec le taux d'amylose dans l'amidon due à la structure linéaire de cette macromolécule. Ainsi il apparaît que l'étude des amidons greffés permet d'étudier de manière indirecte l'influence de la composition sur le comportement mécanique de l'amidon.

Enfin, le suivi de l'évolution de la structure pendant la déformation a été réalisé par des essais de traction in-situ. Plus particulièrement il a été montré que les chaînes amyloées s'orientent dans l'axe de sollicitation lors de l'étirage. Ces résultats suscitent des interrogations sur les mécanismes de relaxation de l'orientation compte-tenu des observations post-mortem. En l'état des données, il est difficile de proposer un mécanisme de déformation précis de la structure.

- Les triesters d'amidons étudiés présentent une structure en feuillets, dans laquelle les chaînes amylicées sont contenues dans des plans séparés par les chaînes alkyles pouvant s'interpénétrer et/ou cristalliser lorsque leur longueur augmente.
- Cette structure est caractérisée par deux Tg, l'une en dessous de l'ambiante, attribuée aux chaînes alkyles dont la température augmente avec leur longueur ; la seconde vers 40°C est associée aux chaînes amylicées.
- Ces matériaux lorsqu'ils sont amorphes présentent un comportement ductile à température ambiante. Cette ductilité augmente avec la teneur en amylose.
- Une étude par diffraction des rayons X in-situ montre une orientation des chaînes amylicées dans le sens de sollicitation.



## **Chapitre 5 : Etude d'une résine biosourcée : le Gaïalène®**

Comme mentionné dans le chapitre 1, la résine biosourcée étudiée au cours de ce travail est le Gaïalène®, fourni par la société Roquette Frères. Cette résine, constituée à 50% d'une phase amyliacée, peut être facilement mise en œuvre sur les technologies traditionnelles de plasturgie (extrudeuse, presse à injecter...) [100]. Aussi, dans le contexte du projet WIBIO, la résine Gaïalène® est potentiellement une bonne candidate pour une utilisation dans le domaine des films d'emballage.

Le Gaïalène® étudié dans ce travail est un grade film dont la phase amyliacée est composée principalement d'amidon de blé plastifié par voie externe, l'autre constituant étant une phase polyoléfine à base de polypropylène et de polypropylène greffé anhydride maléique.

La caractérisation de la structure, de la morphologie et des propriétés thermomécaniques de la résine biosourcée est exposée dans ce chapitre. Le comportement mécanique est analysé aussi bien sous sollicitations uniaxiale que biaxiale. Le comportement thermomécanique de la phase polyoléfine seule est systématiquement évalué et comparé à celui du Gaïalène pour évaluer le rôle de la partie amyliacée dans le mélange.

# 1 Caractérisations structurale et thermique

## 1.1 Morphologie

La figure 5.1 compare la morphologie du cœur d'une éprouvette injectée observée par microscopie électronique à balayage et la surface libre d'un film extrudé analysée par microscopie à force atomique.

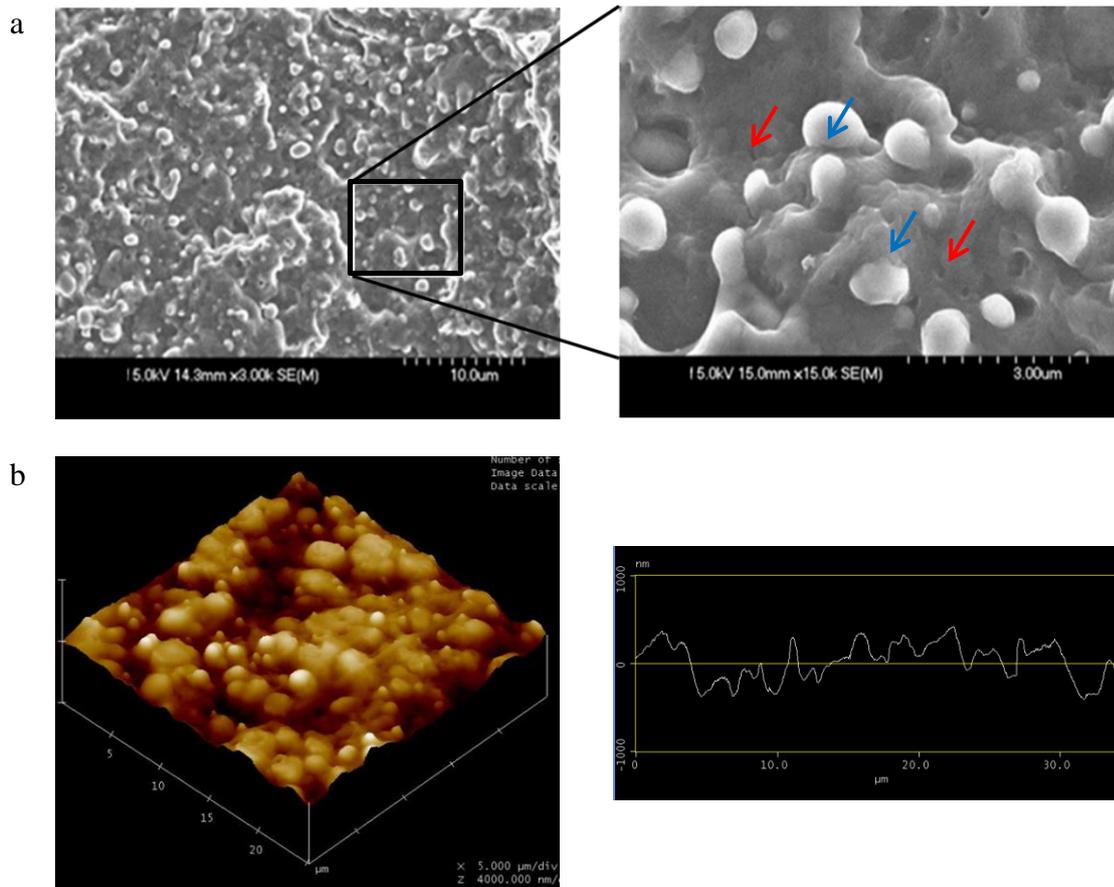


Figure 5.1 : a : Observations MEB d'une éprouvette injectée de Gaïalène®, b : Image AFM de la surface du film extrudé de Gaïalène® ( $Z_{height} = 4\mu\text{m}$ ) et profil de rugosité de la surface

Quel que soit l'échantillon considéré, on observe des nodules de quelques micromètres de diamètre dispersés au sein d'une matrice. D'après des études antérieures [100], ces nodules correspondent à la phase amyliacée et la matrice à la phase polyoléfine. Comme attendu, le mélange polyoléfine/amidon est non miscible lié notamment au caractère hydrophobe/hydrophile des constituants. Toutefois, une bonne cohésion entre les deux phases est constatée (flèches bleues) ce qui témoigne d'une bonne compatibilité entre les deux phases. Notons que dans le cas des films extrudés, la présence des nodules est à l'origine de l'importante rugosité de l'ordre de 260 nm. De façon complémentaire, on peut remarquer la présence d'une porosité (diamètre des pores inférieur à  $0,5\mu\text{m}$ ) dans la matrice polyoléfine (flèches rouges).

A titre comparatif, la figure 5.2 présente les images MEB obtenues sur la phase polyoléfine seule. A nouveau, on constate la présence d'une porosité de dimensions comparables à celle obtenue dans le cas du Gaïalène®.

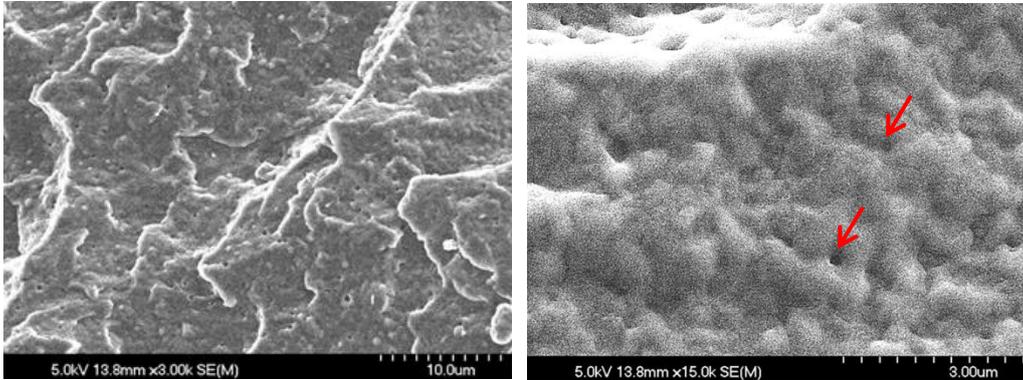


Figure 5.2 : Images MEB d'une éprouvette injectée de la phase polyoléfine

## 1.2 Structure cristalline

La structure du Gaïalène® a été caractérisée sur les éprouvettes injectées et le film extrudé par diffraction des rayons X et est présenté sur la figure ci-dessous. A titre comparatif, une éprouvette injectée de polyoléfine a également été analysée. Contrairement au cas de la polyoléfine, on constate que les échantillons de Gaïalène® dont nous disposons sont texturés, en particulier dans le cas du film extrudé.

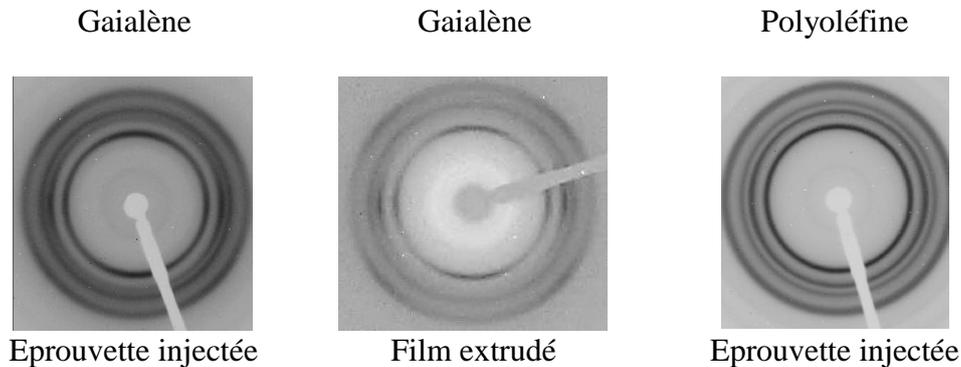


Figure 5.3 : Clichés de diffraction du Gaïalène® sous forme d'éprouvette injectée et de film extrudé et de la polyoléfine sous forme d'éprouvette injectée (sens injection et extrusion verticale)

La figure 5.4 représente les diffractogrammes  $I = f(2\theta)$  obtenus après intégration radiale des clichés ci-dessus et le tableau 5.1 résume la position des pics cristallins principaux obtenus.

Le Gaïalène® présente quatre pics de diffraction situés à  $2\theta \approx 14^\circ, 17^\circ, 18^\circ$  et  $21^\circ$  dont la position est similaire à ceux observés dans le cas de la polyoléfine. Aucun pic de diffraction

caractéristique d'une des structures cristallines de l'amidon n'est observé suggérant que l'amidon de blé dans le Gaïalène® se trouve plutôt à l'état amorphe.

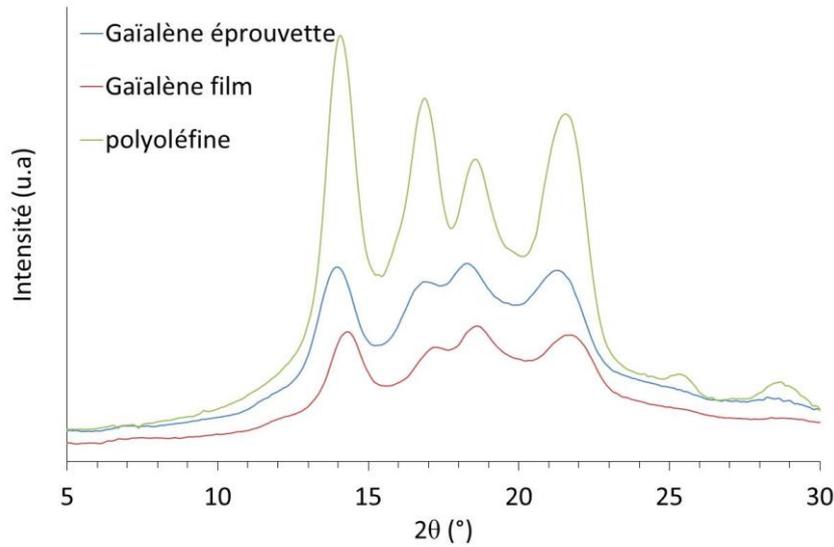


Figure 5.4 : Diffractogrammes du Gaïalène sous forme de film et d'éprouvette injectée et de la polyoléfine

Matériau	Gaïalène® éprouvette (film)	Polyoléfine
2θ (°)	13,8 (14,2)	14,0
	16,8 (17,1)	16,8
	18,1 (18,5)	18,5
	21,2 (21,6)	21,5

Tableau 5.1 : Positions des principaux pics cristallins du Gaïalène® et de la polyoléfine

La polyoléfine est à base de polypropylène. Ce polymère peut s'organiser sous différentes structures cristallines dont les principales sont les structures monoclinique  $\alpha$ , hexagonale  $\beta$  et triclinique  $\gamma$ . La figure 5.5 présente les diffractogrammes caractéristiques de ces différentes structures ainsi que les principaux plans de diffraction dans le cas de la phase  $\alpha$ .

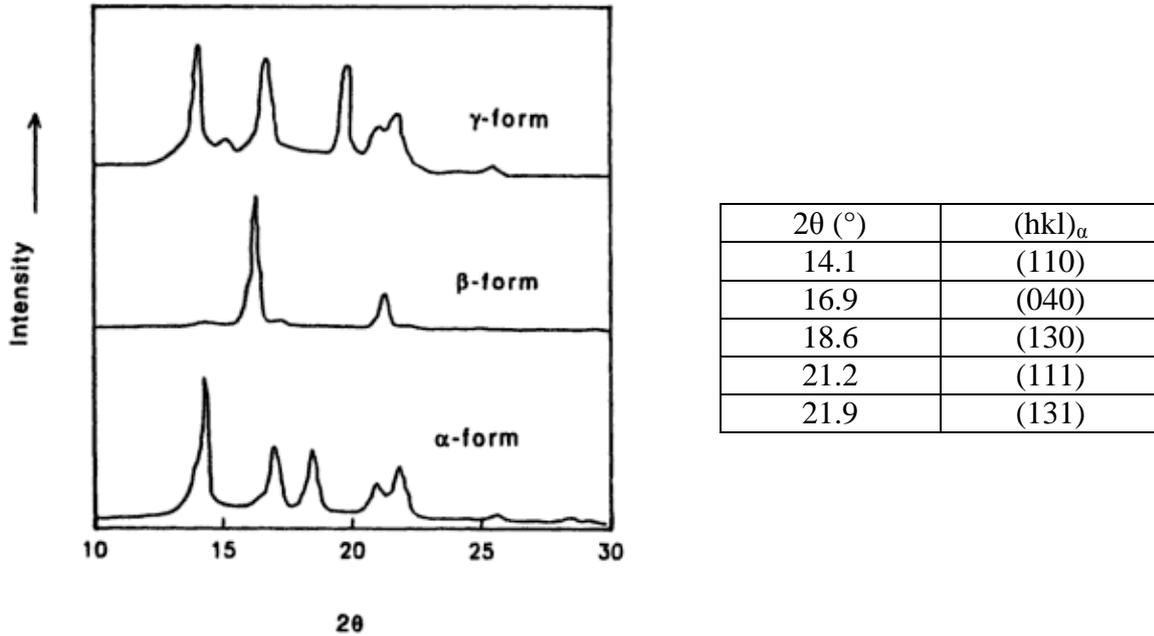


Figure 5.5 : Diffractogrammes des structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du PP d'après [101] et plans de diffraction caractéristiques de  $PP_\alpha$  d'après [102]

Alors que la forme  $\beta$  peut être identifiée par la présence de deux pics cristallins principaux situés vers  $2\theta \approx 16$  et  $21^\circ$ , les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  sont quant à elles caractérisées par un nombre plus important de pics de diffraction situés à des positions proches. Toutefois, la forme  $\gamma$  est généralement très peu rencontrée : elle est obtenue essentiellement lors d'une cristallisation sous pression élevée (200MPa). La cristallisation du PP sous les structures  $\alpha$  et  $\beta$  dépend des conditions de refroidissement. Ainsi, la formation de cristaux sous forme  $\alpha$  sera plutôt favorisée pour des vitesses de refroidissement rapides [103].

La comparaison des raies de diffraction du Gaïalène® avec celles rapportées pour la forme  $\alpha$  du PP montre que les cristaux de PP dans le Gaïalène® sont plutôt sous la forme monoclinique.

### 1.3 Propriétés thermiques

Afin de déterminer son éventuelle prise en eau et sa température de dégradation, le Gaïalène® stocké à  $20^\circ\text{C}$  sous humidité ambiante et 89% RH a été étudié par analyse thermogravimétrique entre 25 et  $650^\circ\text{C}$  sous azote. Comme le montre la figure 5.6, aucune perte de masse associée à de l'eau libre n'est observée dans le cas du Gaïalène® stocké à humidité ambiante. En revanche, sous 89% RH, une perte de masse d'environ 20% entre l'ambiante et  $150^\circ\text{C}$  est observée. Considérant que l'eau n'est absorbée que par la phase amylopectine représentant 50% du matériau, ceci implique que cette phase contient environ 40% d'eau dans ces conditions de stockage. Par comparaison, l'amidon de blé thermoplastique plastifié uniquement avec l'eau n'absorbe qu'environ 20% dans les mêmes conditions de stockage (cf chapitre 3). Dans le cas du Gaïalène®, la forte concentration d'eau absorbée pour les fortes humidités suggère que les molécules d'eau interagissent non seulement avec l'amidon mais également avec le plastifiant. En effet, ce phénomène a déjà été rapporté dans le cas d'amidons fortement plastifiés avec différents

polyols [32]. Ce résultat indique alors que la phase amyliacée du Gaïalène® contient plutôt une part importante de plastifiant.

Deux pertes de masse importantes sont ensuite observées vers 300 et 450°C quelles que soient les conditions de stockage. Celles-ci sont attribuées à la dégradation de l'amidon et de la phase polyoléfine respectivement.

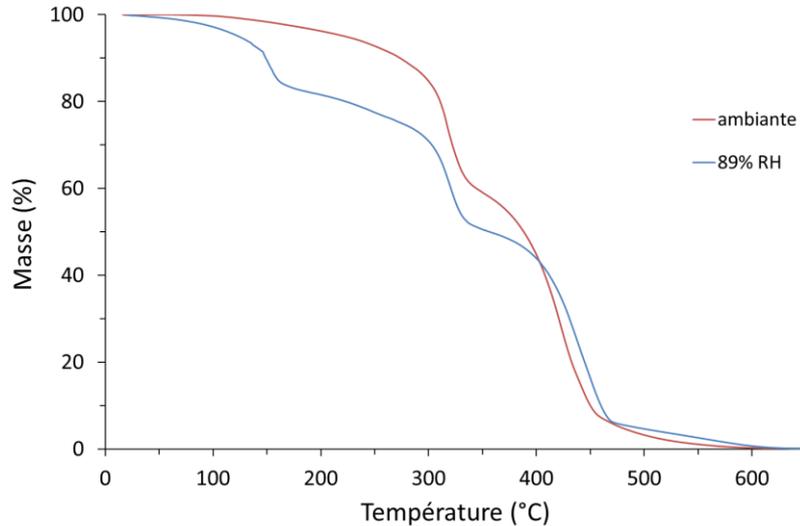


Figure 5.6 : Courbes ATG du Gaïalène® stocké à 20°C sous humidité ambiante et 89% RH (sous azote)

La figure 5.7 compare le comportement thermique du Gaïalène® et de la polyoléfine entre 30 et 190°C à la chauffe puis au refroidissement. Les principales caractéristiques issues des thermogrammes sont regroupées dans le tableau 5.2. Globalement, les deux matériaux présentent des caractéristiques similaires indiquant que la phase amyliacée n'a pas d'incidence majeure sur le comportement thermique sur cette plage de température.

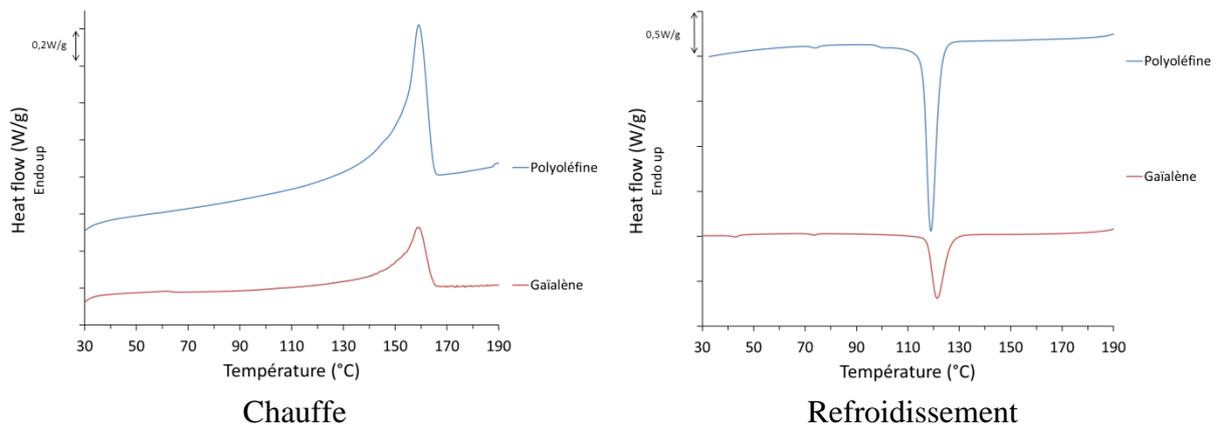


Figure 5.7 : Thermogrammes des éprouvettes injectées de polyoléfine et Gaïalène®

Les thermogrammes ne présentent aucun saut de Cp. Ceci traduit dans le cas du Gaïalène®, que la transition vitreuse aussi bien de la phase polyoléfine que de la phase amyliacée est située en dessous de la température ambiante. Ceci pouvait être attendu dans le

cas de la polyoléfine étant donné que la  $T_g$  du PP est de l'ordre de  $-10^\circ\text{C}$ . Concernant la phase amyliacée, ce résultat tend à confirmer qu'il y a une concentration importante de plastifiant dans l'amidon comme suggéré par les analyses ATG. Quel que soit le matériau considéré, on observe à la chauffe un endotherme vers  $160^\circ\text{C}$  correspondant à la fusion des cristaux  $\alpha$  du PP. Les thermogrammes enregistrés au cours du refroidissement montrent un seul évènement thermique associé à la cristallisation du PP aux environs de  $120^\circ\text{C}$ . La cristallisation de la phase polyoléfine n'est donc pas affectée par la présence de la phase amyliacée. Concernant le taux de cristallinité, celui-ci rapporté au poids de PP est constant de l'ordre de 30% pour les deux matériaux.

	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_{cPP}$ (%)
Polyoléfine	$159 \pm 1$	$119 \pm 1$	$58 \pm 1$	$35 \pm 1$
Gaïalène®	$159 \pm 1$	$122 \pm 1$	$25 \pm 1$	$30 \pm 1^*$

Tableau 5.2 : Températures de fusion et de cristallisation et taux de cristallinité des éprouvettes de polyoléfine et Gaïalène® (\*dans le cas du Gaïalène, le taux de cristallinité a été rapporté à la fraction massique de la polyoléfine)

L'influence de la méthode de la mise en œuvre sur les propriétés thermiques du Gaïalène® a également été étudiée par DSC. Pour cela des granulés, des films et des éprouvettes injectées ont été caractérisés (figure 5.8). Les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité rapportés au poids de PP sont présentés dans le tableau 5.3.

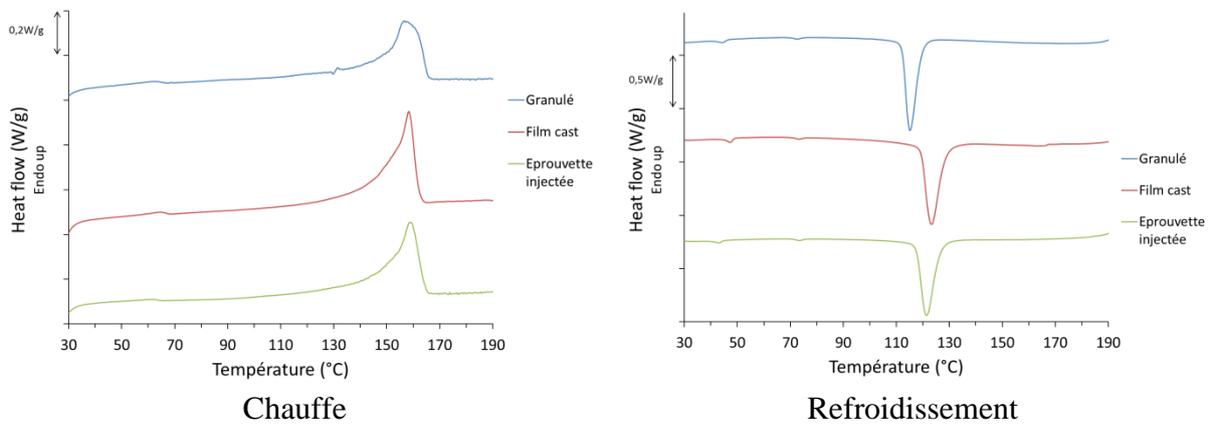


Figure 5.8 : Thermogrammes du Gaïalène® après différentes mises en œuvre

	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\chi_c^*$ (%)
Granulé	$157 \pm 1$	$115 \pm 1$	$30 \pm 3$
Film cast	$158 \pm 1$	$123 \pm 1$	$35 \pm 1$
Eprouvette injectée	$159 \pm 1$	$122 \pm 1$	$30 \pm 1$

Tableau 5.3 : Températures de fusion et de cristallisation et taux de cristallinité du Gaïalène® (\*taux de cristallinité de la partie polyoléfine du Gaïalène®)

Le comportement à la fusion n'est majoritairement pas affecté par le procédé de mise en œuvre comme le montre la similitude des valeurs de  $T_f$  et de  $\chi_c$  des différents échantillons. En revanche, on constate que la température de cristallisation des éprouvettes injectées et du film est systématiquement plus élevée que celle du granulé. La présence de nuclei, comme des impuretés introduit lors des étapes d'extrusion et d'injection, pourrait être à l'origine d'une telle différence.

De façon complémentaire, une étude par spectroscopie mécanique a été réalisée sur le Gaïalène® et la polyoléfine. Comme le montre la figure 5.9, deux relaxations sont systématiquement mises en évidence vers 0 et 60°C pour les deux matériaux. Dans le cas de la polyoléfine, la relaxation à basse température est associée à la relaxation principale de la phase amorphe, la seconde correspond à la relaxation de la phase cristalline du PP [104]. A nouveau, aucun évènement lié à la phase amyliacée n'est observé dans le cas du Gaïalène®.

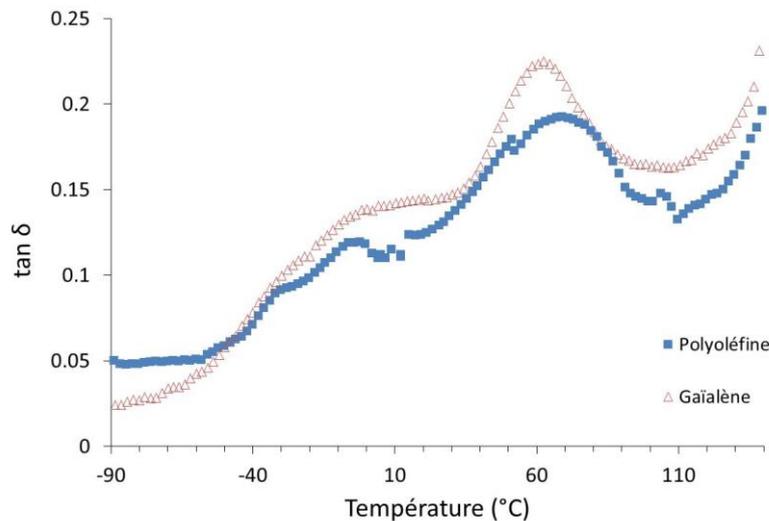


Figure 5.9 : Evolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température du Gaïalène® et de la polyoléfine

#### 1.4 Propriétés mécaniques

La figure 5.10 présente le comportement en traction uniaxiale du Gaïalène® et de la polyoléfine entre 25 et 110°C. Les valeurs de module d'Young, de contrainte seuil et d'allongement à la rupture sont regroupées dans le tableau 5.4.

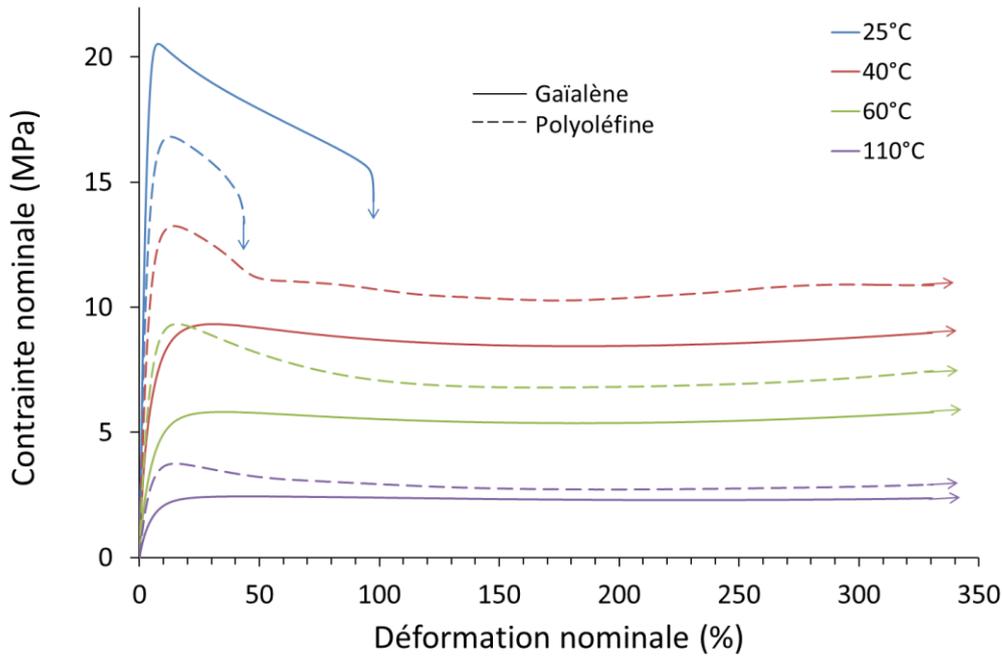


Figure 5.10 : Courbes de traction uniaxiale d'éprouvettes injectées de polyoléfine et Gaïalène® en fonction de la température,  $\dot{\epsilon}=4.10^{-2}s^{-1}$ ,  $T_d=25^{\circ}C$

Sur la plage de température étudiée, l'ensemble des matériaux présente un comportement ductile avec un allongement à rupture pouvant dépasser les 350%. Ceci suggère dans le cas du Gaïalène® qu'il y a plutôt une bonne adhésion entre la matrice polyoléfine et la phase amyliacée. Hormis à 25°C, on constate que le module et le niveau de contrainte d'écoulement du Gaïalène® sont systématiquement plus faibles que pour la polyoléfine. Ceci peut être lié au fait que l'amidon est caoutchoutique dans cette plage de température, comme confirmé par l'analyse thermique (cf § 1.3). Notons enfin que le Gaïalène® se déforme de façon homogène contrairement à la polyoléfine qui développe des striction sur toute la gamme de température explorée.

	T(°C)	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_{rupt}$ (%)
Polyoléfine	25	535 ± 32	17 ± 2	42 ± 18
	40	349 ± 10	13 ± 1	-
	60	224 ± 7	9 ± 1	
	110	79 ± 7	4 ± 1	
Gaïalène®	25	838 ± 35	21 ± 2	95 ± 7
	40	225 ± 2	9 ± 1	-
	60	110 ± 17	6 ± 1	
	110	44 ± 1	3 ± 1	

Tableau 5.4 : Valeurs de module d'Young, contrainte seuil et allongement à la rupture des différents matériaux

Le Gaïalène® étant constitué d'une phase amyliacée plastifiée par voie externe, des évolutions structurales (exsudation du plastifiant par exemple) peuvent avoir lieu au cours du

temps. Aussi, l'influence du temps de stockage sur les propriétés mécaniques du Gaïalène® a été évaluée et est illustrée sur la figure 5.11. Les valeurs de module d'Young, contrainte seuil et allongement à la rupture correspondantes sont regroupées dans le tableau 5.5.

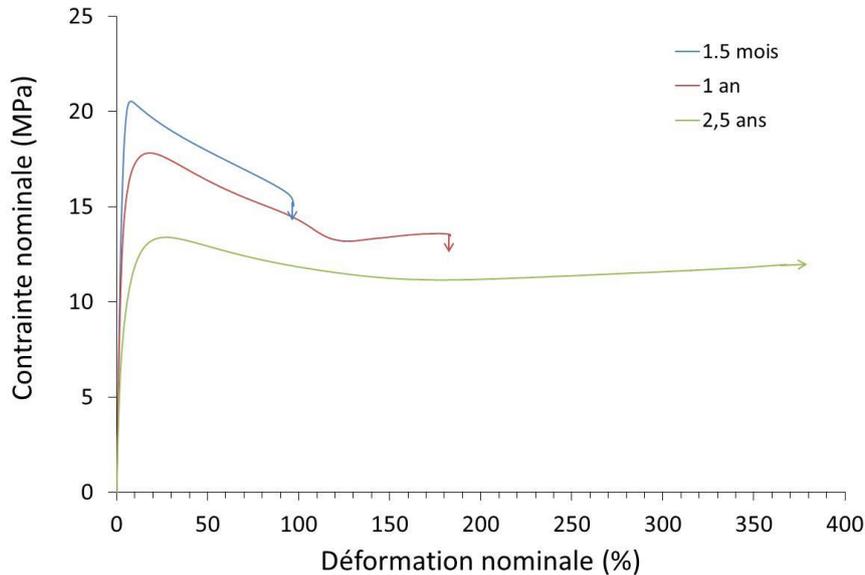


Figure 5.11 : Courbes de traction uniaxiale du Gaïalène® en fonction du temps, éprouvette injectée,  $\dot{\epsilon}=4.10^{-2} s^{-1}$ ,  $T_d=25^{\circ}C$

Temps après injection	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_{rupt}$ (%)
1,5 mois	$838 \pm 35$	$21 \pm 1$	$95 \pm 7$
1 an	$501 \pm 25$	$18 \pm 1$	$250 \pm 100$
2,5 ans	$336 \pm 20$	$13 \pm 1$	-

Tableau 5.5 : Valeurs de module d'Young, contrainte seuil et allongement à la rupture du Gaïalène® sous forme d'éprouvettes injectée en fonction du temps

L'ensemble de ces résultats montre une évolution importante des propriétés mécaniques avec le temps. Ainsi, entre 1,5 mois et 2,5 ans après injection, le module d'Young diminue de plus de 50% et l'allongement à la rupture passe de 100 à plus de 400%. Par ailleurs, la chute de contrainte associée à la formation de la striction est moins marquée indiquant que la déformation tend à s'homogénéiser avec le temps. Ces résultats suggèrent qu'une évolution structurale a lieu. En particulier, comme il l'a déjà été discuté dans le chapitre 1, les plastifiants ajoutés à l'amidon peuvent exsuder avec le temps. Dans le cas présent, le/les plastifiants hydrophiles peuvent être considérés comme étant non miscibles avec la matrice polyoléfine. Aussi, avec le temps, plutôt qu'une migration vers l'extérieur du matériau, une ségrégation des molécules de plastifiant à l'interface nodules/matrice est envisagée, conduisant à une modification des propriétés de l'interface. Néanmoins les essais par microscopie électronique à balayage et par analyse thermique n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque évolution ni de la morphologie ni du comportement thermique du matériau en fonction du temps. Une étude complémentaire des propriétés à l'échelle locale

(par exemple du module) de part et d'autre de l'interface en fonction du temps serait nécessaire pour mieux comprendre l'origine de ce phénomène.

L'influence de l'humidité de stockage sur le comportement mécanique du Gaïalène® est illustrée sur la figure ci-dessous. Ainsi, on observe une augmentation de la ductilité du Gaïalène® avec l'humidité, attribuée à l'effet plastifiant de l'eau sur l'amidon. Notons toutefois que l'effet de l'eau est probablement plus complexe car comme mentionnée précédemment des interactions entre l'eau et le plastifiant ont également lieu.

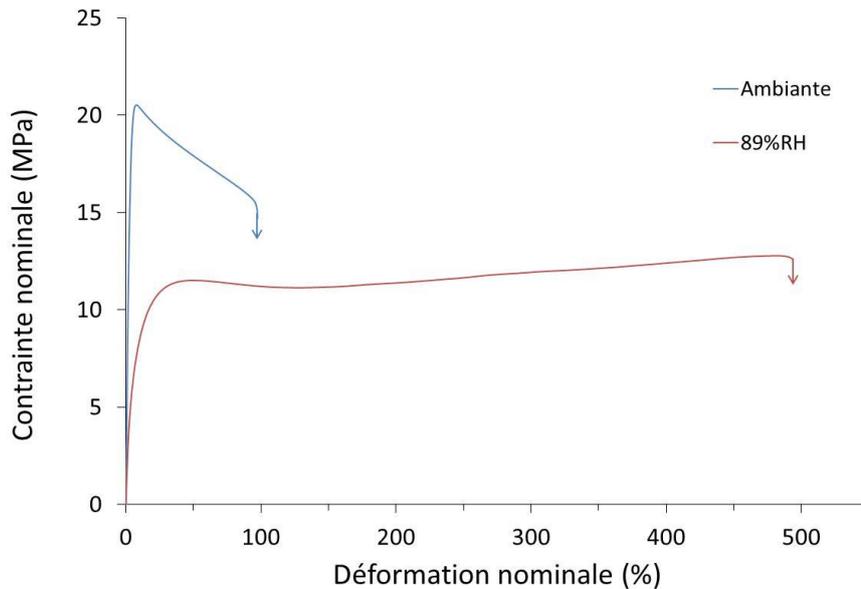


Figure 5.12 : Courbes de traction uniaxiale du Gaïalène® en fonction de l'humidité de stockage, éprouvette injectée (3 mois),  $\dot{\epsilon}=4.10^{-2}s^{-1}$ ,  $T_d=25^{\circ}C$

## 1.5 Résumé

Le Gaïalène® est une résine biosourcée dont la morphologie est caractérisée par une phase continue de polyoléfine dans laquelle est dispersée une phase amyliacée plastifiée sous forme de nodules de l'ordre du micron. De façon générale, l'étirabilité importante du Gaïalène® suggère une bonne cohésion entre les deux phases, l'ajout de la phase amyliacée permettant d'augmenter la ductilité du matériau. Notons qu'une évolution des propriétés mécaniques a été constatée, signe que le Gaïalène® n'est pas stable dans le temps.

## 2 Influence de la déformation sur la morphologie

L'étude en traction uniaxiale aussi bien du Gaïalène® que de la polyoléfine a montré un blanchiment des éprouvettes avec l'étirage. Ce blanchiment peut être dû à la formation de craquelures et/ou un phénomène de décohésion entre les nodules et la matrice au cours de l'étirage.

La déformation par craquelure (craze) apparaît dans un matériau lors d'une sollicitation uniaxiale par la création d'une vacuole due à la présence d'une impureté ou d'une différence de densité dans le matériau. Les craquelures se forment perpendiculairement à la direction de traction et sont constituées d'un réseau de vides et de fibrilles (figure 5.13.a) orientées dans le sens de sollicitation. Durant la déformation, la croissance de la craquelure se fait par croissance des fibrilles. Celles-ci vont s'allonger soit par fluage, soit par apport de matière dans la zone « active » ce dernier étant le mécanisme principal (figure 5.13.b). Des zones de fluage sont tout de même présentes ; c'est d'ailleurs dans ces zones où les fibrilles sont de plus faible section que la rupture va avoir lieu, transformant la craquelure en fissure entraînant par la suite la rupture catastrophique du matériau [105].

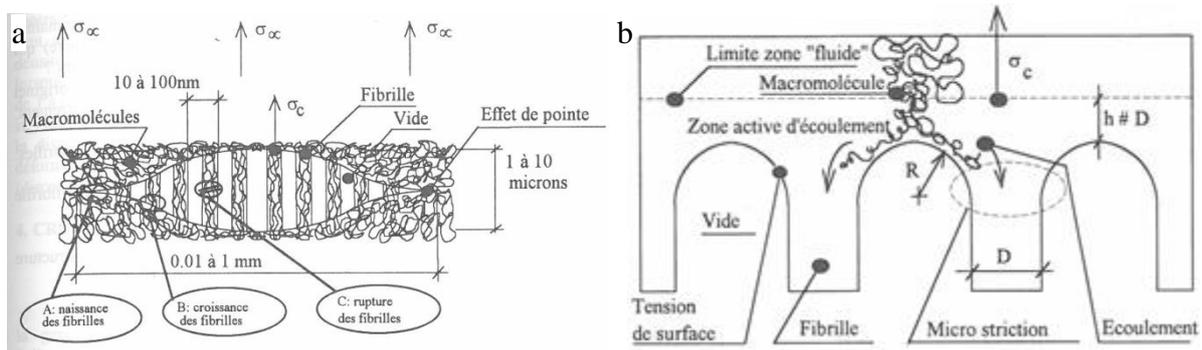


Figure 5.13 : a : Schéma d'une craquelure, b : Mécanisme d'extraction de la matière par une fibrille qui s'allonge [105]

La déformation par craquelures va donc provoquer des vides dans le matériau. Ces vides vont être à l'origine d'une augmentation de volume dans le matériau et peuvent induire un blanchiment de l'échantillon lorsque leur taille est suffisante (de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière).

Le mécanisme de rupture par craquelure est souvent associé aux polymères amorphes vitreux. Quelques recherches ont tout de même été menées sur des polymères semi-cristallins. Ainsi, Pawlak et al. [106] ont montré par diffusion des rayons X qu'un phénomène de cavitation accompagne la déformation plastique dans plusieurs polymères semi-cristallins dont le polypropylène isotactique lorsque ce dernier est sollicité en traction uniaxiale au-dessus de sa  $T_g$ . De même, Thomas et al. [107] ont mis en évidence par AFM que des mécanismes analogues à celui des craquelures dans les matériaux amorphes vitreux peuvent être rencontrés dans le cas du polybutène. En particulier, ils ont observé des mécanismes de déformation par cavitation différents selon les zones des sphérolites. Dans les zones équatoriales des sphérolites, la déformation provoque une ouverture entre les lamelles cristallines. Des fibrilles perpendiculaires aux lamelles ont été observées, celles-ci croissent par l'apport de matière contenu dans les lamelles. Contrairement aux craquelures dans les polymères amorphes, celles-ci ne vont pas s'agrandir sur de longues distances, mais une coalescence entre elles va avoir lieu avec la déformation. Près du cœur des sphérolites, la déformation va plutôt se faire par fragmentation des lamelles cristallines ce qui induit là encore de la cavitation. Les lamelles vont se déplier au niveau de la fragmentation afin de

former des fibrilles. Enfin, dans les zones polaires, des blocs de lamelles sont fragmentés, des fibrilles entre ces blocs de lamelles sont observées dans le sens de sollicitation.

Afin d'approfondir l'origine du blanchiment des éprouvettes de Gaïalène® et de la polyoléfine avec l'étirage, des mesures de variations de volume ont été effectuées en fonction de la déformation à température ambiante. Ces variations de volume sont obtenues grâce à la mesure des déformations longitudinale et transversale à l'échelle locale. En particulier, dans le cas de la polyoléfine, les mesures de déformation ont été prises dans la zone de striction.

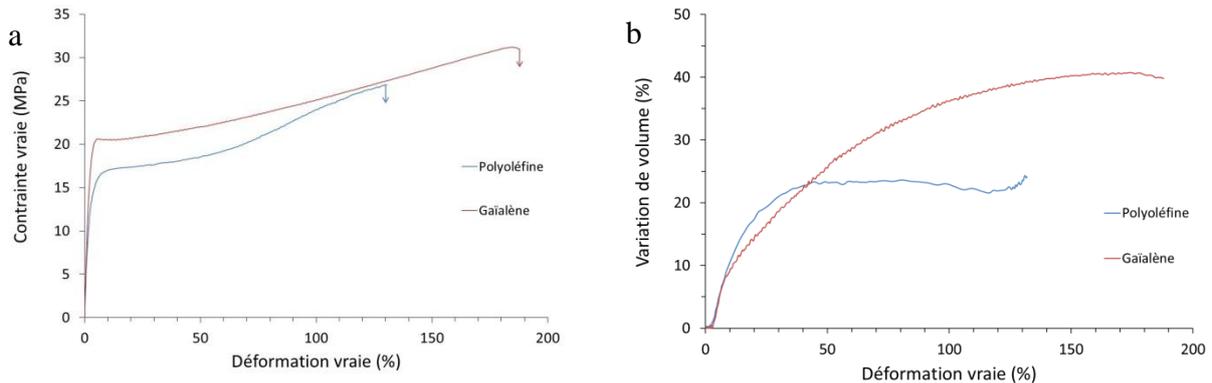


Figure 5.14 : Courbes a : de traction et b : de variations de volume des éprouvettes injectées de Gaïalène® (1.5 mois après injection) et de polyoléfine,  $\dot{\epsilon}=4.10^{-2}s^{-1}$ ,  $T_d=25^{\circ}C$

Au-delà du seuil de plasticité, la figure 5.14.a qui représente l'évolution de  $\sigma_{\text{vraie}}$  en fonction de  $\epsilon_{\text{Lvraie}}$  met en évidence un durcissement dans le cas des deux échantillons, résultant de l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de sollicitation.

Quel que soit l'échantillon, la figure 5.14.b montre une variation de volume positive indiquant que la déformation a lieu par des mécanismes cavitationnels, en accord avec le phénomène de blanchiment observé pour les deux matériaux. Ces résultats sont également en accord avec ceux rapportés dans la littérature, indiquant que le PP développe des craquelures durant la déformation [108]. Dans le cas de la polyoléfine, la variation de volume augmente rapidement jusqu'à 25% dans les premiers stades de déformation (jusqu'à  $\epsilon_{\text{Lvraie}} \approx 30\%$ ) puis se stabilise. Pour le Gaïalène®,  $\Delta V/V$  est similaire à celle de la polyoléfine jusqu'à  $\epsilon_{\text{Lvraie}} \approx 30\%$ . Toutefois, pour des taux de déformation plus importants, la variation de volume continue d'augmenter jusqu'à atteindre une valeur de 40% à la rupture. Ceci suggère que la cavitation dans le Gaïalène® résulte de deux mécanismes :

- l'un lié à la déformation plastique par craquelures de la polyoléfine dans les premiers stades de déformation
- l'autre pouvant être lié à une décohésion entre les nodules de la phase amylicée et la matrice et/ou un phénomène de cavitation dans la phase amylicée.

Afin de confirmer l'apparition de cavités/craquelures dans les matériaux durant la déformation, deux éprouvettes injectées de polyoléfine et de Gaïalène® déformées jusqu'à  $\epsilon_{\text{Lvraie}} = 100\%$  ont été observées par MEB après cryofracture (figure 5.15).

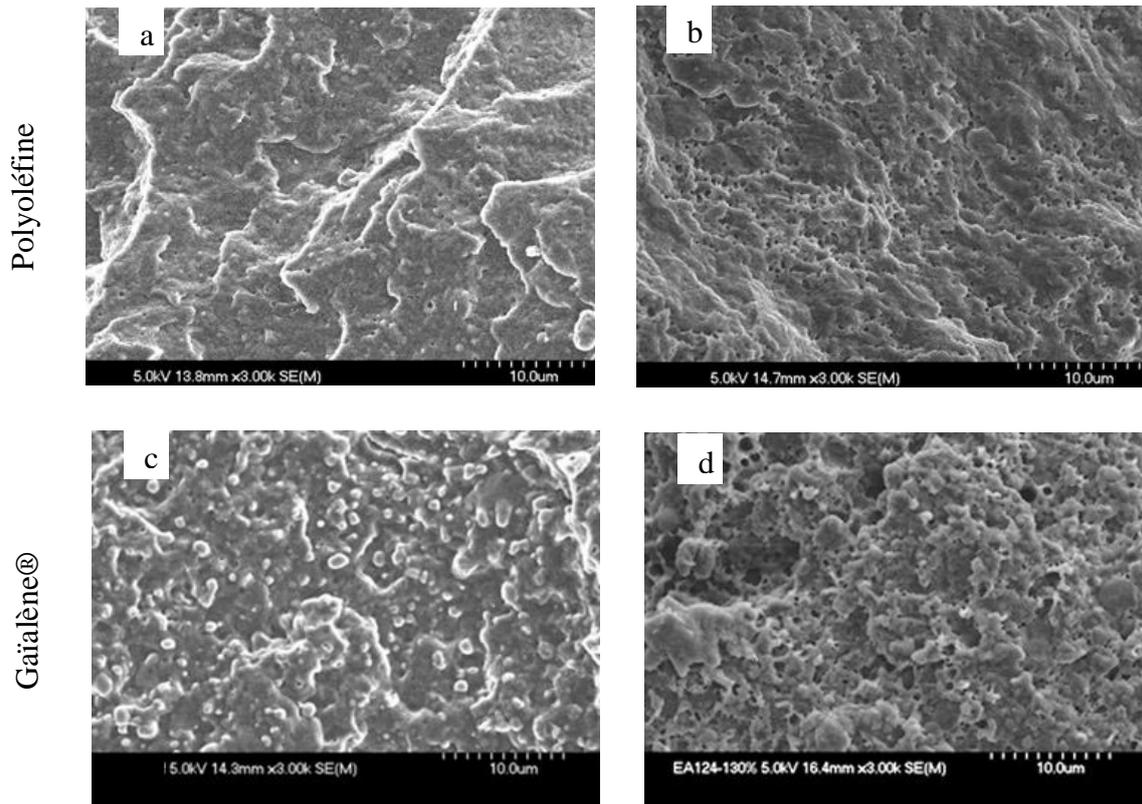


Figure 5.15 : Morphologie de la polyoléfine et du Gaïalène® a et c : avant et b et d : après déformation uniaxiale ( $\epsilon_{Lv}=100\%$ ), d'une éprouvette injectée

Une augmentation de la porosité avec la déformation est clairement observée pour les deux matériaux. Notons que la taille et le nombre de pores semblent nettement plus importants dans le cas du Gaïalène®, en accord avec les variations de volume plus élevées pour ce matériau. De plus, après déformation, peu de nodules de la phase amyliacée sont présents, pouvant résulter d'une décohésion des nodules durant l'étirage.

### 3 Etude de la biétirabilité du Gaïalène®

Le biétirage à l'état solide est un traitement mécanique post-extrusion couramment utilisé dans l'industrie de l'emballage alimentaire pour améliorer différentes propriétés telle que :

- l'imperméabilité aux gaz. De façon générale, cette propriété dépend en partie du coefficient de diffusion dans le matériau. L'intérêt du biétirage est d'augmenter le chemin de diffusion lié à la texturation du matériau, en particulier des phases cristallines.
- les propriétés optiques en particulier la brillance peut être améliorée par la diminution de la rugosité avec le biétirage.
- les propriétés mécaniques, notamment le module et la résistance à la traction, peuvent être augmentés en lien avec l'orientation des chaînes dans le plan du film.

### 3.1 Aptitude au biétirage du Gaïalène®

Le comportement au biétirage du Gaïalène® a été étudié en mode simultané et équilibré à 60, 100 et 140°C sur les films extrudés. Seuls les essais à 140°C ont donné des résultats satisfaisants. L'inaptitude au biétirage du Gaïalène® à 60 et 100°C peut venir du fait que la gamme de température optimale de biétirage des polyoléfines se situe généralement juste au-dessous du point de fusion soit dans le cas du PP dans une fenêtre comprise entre 135 à 155°C (figure 5.16) [109].

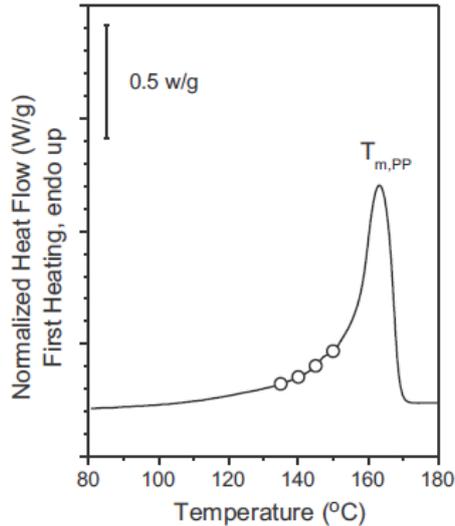


Figure 5.16 : Plage de température optimale de biétirage du PP [109]

La Figure 5.17 représente l'évolution de la contrainte nominale en fonction du taux de biétirage. On remarque que les niveaux de contrainte sont différents selon le sens extrusion ou transverse. En particulier, les contraintes mesurées dans le sens d'extrusion sont nettement plus élevées que celles dans le sens transverse. Cette différence est liée à la texturation initiale des films extrudés comme montré sur la figure 5.3. Notons que pour ce film, le taux de biétirage obtenu est de  $\lambda \times \lambda \approx 1.8 \times 1.8$  ce qui est très faible comparativement aux valeurs  $\lambda \times \lambda \approx 6 \times 6$  classiquement rapportées pour le PP [109].

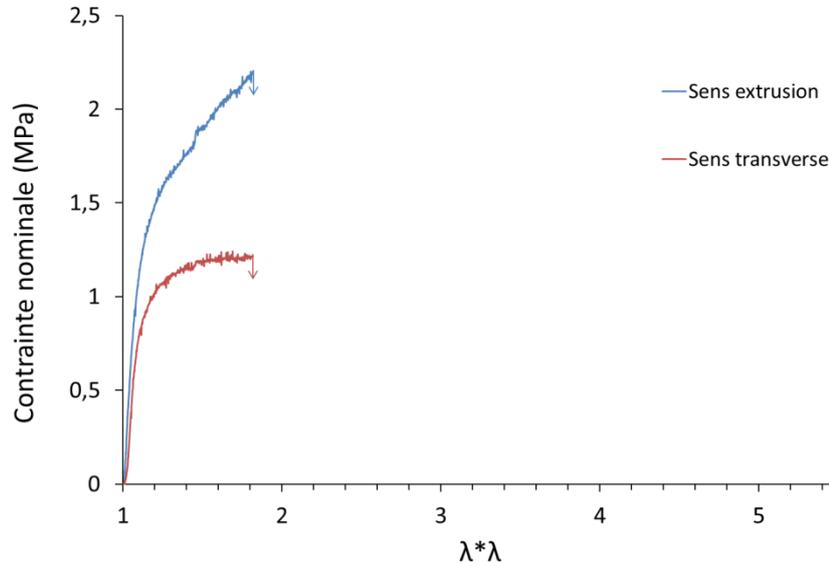


Figure 5.17: Courbes de biétirage simultané du Gaïalène®, film cast de 500 $\mu$ m orienté, à 10%/s,  $T_d=140^\circ\text{C}$

La texturation initiale des films peut être à l'origine de cette faible biétirabilité du Gaïalène®. Aussi, dans la suite du travail, les films extrudés ont subi une étape de thermo-moulage à 180°C afin d'effacer leur orientation initiale ce qui est confirmé par diffraction des rayons X (figure 5.18). En effet, les clichés pris sur la face et la tranche du film montrent des anneaux de diffraction caractéristiques d'une structure isotrope.

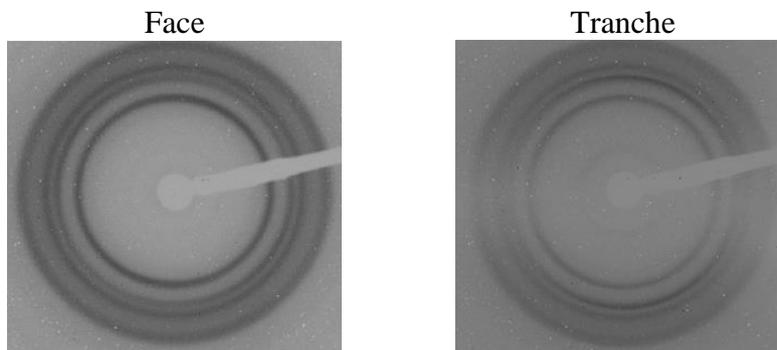


Figure 5.18 : Clichés de diffraction d'un film de Gaïalène® extrudé après thermo-moulage à 140°C sur la face et la tranche

Le comportement au biétirage à 140°C des films de Gaïalène® ainsi obtenu est représenté sur la figure ci-dessous. La similitude des courbes entre les sens extrusion et transverse confirme l'isotropie des films après thermo-moulage. Dans ces conditions, on constate cette fois que le Gaïalène® présente une biétirabilité importante de l'ordre de  $\lambda x \lambda \approx 5x5$ , proche de celle du PP. Ce résultat tend à montrer qu'il existe une bonne cohésion entre les phases polyoléfine et amyliacée. Notons que pour ce mode de sollicitation, il est difficile de conclure si la déformation opère par cavitation. En effet, compte tenu de la faible épaisseur des échantillons, il n'est pas évident d'observer un blanchiment des échantillons biétirés.

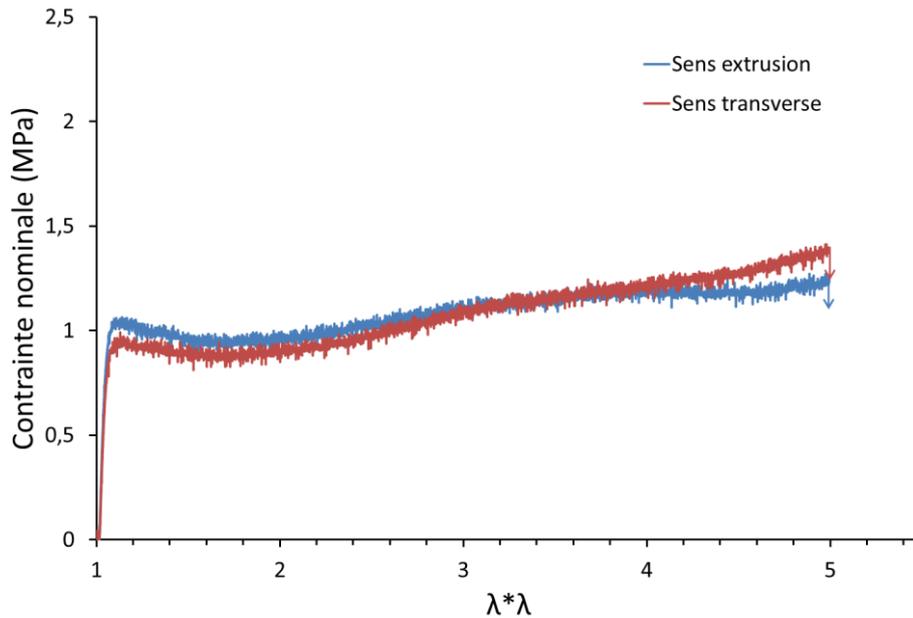


Figure 5.19 : Courbes de biétirage simultané du Gaïalène®, film cast suivi d'un thermo-moulage à 180°C, 500 $\mu$ m, à 10%/s, Td=140°C

### 3.2 Influence du biétirage sur la structure et les propriétés mécaniques

Les clichés, « vues » de face et de profil des films biétirés à 140°C pour un taux  $\lambda_x\lambda_y=5\times 5$  sont présentés sur la figure 5.20. Celle-ci révèle le développement d'une texture plane avec le biétirage. En effet, la présence des anneaux de diffraction sur la vue de face révèle une distribution uniforme des plans (110), (040), (130) et (111) caractéristiques de la phase  $\alpha$  du PP, alors que la vue de profil montre une orientation notamment des plans (110) et (040) de la phase  $\alpha$  du PP dans le plan du film.

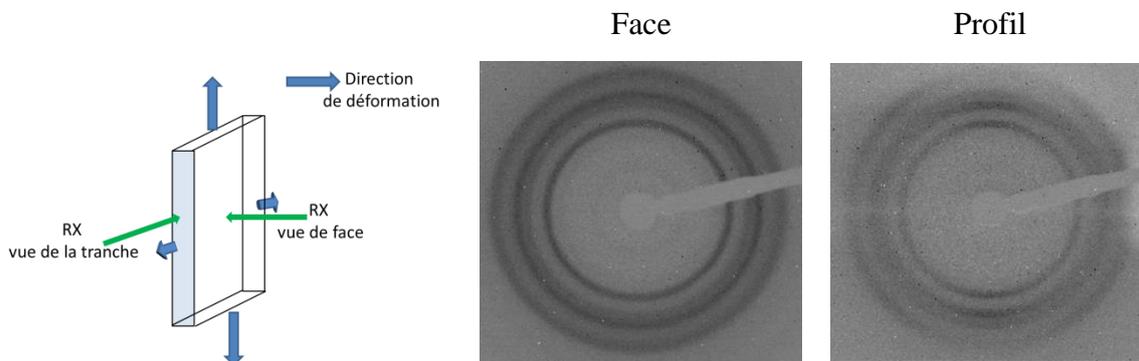


Figure 5.20 : Clichés de diffraction des rayons X d'un film de Gaïalène® après biétirage à  $\lambda_x\lambda_y=5\times 5$  sur la face et la tranche (sens d'extrusion horizontal)

L'influence du biétirage sur les propriétés mécaniques a été étudiée par traction uniaxiale. Pour cela, le comportement mécanique des films de Gaïalène® biétirés à 140°C à

un taux de biétirage de  $\lambda \times \lambda \approx 5 \times 5$  a été comparé à un échantillon non déformé (figure 5.21). Les valeurs de modules d'Young, contrainte seuil et allongement à la rupture sont regroupées dans le tableau 5.6.

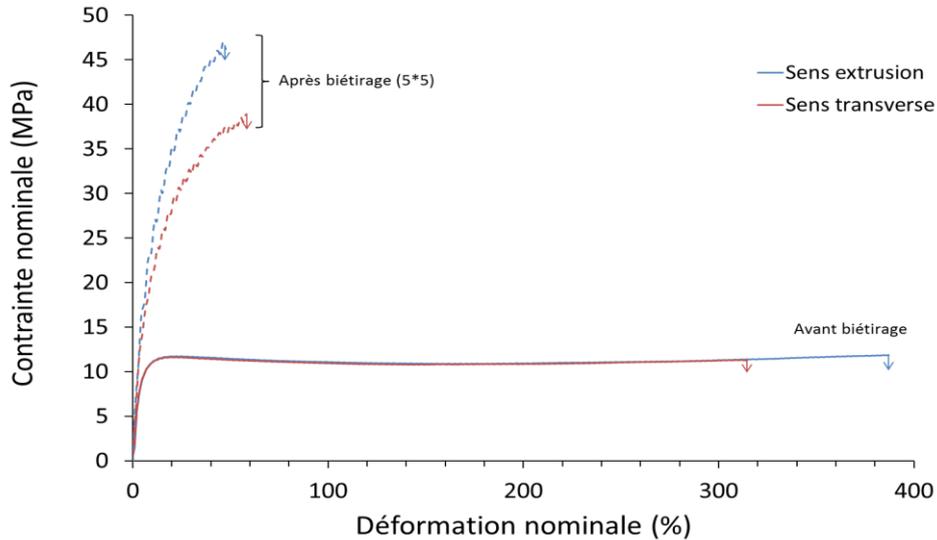


Figure 5.21 : Courbes de traction du Gaïalène® avant et après biétirage  $\lambda \times \lambda = 5 \times 5$  (10%/s, 140°C sur des films sans orientation),  $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $T_d = 25^\circ \text{C}$

	E (MPa)	$\sigma_{\text{max}}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
Avant biétirage	$267 \pm 60$	$11 \pm 1$	$420 \pm 115$
Après biétirage	$320 \pm 29$	$43 \pm 5$	$56 \pm 9$

Tableau 5.6 : Valeurs de module d'Young, de contrainte seuil et d'allongement à la rupture des films de Gaïalène® avant et après biétirage ( $\lambda \times \lambda = 5 \times 5$ )

Comme attendu, on constate que l'échantillon biétiré présente une augmentation du module et du niveau de contrainte accompagnée d'une diminution de l'étirabilité liées à l'orientation préférentielle des chaînes dans le plan du film. Ainsi, après l'étape de biétirage, le module d'Young et la contrainte maximale augmentent, passant de 270 à environ 310 MPa et de 11 à 43 MPa respectivement alors que l'allongement à la rupture diminue fortement, passant de plus de 400% à 50%.

Notons qu'une légère différence entre les courbes dans le sens d'extrusion et le sens transverse pour l'échantillon biétiré est observée. Ceci indique que l'échantillon n'est pas biétiré de façon parfaitement équilibrée.

### 3.3 Conclusions

Le Gaïalène® présente une aptitude au biétirage intéressante à 140°C avec un taux de biétirage pouvant aller jusqu'à  $\lambda \times \lambda = 5 \times 5$ . Le biétirage permet de développer une texture plane des films conduisant à une augmentation de la résistance à la traction au détriment de l'allongement à la rupture.

## 4 Conclusions

Cette étude de la résine biosourcée Gaïalène® a permis d'observer l'influence de la phase amyliacée sur les propriétés physiques du Gaïalène®.

Le Gaïalène® est constitué d'une phase continue : la polyoléfine et d'une phase amyliacée dispersée sous forme de nodules. La structure ainsi que les propriétés thermiques de la polyoléfine ne semblent pas influencées par la phase amyliacée. Une absorption d'eau peut avoir lieu dans la phase amyliacée lors d'un stockage en forte humidité. Concernant les propriétés mécaniques du Gaïalène®, la phase amyliacée provoque une diminution de la contrainte seuil par rapport à la polyoléfine seule, probablement due à l'état caoutchoutique de l'amidon. Une évolution des propriétés mécaniques dans le temps a aussi été observée, signe que le Gaïalène® n'est pas stable et qu'une évolution structurale a lieu.

Le Gaïalène® présente lors de la déformation uniaxiale un blanchiment correspondant à une variation de volume importante. Celle-ci est due à l'activation de mécanismes de déformation par cavitation/craquelure. Cette cavitation se produit probablement en deux étapes dans le Gaïalène® : premièrement, par cavitation de la phase polyoléfine et deuxièmement, par décohésion et/ou cavitation des nodules de la phase amyliacée.

Le Gaïalène® présente une bonne biétirabilité à 140°C avec un taux de biétirage pouvant aller jusqu'à  $\lambda \times \lambda = 5 \times 5$  pour un film non texturé. Le développement d'une texture plane induite par étirage permet d'augmenter la résistance à la traction du Gaïalène®.

Afin de compléter ce travail, des études par SAXS in-situ du Gaïalène® sous déformation uniaxiale pourraient être menées, afin de déterminer plus précisément les mécanismes d'endommagement (cavités/craquelures). Aussi l'influence du temps sur la cavitation lors de la déformation pourra être analysée.

- Le Gaïalène® présente la morphologie d'un mélange bi-phasique constitué de nodules de phase amylacée dispersés dans la matrice polyoléfine.
- La présence de la phase amylacée induit une diminution de la contrainte seuil du matériau comparé à la polyoléfine seule.
- Une évolution du comportement mécanique du Gaïalène® a lieu avec le temps et l'humidité.
- La déformation de ce matériau en traction uniaxiale se fait par des mécanismes de cavitation/craquelure.
- Une bonne biétirabilité ( $\lambda_{x\lambda} \approx 5 \times 5$ ) du Gaïalène® est observée à 140°C induisant une texture plane et une augmentation de la résistance à la traction du matériau.





## Conclusions et perspectives

L'objet de ce travail a été de caractériser les relations entre la structure et les propriétés physiques, en particulier mécanique, de l'amidon. Plus particulièrement les objectifs de cette thèse étaient :

- d'étudier le rôle de l'origine botanique, et donc de la composition de l'amidon, sur sa structure et ses propriétés
- d'analyser l'influence de la plastification interne ou externe sur la structure et le comportement mécanique de l'amidon
- de caractériser les propriétés thermomécaniques d'un mélange constitué d'une matrice polyoléfine et d'amidon, et de déterminer le rôle de l'amidon sur le comportement de ce matériau.

Tout d'abord, l'étude des amidons à l'état natif a permis de mettre en évidence l'influence de leur origine botanique sur leur morphologie et leur structure. Il a été montré d'une part que le type de structure cristalline dépendait de l'origine botanique de l'amidon plutôt que de sa composition et d'autre part que le comportement thermique de l'amidon natif dépend de la structure cristalline mais également de la teneur en eau de l'amidon, en effet l'effet plastifiant de l'eau sur ces amidons a été observé. Tout comme la température de transition vitreuse, la température de fusion diminue avec l'ajout d'eau jusqu'à la température de gélatinisation, phénomène durant lequel les structures cristallines et granulaires de l'amidon sont détruites.

Afin d'obtenir un amidon thermoplastique amorphe, différentes méthodes de mise en œuvre ont été utilisées, avec le choix d'utiliser uniquement l'eau comme plastifiant. Ainsi il a été confirmé que la déstructuration de l'amidon natif en amidon thermoplastique est un phénomène complexe, avec en particulier le fait qu'une cristallinité peut être induite durant la mise en œuvre par extrusion, dans le cas des amidons riches en amylose. Il a également été montré que l'extrusion était une méthode efficace pour déstructurer l'amidon et que même si après extrusion il n'y avait pas présence de cristaux, des domaines localement ordonnés subsistaient au sein du matériau. L'étude par DMA des différents amidons thermoplastiques a permis de mettre en évidence qu'au-delà de son effet plastifiant, la quantité d'eau présente dans l'amidon influence fortement les propriétés du matériau à l'état caoutchoutique. En outre les résultats obtenus suggèrent que pour des teneurs en eau intermédiaires l'amidon peut être assimilé à un matériau réticulé à cause d'une forte densité de liaisons hydrogènes interchaînes. Enfin la caractérisation structurale indique que l'eau a une influence significative sur l'arrangement macromoléculaire au sein de la phase amorphe. En effet, même si une description structurale précise n'a pu être donnée, il est bien mis en évidence que la présence d'eau favorise la formation de domaines localement ordonnés au sein du matériau.

L'étude du comportement mécanique a montré qu'à l'état vitreux l'amidon présentait un comportement fragile, et ce même lorsqu'il est étiré à des températures proches de sa  $T_g$ , alors qu'à l'état caoutchoutique il présente un comportement ductile. Ce comportement mécanique de l'amidon dépend fortement de la température d'étirage, mais également de l'humidité relative à laquelle il est étiré. En outre une augmentation de la température et/ou de

l'humidité relative induit une diminution de la contrainte d'écoulement et une augmentation de l'allongement à rupture. D'autre part, à conditions d'étirage équivalentes, il apparaît que le matériau contenant le plus d'amylopectine présente la déformation à rupture la plus importante. Ce résultat, en apparence contradiction avec ceux de la littérature s'explique par le fait que l'amidon contenant le plus d'amylopectine est également celui qui présente la masse moléculaire la plus élevée. Ceci souligne qu'outre les interactions complexes entre la teneur en eau, la composition et les conditions d'étirage, la masse moléculaire du matériau constitue un paramètre clé dans l'évolution des comportements mécaniques.

S'agissant de l'évolution structurale induite mécaniquement, il a été montré par diffraction des rayons X post-mortem qu'aucune orientation significative des macromolécules n'était induite par étirage. Egalement, aucun phénomène de cristallisation induite par déformation n'a été mis en évidence quelles que soient les conditions de sollicitation ou l'origine de l'amidon; seuls quelques domaines localement ordonnés semblent être formés lors de l'étirage. Ces résultats suggèrent que la déformation de l'amidon thermoplastique a plutôt lieu par un mécanisme de fluage.

De manière synthétique, l'étude de la structure et du comportement mécanique de l'amidon thermoplastique montre que celui-ci possède un comportement complexe dû principalement à son caractère fortement hydrophile. En effet, en plus du rôle de plastifiant joué par les molécules d'eau, il apparaît que ces dernières modifient également la structure, les propriétés thermiques ainsi que le degré d'enchevêtrements effectif du matériau. De plus le caractère volatile de l'eau induit une forte dépendance des propriétés de l'amidon aux conditions de stockage, limitant ainsi drastiquement les applications possibles en vue d'une utilisation en tant que matériau.

Afin de pallier aux propriétés médiocres de l'amidon déstructuré, et en particulier afin d'améliorer leur stabilité dans le temps, des amidons thermoplastiques plastifiés par voie interne ont été étudiés. Dans le cas présent, la substitution de la totalité des fonctions hydroxyles par des chaînes alkyles de différentes longueurs a permis d'obtenir des matériaux hydrophobes. Une structure en feuillet de ces matériaux est proposée dans laquelle les chaînes amyloacées s'alignent dans des plans espacés par les chaînes alkyles. Ces dernières peuvent s'interpénétrer, voire créer des zones cristallines lorsque leur longueur le permet, c'est-à-dire pour des chaînes ayant plus de 12 carbones.

Cette structure particulière induit la présence de deux domaines dans le matériau, l'un riche en chaînes alkyles et l'autre en chaînes amyloacées. L'étude des propriétés thermiques de ces matériaux a montré que chacun de ces domaines présente une température de transition vitreuse propre ; une aux basses températures associée aux chaînes alkyles, dont la valeur augmente avec la longueur de la chaîne greffée, et une autre vers 40°C, associée aux feuillets contenant les chaînes amyloacées, qui est indépendante de la longueur de la chaîne alkyle et également du rapport amylose/amylopectine.

L'étude du comportement mécanique de ces amidons greffés a montré un comportement ductile lorsque ces matériaux sont à l'état totalement amorphe, et fragile pour les matériaux dont les chaînes alkyles sont suffisamment longues pour cristalliser. De plus,

une influence de la composition de l'amidon a été mise en évidence. Dans ce cas, la ductilité augmente avec la teneur en amylose. Le suivi in-situ de l'évolution structurale sous étirage de matériaux amorphes révèle une orientation progressive des chaînes amyliques selon l'axe de sollicitation durant l'étirage. Cette étude structurale in-situ pose par ailleurs le problème de validité des caractérisations post-mortem, et de la compréhension des phénomènes de relaxation d'orientations lors du retour à contrainte nulle.

Ainsi les résultats obtenus montrent que la plastification interne de l'amidon semble être une voie intéressante en vue de l'utilisation de l'amidon seul en tant que matériau. En effet ces amidons modifiés présentent un comportement hydrophobe et donc stable dans le temps. De plus cette étude a montré qu'alors que la composition de l'amidon n'influait pas de manière significative la structure et les propriétés thermiques du matériau, celle-ci avait une forte influence sur le comportement mécanique observé.

Enfin, la dernière partie de ces travaux a été consacrée à l'étude des propriétés thermomécaniques du Gaïalène® afin de montrer le rôle et l'influence de l'amidon lorsque celui-ci était mélangé à une matrice polyoléfine.

Du point de vue de la morphologie, la microscopie électronique à balayage a montré que ce matériau présentait une morphologie constituée de nodules de phase amyliques contenus dans une matrice polyoléfine. Bien que la structure et les propriétés thermiques de la polyoléfine ne soient pas influencées par la présence de la phase amyliques, cette dernière absorbe une quantité d'eau importante en présence d'une forte humidité, signe d'une forte concentration de plastifiants dans la phase amyliques.

L'étude du comportement mécanique en traction uniaxiale montre que la phase amyliques à l'état caoutchoutique induit une diminution de la contrainte seuil du Gaïalène® par rapport à la polyoléfine pour des températures supérieures à l'ambiante. Aussi, une évolution des propriétés mécaniques avec le temps implique une évolution structurale de la résine probablement due à une exsudation des plastifiants de la phase amyliques.

L'observation du comportement mécanique local indique que la déformation de ce matériau se fait par cavitation/craquelure certainement en deux étapes. Tout d'abord, la cavitation de la phase polyoléfine puis par la décohésion et/ou la cavitation des nodules d'amidons.

Enfin, une bonne aptitude au biétirage du Gaïalène® à 140°C a été mise en évidence, ainsi que le développement d'une texturation plane, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la résistance à la traction du matériau.

En résumé, d'un point de vue appliqué, ces travaux montrent que la faiblesse des propriétés de l'amidon thermoplastique et sa sensibilité à l'humidité ambiante ne permettent pas son utilisation en tant que matériau, ou au moins limitent fortement les applications possibles. L'obtention d'amidons thermoplastiques par plastification interne permet de pallier ces problèmes et d'augmenter la ductilité de l'amidon, à condition que les chaînes greffées ne soient pas trop longues pour éviter toute cristallisation de celles-ci. Enfin, l'ajout d'une phase amyliques obtenue par plastification externe de l'amidon dans une polyoléfine permet

d'augmenter la ductilité de cette dernière. Cependant, la sensibilité à l'eau de la phase amyliacée rend les propriétés physiques de ces matériaux instables avec le temps.

D'un point de vue académique ces travaux montrent que l'amidon est un matériau complexe à étudier. En effet les résultats obtenus dépendent fortement de nombreux paramètres tels que la composition, la masse molaire, la nature amorphe ou semi-cristalline, la teneur en eau, la température... ce qui rend l'analyse et l'interprétation des résultats délicates. De plus une originalité de ce travail est d'apporter, pour la première fois, des résultats concernant le comportement mécanique de l'amidon thermoplastique en température et humidité contrôlées.

En termes de perspectives à ce travail, concernant l'amidon thermoplastique, une étude structurale plus fine de l'amidon amorphe serait à envisager. En effet, il serait intéressant de déterminer clairement la nature des domaines localement ordonnés mis en évidence dans ce travail mais également dans les travaux rapportés dans la littérature, et également d'étudier comment les molécules d'eau influencent cet arrangement structural. Afin d'approfondir ce point des expériences de simulation par dynamique moléculaire pourraient apporter des éléments pertinents en complément des analyses RMN déjà rapportées dans la littérature.

Afin de compléter ce travail, il serait également intéressant de réaliser une étude d'amidons plastifiés de façon interne par des chaînes courtes (i.e. <C8) ce qui pourrait permettre d'obtenir un matériau dont les chaînes greffées permettraient de rendre l'amidon hydrophobe en réduisant leur influence sur les propriétés thermomécaniques. En particulier il serait intéressant de déterminer quelle est la longueur minimale de chaîne afin d'obtenir un amidon hydrophobe présentant un comportement ductile.

Aussi, l'utilisation de ce type d'amidon thermoplastique peut être une alternative à l'amidon plastifié de façon externe dans le Gaïalène®. Dans ce cas, la phase amyliacée ne serait pas sensible à l'humidité et aucune exsudation de plastifiant ne pourrait avoir lieu, ce qui permettrait certainement une meilleure stabilité des propriétés mécaniques avec le temps.

Enfin concernant la résine Gaïalène®, il pourrait être intéressant afin d'améliorer ses propriétés et en particulier afin d'augmenter la compatibilité entre la phase amyliacée et la matrice polyoléfine, d'utiliser d'autres matrices polyoléfines présentant des polarités différentes afin de voir l'influence de ce paramètre sur la morphologie et les propriétés. L'étude de l'influence du biétirage sur la perméabilité du matériau présente également un intérêt majeur, dans l'optique d'améliorer la capacité de ces matériaux à être utilisés dans des applications en emballage alimentaire.





# Valorisation

## Communication Orale :

L. Leroy, V. Miri, G. Stoclet, J.M. Lefebvre, "Etude de l'évolution structurale de l'amidon amorphe", *DEPOS 24*, Lyon, France, Septembre 2012

## Posters :

L. Leroy, V. Miri, G. Stoclet, J.M. Lefebvre, "Effects of composition and humidity on thermo-mechanical properties and strain induced structural evolution of thermoplastic starches", *EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference*, Nice, Octobre 2013

L. Leroy, V. Miri, G. Stoclet, J.M. Lefebvre, "Caractérisation des propriétés thermomécaniques d'amidons thermoplastiques : influence de la composition et de la teneur en eau", *Mécanique des matériaux biosourcés colloque national Mécamat*, Aussois, Janvier 2014

L. Leroy, G. Stoclet, V. Miri, J.M. Lefebvre, "Effet de la composition et de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques et l'évolution structurale par étirage d'amidons thermoplastiques", *DEPOS 25*, Presqu'île de Giens, Mars 2014



## Références bibliographiques

- [1] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, and S. Ball, “Starch granules: structure and biosynthesis.,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 23, no. 2, pp. 85–112, 1998.
- [2] S. Pérez, P. M. Baldwin, and D. J. Gallant, “Structural Features of Starch Granules I,” in *Starch : Chemistry and Technologie*, Third edit., J. BeMiller and R. Whistler, Eds. 2009, pp. 149–192.
- [3] E. Bertoft, “On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 57, no. 2, pp. 211–224, 2004.
- [4] J. C. Shannon, D. L. Garwood, and C. D. Boyer, “Genetics and Physiology of Starch Development,” in *Starch : Chemistry and Technologie*, Third edit., J. BeMiller and R. Whistler, Eds. 2009, pp. 23–82.
- [5] D. Schwartz and R. L. Whistler, “History and Future of Starch,” in *Starch : Chemistry and Technologie*, Third edit., J. BeMiller and R. Whistler, Eds. 2009, pp. 1–10.
- [6] J. H. M. Hovenkamp-Hermelink, E. Jacobsen, A. S. Ponstein, R. G. F. Visser, G. H. Vos-Scheperkeuter, E. W. Bijmolt, J. N. Vries, B. Witholt, and W. J. Feenstra, “Isolation of an amylose-free starch mutant of the potato (*Solanum tuberosum* L.),” *Theor. Appl. Genet.*, vol. 75, no. 1, pp. 217–221, 1987.
- [7] D. J. Gallant, B. Bouchet, A. Buléon, and S. Pérez, “Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation.,” *European journal of clinical nutrition*, vol. 46 Suppl 2, pp. S3–S16, 1992.
- [8] M. Yamaguchi, K. Kainuma, and D. French, “Electron Microscopic Observations of Waxy Maize Starch,” *J. Ultrastruct. Res.*, vol. 69, pp. 249–261, 1979.
- [9] P. J. Jenkins and A. M. Donald, “The influence of amylose on starch granule structure.,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 17, no. 6, pp. 315–321, 1995.
- [10] T. A. Waigh, I. Hopkinson, A. M. Donald, M. F. Butler, F. Heidelbach, and C. Riekell, “Analysis of the Native Structure of Starch Granules with X-ray Microfocus Diffraction,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 13, pp. 3813–3820, 1997.
- [11] J. Blazek and E. P. Gilbert, “Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 85, no. 2, pp. 281–293, 2011.

- [12] T. A. Waigh, K. L. Kato, A. M. Donald, M. J. Gidley, C. J. Clarke, and C. Riekell, "Side-Chain Liquid-Crystalline Model for Starch," *starch*, vol. 52, pp. 450–460, 2000.
- [13] T. Y. Bogracheva, Y. L. Wang, and C. L. Hedley, "The Effect of Water Content on the Ordered / Disordered structures in Starches," *Biopolymers*, vol. 58, pp. 247–259, 2001.
- [14] A. J. F. Carvalho, "Starch : Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials," in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, M. N. Belgacem and A. Gandini, Eds. Elsevier Ltd., 2008, pp. 321–342.
- [15] H. F. Zobel, "Starch crystal transformations and their industrial importance," *Starch - Stärke*, vol. 40, no. 1, pp. 1–7, 1988.
- [16] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. De Wit, and J. F. G. Vliegenthartb, "Crystallinity in starch bioplastics," *Ind. Crops Prod.*, vol. 5, pp. 11–22, 1996.
- [17] T. A. Waigh, M. J. Gidley, B. U. Komanshek, and A. M. Donald, "The phase transformations in starch during gelatinisation : a liquid crystalline approach," *Carbohydr. Res.*, vol. 328, pp. 165–176, 2000.
- [18] T. Y. Bogracheva, V. J. Morris, S. G. Ring, and C. L. Hedley, "The granular structure of C-type pea starch and its role in gelatinization," *Biopolymers*, vol. 45, no. 4, pp. 323–332, 1998.
- [19] A. Buléon, C. Gérard, C. Riekell, R. Vuong, and H. Chanzy, "Details of the Crystalline Ultrastructure of C-Starch Granules Revealed by Synchrotron Microfocus Mapping," *Macromolecules*, vol. 31, no. 19, pp. 6605–6610, 1998.
- [20] M. J. Gidley and S. M. Bociek, "Molecular Organization in Starches: A <sup>13</sup>C CP/MAS NMR Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 10, pp. 7040–7044, 1985.
- [21] J. W. Donovan, "Phase Transitions of starch-water system," *Biopolymers*, vol. 18, pp. 263–275, 1979.
- [22] T. Nishi and T. T. Wang, "Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly (methyl methacrylate) Mixtures," *Macromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 909–915, 1975.
- [23] T. Vasanthan, J. Li, D. Bressler, and R. Hoover, "Starch as Gelling Agent," in *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites : Chemistry, Processing and Applications*, J. Ahmed, B. K. Tiwari, S. H. Imam, and M. . Rao, Eds. Taylor and Francis Group, 2012, pp. 33–68.
- [24] H. F. Zobel, S. N. Young, and L. A. Rocca, "Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study," *Cereal Chem.*, vol. 65, no. 6, pp. 443–446, 1988.

- [25] Q. Liu, G. Charlet, S. Yelle, and J. Arul, "Phase transition in potato starch–water system I. Starch gelatinization at high moisture level," *Food Res. Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 397–407, 2002.
- [26] D. Cooke and M. J. Gidley, "Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation : origin of the enthalpic transition \*," *Carbohydr. Res.*, vol. 227, pp. 103–112, 1992.
- [27] K. J. Zeleznak and R. C. Hosney, "The glass transition in starch," *Cereal Chem.*, vol. 64, no. 2, pp. 121–124, 1987.
- [28] M. Arnoult, E. Dargent, and J. F. Mano, "Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA," *Polymer*, vol. 48, no. 4, pp. 1012–1019, 2007.
- [29] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, and L. Li, "Thermal processing of starch-based polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 12, pp. 1348–1368, 2009.
- [30] U. Trommsdorff and I. Tomka, "Structure of Amorphous Starch . 2 . Molecular Interactions with Water," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6138–6150, 1995.
- [31] X. Ma, P. R. Chang, and J. Yu, "Plasticized Starch," in *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites : Chemistry, Processing and Applications*, J. Ahmed, B. K. Tiwari, S. H. Imam, and M. A. Rao, Eds. Taylor and Francis Group, 2012, pp. 69–83.
- [32] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, and P. Colonna, "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials," *Polymer*, vol. 38, no. 21, pp. 5401–5406, 1997.
- [33] P. M. Forssell, J. M. Mikkilä, G. K. Moates, and R. Parker, "Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures , a model for thermoplastic starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 34, pp. 275–282, 1997.
- [34] S. Kalambur, "Modification of Biodegradable Polymers through Reactive Extrusion-II," in *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites : Chemistry, Processing and Applications*, J. Ahmed, B. K. Tiwari, S. H. Imam, and M. A. Rao, Eds. Taylor and Francis Group, 2012, pp. 133–165.
- [35] Y. X. Xu, Y. Dzenis, and M. a. Hanna, "Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams," *Ind. Crops Prod.*, vol. 21, no. 3, pp. 361–368, 2005.

- [36] C. Fringant, J. Desbrières, and M. Rinaudo, "Physical properties of acetylated starch-based materials: Relation with their molecular characteristics," *Polymer*, vol. 37, no. 13, pp. 2663–2673, 1996.
- [37] M. L. Fishman, D. R. Coffin, C. I. Onwulata, and J. L. Willett, "Two stage extrusion of plasticized pectin/poly(vinyl alcohol) blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 65, no. 4, pp. 421–429, 2006.
- [38] R. M. Van Den Einde, A. J. Van Der Goot, and R. M. Boom, "Understanding Molecular Weight Reduction of Starch During Heating-shearing Processes," *J. Food Sci.*, vol. 68, no. 8, pp. 2396–2404, 2003.
- [39] A. Rindlav, S. H. D. Hullernan, and P. Gatenholm, "Formation of starch films with varying crystallinity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 34, pp. 25–30, 1997.
- [40] A. Lopez-Rubio, A. Htoon, and E. P. Gilbert, "Influence of extrusion and digestion on the nanostructure of high-amylose maize starch," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 5, pp. 1564–72, 2007.
- [41] J. Perdomo, a. Cova, a. J. Sandoval, L. García, E. Laredo, and a. J. Müller, "Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 76, no. 2, pp. 305–313, 2009.
- [42] H. Bizot, P. Le Bail, B. Leroux, J. Davy, P. Roger, and A. Buleon, "Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds," *Carbohydr. Polym.*, vol. 32, no. 1, pp. 33–50, 1997.
- [43] X. Luo, S. Xie, J. Liu, H. Hu, J. Jiang, W. Huang, H. Gao, D. Zhou, Z. Lü, and D. Yan, "The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 1305–1312, 2014.
- [44] P. Liu, L. Yu, X. Wang, D. Li, L. Chen, and X. Li, "Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios," *J. Cereal Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 388–391, 2010.
- [45] P. A. Sreekumar, P. Gopalakrishnan, N. Leblanc, and J. M. Saiter, "Effect of glycerol and short sisal fibers on the viscoelastic behavior of wheat flour based thermoplastic," *Compos. Part A*, vol. 41, no. 8, pp. 991–996, 2010.
- [46] D. Lourdin, H. Bizot, and P. Colonna, "“ Antiplasticization ” in Starch – Glycerol Films ?," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, no. 8, pp. 1047–1053, 1997.

- [47] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. de Wit, and J. F. G. Vliegenthart, "Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 29, no. 3, pp. 225–232, 1996.
- [48] I. A. Farhat, J. M. Blanshard, and J. R. Mitchell, "The retrogradation of waxy maize starch extrudates: effects of storage temperature and water content.," *Biopolymers*, vol. 53, no. 5, pp. 411–22, 2000.
- [49] A. Rindlav-westling, M. Stading, A.-M. Hermansson, and P. Gatenholm, "Structure , mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 36, pp. 217–224, 1998.
- [50] J. J. G. van Soest, D. de Wit, H. Tournois, and J. F. G. Vliegenthart, "Retrogradation of Potato Starch as Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Starch - Stärke*, vol. 46, pp. 453–457, 1994.
- [51] H. D. Hulleman, F. H. P. Janssen, and H. Feil, "The role of water during plasticization of native starches," *Polymer*, vol. 39, no. 10, pp. 2043–2048, 1998.
- [52] D. Lourdin, G. Della Valle, and P. Colonna, "Influence of amylose content on starch films and foams," *Carbohydr. Polym.*, vol. 27, pp. 261–270, 1995.
- [53] J. J. G. Van Soest, K. Benes, D. de Wit, and J. F. G. Vliegenthart, "The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch," *Polymer*, vol. 37, no. 16, pp. 3543–3552, 1996.
- [54] Y. Germain and M. Glotin, "Introduction à l'optimisation des alliages de polymères," in *Introduction à la mécanique des polymères*, C. G'Sell and J.-M. Haudin, Eds. INPL, 1995, pp. 211–223.
- [55] G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. Sperling, "Phase Continuity and Inversion in Polymer Blends and Simultaneous Interpenetrating Networks," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 8, pp. 517–523, 1986.
- [56] D. R. Paul, "Interfacial Agents ('Compatibilizers') for Polymer Blends," in *Polymer Blends*, volume 2, D. R. Paul and S. Newman, Eds. Academic Press, Inc, 1978, pp. 35–62.
- [57] G. M. Shashidhara, D. Biswas, B. Shubhalaksmi Pai, A. K. Kadiyala, G. S. Wasim Feroze, and M. Ganesh, "Effect of PP-g-MAH compatibilizer content in polypropylene/nylon-6 blends," *Polym. Bull.*, vol. 63, no. 1, pp. 147–157, 2009.
- [58] J. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, and P. Dubois, "In Situ Compatibilization of Maleated Thermoplastic Starch / Polyester Melt-Blends by Reactive Extrusion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, pp. 1747–1754, 2008.

- [59] N. St-Pierre, B. D. Favis, B. A. Ramsay, J. A. Ramsay, and H. Verhoogt, "Processing and characterization of thermoplastic starch / polyethylene blends," *Polymer*, vol. 38, no. 3, pp. 647–655, 1997.
- [60] M. A. Huneault and H. Li, "Preparation and Properties of Extruded Thermoplastic Starch / Polymer blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 126, pp. 96–108, 2012.
- [61] F. Rodriguez-Gonzalez, B. Ramsay, and B. Favis, "High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene," *Polymer*, vol. 44, no. 5, pp. 1517–1526, 2003.
- [62] P. Sarazin, G. Li, W. J. Orts, and B. D. Favis, "Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch," *Polymer*, vol. 49, no. 2, pp. 599–609, 2008.
- [63] M. A. Huneault and H. Li, "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends," *Polymer*, vol. 48, no. 1, pp. 270–280, 2007.
- [64] D. S. Rosa, C. G. F. Guedes, and C. L. Carvalho, "Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 551–557, 2007.
- [65] K. Petersen, P. Væggemose Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M. B. Olsen, N. H. Nilsson, and G. Mortensen, "Potential of biobased materials for food packaging," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 52–68, 1999.
- [66] Y. Germain, "Conception de films d'emballage à perméabilité contrôlée," in *Les emballages actifs*, Editions T., N. Gontard, Ed. 2000, pp. 65–88.
- [67] K. Petersen, P. Væggemose Nielsen, and M. B. Olsen, "Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials – Starch , Polylactate and Polyhydroxybutyrate," *starch*, vol. 53, pp. 356–361, 2001.
- [68] L. Crépy, V. Miri, N. Joly, P. Martin, and J.-M. Lefebvre, "Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 4, pp. 1812–1820, 2011.
- [69] P. Colonna and A. Buléon, "Transformations structurales de l'amidon," in *La cuisson-extrusion*, P. Colonna and G. Delle Valle, Eds. Lavoisier, 1994, pp. 18–43.
- [70] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, volume3 Crystal Melting*. 1980, pp. 61–64.
- [71] L. S. Guinesi, A. L. da Róz, E. Corradini, L. H. C. Mattoso, E. D. M. Teixeira, and A. A. D. S. Curvelo, "Kinetics of thermal degradation applied to starches from different

- botanical origins by non-isothermal procedures,” *Thermochim. Acta*, vol. 447, no. 2, pp. 190–196, 2006.
- [72] P. Aggarwal, D. Dollimore, and K. Heon, “Comparative thermal analysis study of two biopolymers , starch and cellulose,” *J. Therm. Anal.*, vol. 50, pp. 7–17, 1997.
- [73] P. Aggarwal and D. Dollimore, “A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch,” *Thermochim. Acta*, vol. 319, pp. 17–25, 1998.
- [74] M. A. Whittam, T. R. Noel, and S. G. Ring, “Melting behaviour of A- and B-type crystalline starch.,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 12, no. 6, pp. 359–62, 1990.
- [75] P. A. M. Steeneken and A. J. J. Woortman, “Identification of the thermal transitions in potato starch at a low water content as studied by preparative DSC,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 288–292, 2009.
- [76] J. J. Van Soest and J. F. Vliegthart, “Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties.,” *Trends Biotechnol.*, vol. 15, no. 6, pp. 208–213, 1997.
- [77] G. Della Valle, Y. Boche, P. Colonna, and B. Vergned, “The extrusion behaviour of potato starch,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 28, pp. 255–264, 1995.
- [78] P. Colonna and C. Mercier, “Macromolecular Modifications of Manioc Starch Components by Extrusion-Cooking with and without Lipids \*,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 3, pp. 87–108, 1983.
- [79] B. Baud, P. Colonna, G. Della Valle, and P. ROGER, “Macromolecular degradation of extruded starches measured by HPSEC-MALLS,” *Les Colloq. l’I.N.R.A.*, pp. 217–221, 1998.
- [80] K. Jouppila and Y. H. Roos, “The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 32, no. 2, pp. 95–104, 1997.
- [81] X. Liu, L. Yu, H. Liu, L. Chen, and L. Li, “In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 260–262, 2008.
- [82] R. K. Bayer, M. E. Cagiao, and F. J. B. Calleja, “Structure development in amorphous starch as revealed by X-ray scattering: Influence of the network structure and water content,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 4, pp. 1880–1886, 2006.
- [83] E. Wornyo, K. Gall, F. Yang, and W. King, “Nanoindentation of shape memory polymer networks,” *Polymer*, vol. 48, no. 11, pp. 3213–3225, 2007.

- [84] D. Ratna and J. Karger-Kocsis, "Shape memory polymer system of semi-interpenetrating network structure composed of crosslinked poly (methyl methacrylate) and poly (ethylene oxide)," *Polymer*, vol. 52, no. 4, pp. 1063–1070, 2011.
- [85] I. A. M. Appelqvist, D. Cooke, M. J. Gidley, and S. J. Lane, "Thermal properties of polysaccharides at low moisture: 1—An endothermic melting process and water-carbohydrate interactions," *Carbohydr. Polym.*, vol. 20, no. 4, pp. 291–299, 1993.
- [86] R. Yuan and D. Thompson, "Sub-Tg thermal properties of amorphous waxy starch and its derivatives," *Carbohydr. Polym.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–6, 1994.
- [87] H. J. Thiewes and P. A. M. Steeneken, "The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content," *Carbohydr. Polym.*, vol. 32, no. 2, pp. 123–130, 1997.
- [88] B. Borde, H. Bizot, G. Vigier, and A. Buleon, "Calorimetric analysis of the structural relaxation in partially hydrated amorphous polysaccharides . II . Phenomenological study of physical ageing .," *Carbohydr. Polym.*, vol. 48, no. 2, pp. 111–123, 2002.
- [89] J. Einfeldt, D. Meiüner, A. Kwasniewski, and L. Einfeldt, "Dielectric spectroscopic analysis of wet and well dried starches in comparison with other polysaccharides," *Polymer*, vol. 42, pp. 7049–7062, 2001.
- [90] M. F. Butler and R. E. Cameron, "A study of the molecular relaxations in solid starch using dielectric spectroscopy," *Polymer*, vol. 41, no. 6, pp. 2249–2263, 2000.
- [91] D. Lourdin and P. Colonna, "Matériaux à base d'amidons et de leurs dérivés," in *La chimie verte*, P. Colonna, Ed. Lavoisier, 2006, pp. 145–178.
- [92] R. Zullo and S. Iannace, "The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure," *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 376–383, 2009.
- [93] R. A. De Graaf, A. P. Karman, and L. P. B. . Janssen, "Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches After Extrusion Processing Research Paper," *Starch - Stärke*, vol. 55, pp. 80–86, 2003.
- [94] L. Yu and G. Christie, "Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 111–116, 2005.
- [95] J. Aburto, I. Alric, S. Thiebaud, E. Borredon, D. Bikiaris, J. Prinos, and C. Panayiotou, "Synthesis, Characterisation, and Biodegradability of fatty-Acid Esters of Amylose and Starch," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, pp. 1440–1451, 1999.

- [96] E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, and J. H. Wendorff, "Optical properties of guest host systems based on cellulose derivatives," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 201, pp. 2083–2090, 2000.
- [97] J. M. Rodriguez-Parada, R. Duran, and G. Wegner, "A Comparative Study of Mesophase Formation in Rigid Chain Polyesters with Flexible Side Chains," *Macromolecules*, vol. 22, no. 5, pp. 2507–2516, 1989.
- [98] F. López-Carrasquero, A. Martínez de Ilarduya, M. Cárdenas, M. Carrillo, M. Luisa Arnal, E. Laredo, C. Torres, B. Méndez, and A. J. Müller, "New comb-like poly(n-alkyl itaconate)s with crystalizable side chains," *Polymer*, vol. 44, no. 17, pp. 4969–4979, 2003.
- [99] H. Winkler, W. Vorwerg, and R. Rihm, "Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters.," *Carbohydr. Polym.*, vol. 102, pp. 941–949, 2014.
- [100] F. Teyssandier, "Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d' amidon," Université de Lyon, 2011.
- [101] S. Z. D. Cheng, J. J. Janimak, and J. Rodriguez, "Crystalline structure of polypropylene homo- and copolymers," in *Polypropylene Structure, blends and composites*, 1st ed., J. Karger-Kocsis, Ed. Chapman and Hall, 1995, pp. 31–53.
- [102] G. Machado, E. L. G. Denardin, E. J. Kinast, M. C. Gonçalves, M. A. de Luca, S. R. Teixeira, and D. Samios, "Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 1, pp. 129–138, 2005.
- [103] A. Mollova, R. Androsch, D. Mileva, M. Gahleitner, and S. S. Funari, "Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 5, pp. 1057–1065, 2013.
- [104] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. Dover Publications, 1991, pp. 376–387.
- [105] R. Schirrer, "Les craquelures dans les polymères," in *Introduction à la mécanique des polymères*, C. G'ssell and J.-M. Haudin, Eds. INPL, 1995, pp. 395–413.
- [106] A. Pawlak, A. Galeski, and A. Rozanski, "Cavitation during deformation of semicrystalline polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 921–958, 2014.
- [107] C. Thomas, V. Ferreiro, G. Coulon, and R. Seguela, "In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing," *Polymer*, vol. 48, no. 20, pp. 6041–6048, 2007.

- [108] M. Sugimoto, M. Ishikawa, and K. Hatada, "Toughness of polypropylene," *Polymer*, vol. 36, no. 19, pp. 3675–3682, 1995.
- [109] Y. Lin, A. Hiltner, and E. Baer, "A new method for achieving nanoscale reinforcement of biaxially oriented polypropylene film," *Polymer*, vol. 51, no. 18, pp. 4218–4224, 2010.



## **Structure et comportements thermomécaniques de matériaux à base d'amidon**

Ce travail, en amont du projet WIBIO portant sur le développement de films d'emballage alimentaire partiellement biosourcés, a pour but de caractériser et de comprendre les relations entre la structure et les propriétés thermomécaniques de l'amidon et du Gaïalène, mélange à base d'amidon et de polyoléfines.

L'étude des amidons natifs souligne l'influence de l'eau sur leurs propriétés thermiques ainsi que la difficulté de les déstructurer sans induire de recristallisation. La caractérisation thermomécanique des amidons thermoplastiques plastifiés par l'eau ne permet pas de trancher entre les effets de masse moléculaire et de composition. Malgré un taux d'étirage élevé, aucun phénomène significatif d'orientation n'a cependant pu être mis en évidence.

L'étude de tri-esters d'amidon, obtenus par substitution des groupements OH de l'amidon par des chaînes alkyles, montre que ces matériaux hydrophobes présentent une structure en feuillets dans laquelle les chaînes amylicées sont confinées dans des zones planaires séparées par les chaînes alkyles. La composition des amidons n'affecte pas les propriétés thermiques. La longueur des chaînes alkyles induit par contre une réduction drastique de la ductilité, dès lors qu'elles ont la capacité de cristalliser. Le suivi par diffraction X in-situ de l'évolution structurale sous étirage des matériaux amorphes révèle une orientation progressive des chaînes amylicées selon l'axe de sollicitation durant l'étirage.

**Mots clés** : amidon natif, amidon thermoplastique, ester d'amidon, mélange à base d'amidon, propriétés thermomécaniques, évolution structurale, humidité

---

## **Structure and mechanical behavior of starch-based materials**

The present work, carried out in the frame of the WIBIO project which deals with the development of partly bio-based food packaging, is aimed at understanding relationships between structure and thermo-mechanical properties of starch based films.

The study of native starches underlines the influence of water on the thermal properties and the difficulty to achieve destructureation without promoting recrystallization. Mechanical characterization of water plasticized thermoplastic starch does not enable to conclude on the respective influences of molar mass and composition. Also, in spite of achieving a fairly large draw ration, no significant orientation phenomenon is revealed from X-ray analysis.

Structural investigations of starch triesters, obtained by full substitution of starch OH groups by alkyl chains, show that these hydrophobic materials display a sheet-like structure in which the amylicaceous chains are confined in planar zones separated by extended alkyl chains. Starch composition has no influence on the thermal properties of these materials. On the contrary, alkyl chain length induces a drastic reduction in drawability, as soon as the chains are long enough to interpenetrate and crystallize. In-situ X-ray diffraction experiments reveal the gradual orientation of amylicaceous chains towards the draw axis during the stretching of fully amorphous compositions.

**Keywords**: native starch, thermoplastic starch, starch ester, starch-based blend, thermo-mechanical properties, structural evolution, humidity