

Numéro d'ordre : 42574

Université de Lille – Sciences et Technologies

École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université

Spécialité : Sciences des Matériaux

Adéline DAVID

Etude de dérivés d'amidon : relation entre la structure et le comportement thermomécanique

Soutenue le 21 décembre 2017, devant le jury composé de :

Sophie THIEBAUD-ROUX	Professeur, ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
Yvan CHALAMET	Professeur, IMP, Saint Etienne	Rapporteur
Jean-Marc CHENAL	Maître de Conférences, Mateis, Lyon	Examinateur
Nicolas JOLY	Professeur, IUT de Béthune	Invité
Thierry DELAUNAY	Manager R&D, IFMAS	Invité
Nicolas DESCAMPS	Ingénieur de Recherche, Roquette Frères	Invité
Valérie GAUCHER	Professeur, Université Lille1	Directrice de thèse
Denis LOURDIN	Directeur de Recherche, INRA Nantes	Co-Directeur de thèse
Gregory STOCLET	Maître de Conférences, Université Lille1	Encadrant

« Les Grecs ne jugent pas bien du devenir et du périr; car aucune chose ne devient ni ne périt, mais elle se mêle ou se sépare de choses qui sont. Ainsi on dirait à bon droit «se composer» au lieu de «devenir» et «se décomposer» au lieu de «périr» ».

Fragment 17, Anaxagore (500-428 av J.C)

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ».

Traité élémentaire de chimie, Antoine Lavoisier (1743-1794)

Remerciements

Trois ans de thèse, trois à l'UMET (et deux au sein du bâtiment IFMAS), trois ans pour faire de nombreuses rencontres, inoubliables pour la plupart ! Je n'aurai pas pu réaliser ces travaux sans le soutien de toutes ces personnes dont la bonne humeur et l'intérêt ont rendu cette thèse possible.

Tout d'abord je remercie Alexandre Legris ainsi que Frédéric Mantsi, Anne-Valentine Duffresne et Dominique Mary pour m'avoir accueilli respectivement au sein de l'UMET et de l'IFMAS.

Je tiens à remercier Sophie Thiebaud-Roux et Yvan Chalamet d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également mes examinateurs Jean-Marc Chenal et Nicolas Joly pour leur participation et l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Je souhaite ensuite remercier tout particulièrement Gregory Stoclet mon encadrant principal et Valérie Gaucher ma directrice de thèse notamment pour leur confiance durant ces trois ans, leur soutien dans les moments difficiles, mais également pour leur totale franchise en toutes circonstances. Greg, je te remercie pour ta disponibilité et ton écoute, tes conseils scientifiques divers, et pour m'avoir fait découvrir le monde de la diffraction. À peine exploré avant la thèse, tu m'as permis d'appréhender la diffraction et la diffusion sous un nouveau jour et de découvrir les joies de l'ESRF. Nos discussions pour tenter d'élucider ce fameux petit pic à $2\theta = 6^\circ$, et proposer un modèle structural tenant compte de toutes les données expérimentales auront été particulièrement enrichissantes. Tu m'as également appris à modifier mon point de vue pour voir les choses sous un angle nouveau, que l'absence de résultat est un résultat en soit et qu'il ne faut rien prendre pour acquis et toujours vérifier par soi-même. Valérie, je tiens à te remercier pour tes nombreux conseils, et particulièrement ceux non scientifiques, mais également pour avoir su me soutenir lorsqu'il le fallait. Je te remercie également pour ton « perfectionnisme » qui même s'il m'a parfois (souvent) agacé au départ m'a permis, avec le recul, de beaucoup progresser tout au long de ces 3 ans. Merci aussi d'avoir corrigé toutes mes « bêtises » au cours de la rédaction. J'espère avoir retenu le maximum de vos enseignements pour le futur.

Je remercie également Denis Lourdin mon co-directeur, d'avoir apporté tout son savoir-faire sur l'amidon et de m'avoir accueilli quelques jours à l'INRA de Nantes, ainsi que mes co-encadrants Nicolas Descamps et Thierry Delaunay d'avoir accepté d'encadrer cette thèse et d'avoir apporté une vision industrielle à ce projet.

Je souhaite maintenant remercier Julie, doctorante partenaire de mon projet et amie dont il aura fallu plus de 6 mois pour que nous fassions enfin connaissance. En effet, c'est grâce à cette chère presse Daragon, lieu de nombreuses réunions inter-projet PIB, que nous nous sommes rencontrée le 17 avril 2015 et que notre amitié a débuté. J'ai enfin découvert que je n'étais pas la seule doctorante scientifique à ne pas aimer le café et l'alcool, et à aimer les Disney, les glaces au cassis et les auteurs du XIX^{ème} siècle (même si le traitement que tu infliges aux *Grandes Espérances* de Dickens me révoltera toujours ;-)).

Je remercie également les membres actuels du bureau 210, le meilleur bureau que je connaisse. Merci à mes deux informaticiens préférés, Christopher et Pierre-Marie, pour avoir résolu la plupart de mes soucis informatiques, même les plus élémentaires, sans vous moquer de mon ignorance. Merci également pour votre bonne humeur quotidienne, vos parties de fléchettes et vos pauses discussion. Merci aussi à Maroua, toujours de bonne humeur et avec le sourire, de m'avoir écouté râler un grand nombre de fois, te faisant ainsi partir bien tard du bureau, et de

Remerciements

m'avoir taquiné de temps à autres. Enfin merci à Audrey qui, jusqu'à aujourd'hui, est la personne la plus à l'opposé de moi que je connaisse. Avoir un point de vue très souvent à l'opposé du mien m'a parfois permis de relativiser et de voir les événements sous un jour différent. Travailler avec vous fut un réel plaisir quotidien.

Après avoir évoqué les résidents actuels du bureau 210, je tiens à remercier tous les anciens locataires de ce bureau : Boris, François, Guillaume et Nils ainsi qu'Antoine. Les pauses vidéo YouTube, les concours de boulettes et vos nombreuses blagues m'ont manqué après votre départ. Chacun à votre façon vous m'avez beaucoup appris, aussi bien humainement que scientifiquement, et vos nombreux conseils pour aborder au mieux la thèse m'ont été fort utiles.

Mes remerciements ne seraient pas complets sans évoquer Saadia et Juliette. Ah Saadia, et dire qu'il aura fallu une expérience ESRF pour qu'enfin nous fassions réellement connaissance et que tu me pousses hors de ma zone de confort. Malgré ton départ je n'oublie pas ta principale leçon, comme tu as pu le constater récemment. Juliette, merci pour tes conseils avisés, ta grande disponibilité quand j'en avais besoin et ta gentillesse, tu m'as également beaucoup appris.

Merci également à Yvan, notre façon si particulière de communiquer me manquera, ainsi qu'à Thomas pour nos discussions et pour m'avoir écouté râler un très grand nombre de fois sur tout et rien. Je remercie aussi tous les doctorants et post-doctorants Ifmas avec lesquels j'ai eu plaisir à échanger : Alexandre, Corentin, Adrien, Imen, Chi, Khaled, Andy, Aymeric, Théo, Charlotte, David, Sarah, Valentin, Nazim, Florian et Sylvain. Vous avez rendu mes visites à l'Ifmas beaucoup plus agréables. Merci également à Axel pour son humour toujours bienvenue.

Je souhaite également remercier Nicolas Copin, pour le temps qu'il a pris à optimiser les essais DVS et DMA avec moi à l'Ifmas, ainsi que pour nos différents échanges toujours enrichissants. Travailler avec toi fut un réel plaisir.

Je tiens à remercier Adeline pour nos séances de papotage qui m'ont bien aidé à décompresser, ainsi qu'Ahmed pour sa bonne humeur, ses petites taquineries quotidiennes et sa mauvaise foi aux fléchettes qui m'ont souvent fait rire.

Merci à Philippe, Fanny et Audrey les encadrants de thèse de Julie pour leur disponibilité et leur point de vue de chimiste sur la partie conjointe de mon projet avec Julie. Et plus particulièrement, merci à Philippe d'avoir pris le temps de me recevoir lorsque j'avais besoin de précision ou d'un conseil de chimiste sur mon travail en général.

Je tiens aussi à remercier Frédéric Cazaux, pour m'avoir ouvert sa salle de manip et m'avoir prêté un certain nombre de livres et de produits chimiques sans jamais exiger autre chose de moi qu'une boîte de chocolat.

Je remercie de nouveau Nicolas Joly, de m'avoir accueilli et de m'avoir autorisé à infester son laboratoire d'une odeur particulièrement nauséabonde uniquement pour les besoins de mon projet. Après m'avoir mise en garde, il n'a pas une seule fois tenté de me dissuader au grand damne de ses collègues de bureau. Les deux semaines que j'ai passé à l'IUT ont été particulièrement enrichissantes et l'ambiance de ton bureau assez inoubliable.

Je remercie également toutes les personnes de l'UMET qui grâce à leur bonne humeur ont fait que venir au laboratoire a toujours été un plaisir même lors des périodes difficiles.

Remerciements

Je souhaite également remercier Isabelle Morfin, notre dernière local contact à l'ESRF pour son accueil, sa grande disponibilité, y compris le dimanche, sa patience et sa gentillesse lors de nos expérimentations en mars derniers. Je remercie également Karine Cahier de l'INRA de Nantes pour les analyses A4F et Christelle Boulé du « Centre Technologique des Microstructures » de l'Université Claude Bernard de Lyon pour les clichés TEM.

Enfin, je souhaite remercier ma mère et ma petite sœur sans lesquelles je ne serais probablement pas arrivée où j'en suis aujourd'hui. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir permis de réaliser mon rêve. Au fond cette thèse vous appartient un peu aussi. Merci également à mes amis, Amandine, Léon, Sophie et Florence pour leur soutien en toutes circonstances, pour m'avoir donné le courage de continuer et aidé à décompresser quand il le fallait.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE	7
I) GENERALITES SUR L'AMIDON ET L'AMIDON THERMOPLASTIQUE :	7
1) <i>Structure et architecture macromoléculaires de l'amidon</i>	8
a) L'amylose :	8
b) L'amylopectine :	9
2) <i>Organisation structurale de l'amidon natif:</i>	10
a) Structure des lamelles cristallines :	10
b) Organisation multi-échelle du grain d'amidon :	11
3) <i>Comportement thermique de l'amidon</i> :	12
a) Propriétés hydrothermiques de l'amidon natif :	12
b) Effet de l'eau sur les températures de transition de phase :	13
4) <i>L'amidon thermoplastique : présentation et technique de mise en œuvre</i>	14
a) Propriétés rhéologiques :	14
b) Le casting :	16
c) L'extrusion :	16
d) La thermocompression :	17
5) <i>Propriétés thermiques de l'amidon thermoplastique</i> :	17
6) <i>Rétrogradation de l'amidon thermoplastique</i> :	18
7) <i>Propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques</i> :	19
a) Influence de la plastification externe :	19
b) Influence de l'origine botanique :	20
8) <i>Conclusion</i> :	22
II) LES DIFFERENTES MODIFICATIONS CHIMIQUES DE L'AMIDON :	22
1) <i>L'oxydation de l'amidon</i> :	23
2) <i>La réticulation de l'amidon</i> :	24
3) <i>La substitution des fonctions alcools par des groupements hydrophobes</i> :	25
a) Estérification de l'amidon :	25
b) Ethérisation de l'amidon :	26
4) <i>Le greffage de polymères ou copolymères sur l'amidon</i> :	27
5) <i>Conclusion</i> :	28
III) LES ESTERS D'AMIDON :	29
1) <i>Vérification de la fonctionnalisation et caractérisation structurale</i> :	29
a) Vérification de la fonctionnalisation :	29
b) Caractérisation structurale :	30
2) <i>Hydrophobicité des matériaux</i> :	32
3) <i>Propriétés thermomécaniques</i> :	33
a) Propriétés thermiques :	33
b) Propriétés mécaniques :	35
4) <i>Conclusion</i> :	36

Table des matières

IV) LES ETHERS ET DERIVES D'ETHER D'AMIDON :	37
1) <i>Les éthers d'amidon</i> :	37
a) Vérification de la fonctionnalisation de l'amidon:	37
b) Propriétés thermiques :	38
c) Propriétés mécaniques :	39
2) <i>Les dérivés d'éther d'amidon : les hydroxyalkyl-éthers</i> :	40
a) Caractérisation moléculaire :	41
b) Propriétés thermiques :	41
3) <i>Conclusion</i> :	42
V) LES COPOLYMERES A BASE D'AMIDON-GREFFE-POLY(ACRYLATE DE BUTYLE-CO-STYRENE):	43
1) <i>Les copolymères amidon-greffé-poly(acrylate de butyle) ou amidon-greffé-polystyrène:</i>	43
a) Les amidon-greffé- polyacrylate, polyméthacrylate, ou poly (alkyle acrylate) :	43
b) Les amidon-greffé-polystyrène :	46
2) <i>Les copolymères à base d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène):</i>	47
3) <i>Conclusion</i> :	48
VI) PROBLEMATIQUE :	49
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	52
I) MATERIAUX :	52
A) SYNTHESE DES MATERIAUX :	52
1) <i>Les esters d'amidon</i> :	52
a) Les acétates (C2) d'amidon :	52
b) Les butyrates (C4), hexanoates (C6) et octanoates (C8) d'amidon :	53
c) Les laurates (C12) et palmitates (C16) d'amidon :	55
2) <i>Les hydroxydodécyl-éthers d'amidon</i> :	55
3) <i>Les copolymères d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)</i> :	56
B) STOCKAGE ET MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX :	57
1) <i>Stockage des échantillons</i> :	57
2) <i>Thermocompression</i> :	57
3) <i>Le casting</i> :	59
II) TECHNIQUES DE CARACTERISATION :	59
1) <i>Caractérisations morphologique et structurale:</i>	59
a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :	59
b) Diffraction des rayons X (WAXS) :	60
c) Expérimentation <i>in-situ</i> : utilisation du rayonnement synchrotron :	62
2) <i>Détermination de la teneur en eau</i> :	64
a) Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (Dynamic Vapor Sorption) :	64

Table des matières

3) <i>Propriétés thermiques</i> :.....	67
a) Analyse thermogravimétrique :	67
b) Analyse thermique différentielle :	68
4) <i>Propriété viscoélastique</i> :.....	69
a) Analyse mécanique dynamique (DMA) en mode tension :.....	69
b) Analyse complémentaire : DMA en mode cisaillement :	70
5) <i>Essai de traction uniaxiale</i> :.....	72
CHAPITRE 3 : ETUDE D'AMIDON FORTEMENT SUBSTITUES.....	76
PARTIE A : ETUDE DES ESTERS D'AMIDON AVEC UN HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION....	77
I) EVALUATION DE LA SUBSTITUTION ET DE LA SENSIBILITE A L'EAU DES MATERIAUX :... 77	
1) <i>Evaluation du degré de substitution</i> :	77
2) <i>Sensibilité à l'eau des matériaux</i> :	78
3) <i>Détermination de la masse molaire de l'amidon avant et après réaction</i> :.....	79
II) CARACTERISATIONS THERMIQUES :.....	80
1) <i>Stabilité thermique des échantillons</i> :	80
a) Etude des lots tests :.....	80
b) Etude des esters d'amidon :	81
2) <i>Étude des transitions thermiques</i> :	82
a) Etude des lots tests :.....	82
b) Etude des esters d'amidon :	83
III) CARACTERISATION STRUCTURALE :	85
1) <i>Caractérisation structurale des lots tests:</i>	85
2) <i>Caractérisation structurale des acétates (C2) aux laurates (C12) d'amidon</i> :	86
a) Organisation structurale à température ambiante :	86
b) Evolution structurale en fonction de la température :.....	89
3) <i>Cas particulier des palmitates (C16) d'amidon</i> :.....	92
a) Caractérisation à température ambiante :	92
b) Evolution structurale en fonction de la température :.....	93
IV) ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE :.....	98
1) <i>Comportement mécanique des matériaux dans les conditions ambiantes (20°C – 50%RH)</i> :.....	98
a) Comportement mécanique des lots tests :.....	98
b) Comportement mécanique des esters d'amidon :	99
2) <i>Evolution structurale induite sous déformation</i> :.....	102
a) Cas des acétates d'amidon :.....	103
b) Cas des hexanoates, octanoates et laurates d'amidon :.....	104
c) Cas des palmitates d'amidon :	105

Table des matières

V) CONCLUSION :.....	107
PARTIE B : ETUDE DES HYDROXYDODECYL-ETHERS D'AMIDON :	109
I) SENSIBILITE A L'EAU DES MATERIAUX ET CARACTERISATION STRUCTURALE :.....	109
1) <i>Sensibilité à l'eau des matériaux</i> :.....	109
2) <i>Détermination des coefficients de diffusion</i> :.....	110
3) <i>Caractérisation structurale</i> :.....	111
a) Etude à température ambiante :.....	111
b) Etude en fonction de la température :.....	112
II) ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE :	113
1) <i>Stabilité thermique des échantillons</i> :.....	113
2) <i>Etude du comportement thermique</i> :.....	114
III) ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE :.....	115
1) <i>Comportement mécanique des matériaux dans les conditions ambiantes</i> :.....	115
2) <i>Evolution structurale induite sous déformation</i> :.....	116
IV) CONCLUSION :.....	118
CHAPITRE 4 : ETUDE DE DERIVES D'AMIDON-GREFFE-POLY(ACRYLATE DE BUTYLE-CO-STYRENE).....	119
I) VERIFICATION DU GREFFAGE ET DES PROPORTIONS INSEREES :.....	120
1) <i>Vérification du greffage</i> :.....	120
2) <i>Vérification des ratios des copolymères greffés</i> :.....	121
II) MASSE MOLAIRE DES CHAINES GREFFEES ET DETERMINATION DU DEGRE DE SUBSTITUTION :	122
1) <i>Masse molaire des chaînes greffées</i> :.....	122
2) <i>Détermination du degré de substitution pour la composition 100% Styrène</i> :.....	124
III) CARACTERISATION STRUCTURALE :	125
1) <i>Influence de la composition de la chaîne greffée</i> :.....	125
2) <i>Influence de la masse molaire du substrat amylicé</i> :	128
IV) ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE :	129
1) <i>Stabilité thermique des échantillons</i> :.....	129
a) Influence de la composition de la chaîne greffée :.....	129
b) Influence de la masse molaire du substrat amylicé :.....	132

Table des matières

c)	Influence de la longueur de la chaîne greffée (variation de la quantité d'amorceur) : ..	132
2)	<i>Étude des transitions thermiques</i> :	133
a)	Influence de la composition de la chaîne greffée :	133
b)	Influence de la masse molaire du substrat amylicé :	137
c)	Influence de la longueur de la chaîne greffée (variation de la quantité d'amorceur) : ..	138
V)	SENSIBILITE A L'EAU DES MATERIAUX :	139
1)	<i>Sensibilité à l'eau</i> :	139
a)	Influence de la composition de la chaîne greffée :	139
b)	Influence de la masse molaire du substrat amylicé :	140
c)	Influence de la quantité d'amorceur :	141
2)	<i>Détermination des cinétiques d'absorption</i> :	142
a)	Influence de la composition de la chaîne greffée :	142
b)	Influence de la masse molaire du substrat amylicé :	144
c)	Influence de la quantité d'amorceur :	147
VI)	ÉTUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE :	147
1)	<i>Influence de la composition de la chaîne greffée</i> :	148
2)	<i>Influence de la masse molaire du substrat amylicé</i> :	150
3)	<i>Influence de la longueur de la chaîne greffée (variation de la quantité d'amorceur)</i> :	152
4)	<i>Évolution structurale induite sous déformation</i> :	152
5)	<i>Influence de l'humidité relative</i> :	153
6)	<i>Effet couplé de la température et de l'humidité relative</i> :	157
7)	<i>Montée en échelle des meilleurs prototypes</i> :	158
VII)	CONCLUSION :	161
 CHAPITRE 5 : DISCUSSION GENERALE ET VALORISATION POTENTIELLE DES MATERIAUX		
163		
I)	COMPARAISON SUBSTITUTION VERSUS GREFFAGE:	164
1)	<i>Influence de la voie de modification chimique sur l'hygroscopicité du matériau dans les conditions ambiantes:</i>	164
2)	<i>Influence de la voie de modification chimique sur les propriétés thermiques</i> :....	166
3)	<i>Influence de la voie de modification chimique sur les propriétés mécaniques</i> :....	168
4)	<i>Comparaison à même taux de matière amylicée et de matière substituée / greffée</i> :	169
5)	<i>Influence de la voie de modification chimique sur la mise en œuvre des matériaux</i> :	170
6)	<i>Bilan</i> :	171

Table des matières

II) COMPARAISON PLASTIFICATION INTERNE VS PLASTIFICATION EXTERNE:.....	172
1) <i>Influence de la voie de plastification sur les propriétés thermiques</i> :	172
2) <i>Influence de la voie de plastification sur les propriétés mécaniques</i> :	175
III) APPLICATION ET VALORISATION POTENTIELLE DES MATERIAUX :	176
IV) CONCLUSION :	178
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES :	179
ANNEXES :	184
ANNEXE 1 : METHODE DE DETERMINATION DES DIFFERENTS POURCENTAGES DE GREFFAGE :	184
ANNEXE 2 : DIFFRACTOGRAMMES DES FILMS DE DEXTRINE APRES THERMOCOMPRESSION,	186
ANNEXE 3 : COURBES ATG (SOUS AZOTE)	187
ANNEXE 4 : COURBES M_T/M_∞ EN FONCTION DE t DES COPOLYMERES DEXTRINE2-GREFFEE-POLY(ACRYLATE DE BUTYLE-CO-STYRENE)	188
ANNEXE 5 : VALEUR DE MODULE D'YOUNG A 20°C DES ECHANTILLONS DEXTRINE2-GREFFEE-(ACRYLATE DE BUTYLE-CO-STYRENE)	189
ANNEXE 6 : PROPRIETES MECANQUES DES ECHANTILLONS DEXTRINE2-GREFFEE-POLY(ACRYLATE DE BUTYLE-CO-STYRENE) SOUS TRACTION UNIAXIALE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE L'HUMIDITE RELATIVE.....	189
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	190

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, les polymères synthétiques issus principalement de la pétrochimie se sont développés progressivement, atteignant en 2015 une production mondiale d'environ 322 millions de tonnes par an (www.plasticseurope.fr). Depuis leur découverte, les matières plastiques font partie intégrante de notre quotidien et on les retrouve dans de nombreux domaines tels que, l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques... etc. Ce développement exponentiel s'explique principalement par leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre, ainsi que par leurs bonnes propriétés mécaniques et leurs résistances aux vieillissements chimiques (UV, humidité, ...).

Cependant, le développement et l'exploitation intense des matériaux plastiques pour des usages quotidiens ont eu, entre autre pour effet, l'accumulation de déchets non biodégradables. Aujourd'hui, en conséquence directe de cet usage intensif, les matériaux plastiques sont devenus une source de pollution des sols et des eaux et d'encombrement des décharges, (Vert M. (2002). *Actual. Chim.* **11-12**, 79–82; E. Rudnik *Compostable Polymer Materials*, Elsevier Science, Oxford UK, 2008). Suite à cela et du fait de la difficulté de plus en plus grande d'accéder aux ressources pétrolières, l'industrie plastique s'oriente de plus en plus vers des voies alternatives aux matières premières conventionnelles. De ce fait, plusieurs solutions ont été envisagées afin de palier à ces difficultés comme l'illustre la figure 1.

Evolution du traitement des déchets entre 2006 et 2014

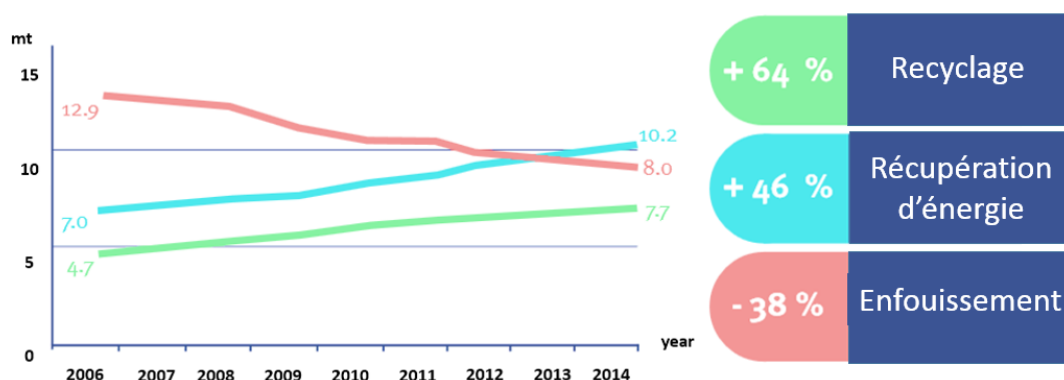


Figure 1 : Évolution du traitement des déchets entre 2006 et 2014

http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf

L'une d'entre elle est le recyclage chimique ou physique pour donner une nouvelle vie aux matières plastiques. C'est de cette façon que le polypropylène est par exemple recyclé dans certaines pièces de voiture ou en tapis et fibres géotextiles. De même le PET est recyclé en bouteilles, plateaux de traiteur, vêtements,... Cette alternative est limitée à certains polymères et sous-entend un tri préalable parfois complexe des déchets ce qui engendre un coût assez élevé.

Une autre voie consiste à incinérer les matières plastiques afin de les utiliser comme combustible pour produire de l'énergie. A titre d'exemple, 1 kg de matière plastique peut

Introduction générale

remplacer environ 0,75 kg de coke. Mais, pour des raisons chimiques, l'injection de plastiques est limitée : elle ne peut dépasser un taux de 70 kg/tonne de fonte produite en haut fourneau. De ce fait, ce type d'injection ne peut être utilisé qu'en complément d'autres injections (charbon, gaz naturel...) (*Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production*, (2012), p. 339-340 ; 344-345). Néanmoins, ce type de valorisation nécessite le retraitement des fumées, en particulier pour éliminer les gaz à effet de serre comme les oxydes d'azote (NOx) résultant de la combinaison dans l'air à haute température de l'azote et de l'oxygène.

Par ailleurs ces solutions ne permettent pas de réduire l'impact environnemental des matières plastiques de manière significative.

Une troisième alternative consiste à se tourner vers des ressources plus respectueuses de l'environnement, peu chères et biosourcées comme les végétaux. En effet, de par leur abondance et leur diversité, les polymères issus du monde végétal offrent une nouvelle source de matières premières pour l'industrie plastique comme le montre la figure 2. De plus, étant souvent biodégradable, ce type de polymère présente une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques (H. N. Rabetafika, (2006), *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, Vol10, 3).

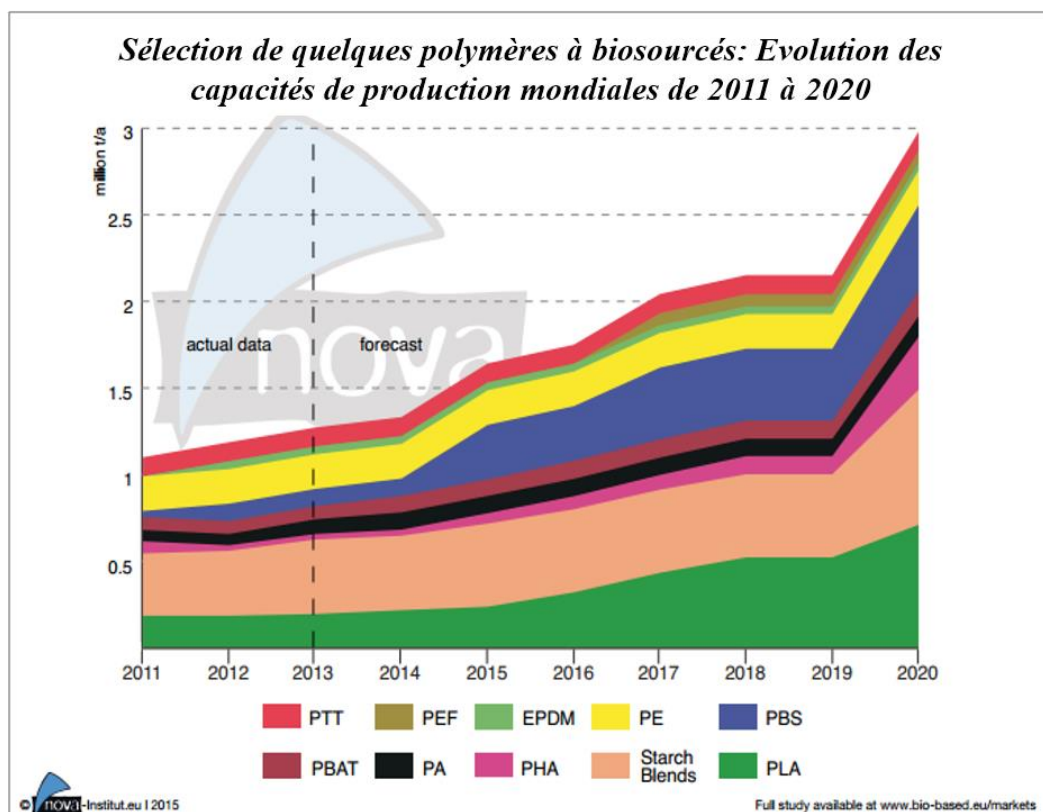


Figure 2 : Évolution des capacités de production mondiales de 2011 à 2020 de quelques polymères biosourcés: http://www.bio-based.eu/market_study/media/files/15-05-13_Bio-based_Polymers_and_Building_Building_blocks_in_the_World-nova_Booklet.pdf

Introduction générale

Ainsi, depuis plus de 30 ans le développement de plastiques issus de la biomasse rencontre un intérêt de plus en plus fort aussi bien dans la communauté scientifique que dans la communauté industrielle comme l'indique la figure 3.

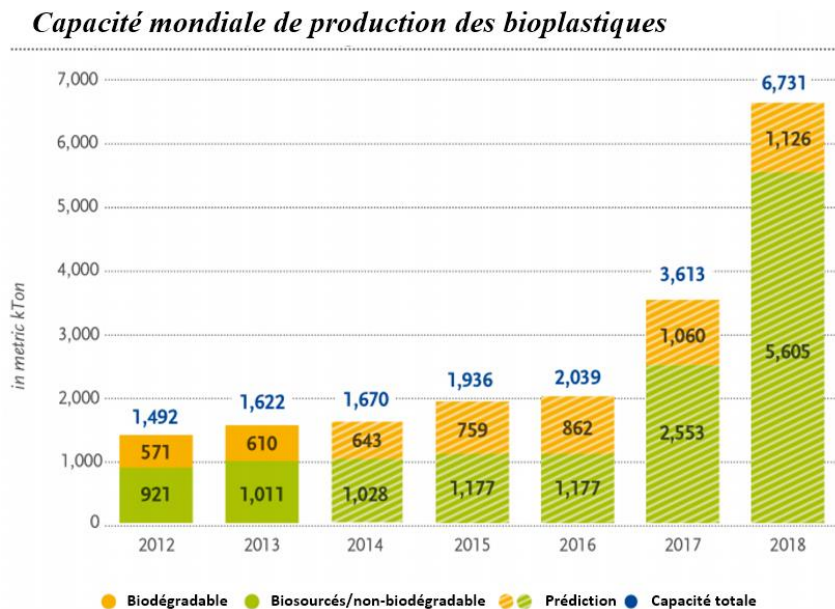


Figure 3 : Capacités de production mondiales de bioplastiques (European Bioplastics 2014)

http://www.bio-based.eu/market_study/media/files/15-05-13_Bio-based_Polymers_and_Building_Builds_in_the_World-nova_Booklet.pdf

Il existe 4 grandes catégories de polymères issus de ressources renouvelables:

- Les polymères dits naturels tels que l'amidon, la cellulose ou le Chitosan. Ces polymères sont directement extraits des ressources naturelles, végétales ou animales.
- Les polymères issus de la fermentation microbienne tels que les Polyhydroxyalcanoates (PHA).
- Les polymères synthétisés à partir de monomères naturels tels que le Poly(acide lactique) (PLA).
- Les polymères synthétisés partiellement à partir de ressources naturelles comme le PA11 ou le Polyéthylène synthétisé à partir d'éthanol.

Dans ce contexte, l'amidon qui est un matériau de départ abondant et bon marché, devient de plus en plus attrayant. Néanmoins, l'amidon offre de mauvaises propriétés mécaniques. Il est de plus difficile à mettre en œuvre et présente, comme la plupart des polymères naturels, une très forte sensibilité à l'eau. Plusieurs solutions ont donc été envisagées afin d'améliorer les matériaux à base d'amidon, les principales étant :

- *L'utilisation de l'amidon thermoplastique*, qui provient de l'amidon natif après plastification externe de celui-ci à l'aide d'un plastifiant (eau ou polyols) ainsi que l'application de traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques. Ce matériau ne rencontre que peu d'intérêt étant donné la très forte sensibilité de ses propriétés à l'environnement, les problèmes d'exsudation du plastifiant avec le temps et ses propriétés mécaniques intrinsèquement limitées.
- *L'utilisation de mélanges à base d'amidon*. Dans ce cas l'amidon est généralement mélangé lors de sa mise en œuvre avec des polymères conventionnels (ex : Gaïalène, fait à partir d'un mélange d'amidon et de polyoléfinés) ou avec des ressources renouvelables (ex : Mater-Bi de classe Y, fait à partir d'amidon thermoplastique et de dérivé de cellulose). Même s'ils présentent de bonnes propriétés d'usage, ces matériaux ne connaissent qu'un développement limité car ils présentent certains inconvénients comme leur opacité, une formulation complexe, ... et ils ne sont constitués de ressources naturelles qu'à hauteur d'à peine plus de 50%.
- *L'utilisation d'amidons modifiés par plastification interne* (esters, éthers, amidon réticulé ...). Cette voie d'utilisation de l'amidon connaît actuellement un intérêt grandissant car elle permet de résoudre les principaux inconvénients de l'amidon à savoir sa sensibilité aux conditions environnementales et sa stabilité dans le temps. En effet, selon cette méthode, le plastifiant n'est plus mélangé à l'amidon mais directement greffé par des liaisons covalentes sur les chaînes amylopectines en substitution des groupements hydroxyle présents sur la chaîne. Ainsi, cette voie de modification ouvre un large éventail de possibilités étant donné qu'il est possible de faire varier le taux de substitution mais également la nature des substituants (groupement, macromolécules, taille du substituant, ...).

C'est dans ce contexte de maîtrise de l'impact environnemental, de valorisation des ressources agricoles locales, et de développement de nouvelles alternatives aux matériaux usuels que l'Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés (IFMAS) est né. L'IFMAS, qui repose sur un partenariat public-privé rassemblant des partenaires à la fois académiques et industriels, a été créé en 2012 et est labellisé « Institut pour la Transition Énergétique » dans le cadre du Programme d'Investissements d'Avenir (PIA). Expert dans les domaines de la chimie du végétal et des matériaux biosourcés, ses principaux objectifs sont de concevoir, développer et valoriser des briques technologiques à haute valeur ajoutée dans divers domaines allant de la valorisation des résines végétales, à la synthèse de molécules fonctionnelles et de polymères techniques.

Ces travaux de thèse financés par l'IFMAS s'inscrivent dans la partie « développement de nouvelles résines biosourcées » (projet P1). En effet, pour élaborer des matériaux biosourcés de qualité, il est essentiel de comprendre et d'améliorer, par modifications chimiques notamment, les ressources végétales à l'origine de ces matériaux, ce qui constitue l'objectif du programme P1. L'IFMAS comporte également deux autres programmes : le P2 dont l'objectif est de fabriquer les briques de base de l'industrie chimique appelées synthons à partir de biomasse locale, et de synthétiser ces molécules en s'appuyant sur les grands principes de l'écoconception et de la chimie verte en développant des procédés de synthèse plus respectueux de l'environnement. Et le programme P3 qui a pour objectif d'optimiser et d'adapter les conditions de mise en œuvre des polymères biosourcés développer par les autres programmes aux procédés de la plasturgie afin de vérifier que les polymères végétaux s'intègrent bien dans les chaînes de fabrication actuelles.

Le programme P1 dans laquelle s'inscrit ce travail de thèse se concentre sur l'amont de la filière, et se décline en deux volets : l'un concernant les matières premières végétales et plus particulièrement l'amidon (P1A), l'autre sur l'élaboration et la caractérisation de résines végétales à base d'amidon (P1B). Ainsi le projet P1A a plusieurs objectifs : sélectionner les variétés d'amidon les plus intéressantes (contenu en amidon, taille des grains,...) par criblage végétal et comprendre les mécanismes de contrôle de la structure de l'amidon au cours de la biosynthèse. Le projet P1B s'efforce quant à lui à synthétiser, caractériser et modéliser la composition et la structure macromoléculaire d'amidons modifiés, ainsi que d'analyser leur stabilité aux conditions extérieures (humidité, température, micro-organismes, lumière) et au vieillissement. Mon projet intitulé « Structure et comportements thermomécaniques de dérivés d'amidon » (P1B2) consiste à caractériser la structure et déterminer les propriétés physiques, plus particulièrement thermomécaniques, des matériaux issus principalement de deux autres projets : P1B4 et P1B5.

- Le projet P1B4 : « Développement de résines thermoplastiques par fonctionnalisation chimique de matière première amylicée » mené par Alexandre Gilet est concentré sur l'élaboration de résines thermoplastiques par substitution des fonctions hydroxyle de l'amidon par des fonctions éthers.
- Le projet P1B5 : « Développement de résines thermoplastiques sur base amylicée par copolymérisation » mené par Julie Meimoun est focalisé sur le greffage de (co)polymères par voie radicalaire sur l'amidon. Dans ces deux projets, l'idée est de pouvoir modifier de manière contrôlée la structure de l'amidon afin de moduler à façon ses propriétés d'usage.

Les principaux objectifs de la présente thèse visent à établir et à comprendre les relations entre la structure et les propriétés d'amidons modifiés par différentes voies (substitution et greffage) et de mettre en évidence les atouts et les inconvénients de chacune des deux voies. Plus particulièrement il s'agira de déterminer l'influence de paramètres tels que le degré de substitution, la nature de la liaison greffée, la taille du substituant/greffon ... sur la structure et les propriétés résultantes. Par ailleurs, ce projet vise à évaluer l'intérêt de la plastification interne par rapport à la plastification externe qui est plus couramment utilisée dans l'industrie.

Le premier chapitre de cette thèse dresse un état de l'art focalisé sur l'amidon et ses différentes modifications chimiques. Par conséquent, ce chapitre sera tout d'abord dédié à l'étude de l'amidon natif et de l'amidon thermoplastique en présentant notamment leurs caractéristiques morphologique, structurale ainsi que leurs propriétés physiques. La deuxième partie de cette bibliographie portera plus spécifiquement sur les différentes modifications chimiques de l'amidon notamment par plastification interne, en mettant l'accent sur deux modifications particulières : la substitution chimique et le greffage de polymère sur l'amidon.

Le chapitre suivant détaillera plus spécifiquement les matériaux, les différents protocoles expérimentaux de synthèse, ainsi que les différentes méthodes de mise en œuvre et de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre de ce manuscrit traitera de l'élaboration et de la caractérisation d'amidons fortement substitués. Il s'agira ici de déterminer l'influence d'une part de la taille du substituant et d'autre part de la nature de la liaison chimique entre l'amidon et le substituant sur la structure et les propriétés thermomécaniques du matériau. Ainsi, nous nous intéresserons plus particulièrement à des esters d'amidon greffés par des chaînes alkyles de longueurs différentes, ainsi qu'à des dérivés d'éther, les hydroxyalkyl-éthers d'amidon. La synthèse,

l'impact de nos conditions expérimentales ainsi que les caractérisations structurale, thermique et mécanique de ces matériaux seront présentés. L'influence de la taille de la chaîne alkyle notamment sur les caractéristiques structurales et les propriétés mécaniques sera étudiée en détail.

Le quatrième chapitre s'attachera à caractériser des copolymères amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène). Sur ce type de matériaux, il s'agira de déterminer l'influence de la teneur en eau et de la masse molaire du substrat d'amidon sur la structure et les propriétés physiques résultantes et d'essayer de dégager une tendance pour prévoir les propriétés physiques.

Le dernier chapitre de cette thèse se concentrera sur une discussion générale afin de comparer les avantages et inconvénients du greffage de copolymère *versus* la substitution des fonctions hydroxyle par d'autres fonctions chimiques plus hydrophobes. Une seconde discussion portera sur les atouts et les désavantages de la plastification interne *versus* la plastification externe de l'amidon, notamment au vu des applications industrielles visées. Pour terminer une ouverture sur la valorisation et l'application potentielle de certains de ces matériaux sera présentée.

Enfin, les résultats majeurs de ce travail seront résumés dans une conclusion qui sera suivie de perspectives générales.

Chapitre 1 : Bibliographie et contexte de l'étude

L'amidon est un polymère naturel très abondant. Il est produit au cours de la photosynthèse et on le trouve principalement chez les végétaux dans les graines, les tiges, les fruits et les racines. Il est relativement facile à isoler sous une forme très pure et il est aisé de le solubiliser, de l'hydrolyser et de le modifier chimiquement.

I) Généralités sur l'amidon et l'amidon thermoplastique :

L'amidon est un polysaccharide que l'on trouve dans les plantes sous forme granulaire dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de l'origine botanique. Il est principalement constitué de deux homopolymères de α -D-glucopyranose (figure I.1): l'amylose linéaire dans lequel les groupements α -D-glucopyranose sont liés par des liaisons de type α (1-4), et l'amylopectine ramifié dans lequel les groupements α -D-glucopyranose sont liés par des liaisons de type α (1-4) et α (1-6).

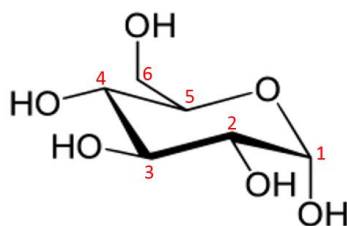


Figure I.1 : Groupement α -D-glucopyranose

Selon l'origine botanique, la proportion en pourcentage d'amylose et d'amylopectine dans le grain d'amidon varie, comme résumé dans le tableau I.1 qui montre également la présence de constituants minoritaires comme des lipides, des protéines ainsi que des phosphates.

Origine botanique	amylose	lipides	protéines	cendres	phosphate
maïs	28	0,65	0,3	0,1	0,015
maïs cireux	<1	0,23	0,1	0,1	0,003
maïs riche en amylose	65-70	1,11	0,5	0,2	0,03
blé	25-28	0,24	0,33	0,3	0,05
pomme de terre	19-22	0,09	0,05	0,3	0,04
pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

Tableau I.1 : Compositions de différents types d'amidons (en %) ¹

1) Structure et architecture macromoléculaires de l'amidon

a) L'amylose :

Comme précédemment mentionné, l'amylose est un homopolymère constitué d'unités de répétition de D-glucopyranose reliées principalement par des liaisons de type α (1-4) (figure I.2). Notons toutefois qu'il peut exister quelques liaisons de type α (1-6). Sa masse molaire est comprise entre 10^5 et 10^6 g/mol selon l'origine botanique de l'amidon ce qui correspond à un degré de polymérisation compris entre 100 et 1000 avec un indice de polymolécularité compris entre 1,3 et 2,1^{2,3}.

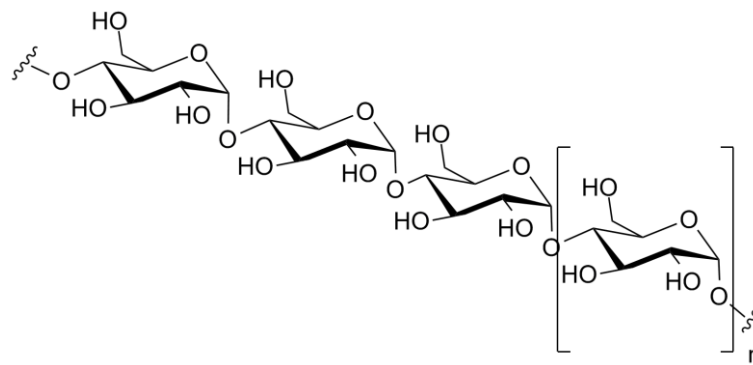


Figure I.2: Formule semi-développée d'une chaîne d'amylose

Dans l'espace, les chaînes d'amylose adoptent une conformation en simple ou double hélices parallèles par rotation autour de la liaison α (1-4) (figure I.3)³. L'hélice est constituée de 6 motifs de répétition par tour, a un pas de 2,14 nm et est très probablement stabilisée par les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle en position C2 du premier cycle et ceux en position C3 du cycle suivant.

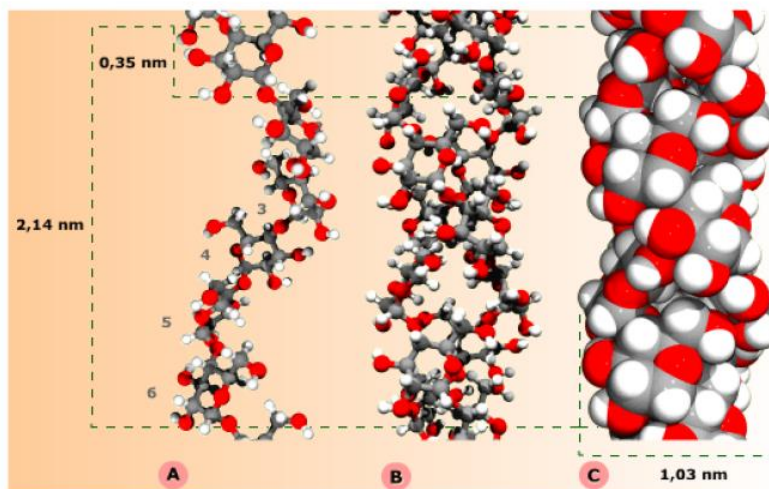


Figure I.3: Représentation de la conformation en hélice d'une chaîne d'amylose :
a) brin isolé, b) double hélice c) double hélice en modèle compact³

b) L'amylopectine :

L'amylopectine est un homopolymère constitué d'unités de répétition de D-glucopyranose reliées par des liaisons de type α (1-4) et fortement ramifié avec des points de branchement en α (1-6) (figure I.4). C'est donc un polymère ramifié par de longues chaînes toutes les 24 à 30 unités glucose. Son taux de branchement est de l'ordre de 5% quelle que soit l'origine botanique de l'amidon⁴. Sa masse molaire est comprise entre 10^6 et 10^9 g/mol selon l'origine botanique de l'amidon.

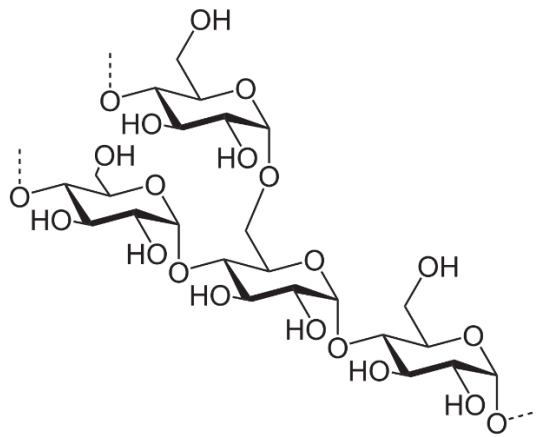


Figure I.4: Formule semi-développée d'une chaîne d'amylopectine

Le modèle structural le plus représentatif au niveau des chaînes d'amylopectine est le modèle du cluster c'est-à-dire de grappe comme illustré sur la figure I.5. Dans la chaîne d'amylopectine on distingue trois types de chaînes: des chaînes courtes S (short), dont le DP moyen est compris entre 15 et 20 et qui forment les arborescences terminales, des chaînes longues L (long) de DP moyen compris entre 40 et 45 qui correspondent à l'ossature de la molécule, et enfin quelques chaînes dont le DP moyen est supérieur à 60.

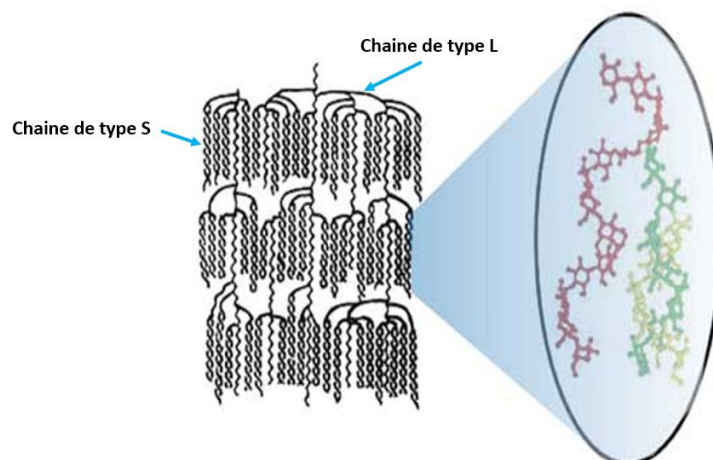


Figure I.5: Modèle du cluster pour représenter les chaînes d'amylopectine⁷

2) Organisation structurale de l'amidon natif:

Selon l'origine botanique, les grains d'amidon n'ont pas les mêmes caractéristiques structurales et morphologiques. En effet, la position du hile, la taille et la forme géométrique du grain (sphérique, polyédrique, lenticulaire...) sont déterminées génétiquement. Les grains d'amidon sont ordonnés à différentes échelles comprises entre 1 et 100 μm . Ils s'organisent par l'alternance de zones amorphes et de zones semi-cristallines (figure I.6) ce qui conduit à une structure multi concentrique autour du hile.

Dans la zone semi-cristalline, les lamelles cristallines sont principalement constituées de la structure en double hélice des chaînes courtes S de l'amylopectine alors que les lamelles amorphes sont plutôt composées de zone de branchement des molécules d'amylopectine. Quant à la zone amorphe, elle se compose essentiellement d'amylose⁵.

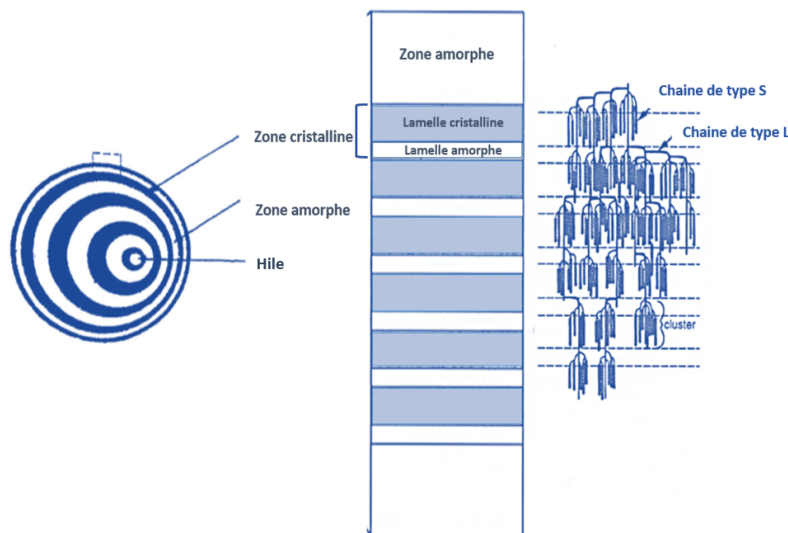


Figure I.6: Structure d'un granule d'amidon : (a) granule d'amidon comprenant des anneaux amorphes et semi-cristallins, (b) agrandissement d'un anneau semi-cristallin, (c) structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin⁵

a) Structure des lamelles cristallines :

Les lamelles cristallines, essentiellement constituées de chaînes S de l'amylopectine, présentent différentes structures (A, B et C) selon l'origine botanique.

La structure cristalline A, caractéristique des amidons de céréales, présente une maille monoclinique dont les paramètres sont : $a = 2,124 \text{ nm}$, $b = 1,172 \text{ nm}$, $c = 1,069 \text{ nm}$ et $\gamma = 123^\circ$. Cette maille cristalline contient jusqu'à 8 molécules d'eau.

La structure de type B correspond généralement à celle des amidons de tubercules ou de céréales riches en amylose. L'amylopectine cristallise alors dans une maille hexagonale dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 1,85$ nm et $c = 1,4$ nm. La maille de type B peut contenir jusqu'à 36 molécules d'eau. Ainsi, une forte humidité et une température basse favorisent la formation de la structure cristalline de type B, tandis que, dans le cas d'une température élevée et d'une humidité relative faible, la structure cristalline de type A est majoritairement synthétisée.

Enfin, la structure de type C correspond à un mélange des structures A et B et est caractéristique des légumineuses.

Comme le montre la figure I.7, ces différentes structures cristallines peuvent être facilement différenciées par diffraction des rayons X.

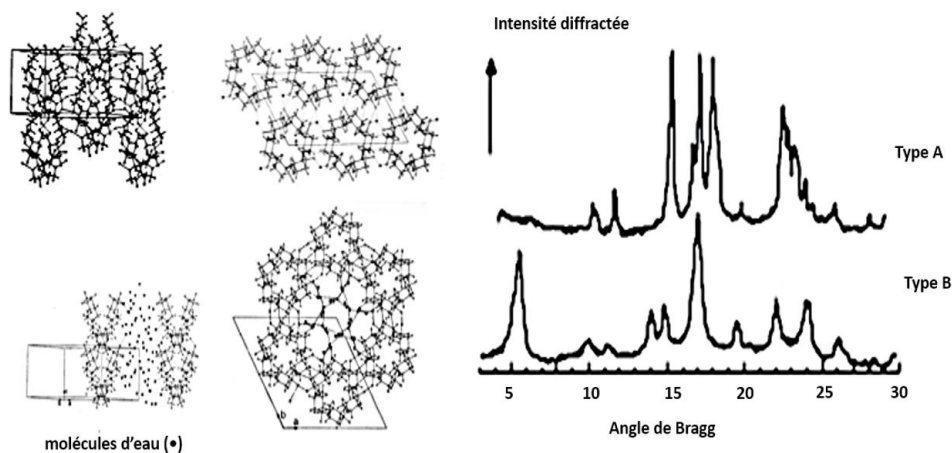


Figure I.7: Diffractogrammes et représentation des mailles cristallines des structures de type A et B^{6,7}

Les diffractogrammes des amidons de type A sont caractérisés par des pics intenses pour des angles de Bragg $2\theta \approx 15^\circ, 17^\circ, 18^\circ$ et 23° tandis que ceux de type B ont des pics intenses vers 5° et 17° ^{8,9,10,11}. Les amidons de type C étant constitués des structures cristallines A et B, leur diffractogramme est donc un mélange de celui des structures A et B.

À noter que l'allure des diffractogrammes dépend également de la teneur en eau des grains. En effet, plus le grain d'amidon contient de molécules d'eau, plus les raies observées sont fines ce qui indique que les molécules d'eau tendent à perfectionner les structures cristallines de l'amidon.

b) Organisation multi-échelle du grain d'amidon :

Afin de résumer l'organisation complexe d'un granule d'amidon, Buléon *et al*¹² ont proposé un modèle (figure I.8) retraçant les différents niveaux structurels, du niveau moléculaire (10^{-9} m) jusqu'au niveau microscopique (10^{-5} m). Ce modèle est basé sur les données les plus

communément acceptées car cette organisation demeure très compliquée à décrire correctement et dépend fortement de l'origine botanique.

En effet, de nombreuses questions demeurent telles que la contribution respective réelle de l'amylose et de l'amylopectine à la cristallinité, la répartition des zones ordonnées, la répartition de la taille des zones cristallines ou l'organisation des granule de type C. Nous présentons ici les données les plus communément acceptées sur les différents niveaux d'organisation dans le granule d'amidon.

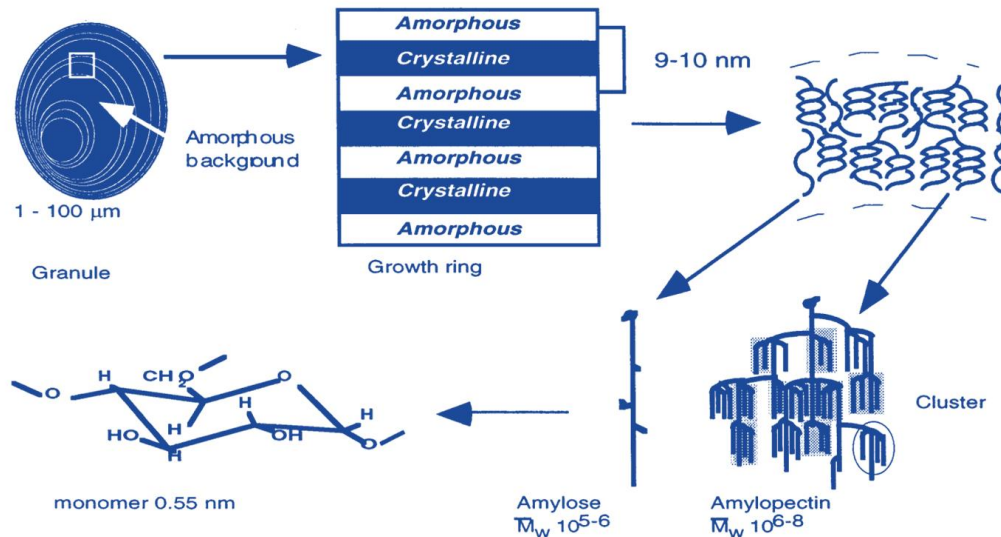


Figure 1.8: Un granule d'amidon du niveau moléculaire au niveau microscopique¹²

3) Comportement thermique de l'amidon :

a) Propriétés hydrothermiques de l'amidon natif :

L'amidon étant très hydrophile son comportement dépend de sa teneur en eau. La fixation des molécules d'eau sur les groupements hydroxyle via des liaisons hydrogènes induit un phénomène appelé « sorption ». Ce phénomène est réversible jusqu'à des températures de 40 à 50°C. L'eau casse les liaisons faibles existant entre les fonctions hydroxyle des unités D-glucose et établit des liaisons hydrogènes entraînant alors une dilatation du réseau macromoléculaire. En excès d'eau, à partir d'environ 60-70°C les grains gonflent et leur structure cristalline disparaît irréversiblement. Les chaînes d'amylose amorphes s'échappent des grains et se solubilisent dans l'eau : c'est la gélatinisation. Plus les chaînes d'amylose sont courtes et plus elles se solubiliseront facilement^{13, 14}. Si on augmente la température aux alentours de 90°C on observe alors une solubilisation totale des chaînes d'amylose y compris de celles engagées dans la cristallinité. Cependant, cette température est dépendante de l'origine botanique de l'amidon et de sa cristallinité^{12, 15}. La perte de cristallinité induite au cours de la gélatinisation s'appelle l'empesage. L'empois d'amidon est donc obtenu grâce à une déstructuration totale et irréversible des grains d'amidon, ce qui conduit à une solution composée de granules gonflés et de macromolécules solubilisées.

Quand la température diminue, l'amidon gélatinisé va se réorganiser afin d'atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes d'amylose vont alors se recombinaison sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation du matériau va alors se produire de proche en proche, c'est la rétrogradation qui correspond à la recristallisation de l'amidon hydraté. Au cours de ce phénomène, l'empois va voir sa solubilité diminuer pour former un gel blanc opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. L'ensemble de ces phénomènes est résumé sur la figure I.9. Selon Ring, S *et al*¹⁶ il semble que l'amylose recristallise plus facilement que l'amylopectine ce qui induirait que la température de fusion d'une zone riche en amylose serait supérieure à celle d'une zone riche en amylopectine.

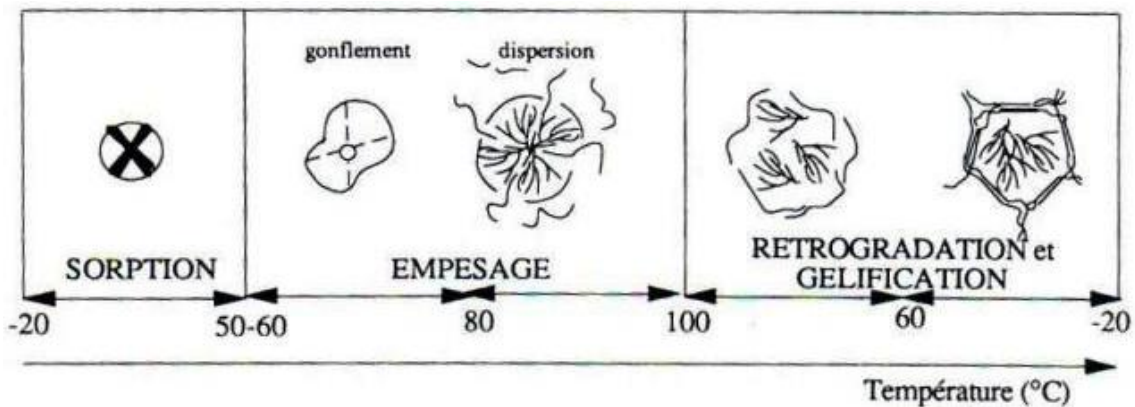


Figure I.9: Évolution de la structure du grain d'amidon en solution en fonction de la température¹⁷

b) Effet de l'eau sur les températures de transition de phase :

La teneur en eau a un effet très marqué sur les températures caractéristiques (T_g et T_f). Comme l'illustre les figures I.10a) réalisée par Donovan J. W. *et al*¹⁹ et I.10b) réalisée par Zeleznak K. J. *et al*¹⁸, plus la teneur en eau est importante, plus ces températures diminuent. Ce résultat permet de mettre en avant le rôle de l'eau comme plastifiant de l'amidon. Par ailleurs, l'influence de la cristallinité et de l'organisation initiale de l'amidon est aussi mise en avant puisque l'on constate que la température de transition vitreuse de l'amidon pré-gélatinisé est systématiquement inférieure à celle de l'amidon natif qui est semi-cristallin.

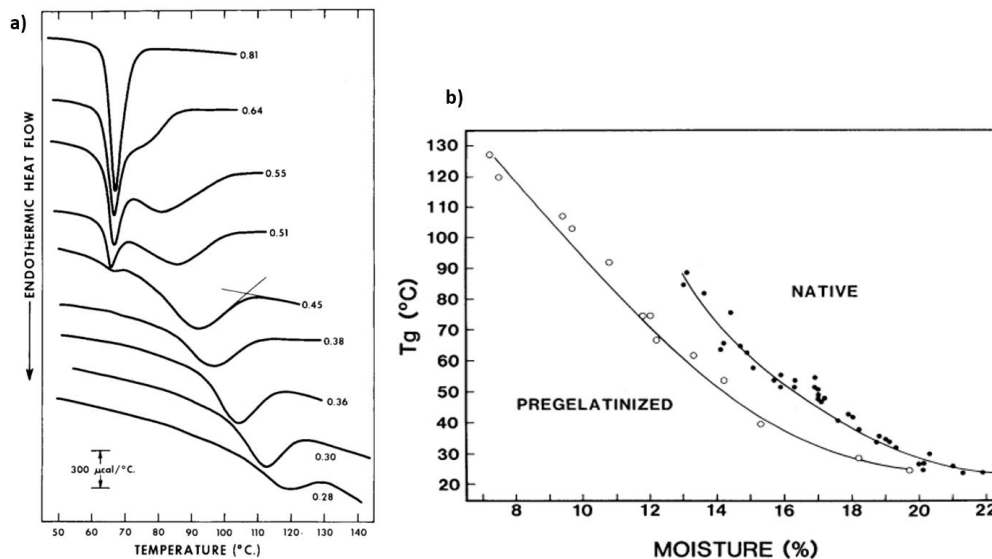


Figure I.10: Évolution de a) la T_g de l'amidon de pomme de terre et de b) la T_g de l'amidon natif et pré-gélatinisé de blé en fonction de la teneur en eau (mesures réalisées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$)^{18, 19}

4) L'amidon thermoplastique : présentation et technique de mise en œuvre

Un amidon thermoplastique est un amidon amorphe ou semi-cristallin constitué majoritairement d'amidon déstructuré suite à un traitement thermomécanique ayant induit une destruction des grains d'amidon. De la même façon qu'un polymère thermoplastique classique, celui-ci peut être mis en œuvre de diverses manières notamment par les techniques classiques de plasturgie comme l'extrusion.

Trois principales méthodes sont utilisées afin de mettre en forme l'amidon : le casting, l'extrusion et la thermocompression.

a) Propriétés rhéologiques :

La connaissance du comportement rhéologique est fondamentale puisque l'amidon est souvent utilisé comme épaississant dans différentes applications industrielles notamment dans les domaines de l'alimentaire et de la papeterie.

Une suspension d'amidon natif dans l'eau présente une faible viscosité à température ambiante. Cependant, après chauffage au-dessus de la température de gélatinisation, les granules d'amidon perdent leur structure cristalline et absorbent de l'eau. Ils se mettent alors à gonfler, ce qui engendre une augmentation significative de la viscosité comme cela a été décrit précédemment et est illustré sur la figure I.11.

Chapitre 1 : Bibliographie et contexte de l'étude

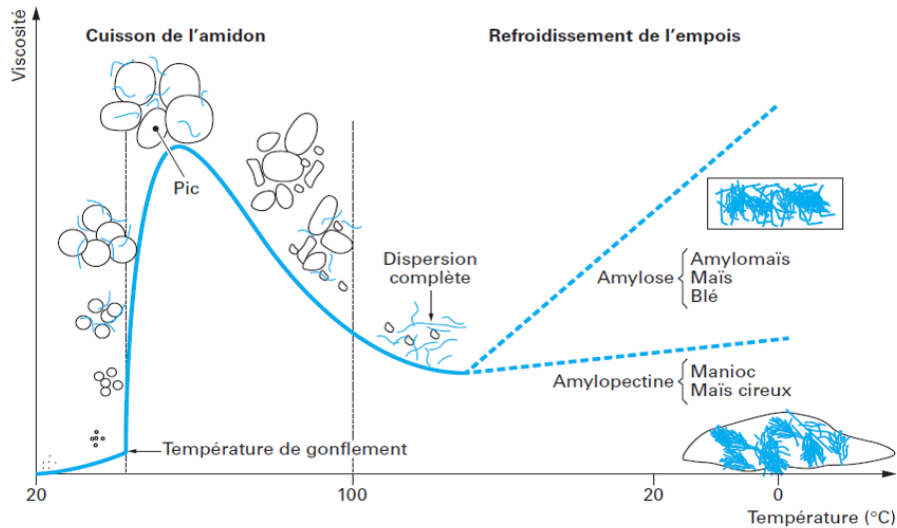


Figure 1.11 : Évolution de la viscosité de l'amidon en fonction de la température²⁰

Cette viscosité résultante détermine le pouvoir épaississant de l'amidon pour diverses applications. Plus l'amidon contient de l'amylopectine, plus il aura tendance à avoir une texture de gel longue et « élastique », tandis que l'amylose rend le gel plus ferme et de texture courte. C'est ce que présente les travaux de Ai, Y. *et al*²¹ résumés dans le tableau I.2. À noter que le pic de viscosité est le plus important dans le cas de l'amidon de pomme de terre comme le montre le tableau I.2.

Starch	Pasting temperature (°C)	Viscosity (RVU) ^{a)}			
		Peak	Hot paste	Final	Setback
Normal maize	82.0	152	95	169	74
Waxy maize	69.5	205	84	100	16
<i>du</i> Waxy maize	75.7	109	77	99	22
<i>ae</i> Waxy maize	83.2	162	150	190	40
Normal rice	79.9	113	96	160	64
Waxy rice	64.1	205	84	100	16
Sweet rice	64.6	219	100	128	28
Wheat	88.6	104	75	154	79
Barley	91.2	88	58	116	58
Waxy amaranth	70.2	125	75	86	11
Cattail millet	74.2	201	80	208	128
Chinese taro	73.1	171	88	161	73
Tapioca	67.6	173	61	107	46
Lotus root	67.4	307	84	138	54
Potato	63.5	702	165	231	66
Mung bean	73.8	186	161	363	202
Green banana	74.0	250	194	272	78
Water chestnut	74.3	61	16	27	11

a) RVU: Rapid Viscosity Unit.

Tableau I.2 : Propriétés rhéologiques d'amidons natifs mesurées en utilisant un Visco-Analyzer Rapide (RVA) [21]

Selon cette étude²¹ il semble que les caractéristiques rhéologiques de la pâte d'amidon et du gel dépendent de nombreux facteurs tels que : la structure chimique de l'amidon, la concentration en amidon, les conditions d'essais (température, vitesse de cisaillement et vitesse de chauffage) et les conditions de stockage (température et temps).

b) Le casting :

Le casting est probablement la méthode la plus simple à l'échelle du laboratoire^{22, 23} pour obtenir des films d'amidon. Cette technique consiste à chauffer l'amidon en présence d'un excès d'eau et/ou d'un autre plastifiant comme un polyol, au-delà de sa température de gélatinisation. Le plus souvent, à partir d'un mélange de 1 à 6 wt% en masse d'amidon dans l'eau, la solubilisation s'effectue soit sous pression atmosphérique à 90-95°C²⁴ soit dans un réacteur à haute pression et sous atmosphère inerte à 120-140°C^{22, 25}. Puis la solution est coulée dans un moule et refroidie et on laisse s'évaporer l'eau afin d'obtenir un film.

c) L'extrusion :

L'extrusion est une des techniques classiques utilisées lors de la transformation et la mise en forme des polymères. Elle associe à la fois une énergie thermique et une énergie mécanique. Le problème de l'amidon est que sa température de dégradation est inférieure à sa température de fusion. Pour pallier ce handicap l'ajout d'un plastifiant (eau, glycérol...), qui entraîne une diminution de la température de fusion de l'amidon, permet d'extruder l'amidon tout en limitant sa dégradation.

Lors de la mise en forme de l'amidon par extrusion, l'Énergie Mécanique Spécifique (EMS) est un paramètre qui permet de rendre compte du niveau de déstructuration et de dégradation de l'amidon²⁶. Cette énergie est fonction à la fois du couple, de la vitesse de rotation et du débit massique. On la calcule à partir de la formule donnée par l'équation (1).

$$EMS (J/g) = \frac{C \times v}{D} \quad \text{Eq. (1)}$$

Avec D le débit massique (g/s), C le couple de l'extrudeuse (N.m), et v la vitesse de vis (rad/s).

D'après les travaux d'Ollett et al²⁷, une énergie mécanique spécifique équivalente à 115 W.h/Kg est nécessaire pour arriver à la perte de la structure granulaire. Un phénomène de dégradation de l'amidon en sortie d'extrusion peut être mis en évidence par chromatographie d'exclusion stérique à chaud²⁸ ou par des mesures de viscosité intrinsèque²⁹.

Notons que, l'extrudeuse peut également être utilisée comme réacteur chimique (extrusion réactive^{30, 31}) afin de réaliser des modifications chimiques et /ou enzymatiques sur l'amidon.

d) La thermocompression :

La thermocompression est la méthode couramment utilisée en laboratoire car elle permet d'obtenir des films de polymère d'épaisseur contrôlée, dans lequel on peut ensuite venir découper des éprouvettes pour des essais mécaniques par exemple.

Cette technique consiste à mettre en œuvre le polymère à la fois par l'effet couplé de la température et de la pression. Pour cela, le polymère est placé dans un moule dont l'épaisseur est connue, et est ensuite comprimé entre deux plateaux chauffants. Dans le cas de l'amidon, une poudre d'amidon natif hydraté à 30-40 wt% peut être thermoformée facilement sous une pression de 180 bars et une température de 120°C, permettant ainsi d'obtenir rapidement un film d'épaisseur contrôlée³³. Cependant, on peut s'interroger sur l'homogénéité du matériau obtenu, notamment par le fait que l'on n'a probablement pas une entière diffusion des chaînes entre les grains, contrairement au cas de l'extrusion. Par ailleurs, notons que dans ce cas on peut aussi suspecter une dégradation des matériaux induite lors de la mise en œuvre.

5) Propriétés thermiques de l'amidon thermoplastique :

Pour l'utilisation d'un matériau thermoplastique, une caractéristique importante à connaître est la stabilité thermique du matériau dans les conditions d'usage. Dans le cas de l'amidon thermoplastique l'influence de la teneur en eau sur la valeur de la température de transition vitreuse est un paramètre essentiel. Comme dans le cas des amidons natifs, l'évolution de la T_g des amidons thermoplastiques est fonction de la teneur en eau. Comme l'illustre la figure I.12 de Bizot H. *et al*³² la T_g diminue lorsque la teneur en eau augmente quelle que soit l'origine botanique de l'amidon de départ. De plus, il semble que l'amylose présente une température de transition vitreuse supérieure de 10 à 20°C par rapport à celle de l'amylopectine. Certains auteurs³² ont attribué cette différence aux branchements portés par les liaisons $\alpha(1-6)$ qui pourraient jouer légèrement le rôle de plastifiant.

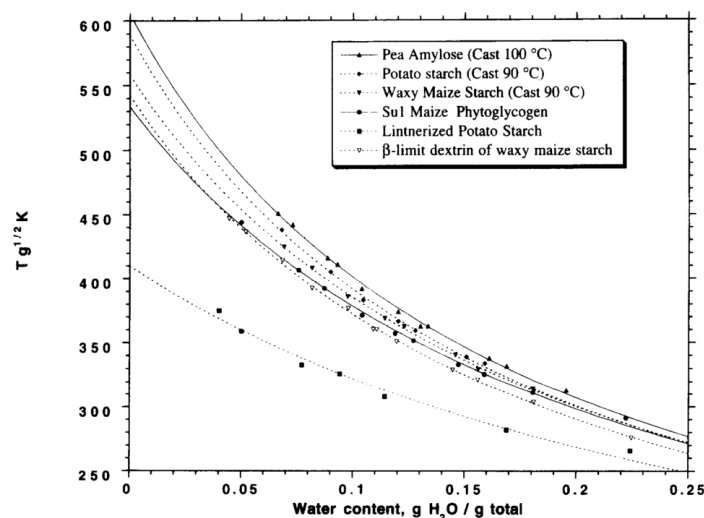


Figure I.12 : Évolution de la T_g de différents amidons en fonction de la teneur en eau³².

L'analyse thermogravimétrique présentée sur la figure I.13 représente l'évolution de la masse d'échantillon en fonction de la température dans le cas de 4 amidons thermoplastiques plastifiés avec de l'eau. Deux pertes de masse sont clairement identifiées : une première entre l'ambiante et 100°C attribuée à la perte d'eau initiale contenue dans les échantillons stockés dans les conditions ambiantes, puis une seconde plus importante aux alentours de 320°C due à la dégradation de l'amidon. Comme le montre la figure I.13³³, on observe qu'au-delà de 600°C il reste 10% de masse résiduelle. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce phénomène notamment P. Aggarwal *et al*^{34, 35}, et D. J. Bryce *et al*^{36, 37, 38, 39}. Ces auteurs montrent qu'au-delà de cette température, on assiste à une dépolymérisation de l'amidon et à la formation de composés comme le furfural ou le lévoglucosan ainsi qu'à la formation de CO ou de CO₂. La présence de ces composés a notamment été détectée par analyse chromatographique. De plus, une étude comparative sur les étapes de dégradation thermique de la cellulose⁴⁰ permet de mettre en avant les mécanismes réactionnels conduisant à la formation de ces sous-produits. Il est également montré que sous atmosphère oxydante, ces mêmes résidus subissent une combustion pour des températures proches de 550°C, la présence de minéraux peut également expliquer la valeur élevée de cette masse résiduelle.

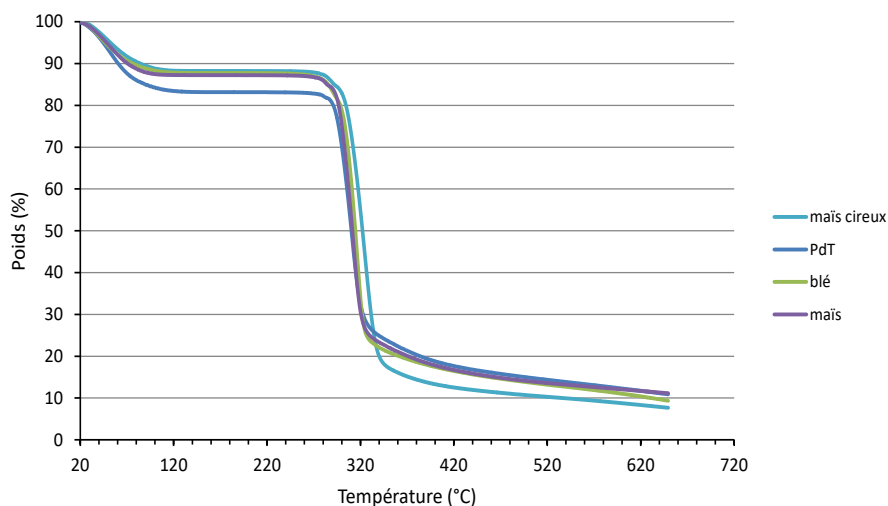


Figure I.13: Courbes ATG de différents amidons thermoplastiques stockés à 25°C et 57%RH (v_{chauffe} = 10°C/min sous N₂³³)

6) Rétrogradation de l'amidon thermoplastique :

La rétrogradation est un phénomène pouvant se produire au cours du refroidissement de l'empois d'amidon comme cela a été décrit au paragraphe 3)a, mais également lorsque l'amidon thermoplastique est stocké à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, ce qui se produit lorsque l'amidon thermoplastique contient un fort pourcentage de plastifiant ou lorsqu'il est stocké à forte humidité relative. Lors de la rétrogradation, le matériau se retrouve dans un état caoutchoutique, dans lequel une réorganisation structurale des chaînes d'amylose et d'amylopectine⁴¹ peut avoir lieu. Cette recristallisation peut prendre plusieurs semaines, et entraîner une variation significative des propriétés mécaniques⁴². Selon Van Soest

*et al*⁴³ cette variation des propriétés pourrait être expliquée par la formation de structures cristallines, dépendante des conditions de stockage. C'est également ce que montre Farhat *et al*⁴⁴ avec de l'amidon de maïs cireux plastifié avec du glycérol qui, s'il est stocké à température élevée et un taux d'humidité faible recristallisera dans une structure de type A, alors qu'avec une température faible et un taux d'humidité élevé, recristallisera dans une structure de type B.

7) Propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques :

Un grand nombre d'étude, sur le comportement mécanique des matériaux amylicés a déjà été mené^{12, 45, 46, 47, 48, 49}. Celles-ci ont, la plupart du temps, été réalisées à température ambiante. Les deux variables couramment étudiées sont l'origine botanique, ou encore le choix et la quantité du plastifiant.

a) Influence de la plastification externe :

L'amidon, grâce à sa forte teneur en groupements hydroxyle, a la capacité de former un grand nombre de liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires, ce qui le rend particulièrement fragile. Le fait d'ajouter un plastifiant à l'amidon permet de diminuer le nombre de ces liaisons hydrogène et donc de faciliter la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres et ainsi d'augmenter sa ductilité. En effet, la plastification va écarter les chaînes d'amidon, affaiblir le nombre de liaisons hydrogène et modifier éventuellement la structure cristalline de l'amidon natif.

Le choix du plastifiant est un paramètre particulièrement important puisqu'il a pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse comme illustré précédemment¹⁸. Le plastifiant naturel de l'amidon est l'eau^{18, 50}. Cependant, le taux d'eau contenu dans l'échantillon étant fortement dépendant des conditions environnementales (taux d'hygrométrie), il est bien souvent difficile de maîtriser le taux d'eau contenu dans les échantillons ce qui induit une évolution, et un vieillissement des matériaux au cours du temps.

C'est pour ces raisons que d'autres types de molécules tels que les polyols, moins volatiles, ont été testés. Le pouvoir plastifiant d'une molécule dépend de plusieurs paramètres dont sa masse molaire et le nombre de groupe hydroxyle qu'elle contient. La masse molaire va influencer la diffusion de la molécule au sein de l'amidon: plus la molécule aura une masse molaire faible plus la diffusion sera facile. De façon schématique, plus le nombre de fonction alcool sera important, meilleur sera le pouvoir plastifiant de la molécule. De nombreuses études concernant la recherche d'agents plastifiants pour l'amidon ont montré que le glycérol, du fait de sa structure chimique, a une bonne affinité avec l'amidon^{23, 51, 52, 53, 54, 55}.

L'effet de la plastification sur les propriétés mécaniques de film d'amidon montre généralement une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, parallèlement à une augmentation de la déformation à rupture⁵⁶. L'évolution de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture de films d'amidon en fonction de la teneur en glycérol sont représentées sur les figures I.14a et I.14b^{22, 55}. On observe que l'allongement à la rupture

augmente fortement à partir de 10% de glycérol tandis que la contrainte maximale diminue continuellement lorsque le taux de plastifiant augmente.

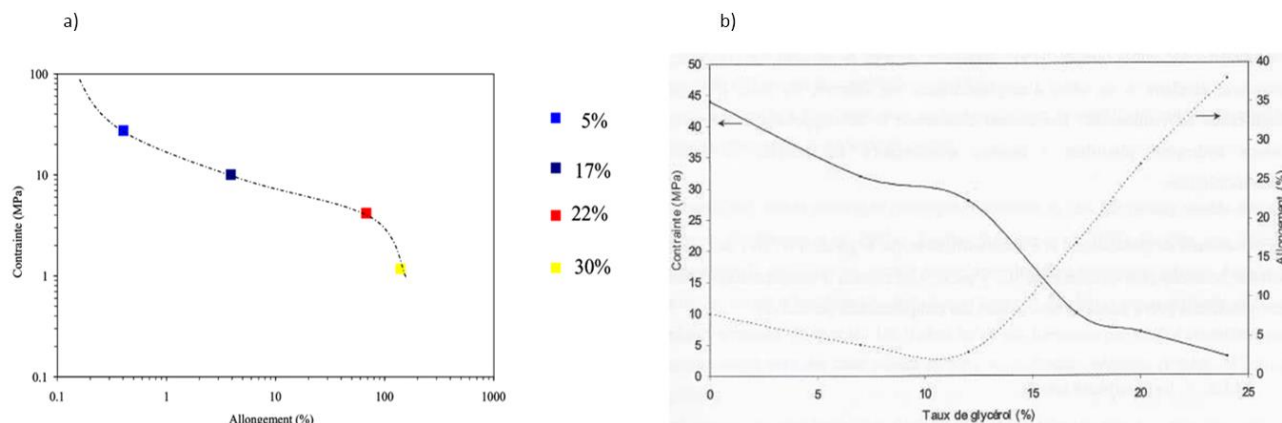


Figure I.14: (a) Évolution des propriétés mécaniques à rupture de l'amidon de blé à 20°C et 57% d'humidité relative en fonction du taux de glycérol⁵⁵, (b) évolution des propriétés mécaniques d'un film de pomme de terre, contrainte (—) et allongement (...), en fonction du taux de glycérol²²

Néanmoins, la plastification externe présente un certain nombre d'inconvénients tels que l'exsudation du plastifiant au cours du temps. En effet, il est très difficile de contrôler le taux de plastifiant au cours de la mise en œuvre et au cours du temps, ce qui entraîne alors des modifications des propriétés physiques comme cela a été expliqué précédemment.

b) Influence de l'origine botanique :

D'après Hulleman *et al*⁵⁷ des amidons plastifiés de manière similaire (30 wt% de glycérol et 20 wt% d'eau) présentent des propriétés mécaniques sensiblement différentes selon l'origine botanique. En outre, comme l'illustre la figure I.15, il apparaît que les matériaux ont des allongements très variables, passant de 50% pour un amidon de pomme de terre à environ 350% pour un maïs cireux. Concernant la contrainte à la rupture, elle diminue à mesure que l'allongement augmente.

Le ratio amylose / amylopectine est un premier paramètre à considérer pour interpréter la figure. En effet, le maïs cireux composé à plus de 99% d'amylopectine présente un allongement à rupture très important et une contrainte à rupture très faible. L'absence d'amylose, recristallisant très vite, ne lui conférerait alors que peu de rigidité. C'est ce qui expliquerait l'effondrement de la contrainte à rupture par rapport à un maïs « classique » composé à 27% d'amylose.

Néanmoins, d'autres paramètres que le ratio amylose/amylopectine doivent intervenir puisque les amidons de pomme de terre, de maïs et de blé, ayant tous un ratio amylose/amylopectine similaire, n'ont pas le même comportement. Il faudrait alors s'intéresser au ratio de chaîne L/S de l'amylopectine de chaque échantillon. En effet, la pomme de terre, comme tous les tubercules, posséderait plus de chaînes L comparé aux céréales, ce qui induirait une recristallisation plus importante lors du vieillissement⁵⁸.

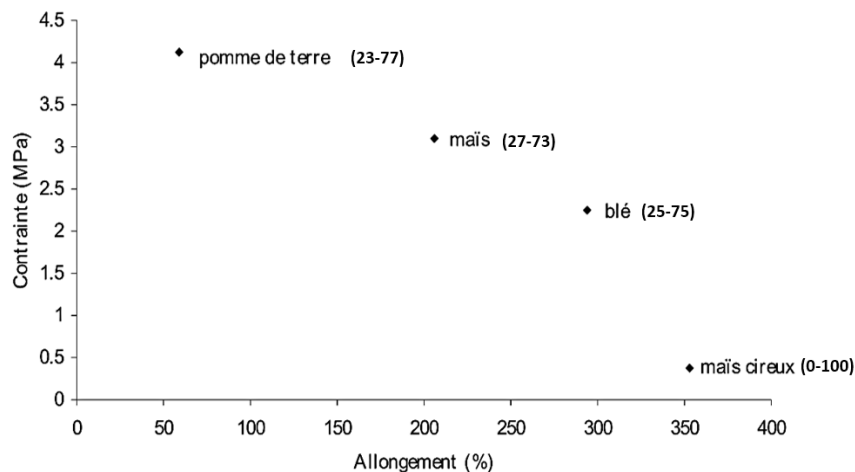


Figure I.15: Contraintes-allongements à rupture de films d'amidon plastifié (% amylose - % amylopectine) ^{57, 59}

Cependant, cette conclusion est controversée dans la littérature. En effet, d'autres auteurs montrent plutôt que les films contenant un plus grand pourcentage d'amylose s'étirent davantage. Notons néanmoins que cette augmentation de la déformation est faible. En effet, lorsque le taux d'amylose passe de 0% (amidon de maïs cireux) à 100%, le matériau passe d'un taux d'étirage de 4% à 6%. D. Lourdin *et al* ⁶⁰ pensent que la capacité d'enchevêtrement des chaînes linéaires de l'amidon peut expliquer ces résultats. En revanche, il semble que lorsqu'un plastifiant (autre que l'eau) de l'ordre de 20wt% est ajouté D. Lourdin *et al* ⁶⁰ montrent que les films contenant davantage d'amylopectine deviennent plus ductiles que ceux à base d'amylose.

Dans l'étude de D. Lourdin *et al* ⁶⁰, aucune cristallinité induite ou résiduelle n'a été détectée dans les échantillons. Néanmoins, dans l'étude de Hulleman *et al* ⁵⁷ des analyses de diffraction des rayons X sur les films thermoformés d'amidon de maïs et de blé révèlent la présence d'une faible quantité de cristallinité induite du type VH. En outre, l'amidon de pomme de terre, de maïs et de blé semblent présenter de faibles quantités de cristallinité résiduelle de type B. En revanche, l'amidon de maïs cireux lui est totalement amorphe. C'est peut-être ces différences structurales qui pourraient expliquer ces résultats apparemment contradictoires.

En résumé, l'état de l'art montre une certaine confusion et des résultats parfois contradictoires s'agissant du comportement mécanique de l'amidon. Cela s'explique principalement par le fait qu'il est difficile voire impossible de comparer les études entre elles du fait, d'une part d'une grande disparité au niveau des matières utilisées (origine botanique, nature et taux du plastifiant...) et d'autre part du peu d'informations s'agissant des caractéristiques du matériau (nature amorphe ou semi-cristalline, T_g ...).

En effet, peu d'informations sont données sur une éventuelle semi-cristallinité des échantillons, de plus les plastifiants et leur taux sont rarement identiques d'une étude à l'autre ce qui ajoute une difficulté supplémentaire à la comparaison des résultats et ne semble pas permettre de tirer des conclusions claires.

8) Conclusion :

Cette première partie bibliographique consacrée à l'amidon montre clairement que ce matériau ne se comporte pas comme un polymère conventionnel mais de manière beaucoup plus complexe. En effet, l'amidon natif ne peut pas être utilisé tel quel dans le domaine de la plasturgie, car il nécessite une étape de plastification afin de diminuer sa T_f .

En fonction de la nature et de la teneur en plastifiant au sein du matériau, il est possible de faire varier les propriétés mécaniques de l'amidon, depuis un matériau rigide et fragile à un matériau plus souple et déformable. Néanmoins, les relations structure-propriétés ainsi que l'influence de chaque paramètre sur celles-ci demeurent encore peu comprises et soulèvent toujours de nombreuses interrogations.

L'amidon plastifié de façon externe reste malgré tout sensible aux conditions de stockage (température, taux d'humidité). De plus, le phénomène d'exsudation qui peut avoir lieu, peut provoquer un changement des propriétés du matériau au cours du temps. Enfin, les propriétés mécaniques observées sur ces matériaux demeurent très largement inférieures à celles observées sur des polymères synthétiques classiques pour des applications industrielles.

Pour tenter de palier à ces différentes contraintes, de nombreuses solutions ont été développées dans la littérature. L'une d'entre elles consiste à venir modifier chimiquement l'amidon de diverses manières, notamment en vue de le plastifier de façon interne afin d'éviter les problèmes évoqués précédemment. C'est ce que nous allons maintenant développer dans la partie suivante.

II) Les différentes modifications chimiques de l'amidon :

L'amidon possède 3 fonctions hydroxyle substituables par unité glucose, une primaire (en C-6) et deux secondaires (en C-2 et C-3). Ces fonctions hydroxyle constituent des sites actifs pour la modification chimique de l'amidon.

Parmi toutes les modifications que l'on peut trouver, quatre grands types de modifications se distinguent dans la littérature :

- ✚ L'oxydation de l'amidon afin de réduire le degré de polymérisation et donc de réduire sa viscosité^{61, 62}. Ce type de modification n'a pas d'effet sur sa sensibilité à l'eau, il détériore les propriétés mécaniques mais augmente sa solubilité.
- ✚ La réticulation par l'introduction de liaisons intra- et inter-moléculaires, notamment à l'aide de groupements phosphates ou adipates. Le but est d'augmenter la densité de réseau, la résistance à la température, à l'acidité et au cisaillement⁶³.
- ✚ La substitution des fonctions alcool par des groupements chimiques hydrophobes dans le but de stabiliser et de diminuer l'hygroscopicité de l'amidon, mais également pour limiter le phénomène de rétrogradation. Pour cela plusieurs fonctions chimiques tels que les esters, les phosphates ou les éthers sont utilisées^{64, 65}.

- ✚ Le greffage de polymères ou de copolymères sur les fonctions alcool (PLA, silane-fluoroacrylate, acide polyacrylique, copolymère PLA-polyvinyle-alcool...) dans le but d'obtenir des propriétés particulières selon le polymère greffé^{66, 67}.

La modification chimique de l'amidon consiste donc à substituer les groupements hydroxyle par des groupements fonctionnels. Notons que dans le cas de la substitution et du greffage, ces réactions peuvent aussi bien se produire en surface des grains d'amidon que sur de l'amidon préalablement déstructuré.

Nous allons donc maintenant développer l'intérêt de chacune des principales modifications chimiques répertoriées dans la littérature.

1) L'oxydation de l'amidon :

La réaction d'oxydation conduit, pour la fonction alcool primaire à la formation d'un acide carboxylique^{68, 69, 70, 71} et pour les fonctions alcool secondaires de l'unité glucosique à la formation de fonctions cétone. Dans la littérature, les oxydants les plus usités sont l'hypochlorite de sodium (NaClO), le permanganate de potassium (KMnO₄) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Plusieurs paramètres dont le pH, la température, le choix de l'oxydant peuvent affecter la réaction d'oxydation. Cependant, dans tous les cas, l'amidon oxydé présente par rapport à l'amidon natif une viscosité plus faible, une meilleure stabilité thermique et de meilleures propriétés filmogènes. Parmi les différents amidons oxydés que l'on trouve aujourd'hui, l'amidon dialdéhyde est l'un des plus importants et des plus connus. Il est obtenu par la réaction des groupements alcool vicinaux qui sont oxydés par l'acide periodique (H₅IO₆) afin de couper la liaison carbone-carbone et oxyder les deux carbones pour produire deux groupements aldéhyde en position C-2 et C-3 comme schématisé sur la figure I.16^{72, 73}. Cette modification permet également de diminuer son hygroscopicité ce qui explique l'intérêt porté à ce type de matériau.

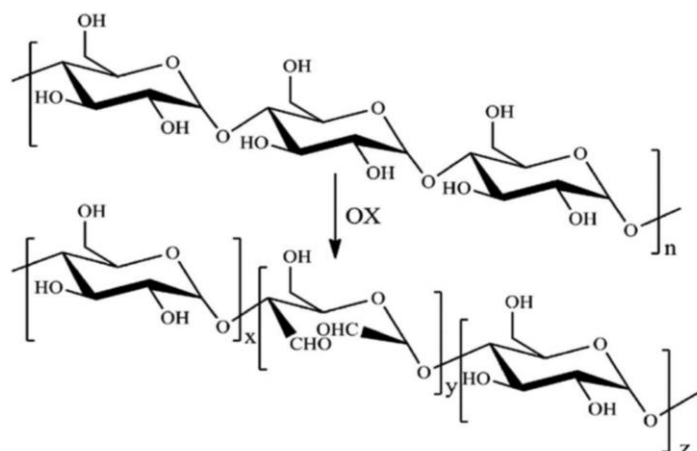


Figure I.16: Formation de l'amidon dialdéhyde $n = (x + y + z)$

À titre d'exemple des chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en oxydant, lors de la réaction sur les propriétés physicochimiques et morphologiques de l'amidon de fève⁷⁴ et montrent des résultats intéressants dès l'ajout de 1% d'oxydant dans le milieu réactionnel.

2) La réticulation de l'amidon :

La réticulation de l'amidon consiste à faire réagir les groupements hydroxyle de l'unité glucose avec différents groupements fonctionnels afin de venir créer un réseau entre les différentes chaînes d'amidon. De nombreux agents réticulant sont cités dans la littérature comme l'épichlorohydrine (C₃H₅ClO)⁶³, le tripolyphosphate de sodium (Na₅P₃O₁₀)⁷⁵, le trimetaphosphate de sodium (Na₃P₃O₉)⁷⁶ ou bien l'oxychlorure de phosphore (POCl₃)⁷⁷. La figure I.17 résume les différentes réactions associées⁷⁸.

La réticulation modifie de nombreuses propriétés de l'amidon telles que la solubilité, les propriétés thermomécaniques et surtout rhéologiques^{79, 80} et entraîne une diminution du taux de gonflement. Cependant, les propriétés physicochimiques et morphologiques obtenues dépendront fortement de l'agent réticulant utilisé⁸⁰.

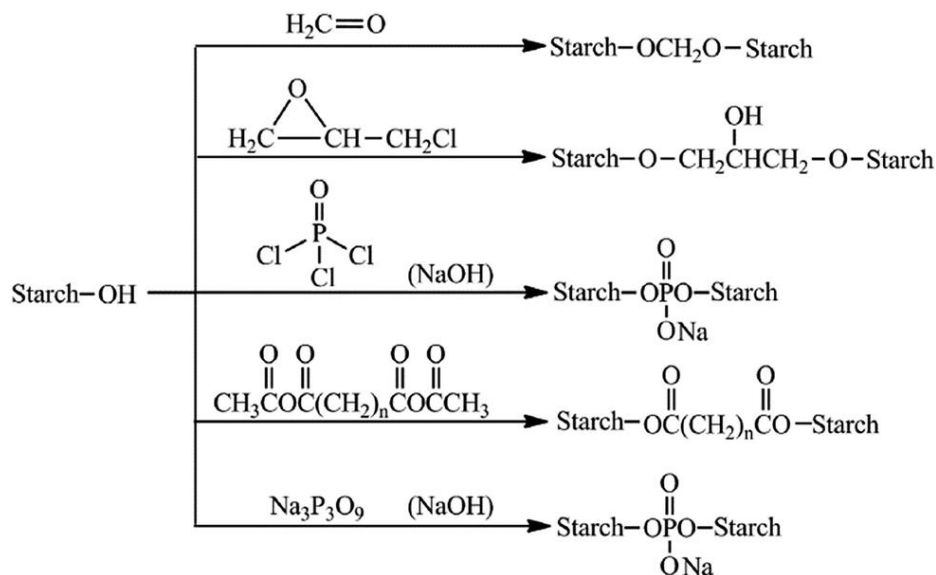


Figure I.17: Réaction de réticulation de l'amidon selon l'agent réticulant choisis⁷⁸

Enfin, il apparaît que l'amidon réticulé est particulièrement intéressant pour l'industrie agroalimentaire puisqu'il est possible de produire celui-ci en grande quantité en utilisant notamment le protocole proposé par Seker *et al*⁸¹. Cette méthode permet en effet de réduire considérablement les coûts ainsi que le temps de production. Ainsi, le temps requis pour la phosphorylation de l'amidon dans une extrudeuse est, selon les auteurs, de l'ordre de quelques minutes, et la réticulation de l'amidon semble confirmée par la viscosité de la pâte d'amidon extrudé obtenue.

3) La substitution des fonctions alcools par des groupements hydrophobes :

a) Estérfication de l'amidon :

Étant donné le nombre important de fonctions alcools primaires et secondaires présentes sur l'amidon, une des modifications possibles et largement utilisée est l'estérfication de ces fonctions. Pour cela on peut utiliser des acides carboxyliques, des anhydrides ou bien des chlorures d'acyles. Il est possible d'estérfier l'amidon jusqu'à un degré de substitution proche de 3. Ce type de réaction est généralement mené en milieu organique.

Au travers de la littérature, on distingue deux grandes familles d'esters d'amidon :

- Les esters d'amidon inorganiques parmi lesquels on trouve l'amidon phosphaté qui possède, à l'instar de l'amidon natif, une importante viscosité et une plus grande transparence. Ses applications industrielles sont multiples allant de l'utilisation en tant qu'adhésif, stabilisant ou bien épaississant. Un autre ester inorganique d'amidon particulièrement présent dans la littérature est l'amidon sulfaté. Cet ester est au centre de nombreuses études scientifiques⁸² du fait de ses propriétés biologiques multiples comme par exemple des propriétés anti-tumorale ou bien antivirale.
- Les esters organiques beaucoup plus présents dans la littérature, sont obtenus généralement suite à une réaction d'estérfication avec un anhydride (anhydride acétique, anhydride propionique ...) ou des chlorures d'acyles (voir figure I.18) plutôt qu'avec un acide carboxylique puisque dans ce derniers cas le rendement de la réaction est plus faible. Par exemple, Zhou *et al*⁸³ ont étudié les conditions optimales pour l'estérfication avec l'anhydride octénylsuccinique (OSA). Ils ont constaté que la modification avec l'anhydride octénylsuccinique entraîne une diminution de la sensibilité à l'humidité et du caractère hydrophile des films d'amidon. De même, Singh *et al*⁸⁴ se sont intéressés à la formation d'acétate d'amidon de pomme de terre et de maïs dans une solution de soude. Ils ont montré que ce produit présente une solubilité et un taux de gonflement dans l'eau plus important que l'amidon natif correspondant, ainsi que des propriétés hydrophobes. Enfin, Yang *et al*⁸⁵ ont étudié la synthèse de mélanges d'esters organiques d'amidon en s'intéressant notamment à la synthèse de ces composés ainsi qu'à leur mise en forme par casting. Leur étude montre que la température de transition vitreuse ainsi que le module d'Young augmentent proportionnellement avec la fraction molaire de groupement acétate dans les mélanges d'esters organiques. En revanche, quelle que soit la composition du mélange, ils remarquent une augmentation de la déformation à rupture avec la longueur de la chaîne greffée.

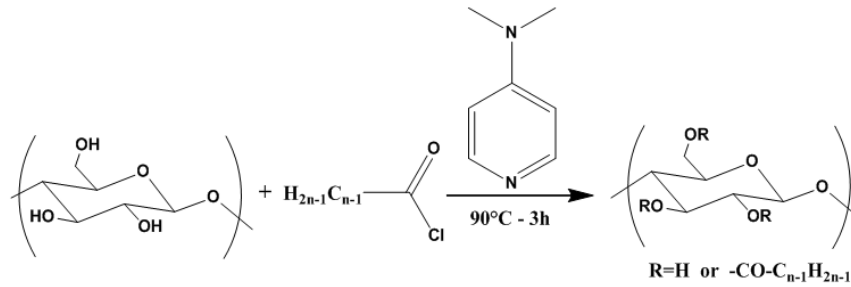


Figure I.18 : Réaction d'estérification de l'amidon à partir de chlorure d'acyles

Actuellement, les acétates d'amidon de degré de substitution faible sont majoritairement utilisés dans l'industrie papetière afin d'augmenter la qualité d'impression, et une meilleure résistance à un grand nombre de solvant^{86, 87}.

b) Ethérisation de l'amidon :

Une autre catégorie d'amidon substitué, un peu moins présente dans la littérature concerne les éthers d'amidon. Parmi ces derniers, on distingue deux grandes familles : les éthers d'amidon ioniques présentés sur la figure I.19a) et les éthers d'alkyle présentés sur la figure I.19b). Parmi les éthers d'alkyle d'amidon, la plupart sont formés à partir des groupements alcool de l'amidon et des halogénures d'alkyle ou des époxydes. Ceux-ci sont mélangés dans une suspension alcaline avec l'amidon. Les éthers d'amidon, présentés sur la figure I.19, ont des propriétés particulièrement intéressantes comme une meilleure stabilité thermique, une réactivité plus grande que l'amidon et une activité ionique dans le cas des éthers d'amidon ioniques.

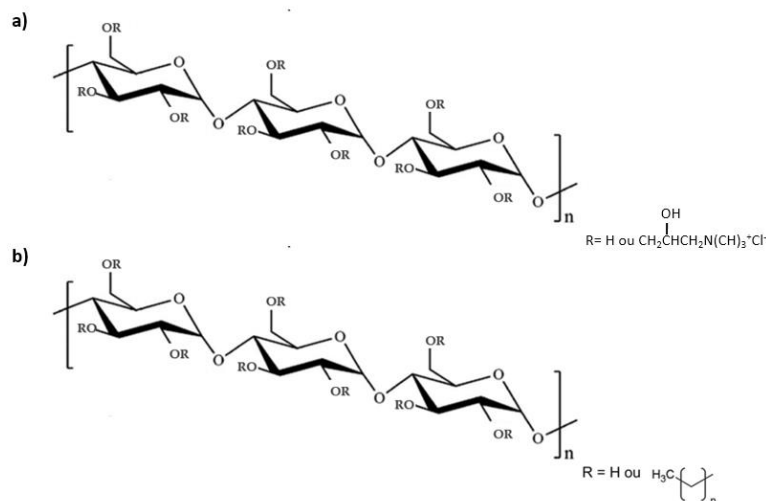


Figure I.19 : Formule semi-développée d'un éther d'amidon

Parmi les éthers d'alkyle d'amidon les plus connus, on trouve les méthyl éthers ou bien encore les éthyl éthers qui sont généralement produits par la réaction de l'amidon avec des chlorures de méthyle (ou d'éthyle) en milieu basique sur une gamme de température comprise entre 70 et

120°C selon la réaction. Ces conditions de synthèse donnent lieu à des degrés de substitution compris entre 1 et 2 comme l'indiquent Croon *et al*⁸⁸ dans leur article.

Une autre grande famille d'éthers d'amidon est les hydroxyalkyl-éthers. Ceux-ci sont obtenus par réaction d'époxydes tels que l'oxyde d'éthylène ou de propylène avec l'amidon. Comme pour les éthers, la réaction a le plus souvent lieu en milieu alcalin à environ 45°C.

Cette famille de matériau avec un degré de substitution faible trouve de nombreuses applications industrielles comme l'alimentaire, la fabrication de pigment ou d'agent de surface dans l'industrie papetière.

De plus, l'hydroxyéthyl d'amidon a récemment retenu l'attention des chercheurs dans le domaine médical car ce produit présenterait des propriétés adéquates pour remplacer la transfusion sanguine lors d'opération chirurgicale ou en médecine préventive^{89,90}. En effet, les hydroxyéthyls d'amidon sont connus pour interférer avec la coagulation sanguine en fonction notamment de leur poids moléculaire et du degré de substitution. Des analyses spécifiques ont par exemple révélé un prolongement significatif du temps de coagulation dû aux différents hydroxyéthyls d'amidon et E. K. Entholzner *et al*⁸⁹ ont démontré qu'une hémodilution in vitro de 30% avec différents hydroxyéthyls d'amidon modifie significativement la cinétique de formation des caillots sanguins. Cependant, les avis restent partagés notamment à cause de l'influence importante de certains paramètres tels que le poids moléculaire et le degré de substitution⁹¹.

Pour finir, le remplacement des fonctions hydroxyle par des fonctions hydroxyalkyle permet de diminuer les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires et ainsi d'augmenter la solubilité⁶⁴. En effet, l'incorporation de fonctions hydrophiles permet d'améliorer l'hydratation de l'amidon et le taux de gonflement.

4) Le greffage de polymères ou copolymères sur l'amidon :

Le greffage de l'amidon consiste à venir greffer directement des polymères ou des copolymères sur les fonctions alcool de l'amidon. Au travers de la littérature on trouve aussi bien le greffage de polymères synthétiques comme le Polybutylacrylate⁹² ou le Polystyrène⁹³, mais également le greffage de polymères biosourcés tel que le PLA⁶⁷. Le changement de structure engendré par le greffage de groupements aussi volumineux permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés innovantes. Parmi les types de réaction de greffage sur l'amidon on peut trouver des mécanismes réactionnels de type radicalaire, de condensation ou d'addition, ou bien de type interaction ionique. Cependant, le plus utilisé reste le mécanisme de type radicalaire qui nécessite la présence d'un amorceur permettant de générer des radicaux sur les chaînes amyliques. Ensuite, on peut venir faire polymériser la chaîne souhaitée directement à partir du radical formé sur la chaîne d'amidon (« grafting from »). Actuellement, de nouvelles méthodes telles que le « grafting onto » ou le greffage par radiation commencent aussi à être utilisées pour venir greffer directement des polymères ou des copolymères. Ce type de réaction a notamment pour avantage de permettre d'obtenir des degrés de substitution et une efficacité de greffage plus élevés que dans le cas du « grafting from ».

Dans le cas de la méthode « grafting from », on trouve par exemple le greffage du polyméthacrylate sur l'amidon. Chen *et al*⁹⁴ qui ont greffé sur l'amidon ce polymère en utilisant comme amorceur des ions Cérique (Ce^{4+}), montrent que le copolymère obtenu présente des propriétés hygroscopiques et mécaniques intéressantes.

Un autre exemple est le greffage du groupement fluoroacrylate qui permet de diminuer l'énergie de surface du copolymère obtenu par rapport à l'amidon. Jia Qu *et al*⁶⁶ ont greffé un copolymère à la surface de l'amidon comportant 3 blocs : le méthyl méthacrylate qui augmente la dureté du matériau résultant, l'acrylate de butyle pour améliorer la flexibilité et le 2, 2, 2-trifluoroéthyl méthacrylate (3FMA) pour augmenter l'hydrophobicité et la lipophobicité. Ainsi, les auteurs montrent que les films obtenus sont plus hydrophobes et plus stables thermiquement que l'amidon. De plus, les auteurs montrent que les films ont une rigidité relativement importante tout en étant ductile avec une contrainte maximale de l'ordre de 10 MPa et un allongement à la rupture de l'ordre de 40% à température ambiante.

Un dernier exemple concerne l'amidon greffé avec du PLA obtenu par polymérisation par ouverture de cycle in situ de L-Lactide avec l'utilisation d'un catalyseur d'étain. Contrairement à l'utilisation de polymères tels que le Polystyrène ou le Polyacrylonitrile, le PLA est totalement biodégradable ce qui permet d'obtenir un copolymère Amidon-PLA 100% biodégradable par des bactéries ou en milieu naturel. L'utilisation de l'amidon et du PLA permet donc de viser des applications dans le biomédical (comme par exemple des membranes) ou pour la libération contrôlée de principes actifs⁶⁷.

5) Conclusion :

L'amidon peut être modifié chimiquement de très nombreuses façons. En effet, il peut subir une simple oxydation, être réticulé, ou ses fonctions hydroxyle peuvent être substituées par d'autres fonctions chimiques ou un polymère. Chaque modification entraîne une modification structurale de l'amidon et par conséquent une modification des propriétés du matériau permettant, selon l'application visée, de privilégier une voie plutôt qu'une autre. De ce fait, ses domaines d'application potentiels sont nombreux et variés comme le domaine du biomédical, le traitement des déchets de l'eau ou encore les industries agroalimentaire et papetière. La variété des techniques permettant de modifier l'amidon apporte de nouveaux moyens en vue d'élargir ses applications puisqu'un très grand nombre de groupements fonctionnels peuvent être introduits.

Par ailleurs, de nombreuses nouvelles méthodes de modification, notamment le couplage de deux modifications simultanées, ont été développées ces dernières années afin de combiner les propriétés⁹⁵.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la substitution des fonctions alcool par des fonctions ester et éther, ainsi qu'au greffage de monomères vinyliques sur l'amidon.

III) Les esters d'amidon :

1) Vérification de la fonctionnalisation et caractérisation structurale :

Les acétates (C2) d'amidon sont les esters les plus connus. Ces matériaux peuvent présenter des degrés de substitution très variés suivant l'application envisagée. Un degré de substitution élevé est généralement obtenu par réaction avec l'acide acétique en utilisant comme catalyseur la pyridine ou l'acétate de sodium, la réaction se faisant aux alentours de 90°C^{96,97}. A l'inverse, les acétates de faibles degrés de substitution peuvent être synthétisés par acétylation des granules d'amidon en suspension aqueuse à pH \approx 10. Outre l'hydrophobicité, le degré de substitution a également une influence sur la solubilité. En effet, un amidon peu substitué (DS \ll 1) pourra être solubilisé dans l'eau dès 50°C, tandis qu'un amidon fortement substitué (DS $>$ 1) le sera seulement dans des solvants organiques halogénés ou aromatiques.

La famille des esters d'amidon n'est pas limitée aux acétates (C2). Ainsi, des travaux ont également été menés sur des esters d'amidon possédant des chaînes plus longues. Dans la littérature ce sont principalement les longueurs de chaîne paire qui sont étudiées : le butyrate (C4), l'hexanoate (C6), l'octanoate (C8), le laurate (C12), ...

a) Vérification de la fonctionnalisation :

La fonctionnalisation peut être mise en évidence par analyse infrarouge dans le but de vérifier la substitution des groupements hydroxyle de l'amidon par des fonctions ester. Comme le montre le spectre de la figure I.20 a) dans le cas des acétates, l'intensité des bandes liées aux fonctions hydroxyle (1640 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}) diminue nettement par rapport aux spectres des amidons natifs correspondants. En revanche, les bandes correspondant aux esters: 1740 cm^{-1} (élongation de la liaison C=O), 1433 cm^{-1} et 1369 cm^{-1} (déformation du groupement CH₃ des esters) et enfin 1215 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} (élongation de la liaison C-O des esters) apparaissent sur les spectres^{98,99}. Comme attendue, cette évolution de l'intensité des bandes caractéristiques est d'autant plus importante que le degré de substitution est grand.

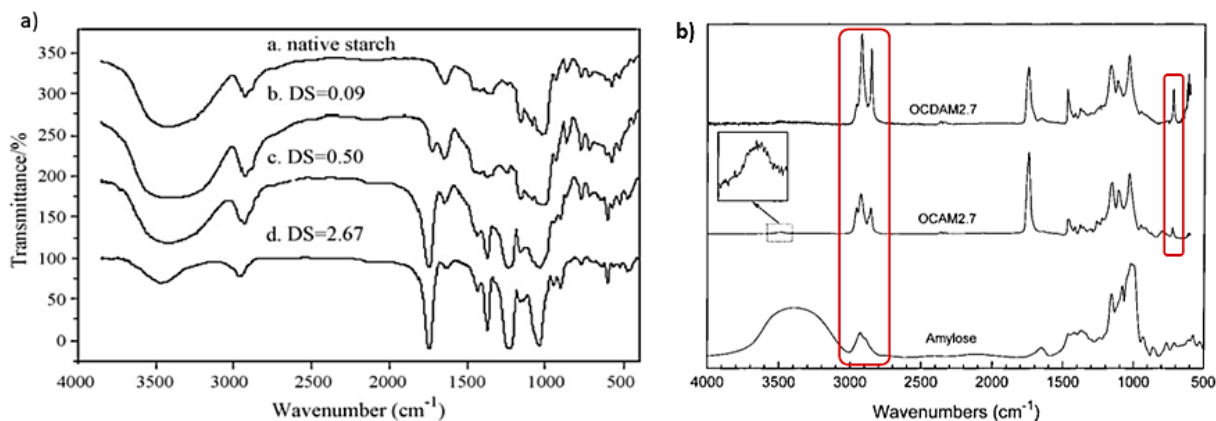


Figure I.20 : Spectres IR-ATR (a) d'amidon natif et d'amidons acétylés⁹⁸, et (b) d'amylose (Amylose), d'octanoate d'amylose (OCAM2.7) et d'octadecanoate d'amylose (OCDAM2.7) de DS=2,7¹⁰⁰

Pour des chaînes esters plus longues, les spectres obtenus ainsi que l'évolution des bandes caractéristiques -OH, C=O et C-O sont similaires. Cependant, deux différences indiquant un allongement de la chaîne alkyle de l'ester greffé sont observées comme le montre la figure I.20b).

Premièrement, on remarque que les bandes très faibles vers 3000 cm⁻¹ sur les spectres d'acétates d'amidon deviennent beaucoup plus intenses à partir de l'octanoate d'amidon (figure I.20b)¹⁰⁰. Cet amas de bandes peut être attribué à des elongations symétriques et asymétriques des groupements CH₂ et CH₃. Ces types de liaison étant de plus en plus nombreux avec l'augmentation de la longueur de chaîne, ceci explique l'augmentation d'intensité de cet amas (figure I.20b)¹⁰⁰. On pourrait donc par cette technique estimer la longueur de la chaîne alkyle greffée en fonction de l'intensité de ces bandes caractéristiques.

Deuxièmement, une bande de faible intensité est observée aux faibles nombres d'onde (720-725 cm⁻¹). Cette bande caractérise la présence d'une chaîne du type -(CH₂)_n- avec n ≥ 4 ce qui permet également de différencier rapidement un spectre d'acétate d'amidon d'un spectre avec une chaîne alkyle plus longue^{100, 101}.

b) Caractérisation structurale :

L'analyse par diffraction des rayons X permet de mettre en avant l'amorphisation de l'amidon. En modifiant chimiquement l'amidon, les grains se déstructurent d'autant plus que le degré de substitution est élevé comme le montre la figure I.21⁹⁸. Ceci s'explique aisément par les conditions de synthèse plutôt agressives décrites dans la littérature (milieu basique, température élevée...). On passe progressivement d'une structure semi-cristalline à une structure amorphe comme le montre les diffractogrammes de la figure I.21, où seul un halo amorphe ainsi qu'un large pic vers 10° sont observés dans le cas des amidons acétylés (avec un DS>1), à la place des pics de diffraction caractéristiques des amidons natifs.

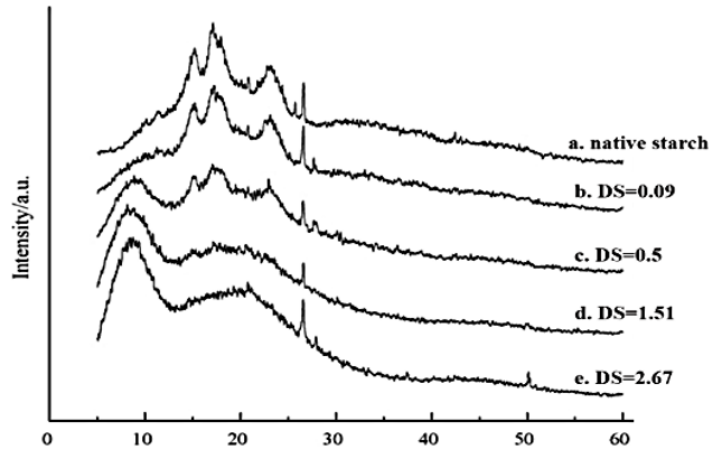


Figure I.21 : Diffractogrammes d'amidon natif et d'amidon acétylé de différents degrés de substitution⁹⁸

Comme dans le cas des acétates d'amidon de degré de substitution élevé, par diffraction des rayons X il semble que la structure soit assez similaire entre les acétates d'amidon et les esters d'amidon de chaînes plus longues avec des degrés de substitution relativement élevés. En effet, on retrouve, dans le cas des esters d'amidon à chaînes longues, un halo amorphe aux environs de $2\theta = 20^\circ$ et un second pic aux plus bas angles dont la position est fonction de la longueur de la chaîne ester comme l'illustre la figure I.22a). Vanmarcke *et al*¹⁰² ont montré que ce pic de diffraction se déplace vers des angles plus petits lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente l'attribuant à une augmentation de la distance inter chaînes amyliques avec l'allongement de la chaîne alkyle greffée. Ainsi, entre les différents esters d'amidon les structures sont identiques avec deux signaux caractéristiques en diffraction: l'un correspondant à un halo amorphe et l'autre évoluant vers des angles plus petits lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente.

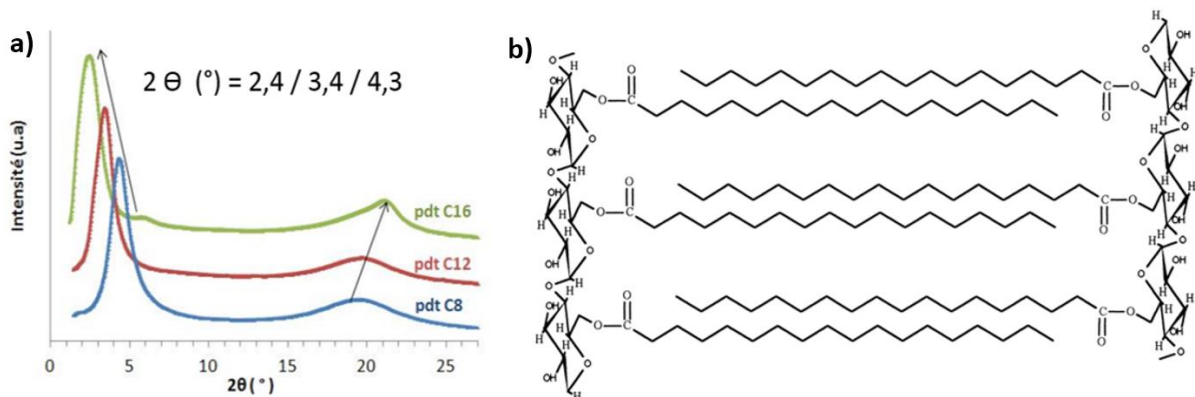


Figure I.22 : a) Diffractogrammes d'octanoate (C8), de laurate (C12) et de palmitate (C16) d'amidon de pomme de terre¹⁰² b) organisation spatiale des chaînes alkyles dans le cas d'ester d'amidon¹⁰¹

Des études sur des esters d'amidon attribuent ce pic aux bas angles à une organisation des chaînes amyliques en plans parallèles séparés par les chaînes greffées illustrée sur la figure I.22b, révélant une pseudo-organisation des macromolécules. Il apparaît également qu'à partir d'un degré de substitution proche de 1, une interpénétration des chaînes alkyles est possible conduisant à une cristallisation de celles-ci si elles sont suffisamment longues^{101, 102}.

2) Hydrophobicité des matériaux :

Une des caractéristiques les plus marquantes des amidons estérifiés est leur hydrophobicité accrue liée au remplacement des fonctions hydroxyle de l'amidon, par des fonctions relativement hydrophobes.

Ainsi, l'angle de contact mesuré sur les amidons acétylés de DS proche de 3 est plus élevé ($\approx 69^\circ$) que celui obtenu pour l'amidon natif ($\approx 43^\circ$)⁹⁹. À notre connaissance aucune étude ne s'est intéressée à l'évolution de l'hydrophobicité en fonction du degré de substitution dans le cas des acétates (C2). Lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, l'augmentation de l'hydrophobicité est plus marquée et ce pour des degrés de substitution plus faibles¹⁰³.

En effet, d'après les valeurs du tableau I.3, on remarque que pour un degré de substitution identique, plus la longueur de la chaîne alkyle est grande, plus la valeur de l'angle de contact augmente, passant de 72° (C8) à 95° (C14) pour un DS=1,6. La conformation des chaînes carbonées et la structure hélicoïdale restante des chaînes amyliques dans les esters d'amidon empêcheraient la formation de liaisons hydrogène entre les groupements alcool libres d'esters d'amidon et les molécules d'eau, ce qui conduirait à une plus grande hydrophobicité.

Remarquons que pour les acétates d'amidon, même avec un degré de substitution proche de 3 l'angle de contact mesuré ne dépasse pas les 70° ⁹⁹ alors qu'un angle d'environ 72° est obtenu pour un octanoate (C8) d'amidon pour un degré de substitution de 1,7 et un angle de 95° pour un tétradécanoate d'amidon (C14) pour un degré de substitution de 1,3. Ceci indique que plus la chaîne alkyle est longue, plus son pouvoir hydrophobe est important et donc plus faible le degré de substitution peut être pour un même résultat. Par conséquent, afin de limiter l'hydrophilie de l'amidon, un haut degré de substitution n'est pas toujours nécessaire, pourvu que la chaîne alkyle soit suffisamment longue.

Echantillon	Angle de contact ($^\circ$)
Amidon de pomme de terre ¹⁰⁴	42
C2 : Acétate d'amidon (DS=2,9) ⁹⁹	69
C8 : Octanoate d'amidon (DS=2,7) ¹⁰³	92
C12 : Dodécanoate d'amidon (DS=2,7) ¹⁰³	95
C8 : Octanoate d'amidon (DS=1,7) ¹⁰³	72
C10 : Décanoate d'amidon (DS=1,6) ¹⁰³	80
C12 : Dodécanoate d'amidon (DS=1,7) ¹⁰³	85
C14 : Tétradécanoate d'amidon (DS=1,3) ¹⁰³	95

Tableau I.3 : Angle de contact de l'amidon de pomme de terre et de différents esters d'amidon^{99,103, 104}

3) Propriétés thermomécaniques :

a) Propriétés thermiques :

Différents travaux montrent que la fonctionnalisation par des fonctions acétate améliore la stabilité thermique d'une cinquantaine de degré lorsque le degré de substitution est élevé (Wang. X *et al* ¹⁰⁶ et Zang. L *et al* ⁹⁸) comme le montre la figure I.23. En revanche, pour des degrés de substitution plus faibles on assiste à une dégradation en deux étapes dont la première a lieu à une température plus basse que celle de l'amidon natif qui pourrait être due à une dégradation engendrée par les conditions de synthèse.

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle semble avoir peu d'influence sur la température de dégradation^{101, 105} pour les degrés de substitution les plus élevés. En effet, la figure I.24 montre une température de dégradation similaire entre l'hexanoate (C6) et l'oléate (C18) d'amidon de degré de substitution de l'ordre de $2,3 \pm 0,1$. En revanche, pour les degrés de substitution plus faibles ($DS = 1,5 \pm 0,1$), la température de dégradation tend à augmenter avec la longueur de chaîne.

Pour une même longueur de chaîne, lorsque le degré de substitution augmente on observe une augmentation plus ou moins marquée de la température de dégradation. Ceci s'explique par le fait que remplacer les fonctions hydroxyle, qui dans l'amidon sont les premières à se dégrader, par une fonction ester permet d'augmenter la température de dégradation par rapport à l'amidon natif.

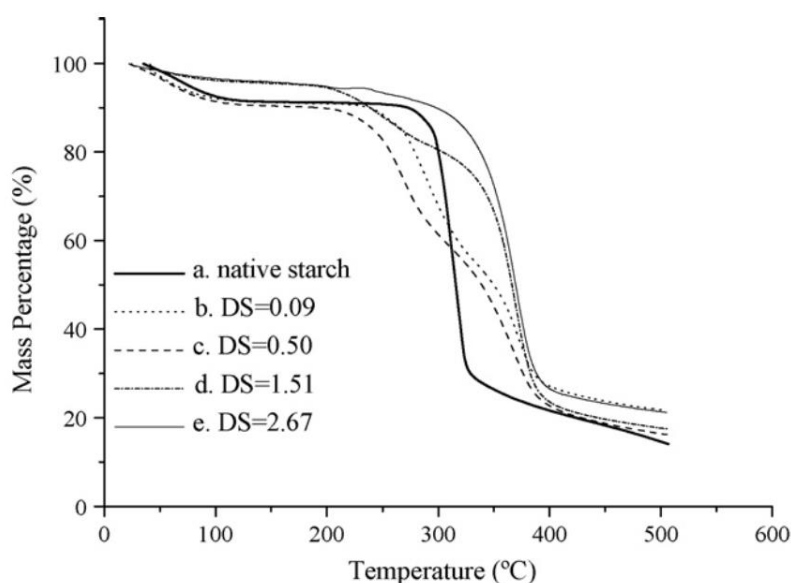


Figure I.23 : Courbes ATG sous atmosphère inerte d'amidon natif et d'acétate d'amidon de gingembre jaune à différent DS^{106} ,

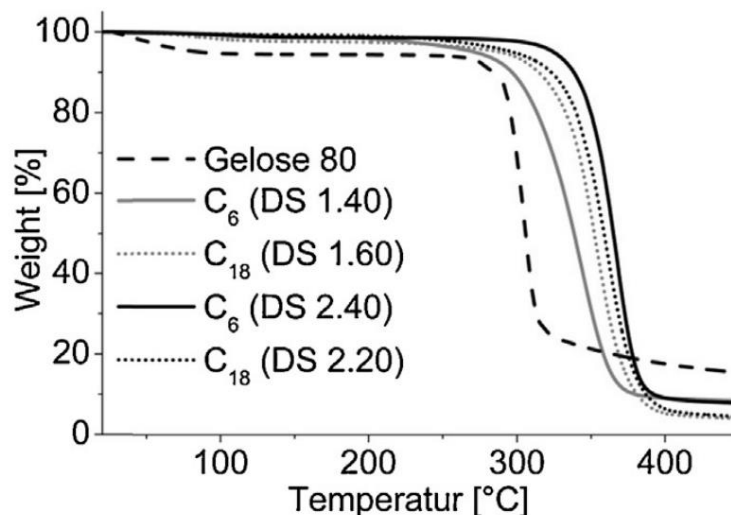


Figure I.24 : Courbe ATG de deux esters d'amidon à différents DS¹⁰⁵

Concernant les températures caractéristiques, les travaux de Fringant *et al*^{107, 108} indiquent que la température de transition vitreuse des acétates d'amidon se situe aux alentours de 150 - 160°C pour des amidons fortement substitués. De plus, aucun phénomène de fusion n'est observé en accord avec la caractérisation structurale précédemment discutée (figure I.21).

La fonctionnalisation de l'amidon par des fonctions acétate à fort degré de substitution semble donc augmenter la résistance en température du matériau mais confère à celui-ci une température de transition vitreuse qui reste relativement élevée ce qui limite la gamme de température pour la mise en œuvre des matériaux. Lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, il apparaît qu'à partir de l'hexanoate (C6) jusqu'au palmitate (C16) d'amidon la longueur de la chaîne n'a là encore que très peu d'influence sur la température de transition vitreuse. En effet, comme le montre la figure I.25 tirée des travaux de J. H. Winkler *et al*¹⁰⁵ la valeur de la température de transition vitreuse demeure pratiquement fixe autour de 80°C pour un DS = $2,3 \pm 0,1$, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle entre 6 et 12 carbones.

En revanche, cette étude semble indiquer que le degré de substitution a une influence significative sur la température de transition vitreuse. Plus le degré de substitution est élevé plus la température de transition vitreuse est basse. En effet, pour un degré de substitution de l'ordre de 1,5, la température de transition vitreuse se situera aux alentours de 150-160°C quelle que soit la longueur de la chaîne greffée entre 6 et 18 carbones. En revanche, pour un degré de substitution de l'ordre de $2,3 \pm 0,1$, la température de transition vitreuse se situe plutôt aux environs de 60°C-80°C pour une longueur de chaîne comprise entre 6 et 12 carbones puis dépasse les 100°C pour une chaîne de 16 carbones.

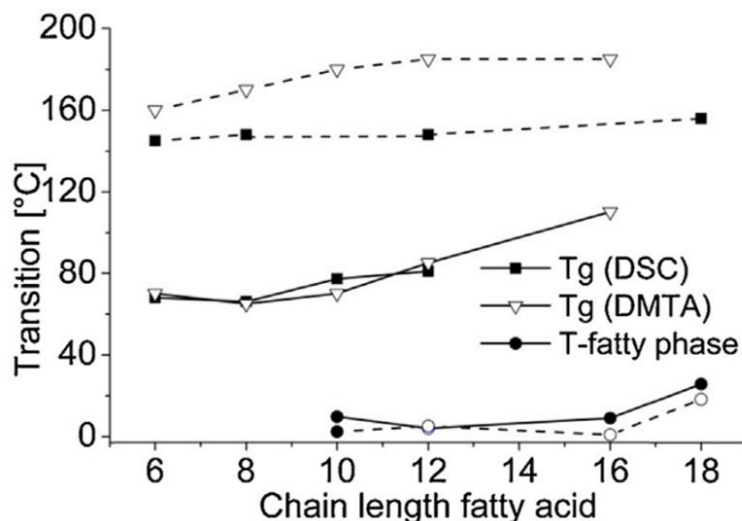


Figure 1.25: Valeurs de Tg en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (DS= 1,4-1,6= - - -) (DS= 2,2-2,4 = —)¹⁰⁵

Ces travaux mettent également en avant la présence d'une seconde température située à plus basse température (entre 5 et 20°C) à partir d'une longueur de chaîne de l'ordre de 10 carbones (décanoate d'amidon). Cette transition est attribuée uniquement aux chaînes alkyles montrant que l'on a alors un matériau « biphasé » constitué d'une phase riche en chaîne alkyle, l'autre riche en chaîne amyliacée en accord avec la caractérisation structurale présentée au paragraphe 1) b).

b) Propriétés mécaniques :

Peu d'études s'intéressent au comportement mécanique des amidons acétylés. Deux cas se présentent généralement :

- soit l'acétate d'amidon sert de matrice dans un composite¹⁰⁹,
- soit on trouve les chaînes acétylés dans des esters mixtes⁸⁵, ce qui signifie que sur une même chaîne d'amidon les auteurs sont venus greffer différentes longueurs de chaînes alkyles.

En résumé, les principaux résultats obtenus montrent que les acétates d'amidon sont des matériaux fragiles ce qui peut expliquer le peu d'études sur ces matériaux. En effet, sa déformation à la rupture n'excède pas les 5% avec un module d'Young situé entre 1,7 et 2,1 GPa⁸⁵. Il semble cependant que l'ajout d'un plastifiant^{109, 110} permet de modifier légèrement ces propriétés. Par exemple, l'ajout de 30% de triacétate de glycérine permet d'augmenter la déformation à rupture à des valeurs de l'ordre de 30%¹¹⁰.

Comme pour les acétates, il existe peu de résultats sur les propriétés mécaniques des esters d'amidon, et toutes les études sont réalisées dans les conditions ambiantes. Cependant il semble qu'on puisse distinguer deux tendances selon la longueur de la chaîne greffée.

Concernant les esters d'amidon allant des acétates (C2) jusqu'aux hexanoates (C6) on note que la rigidité diminue quand la longueur de la chaîne alkyle augmente. Les acétates (C2) et les butyrates (C4) d'amidon ont un comportement plutôt fragile tandis que l'hexanoate (C6) d'amidon est plus flexible et développe une striction avant la rupture. La contrainte seuil est en revanche plus importante pour les butyrates que pour les hexanoates d'amidon⁸⁵.

Concernant les propriétés mécaniques d'esters d'amidon à chaîne plus longue (C8 et plus), aucune valeur précise de déformation à la rupture ou de contrainte ne peut être donnée. En effet d'une publication à l'autre, bien que les essais aient été réalisés à température ambiante, les vitesses de déformation diffèrent notablement. Néanmoins, il semble que, de manière générale, les octanoates (C8) et les laurates (C12) d'amidon soient plutôt ductiles. Pour les palmitates d'amidon (C16), les études sont plus controversées. Dans certains cas le matériau apparaît plutôt ductile⁸⁵ tandis que dans d'autres cas il apparaît fragile^{102, 105}. Les différentes méthodes de synthèse et d'élaboration des films (casting, thermocompression ...) pourraient être une des causes pouvant expliquer ces résultats contradictoires. Une autre raison pouvant expliquer la fragilité des palmitates (C16) d'amidon pourrait être l'organisation semi-cristalline des chaînes alkyles comme cela a été évoqué au paragraphe 1b) ^{102, 101}.

Pour résumer, il ne semble pas y avoir de vision claire sur les propriétés mécaniques de ces matériaux, notamment du fait que ceux-ci ne sont pas nécessairement comparables. En effet, selon les études, les conditions de synthèse, les degrés de substitution obtenus et les conditions d'essais sont parfois très différents ce qui limite les comparaisons possibles entre ces matériaux.

4) Conclusion :

L'estérification de l'amidon permet de diminuer l'hygroscopicité du matériau d'autant plus que le degré de substitution ou que la longueur de chaîne est élevé. Cette substitution des fonctions hydroxyle plastifie de manière interne l'amidon et détruit la structure semi-cristalline du matériau. Elle permet également d'augmenter la température de dégradation et de diminuer la température de transition vitreuse d'autant plus que le degré de substitution est élevé. Lorsque la longueur de la chaîne augmente les mêmes effets peuvent être observés même si l'influence du degré de substitution est moins marquée. Concernant les propriétés mécaniques de cette famille de matériau il semble que la longueur de la chaîne greffée influe à la fois sur l'élongation à rupture et sur la contrainte maximale. En effet, pour des degrés de substitution élevés, le greffage de chaînes courtes (acétates et butyrates) induit plutôt un comportement de type fragile tandis que le greffage de chaînes longues (hexanoates jusqu'à laurates) apporte davantage de ductilité.

IV) Les éthers et dérivés d'éther d'amidon :

1) Les éthers d'amidon :

Tout comme les groupements ester, la substitution des groupements hydroxyle par des fonctions éther (figure I.26) permet de diminuer fortement la densité de liaisons hydrogène entre les molécules d'amidon et d'eau, réduisant ainsi l'hygroscopicité de l'amidon. Quelques auteurs se sont focalisés sur les éthers d'amidon cependant très peu d'études ont porté sur ses dérivés avec un haut degré de substitution ($DS > 2$). De plus, bien que l'influence du degré de substitution soit parfois étudiée jusqu'à des degrés de substitution moyens ($DS \leq 2$), l'influence de la longueur de chaîne sur les propriétés n'a à notre connaissance pas été étudiée. De ce fait, seuls ici seront rapportés des résultats concernant des propyles d'amidon avec un degré de substitution élevé^{111, 112}. À notre connaissance, aucune étude sur des chaînes éther d'alkyle plus longues de degré de substitution élevé n'a été réalisée.

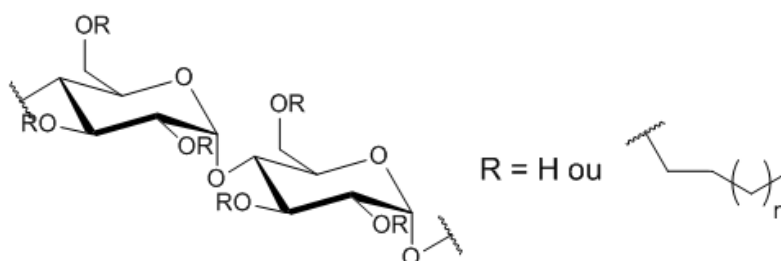


Figure I.26 : Représentation d'une chaîne d'éther d'amidon

a) Vérification de la fonctionnalisation de l'amidon:

La vérification du remplacement des groupements hydroxyle de l'amidon par des groupements éther est mise en avant dans la littérature par spectroscopies Infrarouge (IR) et résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H).

On constate par analyse Infrarouge que les bandes caractéristiques des fonctions hydroxyle diminuent tandis que celles relatives aux fonctions caractéristiques des éthers augmentent avec le degré de substitution. Teramoto *et al*^{111, 112} ont aussi étudié par cette technique, dans le cas des propyl amidon, l'influence du ratio entre les réactifs de départ sur le degré de substitution final. Cela leur a permis de montrer que pour avoir un fort degré de substitution un rapport de 10:1 semble nécessaire malgré le faible encombrement stérique de la chaîne propyle.

Par RMN-¹H comme illustré sur la figure I.27, l'apparition des pics à 0,9 ppm (CH₃) et 1,6 ppm (CH₂) assignés aux groupements propyles accompagnée d'une perte d'intensité des pics associés aux fonctions hydroxyle (entre 4,6 et 5,5 ppm) est observée. L'exploitation de ces spectres permet de déterminer le degré de substitution des matériaux.

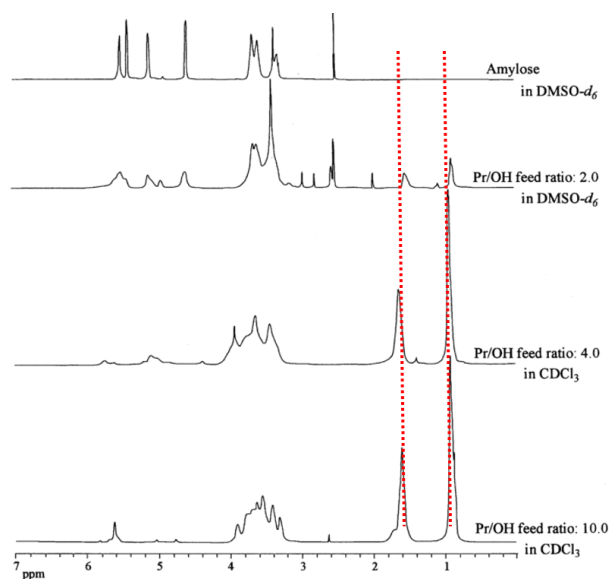


Figure I.27 : Spectres RMN-¹H d'amylose étherifiée avec un groupement propyle ¹¹¹

b) Propriétés thermiques :

S'agissant de la stabilité thermique, Teramoto *et al* ^{111, 112} ont montré que dans le cas d'une fonctionnalisation par des fonctions propyle, la température de dégradation augmente lorsque le degré de substitution est supérieur à 2, cette augmentation pouvant aller jusqu'à 100°C. Morita *et al* ¹¹³ expliquent cette augmentation par le fait que la dégradation de l'amidon serait due à des réactions de déshydratation intra- et inter-moléculaires. Aussi, substituer les fonctions hydroxyle par des groupements éther d'alkyle (ici des groupements propyle) permettrait de diminuer ce phénomène et donc d'augmenter la stabilité thermique des matériaux. Notons que les effets de la substitution sur la température de dégradation sont plus marqués dans le cas des éthers d'amidon que dans le cas des esters ¹¹⁴, ceci pourrait peut-être être expliqué par la différence de force de liaison entre une liaison éther plus « énergétique » qu'une liaison ester.

Concernant les températures de changement d'état, comme dans le cas des esters d'amidon, l'augmentation du degré de substitution entraîne une chute importante de la température de transition vitreuse, comme le montre le tableau I.4. Par comparaison, l'effet du degré de substitution dans le cas des éthers semble nettement plus marqué que pour les esters. En effet, dans le cas des acétates d'amidon (C2) ¹⁰⁶ seule une différence d'une quarantaine de degrés est observée entre un degré de substitution de 0,06 et de 2,95, tandis qu'une chute de plus de 100°C est observée entre un degré de substitution de 0,9 et de 2,7.

DS	Valeur de Tg (°C)
Amylomaïs sec	-
DS= 0,9	194
DS= 2,5	75
DS= 2,7	56

Tableau I.4 : Valeur de Tg d'amylomaïs étherifié avec un groupement propyle ¹¹²

Concernant l'origine botanique, il semble que celle-ci ait peu d'influence, pour un même type de groupements greffés (groupement propyle), sur la température de transition vitreuse. En effet, pour un degré de substitution équivalent (DS= 2,5¹¹² contre DS= 2,3¹¹¹) pour un propyl amylose, la température de transition vitreuse observée est de 75°C¹¹², contre 73°C¹¹¹ pour un propyl amylomaïs. En revanche, des pics de cristallisation et de fusion situés respectivement à 146°C et 184°C sont observés pour l'amylose étherifiée avec un DS > 2,3¹¹¹. L'absence de ces phénomènes dans le cas de l'amylomaïs serait liée à l'amylopectine qui entraverait la cristallisation de l'amylose d'après Teramoto *et al*¹¹².

c) Propriétés mécaniques :

À température ambiante (donc en dessous de la température de transition vitreuse du matériau) la figure I.28 montre que le matériau est fragile avec une déformation à la rupture de l'ordre de 5%¹¹². Les auteurs de l'étude n'ont regardé que l'amylomaïs propylé avec un degré de substitution de 2,7 jugeant les matériaux moins substitués encore plus fragiles.

Par comparaison à degré de substitution équivalent, on remarque que les valeurs de contrainte et de déformation à rupture sont supérieures à celles trouvées pour les acétates (ester C2) et butyrates d'amidon (ester C4)⁸⁵. Néanmoins, ces matériaux possèdent des niveaux de contrainte bien inférieurs à ceux obtenus pour l'amidon plastifié à environ 15% avec de l'eau (environ 20 MPa¹¹⁵) même si le pourcentage de déformation à la rupture reste équivalent.

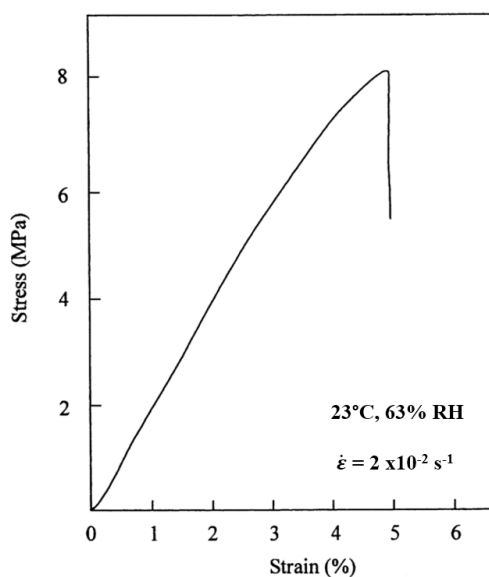


Figure I.28 : Courbe de contrainte-déformation d'amylomaïs étherifié avec des groupements propyle et un DS de 2,7 ¹¹²

Notons toutefois que ces comparaisons restent délicates étant donné que les conditions de synthèse et de mise en œuvre des matériaux sont très différentes d'une étude à l'autre. En particulier des phénomènes de dégradation de l'amidon peuvent avoir lieu au cours du processus de synthèse ou de mise en œuvre.

2) Les dérivés d'éther d'amidon : les hydroxyalkyl-éthers

Peu de travaux ont été réalisés sur les hydroxyalkyl-éthers, en particulier sur les forts degrés de substitution (figure I.29). Néanmoins, on peut trouver quelques études sur l'influence de la longueur de chaîne et du degré de substitution au travers de la littérature. Commercialement, il existe des hydroxyalkyl-éthers d'amidon avec une chaîne alkyle greffée de petite taille (C2) et un degré de substitution faible (DS < 0,5). Certains auteurs ont étudié ces dérivés avec des longueurs de chaîne et des degrés de substitution plus importants, ainsi que leur compatibilité avec des polymères agro-sourcés tel que le PLA ¹¹⁶.

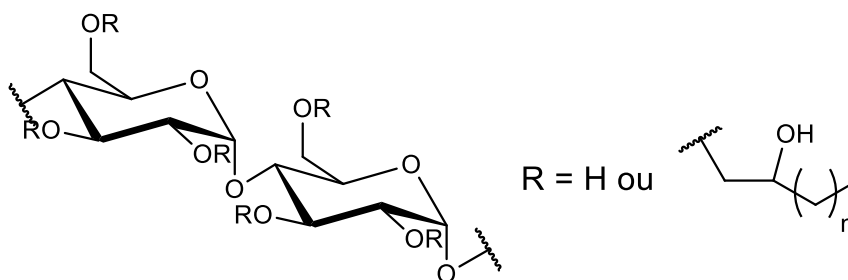


Figure I.29 : Représentation d'une chaîne d'hydroxyalkyl-éther d'amidon

a) Caractérisation moléculaire :

Par RMN-¹H, l'apparition de pics associés aux groupements alkyles et une chute de la valeur de l'intégration des pics associés aux fonctions hydroxyle (entre 4 et 6 ppm) permet de mettre en évidence la fonctionnalisation de l'amidon comme illustré par la figure I.30. Wokadala *et al*¹¹⁶ ont également comparé deux types d'amidon différents : de l'amidon cireux (100% amylopectine) ainsi qu'un amidon contenant un fort taux d'amylose, et ont montré que la composition de l'amidon avait peu d'influence sur les résultats obtenus.

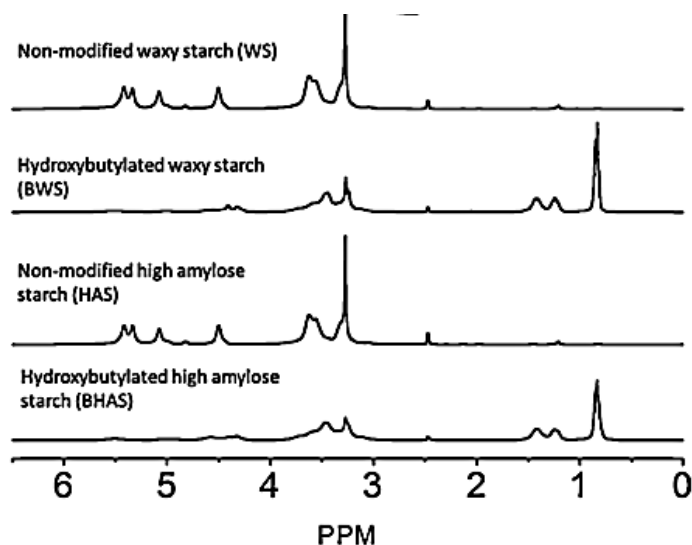


Figure I.30 : spectres RMN-¹H d'amidon cireux et d'amidon contenant un fort taux d'amylose étherifiée avec un groupement butyle¹¹⁶

L'analyse infrarouge pour vérifier la fonctionnalisation de l'amidon n'est pas pertinente dans ce cas, car la présence de fonctions hydroxyle au sein des groupements greffés compromet l'analyse.

b) Propriétés thermiques :

Funke *et al*¹¹⁷ ont étudié différents hydroxyalkyl-éthers de longueurs de chaîne différentes allant du C6 au C18. Cependant, uniquement pour une longueur de chaîne en C6 les auteurs parviennent à obtenir un degré de substitution élevé (proche de 2). Ayant des degrés de substitution très différents, les échantillons sont donc difficilement comparables. Néanmoins, il semble que lorsque la longueur de la chaîne greffée augmente, la température de transition vitreuse tend à diminuer. Comme le montre le tableau I.5, pour un hydroxyhexyle amidon (C6) de DS = 1,8 la température de transition vitreuse est de 180°C, alors que pour un hydroxydodécyl d'amidon (C12) pour un DS de 0,7 la T_g est de 150°C¹¹⁷. D'après ces résultats il semble donc que la longueur de la chaîne greffée ait une influence plus importante sur la température de transition vitreuse que le degré de substitution.

Longueur de chaîne	Degré de substitution	T _g (°C)
C6	1,8	180
C12	0,7	150
C16	0,3	130

Tableau I.5 : Valeur de T_g d'hydroxyalkyl-éther d'amidon de longueur de chaîne et de DS variables ¹¹⁷

À notre connaissance, aucune propriété mécanique n'est rapportée sur ce type d'échantillon.

3) Conclusion :

On trouve dans la littérature très peu d'études sur les éthers et les dérivés d'éther d'amidon. La plupart de ces composés ont des chaînes greffées n'allant pas au-delà des chaînes alkyles en C6 et peu de caractérisations ont été réalisées. Tout comme l'estérification, l'éthérification permet de diminuer l'hygroscopicité du matériau d'autant plus que le degré de substitution est élevé. Cette substitution des fonctions hydroxyle plastifie de manière interne l'amidon. Elle permet aussi d'augmenter la température de dégradation et de diminuer la température de transition vitreuse d'autant plus que le degré de substitution est élevé. Il semble par ailleurs que la longueur de la chaîne greffée sur l'amidon a une influence plus importante sur la température de transition vitreuse que le degré de substitution. Concernant les propriétés mécaniques de cette famille de matériau il apparaît que les éthers d'amidon à chaîne courte (propyles C3) ont un comportement de type fragile et aucune étude sur des chaînes plus longues n'a été réalisée. Concernant les hydroxyalkyl-éthers aucune étude mécanique n'a été effectuée de même que les propriétés thermiques ont très peu été étudiées.

V) Les copolymères à base d'amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène):

Ce sujet de thèse faisant partie d'un projet collaboratif plus vaste intitulé : « élaboration et caractérisation d'amidon modifiés », certains des matériaux étudiés ont été synthétisés dans le cadre d'autres thèses. C'est le cas notamment des copolymères d'amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) issus du projet portant sur le « développement de résine thermoplastique sur base amyliacée par copolymérisation ». Par conséquent, bien qu'il existe un très grand nombre d'amidon greffés avec des polymères aussi bien synthétiques que naturels au travers de la littérature, nous nous concentrerons ici uniquement sur des amidons-*greffés*-poly(alkyl acrylate) ou polyacrylate / polystyrène / et -poly(acrylate de butyle-*co*-styrène).

1) Les copolymères amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle) ou amidon-*greffé*-polystyrène:

a) Les amidon-*greffé*- polyacrylate, polyméthacrylate, ou poly(alkyl acrylate) :

Dans la littérature on trouve beaucoup d'étude sur la synthèse et l'influence des paramètres de synthèse de copolymères d'amidon-*greffé*-polyacrylate ou poly(alkyl acrylate). En revanche, peu d'études se sont intéressées aux propriétés structurales, thermiques et mécaniques de ces matériaux. Par ailleurs, bien que les poly(alkyl acrylate) soient très présents, la famille des poly(acrylate) l'est beaucoup moins et les études sur le poly(acrylate de butyle) sont encore plus rares. Néanmoins, il est possible de tirer quelques conclusions sur cette famille de matériaux.

Au niveau de l'étude structurale les trois techniques couramment trouvées sont la spectroscopie infrarouge (IRTF), l'analyse RMN (^1H) et la diffraction des rayons X afin de mettre en évidence le greffage du polymère sur l'amidon et l'amorphisation du matériau engendrée par la synthèse.

Afin de vérifier le greffage, les auteurs¹¹⁸ travaillent sur des échantillons extrêmement purifiés suite à une purification par Soxhlet. La présence des greffons, détectés par IRTF et par RMN (^1H) grâce à leurs bandes et pics spécifiques, permet de conclure au succès de la réaction de greffage. Ainsi, comme le montre la figure I.31, on observe sur le spectre IRTF la présence des bandes caractéristiques du groupe carbonyle C=O à 1730 cm^{-1} , et le C-H stretching du polymère greffé à 2900 cm^{-1} .

Pour l'ensemble de ces échantillons, les degrés de substitution sont très rarement déterminés par les auteurs.

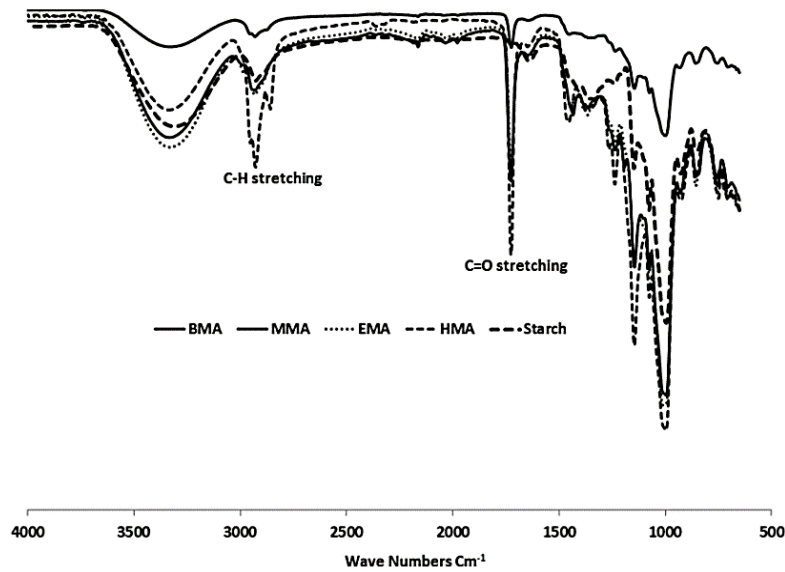


Figure I.31: Spectres IR d'amidon non modifié et d'amidon greffé de différents poly(alkyl méthacrylate) : Méthyl Méthacrylate (MMA), Ethyl Méthacrylate (EMA), Butyl Méthacrylate (BA) et Hexyl Méthacrylate (HMA)¹¹⁸

Concernant le comportement thermique une dégradation multi étape est observée, caractérisée notamment par 3 pertes de masse distinctes. Une première comprise entre l'ambiante et 220°C est attribuée à la perte de l'eau et du plastifiant utilisé (le cas échéant) présents au sein du matériau, une seconde comprise entre 220°C et 350°C assignée à la dégradation thermique des chaînes d'amidon, et la dernière entre 350°C et plus de 580°C correspondant à la dégradation du polymère greffé^{118, 119}.

Quelques auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques de ce type de matériau, et quelques études en traction uniaxiale dans des conditions standards de température et d'humidité sont rapportées dans la littérature. Ces résultats sont résumés dans le tableau I.6.

échantillon	σ_{rup} (MPa) 65% RH	σ_{rup} (MPa) 90% RH	E (MPa)	Conditions expérimentales
Amidon-g-MMA ¹¹⁸	0,23 ± 0,04	/	/	Essais réalisés à 65% RH (ou 90% RH) à 21°C et stabilisé 24h $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Amidon-g-EMA ¹¹⁸	0,36 ± 0,09	/	/	
Amidon-g-BMA ¹¹⁸	1 ± 0,1	0,40 ± 0,03	/	
Amidon-g-HMA ¹¹⁸	0,5 ± 0,1	0,40 ± 0,09	/	
Amidon-g-PMMA ¹¹⁹	5		420	Essais réalisés à 50% RH à 20°C $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Amidon ¹¹⁹	7,5		660	

Tableau I.6 : Comparatif des différentes propriétés mécaniques

Il apparaît que l'ensemble de ces matériaux présentent des niveaux de contrainte relativement faibles par rapport à l'amidon non greffé. Le greffage de ces polymères ne semble donc pas

Chapitre 1 : Bibliographie et contexte de l'étude

augmenter la rigidité de l'amidon. N'ayant pas de données concernant les pourcentages d'élongation il semble difficile de pouvoir comparer les propriétés de ces matériaux par rapport à d'autres polymères de référence.

Dennenberg, R. J. *et al*¹²⁰, ont étudié l'impact de la quantité d'amorceur initial (dans leur cas il s'agit de l'ion Cérique Ce (IV)) sur la longueur de la chaîne greffée et les conséquences sur les propriétés mécaniques d'amidon greffé avec du poly (méthyl acrylate) noté Amidon-g-PMA. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau I.7.

n° échantillon	Mole Ce (IV) x 10 ⁻³	% PMA	Mol. wt. de PMA x 10 ⁻⁵	Amidon-g-PMA σ_{max} (MPa)	Elongation (%)
1	3,28	58,8	9,36	9,27	30
2	8,89	62,5	6,35	15,62	55
3	13,68	65,6	4,65	22,06	200
4	17,79	67,5	5,44	24,31	265
5	26,64	65,2	3,47	22,02	225
6	35,58	64,8	2,73	22,37	255
7	43,79	64,9	3,58	18,96	240
8	71,17	66,1	2,52	22,69	255
immersion dans l'eau 70h					
2	8,89	62,5	6,35	5,10	310
4	17,79	67,5	5,44	4,41	535
5	26,64	65,2	3,47	4,00	520
6	35,58	64,8	2,73	4,58	535

Tableau I.7 : Effet de la concentration en amorceur (Ce (IV)) sur le poids moléculaire de la chaîne greffée et sur les propriétés mécaniques du copolymère ¹²⁰

De façon générale et avec un pourcentage en PMA pratiquement constant, il semble que le fait d'augmenter la quantité d'amorceur permette de diminuer la longueur de la chaîne greffée. En effet, si la quantité d'amorceur est multipliée par 10 la masse molaire en poids de PMA est diminuée par 3 ce qui conduit normalement à une augmentation du degré de substitution. Au niveau des propriétés mécaniques il semble qu'à partir d'un certain pourcentage d'amorceur ($\approx 14 \times 10^{-3}$ moles) celles-ci se stabilisent pour atteindre un optimum aussi bien au niveau des valeurs de contrainte maximale que d'élongation à rupture. Des niveaux de contrainte maximale assez importants de l'ordre de 22 MPa et des pourcentages d'élongation très importants de l'ordre de 230% sont observés. Le fait de greffer du PMA sur l'amidon dans ces conditions permet d'augmenter fortement la ductilité des matériaux. Les auteurs ont également étudié l'influence de l'humidité sur certains échantillons en réalisant des tests sur des échantillons ayant été immergés 70h dans l'eau. On constate que l'eau plastifie les matériaux comme en témoigne la diminution des niveaux de contrainte accompagnée d'une très nette augmentation des pourcentages d'élongation (multiplié par 2 voire 4 dans le cas d'un échantillon).

b) Les amidon-greffé-polystyrène :

Là encore, bien que la synthèse de ces copolymères soit largement décrite dans la littérature, les études portant sur la caractérisation de ces matériaux sont très rares. S'agissant de la structure Men *et al*¹²¹ ainsi que Nikolic *et al*¹²² se sont intéressés à ces matériaux. En comparant les spectres IRTF de l'amidon non greffé, du polystyrène seul ainsi que de l'amidon-greffé-polystyrène ayant subi plusieurs purifications, les auteurs vérifient que le polymère est greffé sur l'amidon. Comme dans le cas des amidon-greffé-polyacrylate (ou leurs dérivés), de par la présence des deux pics caractéristiques du styrène (figure I.32A) après une purification par Soxhlet, les auteurs ont conclu au greffage du polymère sur l'amidon et non à un simple mélange physique des deux matériaux.

Du point de vue de l'organisation structurale, la figure I.32B montre que le diffractogramme du polystyrène comporte uniquement un halo amorphe centré vers $2\theta = 20^\circ$. Le diffractogramme de l'amidon présente quant à lui des pics caractéristiques à respectivement $2\theta = 15.1^\circ$, 17.2° , 17.9° , 19.8° et 23.1° . Pour le diffractogramme de l'amidon-greffé-polystyrène on observe un halo amorphe centré vers $2\theta = 20^\circ$ comme pour le polystyrène et l'absence des raies caractéristiques de la phase semi-cristalline de l'amidon ce qui suggère que la phase amyliacée est plutôt amorphe.

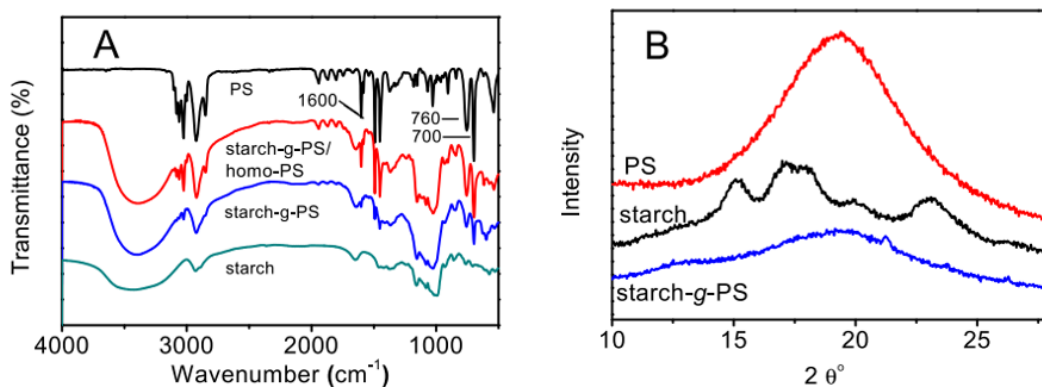


Figure I.32 : A) Spectre IRTF et B) diffractogramme d'amidon, de polystyrène et d'amidon-greffé-polystyrène ¹²¹

S'agissant des propriétés thermiques, seules des analyses thermogravimétriques sont rapportées dans la littérature. Comme dans le cas des amidon-greffé-polyacrylate une dégradation en trois étapes est observée (figure I.33) qui s'explique par les mêmes raisons que précédemment : une première perte de masse correspondant à la perte de l'eau au sein du matériau, une seconde correspondant à la dégradation de l'amidon (vers 300°C) et une dernière correspondant à la dégradation du polystyrène vers 400°C.

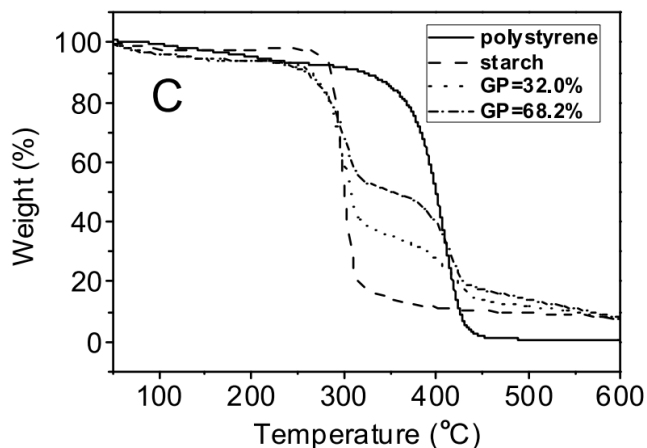


Figure I.33 : Courbes ATG du polystyrène, de l'amidon et de deux copolymères d'amidon-greffé-polystyrène ¹²¹

Là encore aucune propriété mécanique sur ces matériaux n'est rapportée dans la littérature.

2) Les copolymères à base d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène):

Peu de travaux ont été réalisés sur des copolymères d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène). En effet, seules deux études sont rapportées dans la littérature sur ce type de matériaux : ^{92, 123}. D'un point de vue structural, les matériaux obtenus sont amorphes et caractérisés par un halo situé vers $2\theta = 20^\circ$.

Concernant leurs propriétés thermiques, là encore une dégradation multi étape est observée liée à une perte d'eau au sein du matériau entre 30°C et 110°C , suivie d'une dégradation de l'amidon (entre 250°C et 350°C) puis d'une dégradation du poly(acrylate de butyle-co-styrène), au-delà de 350°C . Notons que dans cette étude¹²³, l'amidon utilisé étant acétylé, une dégradation supplémentaire entre 160°C et 250°C correspondant à la décomposition du groupement acétate est constatée.

Une augmentation de la flexibilité de ces matériaux a été observée ¹²³ facilitant ainsi leur mise en forme. Une diminution de la température de transition vitreuse du matériau est suspectée liée à l'introduction des groupements acrylate de butyle.

S'agissant de leur hydrophobicité, une augmentation de l'angle de contact passant de 43° pour l'amidon à 70° pour ces échantillons a été mesurée (figure I.34). Toutefois, l'origine de ce résultat est complexe puisque dans cette étude c'est l'amidon acétylé qui a été utilisé. Par ailleurs, aucune information ni sur la longueur des chaînes greffées ni sur le degré de substitution n'est précisée.

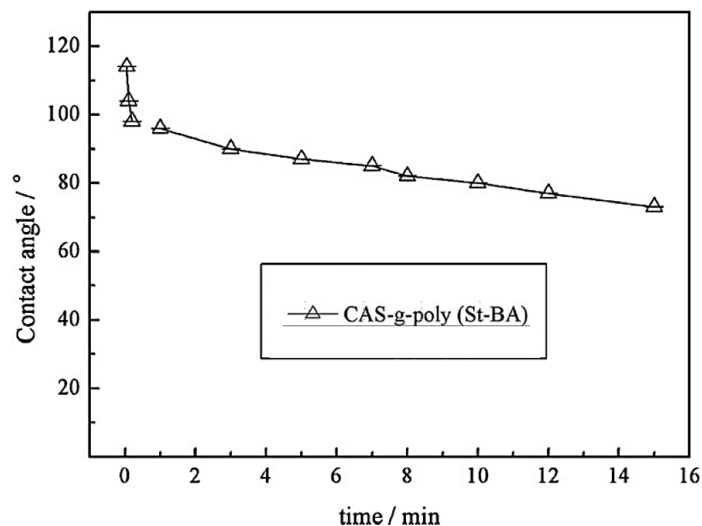


Figure 34 : Mesure d'angle de contact d'amidon cationique acétylé (CAS) greffé poly(styrène-co-Acrylate de butyle) ¹²³

Concernant les propriétés mécaniques, seuls Meshram. M. W. *et al*⁹² ont réalisé des essais. Un des points forts de leur travail est d'avoir étudié différentes proportions de styrène et d'acrylate de butyle (80:20, 50:50 et 20:80). Leurs résultats semblent indiquer que la composition de la chaîne greffée influe peu sur les propriétés mécaniques. Néanmoins, il faut préciser que pour cette étude le greffage n'est effectué qu'en surface des granules d'amidon et non sur de l'amidon déstructuré.

3) Conclusion :

Au travers de la littérature on trouve très peu d'étude sur les propriétés des amidons *greffé*-poly(alkyl acrylate), *greffé*-polystyrène ou *greffé*-poly(acrylate de butyle-co-styrène). Bien que la synthèse soit très largement décrite, c'est essentiellement l'influence des paramètres de synthèse (temps, concentration en catalyseur ...) sur le taux de greffage qui est analysée. En revanche, l'étude de l'organisation structurale et des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux obtenus reste le plus souvent superficielle.

Au niveau des propriétés thermiques, une dégradation multi étape est systématiquement rapportée correspondant notamment à la dégradation de l'amidon puis à celle des chaînes de (co)polymère.

Les propriétés mécaniques sont très peu rapportées dans la littérature et les résultats sont très variables. Par ailleurs, il est souvent peu précisé si le greffage a lieu en surface des grains d'amidon ou sur de l'amidon déstructuré. De plus, aucune information sur la nature des copolymères (de type blocs ou statistiques) n'est donnée. Du fait du nombre important de paramètres qui changent d'une publication à l'autre, il est souvent difficile de comparer les études entre elles et donc de tirer des conclusions générales sur cette famille de matériau.

VI) Problématique :

Ce chapitre bibliographique a permis de mettre en relief toute la complexité de cette matière première d'origine naturelle qu'est l'amidon. Bien que ce soit un matériau abondant, peu cher et biodégradable, l'amidon, pour une utilisation comme matériau, possède certains inconvénients qui limitent ses applications.

Tout d'abord, sa sensibilité à l'eau entraîne des variations importantes de ses propriétés suivant les conditions climatiques dans lesquelles il est utilisé. De plus, s'agissant des propriétés mécaniques, l'amidon est intrinsèquement fragile dans des conditions climatiques standards.

Par ailleurs, l'amidon ne peut pas être transformé en l'état en utilisant les procédés de mise en œuvre classiques de la plasturgie, une étape de plastification étant nécessaire.

Comme nous l'avons vu précédemment, la plastification de l'amidon est réalisée pour deux objectifs : d'une part pour pouvoir mettre en œuvre l'amidon via les procédés de plasturgie et d'autre part pour moduler ses propriétés mécaniques et plus particulièrement pour améliorer son étirabilité. Il existe deux grands types de plastification :

- La plastification externe qui consiste à venir insérer entre les chaînes d'amidon une petite molécule, comme de l'eau ou des polyols, qui forment des liaisons intra- et inter-chaîne conduisant ainsi à une augmentation de la mobilité des chaînes amyliques. Cette plastification a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, néanmoins des problèmes d'exsudation du plastifiant au cours du temps peuvent être rencontrés. De plus, via cette plastification, le problème de la sensibilité à l'eau de l'amidon demeure.
- La plastification interne qui consiste à venir substituer ou greffer de manière covalente des fonctions chimiques ou des polymères sur les fonctions hydroxyle de l'amidon. Cette dernière se développe de plus en plus afin de pallier aux limites imposées par la plastification externe, notamment la teneur constante de la quantité de plastifiant au cours du temps. Elle permet également, lorsque le degré de substitution atteint est suffisant, de diminuer considérablement la sensibilité de l'amidon à l'humidité de manière définitive. De plus, un grand nombre de modifications chimiques étant possible (réticulation, substitution, ...) cela permet, en théorie, de moduler à façon les propriétés obtenues en fonction du groupement chimique inséré. En revanche, du fait des conditions de synthèse parfois contraignantes (grandes quantités de réactif et de solvant organique, longues étapes de purification ...), ces procédés sont rarement transposables à l'échelle industrielle.

De plus, comme l'a montré l'état de l'art, il est à l'heure actuelle difficile d'appréhender les relations pouvant exister entre la (micro)structure de l'amidon modifié et ses propriétés thermomécaniques. À titre d'exemple, dans le cas de l'estérification de l'amidon, l'influence de la longueur de la chaîne reste à ce jour encore mal comprise et des résultats contradictoires sont rapportés dans la littérature.

Même si de nombreuses études ont été menées, il est difficile de mettre en évidence des relations entre la mise en œuvre, la formulation, la structure et les propriétés de l'amidon modifié. Cette difficulté provient essentiellement du fait que la plupart des études ne s'intéressent que de manière superficielle aux propriétés mécaniques et la caractérisation

structurale associée des matériaux concernés est très souvent absente. De plus, ces difficultés de compréhension sont également liées à la complexité intrinsèque de l'amidon.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse qui visent à apporter des éléments de compréhension s'agissant des relations entre structure et propriétés thermomécaniques d'amidon modifiés en vue d'une utilisation en tant que matériau.

Plus particulièrement, la stratégie envisagée est d'étudier différents types de plastification interne et de voir leurs impacts sur la structure du matériau et les propriétés physiques résultantes afin de déterminer des relations entre la structure et les propriétés des matériaux obtenus. Ainsi deux voies de plastification interne ont été choisies :

1. La substitution des fonctions hydroxyle de l'amidon par une autre fonction chimique avec un haut degré de substitution:

Les objectifs de cette étude sont multiples. Il s'agira tout d'abord de déterminer l'influence de la longueur de la chaîne greffée sur la structure et les propriétés physiques du matériau. Pour cela des esters d'amidon de longueur de chaîne variable, des acétates (C2) jusqu'aux palmitates d'amidon (C16) ont été synthétisés et caractérisés.

Le second objectif de l'étude est de mettre en évidence l'influence du rapport amylose/amylopectine sur le comportement thermomécanique du matériau. Pour cela, des esters d'amidon de pomme de terre (20% d'amylose et 80% d'amylopectine) et des esters d'amidon de maïs cireux (100% d'amylopectine) ont été synthétisés.

Enfin, l'influence potentielle de la nature de la liaison greffante sera également étudiée. Pour cela un ester d'amidon greffé par une chaîne en C12 sera comparé à des hydroxyalkyl-éthers du même amidon, également greffés par une chaîne C12. Ces matériaux sont issus d'un projet de la thématique générale « élaboration et caractérisation d'amidon modifiés » intitulé « Développement de résines thermoplastiques par fonctionnalisation chimique de matière première amylicée »

2. Le greffage par voie radicalaire de polymères et copolymères vinyliques sur l'amidon:

Ces matériaux sont également issus d'un autre projet de la thématique générale « élaboration et caractérisation d'amidon modifiés » qui s'intitule « développement de résines thermoplastiques sur base amylicée par copolymérisation ». Dans le cadre de ce projet, des matériaux pour lesquels des groupements hydroxyle ont été remplacés par des copolymères vinyliques ont été synthétisés. Cette approche a été choisie car elle permet une plus grande versatilité au niveau :

- i) De la longueur de la chaîne greffée.
- ii) Des propriétés du greffon.

En effet, en faisant varier les teneurs respectives de différents co-monomères il est possible de faire varier des paramètres tels que la rigidité de la chaîne et ainsi potentiellement les propriétés

thermomécaniques du matériau final. Plus spécifiquement il sera ici question d'étudier des copolymères d'amidon greffés avec différents ratios de deux polymères vinyliques : le poly (acrylate de butyle) et le polystyrène ; le poly (acrylate de butyle) ayant été choisi pour ses propriétés élastomères à température ambiante et le polystyrène pour son caractère hydrophobe.

Ainsi, l'étude de ces deux voies de modifications chimiques permettra de comparer tout d'abord les deux approches, en mettant en perspective leurs principaux intérêts, notamment afin de pouvoir adapter les propriétés thermomécaniques du matériau selon l'application visée. Dans un second temps cela permettra également de confronter les apports et les inconvénients de la plastification interne comparée à la plastification externe de l'amidon qui reste aujourd'hui la plus usitée.

D'un point de vue fondamental, les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux permettront d'apporter de nouveaux éléments de compréhension dans le but de déterminer les relations entre la (micro)structure et les propriétés thermiques et mécaniques des amidons modifiés et plus particulièrement de mettre en évidence les paramètres clés qui gouvernent ces relations.

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

I) Matériaux :

Pour rappel l'objectif de ce travail est de déterminer les relations entre structure et propriétés thermomécaniques d'amidons modifiés. Plus particulièrement, il s'agit de mettre en évidence l'influence de la longueur du substituant, de la nature de la liaison entre la chaîne amyliée et le substituant ainsi que de l'origine botanique de l'amidon, ou en d'autres mots du rapport amylose/amylopectine. Ainsi, au cours de ce travail, différents types d'amidon modifiés par voie de substitution ou de greffage ont été étudiés. L'ensemble de ces matériaux ainsi que leurs synthèses va maintenant être détaillé.

A) Synthèse des matériaux :

1) Les esters d'amidon :

Des esters d'amidon de différentes longueurs de chaîne allant des acétates (C2) aux palmitates (C16) d'amidon ont été étudiés. Deux origines botaniques ont été choisies, la pomme de terre et le maïs cireux, dans le but de déterminer l'influence du ratio amylose / amylopectine sur les propriétés structurale et thermomécaniques. Le tableau II.1 résume les pourcentages d'amylose et d'amylopectine pour les deux types d'amidon.

Origine botanique	% d'amylose	% d'amylopectine
Pomme de terre	23	77
Maïs cireux	0	100

Tableau II.1 : Pourcentages d'amylose et d'amylopectine en fonction de l'origine botanique

Dans cette partie, afin de limiter au maximum le caractère hygroscopique des matériaux, il a été choisi de travailler sur des matériaux présentant un degré de substitution (DS) élevé, le plus proche possible de 3.

a) Les acétates (C2) d'amidon :

Les acétates d'amidon de pomme de terre et de maïs cireux ont été fournis par la société Roquettes Frères. Ces matériaux ont été synthétisés à partir d'un mélange d'acide et d'anhydride acétique, en utilisant l'acétate de sodium (NaCH_3COO) comme catalyseur. Le procédé détaillé de synthèse est décrit dans un brevet déposé par l'entreprise¹²⁴.

Deux échantillons ont été retenus pour notre étude, un acétate de fécula de pomme de terre de DS=2,4 et un acétate d'amidon de maïs cireux de DS=2,6. Les degrés de substitution ont été déterminés par l'entreprise Roquette par méthode de titration. La formule semi-développée de ces échantillons est présentée figure II.1.

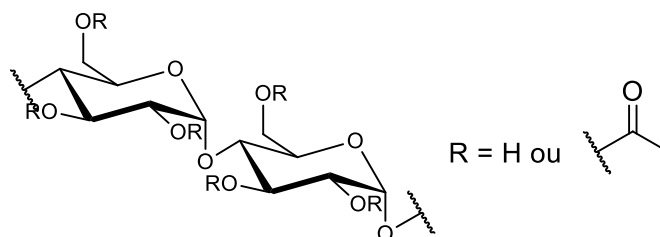


Figure II.1 : Formule semi-développée d'un acétate d'amidon

Aucune information ni sur la masse molaire des échantillons ni sur la dégradation potentielle de la chaîne amyliacée induite au cours de la synthèse n'a été fournie.

b) Les butyrates (C4), hexanoates (C6) et octanoates (C8) d'amidon :

Les esters d'amidon à chaînes plus longues ont été synthétisés dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Nicolas Joly de l'IUT de Béthune.

Les amidons de pomme de terre et de maïs cireux utilisés pour ces synthèses ont été fournis par l'entreprise Roquette Frères. Les chlorures d'acyles utilisés (chlorure d'octanoyle, d'hexanoyle et de butyryle) proviennent de la société Sigma Aldrich tout comme la pyridine. Le chloroforme et l'éthanol utilisés sont de qualité technique.

Nous avons donc choisi de synthétiser ces échantillons à partir de chlorures d'acyles dans une solution de pyridine (cf. chapitre 1 II, figure I.18). Notre protocole a été adapté et optimisé à partir de plusieurs protocoles décrits dans la littérature et plus particulièrement de travaux sur la synthèse et la caractérisation de celluloses modifiées^{125, 126}.

Le protocole est décrit ci-après et résumé sur la figure II.2. Volontairement, les réactifs ont été introduits très largement en excès afin d'obtenir le degré de substitution le plus élevé possible.

Synthèse des triesters d'amidon :

- * 20 g d'amidon préalablement séchés 24h à 105°C, ainsi que 200 ml de pyridine sont incorporés dans un ballon bi-col puis chauffés à 90°C pendant 30 min sous agitation jusqu'à la solubilisation complète de l'amidon.
- * 200 ml de chlorure d'acyle de la longueur de chaîne correspondante (butyrate, hexanoate ou octanoate) sont ajoutés au milieu réactionnel.
- * Le milieu réactionnel est laissé à 90°C pendant 3h sous agitation, avant d'être refroidi à température ambiante.

- * L'ensemble du produit réactionnel est précipité rapidement dans 1,2 L d'éthanol.
- * Le précipité est ensuite dissous dans 1,2 L de chloroforme (dans 1,6 L de chloroforme dans le cas de l'hexanoate d'amidon et du butyrate d'amidon).
- * Il est ensuite précipité lentement dans 2,5 L d'éthanol (dans un mélange de 2,25 L d'éthanol et 250 ml d'eau dans le cas de l'hexanoate d'amidon et dans 1,75 L d'éthanol et 750 ml d'eau dans le cas du butyrate d'amidon).
- * Ces deux dernières étapes sont répétées au minimum trois fois jusqu'à ce que la solution d'éthanol utilisée demeure incolore ce qui indique l'élimination complète de la pyridine et des réactifs n'ayant pas réagi.
- * Les produits sont ensuite séchés 4 jours à l'étuve à 105°C pour enlever toute trace d'éthanol résiduel.

Afin d'obtenir des matériaux de référence, le même traitement chimique a été appliqué à l'amidon de pomme de terre et de maïs cireux sans l'ajout de réactifs afin de pouvoir déterminer si les conditions de synthèse génèrent une dégradation de l'amidon. Leur élaboration est également résumée sur la figure II.2, ces produits seront par la suite nommés « lots tests ».

Élaboration des lots tests :

- * 20 g d'amidon préalablement séchés 24h à 105°C, ainsi que 200 ml de pyridine sont incorporés dans un ballon bi-col puis chauffés à 90°C pendant 30 min sous agitation jusqu'à l'entière solubilisation de l'amidon.
- * Le milieu réactionnel est laissé à 90°C pendant 3h sous agitation, puis refroidi à température ambiante.
- * Le produit obtenu est versé dans 500 ml d'éthanol et laissé sous agitation pendant 15 min.
- * L'ensemble est ensuite filtré sur Buchner afin de récupérer la poudre tout en éliminant l'éthanol.
- * Ces deux dernières étapes sont répétées au minimum trois fois jusqu'à ce que la solution d'éthanol utilisée demeure incolore ce qui indique l'élimination complète de la pyridine.

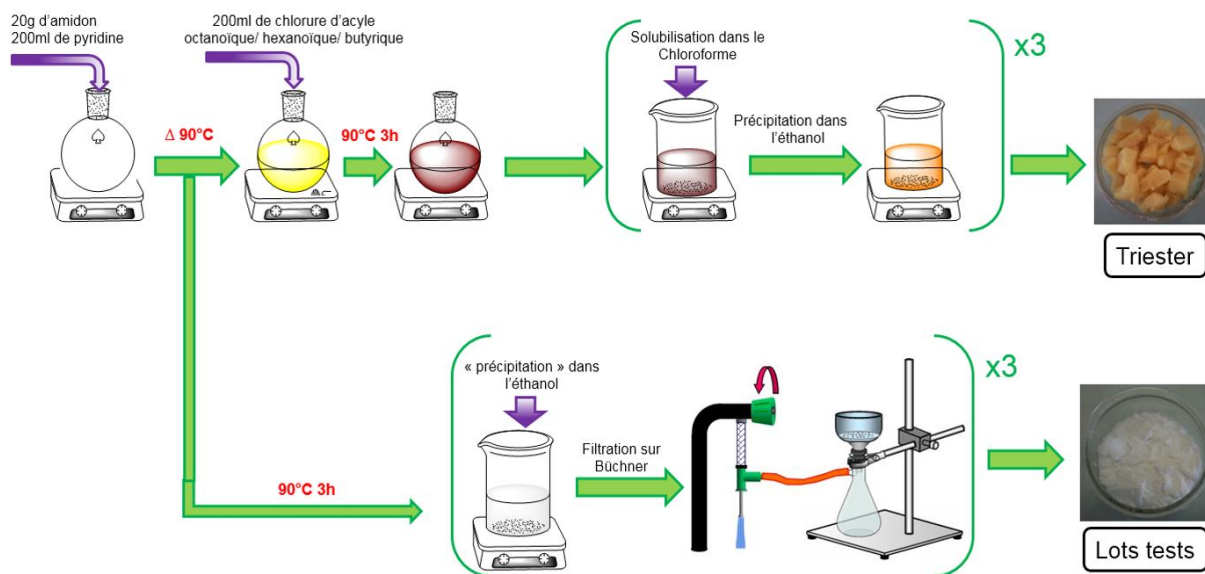


Figure II.2 : Protocoles d'élaboration des triesters d'amidon et des lots tests

c) Les laurates (C12) et palmitates (C16) d'amidon :

Ces esters d'amidon ont été synthétisés par le professeur Nicolas Joly de l'IUT de Béthune selon un protocole identique à celui énoncé précédemment dans le cadre d'un projet de thèse antérieur. Ils ont ensuite été intégrés à notre étude afin d'avoir une gamme de longueur de chaîne la plus importante possible pour déterminer et comprendre l'influence de celle-ci sur les propriétés physiques.

2) Les hydroxydodécyl-éthers d'amidon :

Ces matériaux ont été synthétisés par Alexandre Gilet lors de son travail de thèse dans le cadre du projet P1B4 intitulé « Développement de résines thermoplastiques par fonctionnalisation chimique de matière première amylicée »¹²⁷.

Trois échantillons de degrés de substitution variables (DS=1.6, DS= 1.3 et DS=0.4) ont été fournis. Ces derniers ont été synthétisés à partir d'époxydodécane dans une solution aqueuse basique (pH≈14), en utilisant le sulfate de sodium (Na₂S₂O₄) comme catalyseur. L'époxydodécane et le sulfate de sodium proviennent de chez Sigma-Aldrich. Le procédé détaillé de synthèse est décrit dans les travaux de thèse d'Alexandre Gilet¹²⁷.

La formule semi-développée des matériaux obtenus est représentée sur la figure II.3.

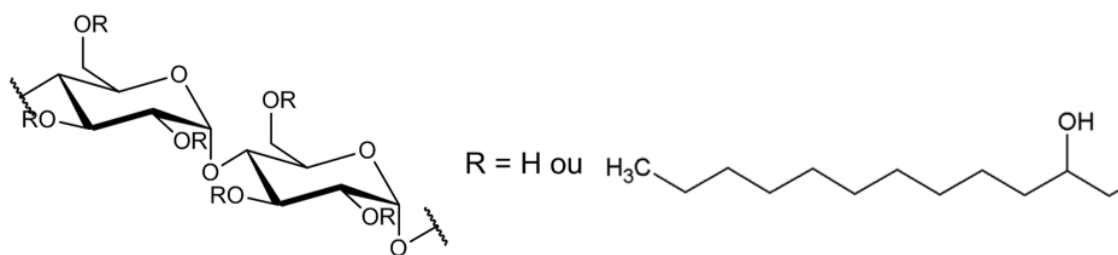


Figure II.3 : Formule semi-développée d'un hydroxydodécyl-éther d'amidon

3) Les copolymères d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) :

Ces matériaux ont été réalisés par Julie Meimoun lors de son travail de thèse dans le cadre du projet P1B5 intitulé « Développement de résines thermoplastiques sur base amylicée par copolymérisation ».

Trois substrats amylicés de masses molaires différentes ont été choisis afin de pouvoir évaluer l'influence de ce paramètre sur la structure et les propriétés thermomécaniques résultantes.

Ainsi, comme l'indique le tableau II.2, un amidon de pomme de terre et deux dextrans de maïs ont été sélectionnés. À noter que les dextrans sont en fait de l'amidon ayant subi une hydrolyse acide. Celles-ci ont donc des masses molaires beaucoup plus faibles ce qui permet notamment de diminuer la viscosité du milieu réactionnel.

Substrat	Origine botanique	Masse molaire (g/mol)	Taux de ramification	Dénomination
Amidon	Pomme de terre	10 ⁶ -10 ⁹	≈ 5% (amylopectine)	Amidon
Dextrine	maïs	300 000	≈ 5%	Dextrine 2
Dextrine	maïs	20 000	≈ 9%	Dextrine 1

Tableau II.2 : Caractéristiques des substrats amylicés utilisés

Les (co)polymères ont été obtenus par polymérisation radicalaire du styrène et de l'acrylate de butyle avec comme amorceur le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈). L'amidon de pomme de terre utilisé ainsi que les deux dextrans de maïs ont été fournis par Roquette Frères, les monomères de styrène (99,9%) et d'acrylate de butyle (99%) proviennent de chez Aldrich, le persulfate de sodium (98%) utilisé comme amorceur a été acheté chez Alfa Aesar. Enfin, l'acétone utilisée est de qualité technique et seule de l'eau distillée a été utilisée lors de la synthèse.

De façon un peu plus détaillée le protocole se décompose en 3 grandes étapes :

- * Une pré-cuisson de la dextrine (ou de l'amidon), est d'abord réalisée et pour cela, 30 g de dextrine sèche (ou 9 g d'amidon sec) sont mélangés à 120 ml d'eau (ou 140 ml d'eau

dans le cas de l'amidon). L'ensemble est laissé à 95°C durant 30 min sous agitation mécanique.

- * La température est ensuite baissée à 85°C et l'amorceur (à 1,5% wt vs. dextrine/amidon) et le(s) monomère(s) (à 100% wt vs. dextrine/amidon) sont incorporés goutte à goutte au milieu réactionnel pendant 1h. Puis le milieu réactionnel est laissé à 85°C pendant 30 min.
- * Une étape de purification de 24h dans l'acétone est ensuite réalisée, afin de séparer les homopolymères formés du (co)polymère greffé. Enfin, le produit obtenu est filtré et séché.

À l'issue de la synthèse, le pourcentage de greffage (GP) est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Pourcentage de greffage (GP) (\%)} = \frac{\text{Masse de polymère greffé}}{\text{Masse d'amidon/ dextrine}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Pour l'ensemble des échantillons, des pourcentages de greffage supérieur à 70% ont été obtenus.

B) Stockage et mise en œuvre des matériaux :

1) Stockage des échantillons :

Afin de stabiliser la teneur en eau contenue dans les échantillons au moment des caractérisations, ceux-ci sont stockés à 58%RH (et parfois 89%RH) et 20°C au moins une semaine avant leur utilisation pour s'assurer qu'ils aient atteint leur état d'équilibre. Les échantillons sont pour cela stockés dans des enceintes hygrométriques à 20°C, une solution aqueuse saturée de sel de bromure de sodium (NaBr) ou de nitrate de potassium (KNO₃) a été utilisée pour avoir une humidité relative de 58%RH et de 89%RH respectivement.

2) Thermocompression :

Comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre précédent, la thermocompression consiste à mettre en œuvre un polymère par l'effet de la température et de la pression. Le polymère sous forme de poudre est placé dans un moule entre deux feuilles antiadhésives en téflon. L'ensemble est lui-même placé entre deux plaques métalliques afin de s'assurer d'une répartition homogène de la pression. Cet assemblage est ensuite placé dans une presse dont les plateaux sont chauffés et grâce auquel on applique une pression sur l'échantillon afin qu'il prenne exactement la forme du moule. L'ensemble de nos échantillons a été réalisé par cette méthode à l'aide d'une presse de marque Darragon. Les conditions de moulage ont été optimisées lors d'essais préalables et sont résumées dans le tableau II.3.

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

Dans le cas des esters et des hydroxydodécyl-éthers d'amidon, la température de moulage est fixée à environ $T_g + 50^\circ\text{C}$. Les échantillons sont tout d'abord placés à cette température durant 5 minutes sans application de pression afin de « ramollir » la matière et d'assurer une homogénéité de température au sein de celle-ci. Ensuite, une pression de 10 bars est appliquée durant 2 minutes. Durant cette étape la pression appliquée est régulièrement relâchée afin de limiter la présence de bulles dans le matériau. Les échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à température ambiante par circulation d'eau dans les plateaux.

Pour les dextrines-*greffées*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) les échantillons sont placés à 165°C avec une pression de 200 bars durant 10 minutes. La pression appliquée est maintenue constante en permanence même lors du refroidissement pour éviter une expansion du matériau. Les échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à température ambiante par circulation d'eau dans les plateaux. Dans le cas des amidons greffés, le protocole utilisé est identique à celui des dextrines excepté que la pression a été fixée à 100 bars.

Des matériaux témoins (i.e. amidons ou dextrines non modifiés) ont également été mis en œuvre par cette technique. Contrairement aux cas précédents, les matériaux ont été préalablement hydratés 24h avant leur mise en œuvre afin d'atteindre une teneur en eau de 30-40 wt% (base humide) afin de diminuer la température de fusion du matériau et ainsi rendre sa mise en œuvre possible. Ces échantillons sont thermo-compressés à 165°C pendant 5 min sous 200 bars de pression puis refroidis jusqu'à température ambiante sous 200 bars de pression afin que l'échantillon ne s'expande pas.

Échantillons	Temps (min)	Température ($^\circ\text{C}$)	Pression (bars)
Esters			
Acétate (pdt / maïs cireux)	5	200	10
Butyrate (pdt / maïs cireux)		130	
Hexanoate (pdt / maïs cireux)		120	
Octanoate (pdt / maïs cireux)		120	
Hydroxyalkyl-éthers			
Hydroxydodécyl-éthers	5	200	10
dextrine- <i>greffée</i> -			
100% BA	10	165	200
75% BA+25% St			
75% BA+25% St			
75% BA+25% St			
100% St			100
100% St (x2)			
amidon- <i>greffée</i> -			
230% BA	5	165	100
100% BA			
75% BA+25% St			
75% BA+25% St			
75% BA+25% St			
100% St			

Tableau II.3 : Conditions de mise en œuvre des matériaux par thermocompression

3) Le casting :

La méthode par voie casting permet d'obtenir très facilement des films par dissolution complète du polymère dans un solvant adéquate, puis par évaporation du solvant.

Les laurates (C12) et palmitates (C16) d'amidon ont été mis en forme par cette technique.

II) Techniques de caractérisation :

1) Caractérisations morphologique et structurale:

a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie IRTF est basée sur le principe d'absorption du rayonnement infrarouge. En effet lorsque l'énergie fournie par le rayonnement infrarouge est suffisamment proche de celle de vibrations de fonctions chimiques spécifiques à notre échantillon (esters, alcools, aromatiques...), ces fonctions vont se mettre en résonance excitant des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques à ces liaisons chimiques, conduisant ainsi à une absorption de la longueur d'onde donnée. Ainsi, à partir du spectre obtenu il est possible d'identifier la nature et d'estimer la quantité des liaisons chimiques constituant le matériau.

En raison de la saturation de plusieurs bandes caractéristiques dans le cas de certains de nos échantillons, liée à une épaisseur trop importante des films, les analyses ont été réalisées en mode ATR (Attenuated Total Reflexion).

Comme l'illustre la figure II.4, la technique ATR consiste à venir placer l'échantillon à analyser en contact avec un cristal possédant un indice de réfraction important (ex: ZnSe ou Ge).

Le faisceau infrarouge va alors traverser le cristal et être réfléchi au niveau de l'interface cristal/échantillon, mais une partie de celui-ci va interagir avec l'échantillon et former une onde dite évanescente. Par cette méthode on a donc très peu de pénétration du rayonnement IR et seule la surface de l'échantillon est analysée.

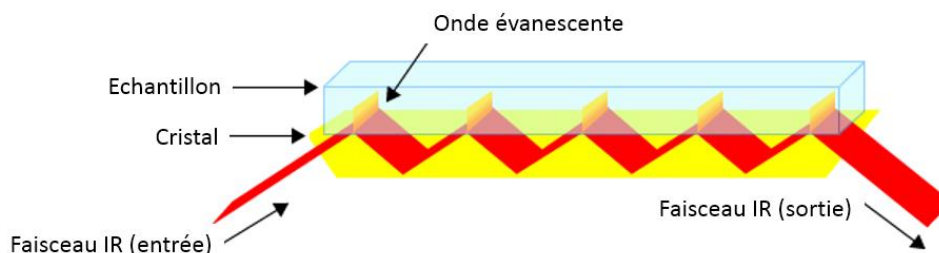


Figure II.4 : Principe de l'ATR

Conditions expérimentales :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de type Spectrum 100 (Perkin Elmer) en mode ATR opérant avec un diamant ZnSe. Les spectres obtenus consistent en une moyenne de 8 scans d'une résolution de 4 cm^{-1} entre une gamme de nombre d'onde comprise entre 650 et 4000 cm^{-1} . Dans le cas des esters d'amidon, cette technique nous a permis de vérifier la fonctionnalisation. Dans le cas des matériaux greffés, elle a permis de vérifier l'efficacité du greffage des (co)polymères sur les chaînes d'amidon.

b) Diffraction des rayons X (WAXS) :

La diffraction des rayons X, souvent nommée WAXS (Wide Angle X-ray Scattering), est une technique expérimentale permettant de caractériser la structure d'un matériau donné à l'échelle atomique. Notre étude a été réalisée en transmission.

Cette technique repose sur des interactions de type rayonnement-matière, un faisceau monochromatique de rayon X traverse totalement l'échantillon. Une partie du faisceau est diffractée par les plans cristallins en position de Bragg selon des angles 2θ et une autre diffusée par la phase amorphe de l'échantillon. Ce principe est représenté sur la figure II.5.

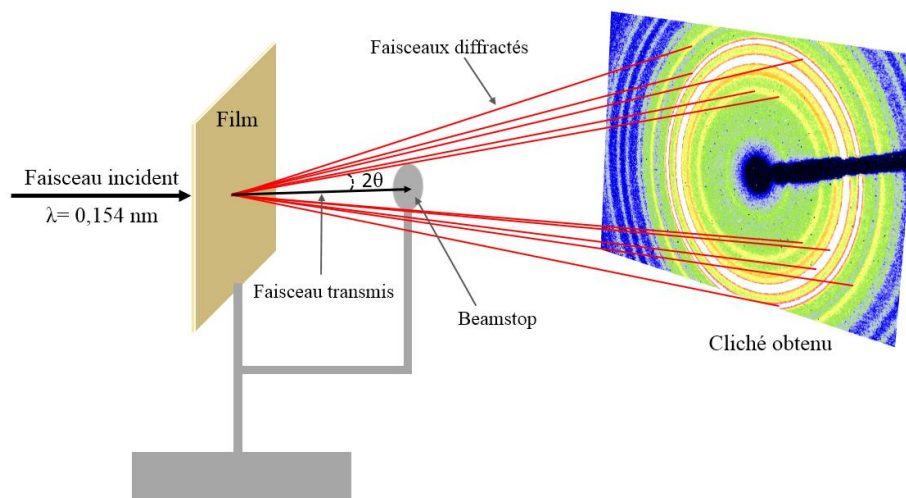


Figure II.5 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X

Grâce à la loi de Bragg donnée par l'équation 3, on peut relier le demi-angle de déviation θ à la distance inter-réticulaire des plans hkl (d_{hkl}).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. (3)}$$

Avec n l'ordre de la diffraction

À partir de la position 2θ des pics de diffraction il est donc possible de déterminer quel est/sont la/les structure(s) cristalline(s) présente(s) au sein du matériau.

Différents types de clichés de diffraction peuvent être obtenus selon l'organisation structurale de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau amorphe isotrope on observe uniquement un halo large et diffus comme cela est présenté sur la figure II.6a. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin isotrope tels que l'amidon natif, on observe en plus d'un halo amorphe des anneaux fins très intenses comme le montre la figure II.6b. Enfin dans le cas de matériaux texturés, comme par exemple pour un polymère semi-cristallin ayant subi une déformation uniaxiale, on observe non plus des anneaux mais des arcs de diffraction comme l'illustre la figure II.6c, caractéristique de l'orientation des plans cristallins.

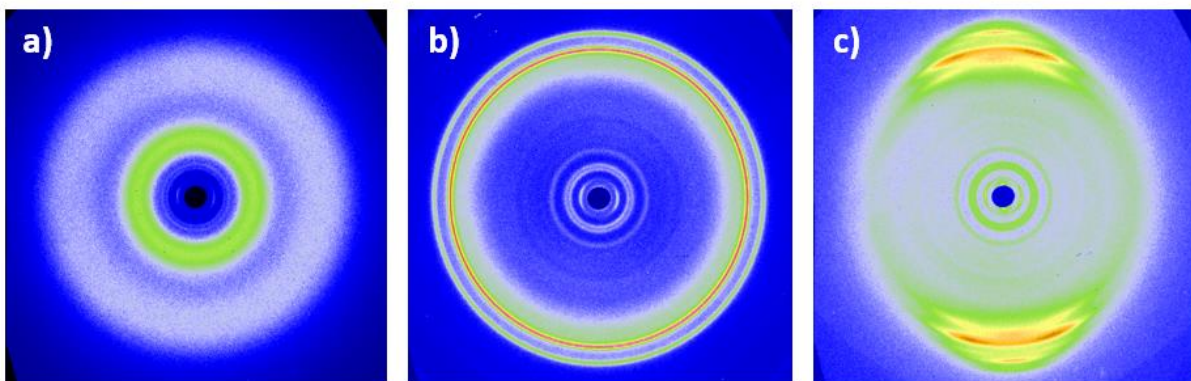


Figure II.6: Exemple de clichés de diffraction a) polymère amorphe, b) polymère semi-cristallin isotrope, c) polymère semi-cristallin orienté.

Conditions expérimentales :

Le laboratoire est équipé d'un diffractomètre avec une source de type Micro-source Genix Collimated Cu (Xenocs) fonctionnant à une tension de 50 keV et 1mA. La source est munie d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}}=1.54 \text{ \AA}$). Le détecteur utilisé est un détecteur CCD de type Caméra 2D Very High Resolution (Photonic Sciences). La distance détecteur-échantillon est mesurée précisément grâce à un calibrant, dans notre cas le PLA. Le temps d'acquisition moyen pour nos échantillons est de 10 minutes.

Avant tout traitement, certaines corrections sont appliquées sur les clichés de diffraction. Tout d'abord nous avons la correction du « dark » qui permet l'élimination du bruit électronique de la caméra, puis la correction du « blanc » qui permet d'éliminer les imperfections dues au montage. Les images corrigées sont obtenues grâce à l'équation 4.

$$\text{Image corrigée} = (\text{Image brute} - \text{dark}) - \frac{I}{I_0} (\text{blanc} - \text{dark}) \quad \text{Eq. (4)}$$

Avec I_0 l'intensité du faisceau sans échantillon et I l'intensité mesurée avec l'échantillon qui sont mesurées par une pindiode placé sur le beamstop.

Les clichés corrigés, sont ensuite traités grâce au logiciel fit2d afin de réaliser des intégrations radiale ($I=f(2\theta)$) et /ou azimutale ($I=f(\varphi)$) des clichés de diffraction obtenus (cf. figure II.7).

Dans le cas de l'intégration azimutale, l'origine de l'angle φ est prise à partir de la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation, comme représenté sur la figure II.7. En effet, dans le cas de matériaux texturés une différence d'intensité autour des angles azimutaux $\varphi=0^\circ$ et 90° des diffractogrammes peut être observée, indiquant alors une orientation au sein du matériau.

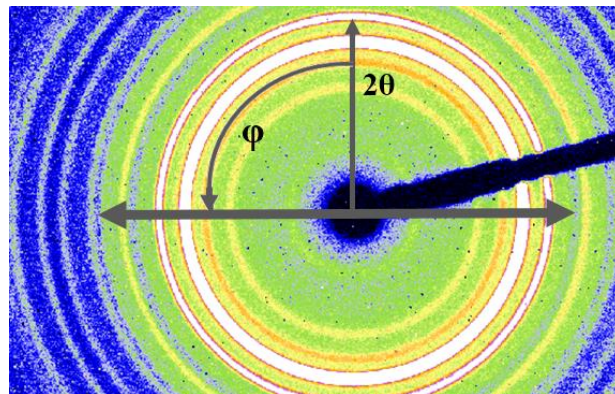


Figure II.7 : Angles d'intégration du cliché de diffraction pour observer l'orientation en fonction de la direction de sollicitation (ici horizontale)

c) Expérimentation *in-situ* : utilisation du rayonnement synchrotron :

L'utilisation d'un rayonnement synchrotron permet d'avoir accès à un faisceau de rayons X bien plus brillant que celui obtenu sur les équipements de laboratoire.

Un synchrotron se décompose en 3 grandes parties :

- **Le LINAC** (LINear Accelerator) ou accélérateur linéaire, qui génère les électrons et les accélère linéairement.
- **Le Booster** : après avoir été accélérés linéairement, les électrons passent dans le booster dans lequel ils sont accélérés jusqu'à une énergie de 6 GeV en quelques secondes.
- **Enfin l'anneau de stockage** : après avoir été accélérés dans le booster, les électrons passent dans l'anneau de stockage et tournent à énergie constante durant plusieurs heures.

Au cours de leur révolution dans l'anneau de stockage les électrons subissent des changements de trajectoire grâce à des aimants de courbure et/ou des onduleurs et perdent de l'énergie, ce qui génère l'émission d'un rayonnement électromagnétique qui est récupéré et envoyé vers les lignes de lumière (figure II.8).

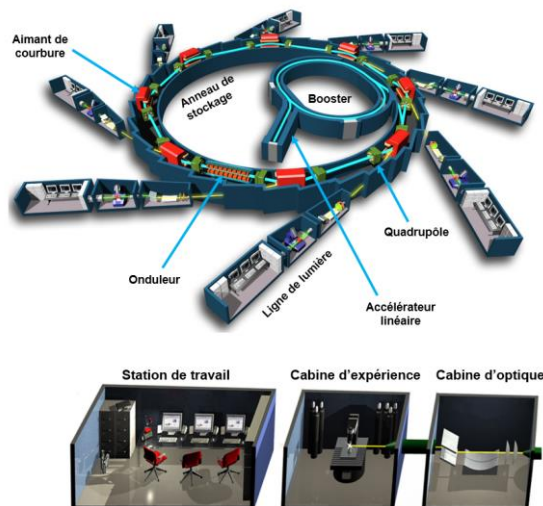


Figure II.8: Représentation schématique d'un synchrotron et d'une ligne de lumière

Une ligne de lumière se compose :

- d'une cabine optique qui comporte les instruments qui permettent de focaliser et de sélectionner la longueur d'onde du faisceau.
- d'une cabine expérimentale, qui contient les différents dispositifs expérimentaux ainsi que le système de détection.
- d'une station de travail où les utilisateurs peuvent contrôler l'expérience et gérer l'acquisition de leurs données en direct.

L'utilisation du rayonnement synchrotron nous a permis de réaliser des analyses structurales *in-situ*, notamment au cours d'essais de traction uniaxiale ou d'expériences de chauffe et de refroidissement à vitesses contrôlées ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Ces expériences présentent plusieurs avantages :

- Se placer dans les mêmes conditions que celles utilisées lors de l'étude du comportement thermique par analyse DSC.
- S'affranchir des phénomènes de relaxation moléculaire que l'on peut parfois observer par exemple lorsqu'une éprouvette de traction est analysée *post-mortem*.
- Réaliser des expériences couplées de diffraction et de diffusion ce qui permet d'observer simultanément l'évolution structurale d'un même échantillon à deux échelles différentes.

Conditions expérimentales :

Les expériences ont été réalisées sur la ligne D2AM / BM02 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). Les essais de traction uniaxiale *in-situ* ont été réalisés à l'aide d'une machine de déformation conçue au sein de l'UMET et adaptable sur la ligne de lumière (figure II.9a). Celle-ci est à déplacement symétrique des mors et est équipée

d'un four permettant une régulation de la température de l'ambiante à 150°C à +/- 2°C. La cellule de force de la machine possède une capacité de 1 kN et a une gamme de vitesse de déplacement comprise entre 1 et 10 mm/s. Les essais de chauffe et de refroidissement ont été réalisés grâce à une platine chauffante de type Linkam HSFX 350 permettant de réaliser des expériences sur une gamme de température comprise entre -96 et 350°C (figure II.9b).

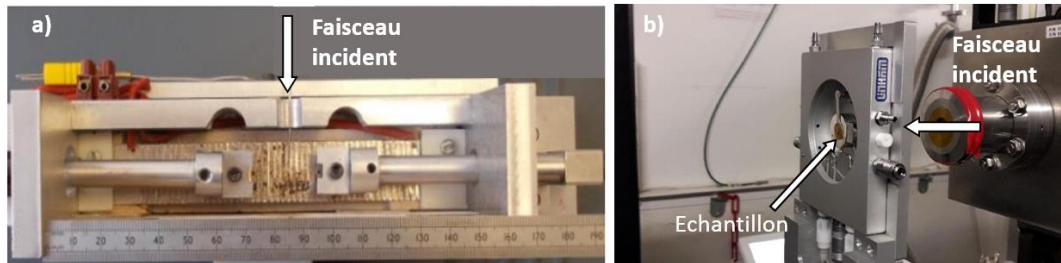


Figure II.9 : a) machine de traction vue de dessus, b) platine chauffante vue de face

2) Détermination de la teneur en eau :

a) Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (Dynamic Vapor Sorption) :

La gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS) est une technique gravimétrique qui mesure la cinétique et la quantité de solvant absorbée par un matériau dans des conditions de température et d'humidité données. À noter que ces analyses sont réalisées sur un échantillon préalablement séché sous forme de poudre ou de film.

Pour cela l'échantillon est placé dans une atmosphère dont l'humidité relative est fixée et l'appareil mesure la variation de masse résultante. Même si la vapeur d'eau est la plus couramment utilisée, il est tout à fait possible d'utiliser une large gamme de solvants organiques. Un schéma présentant le principe de fonctionnement de cet appareil est illustré figure II.10.

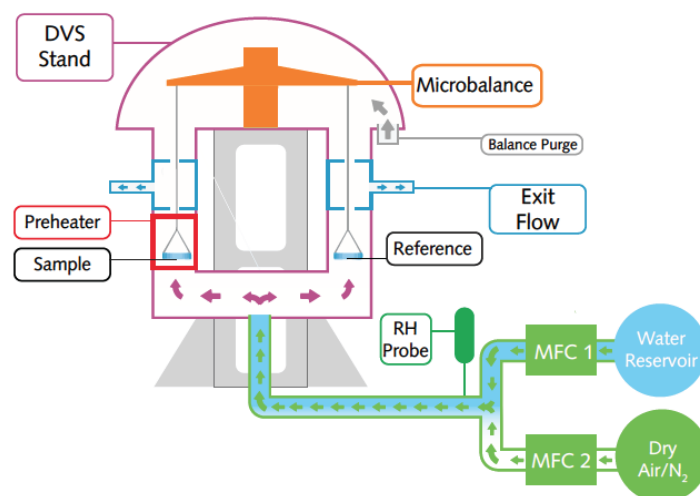


Figure II.10 : Schéma de principe d'un système de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS)

La principale application de cette technique est de mesurer des isothermes de sorption d'eau afin de déterminer la quantité de vapeur absorbée à l'équilibre en fonction de la pression de vapeur relative à l'état stationnaire à une température constante. Dans le cas où le solvant utilisé est l'eau, comme dans notre étude, la pression relative de vapeur d'eau est généralement exprimée en humidité relative (%RH) qui correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau réellement contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante à la même température (équation 5).

$$RH (\%) = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad Eq. (5)$$

La figure II.11 illustre les résultats classiquement obtenus lors d'une expérience DVS :

- Les données cinétiques (Figure II.11a), qui indiquent la variation de masse et d'humidité en fonction du temps. Elles permettent de déterminer le taux d'absorption d'eau et les coefficients de diffusion de l'eau au sein des matériaux.
- L'évolution de la prise en masse d'eau de l'échantillon (sorption), puis de sa perte en masse d'eau (désorption), en fonction de l'humidité relative du milieu imposée (figure II.11b)

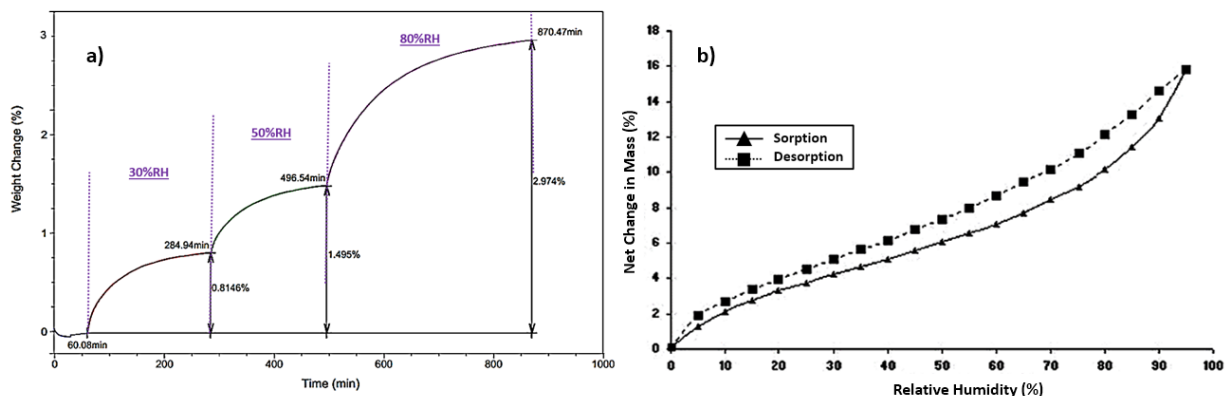


Figure II.11 : Exemples : a) d'une courbe de cinétique et b) d'une courbe de sorption et désorption d'eau lors d'une expérience DVS

Les coefficients de diffusion de nos matériaux sont déterminés à partir de la seconde loi de Fick décrite par l'équation 6 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad Eq. (6)$$

Avec C la concentration en eau, t le temps et x la direction de l'épaisseur du film.

Les détails de la solution de cette équation ainsi que la démonstration de la méthode de calcul du coefficient de diffusion à partir des données expérimentales sont déjà décrits dans plusieurs travaux^{128, 129, 130}. Seules les hypothèses du calcul ainsi que la solution résultante sont rapportées ici.

Les hypothèses utilisées sont les suivantes :

- Nous admettons avoir une plaque « semi-infinie ». En d'autres mots on considère la longueur et la largeur de l'échantillon très grandes par rapport à son épaisseur.
- La diffusion se fait uniquement dans la direction de l'épaisseur du film.
- D est indépendant de la concentration en eau entre C_0 et C_∞ .
- La plaque est exposée sur ses 2 faces.

À partir de ces hypothèses, la teneur moyenne en eau dans la plaque peut s'écrire :

$$\frac{C(t) - C_0}{C_\infty - C_0} = \frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D \times t}{e^2}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Avec C_0 la concentration initiale en eau, $C(t)$ la concentration à un instant t , C_∞ la concentration à l'équilibre, $M(t)$ la masse à un instant t , M_∞ la masse à l'équilibre, D ($\text{m}^2 \times \text{t}^{-1}$) le coefficient de diffusion, t le temps et e l'épaisseur du film.

Comme l'illustre la figure II.12 les coefficients de diffusion D sont déterminés expérimentalement à partir de la pente α des courbes $\frac{M(t)}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$ sur l'intervalle $0 \leq \frac{M(t)}{M_\infty} \leq 0,5$ afin de respecter nos hypothèses de départ.

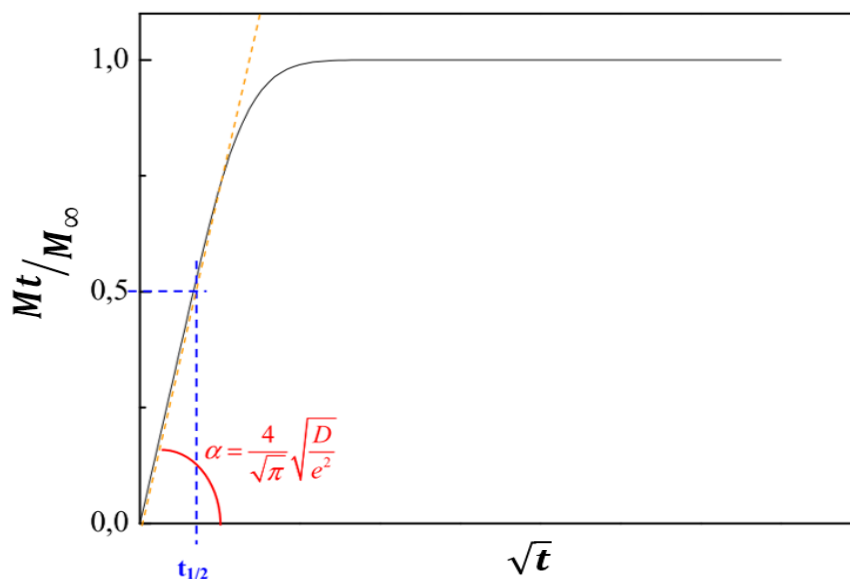


Figure II.12 : Courbe caractéristique de la prise en eau Mt/M_∞ en fonction de \sqrt{t} ¹³⁰

Conditions expérimentales :

Les essais de sorption ont été réalisés à l'aide d'un DVS Q5000 SA (TA Instruments) sur des films d'environ 200 μm d'épaisseur et d'environ 5mm de largeur et de longueur. Après avoir été séchés à 60°C et 0% RH avec un critère de stabilité de $\Delta\text{wt}(\%) < 0,01 \%$ pendant 15min, la température est à nouveau fixée à 20°C et les échantillons subissent alors des isothermes de sorption à différentes humidités relatives sur une gamme variant de 30% RH à 80% RH. Dans certains cas particuliers, des essais en température ont également été réalisés.

Cette technique nous a permis de déterminer précisément le pourcentage d'eau repris par les différents échantillons à une humidité donnée mais également, dans le cas des (co)polymères d'amidon greffés, de déterminer le coefficient de diffusion pour des conditions d'humidité et de température données.

3) Propriétés thermiques :

a) Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, ou en fonction du temps pour une température donnée comme l'illustre la figure II.13.

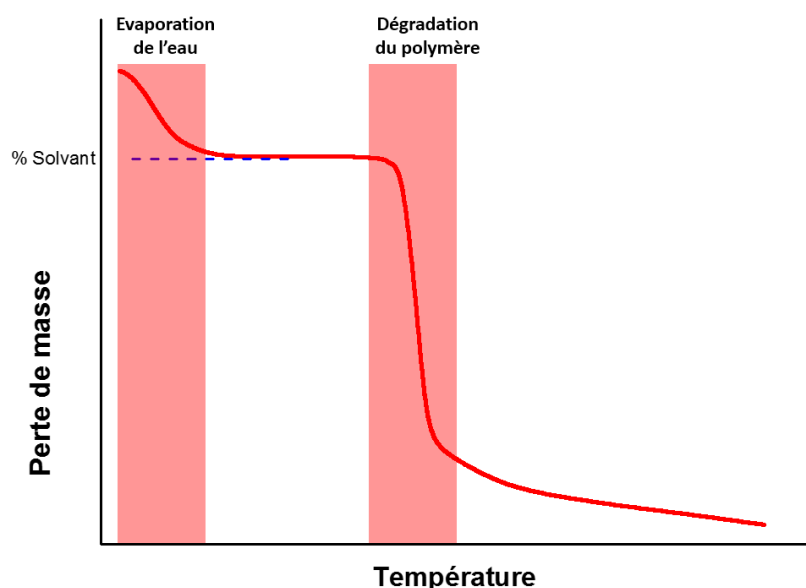


Figure II.13 : Exemple d'une courbe d'analyse thermogravimétrique et de la mesure de la teneur en eau

Outre de confirmer l'ordre de grandeur du taux d'eau contenu dans les échantillons, l'objectif principal de cette analyse a été de déterminer leur température de dégradation.

Conditions expérimentales :

Les essais ont été réalisés sur une ATG NETZSCH TG 209 F1 libre. Pour ces analyses entre 5 et 10 mg sont placés dans des creusets en silice. Les essais ont été réalisés à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte (N₂) entre 20 et 800°C. Les essais d'ATG ont permis de déterminer précisément les températures de dégradation de nos différents échantillons. Dans ce travail deux températures de dégradation ont été considérées :

- Une première notée T_{deg1} , prise à 1% de perte de masse une fois placé sur le premier plateau. Cette température sera considérée comme celle à ne pas dépasser lors de la mise en œuvre du matériau.
- Une seconde notée T_{deg2} , prise au maximum de la dérivée du signal perte de masse = $f(T)$.

b) Analyse thermique différentielle :

L'Analyse Thermique Différentielle (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse permettant de déterminer les transitions de phase du 1^{er} ordre telles que la fusion et la cristallisation, du 2nd ordre, ou les transitions vitreuses.

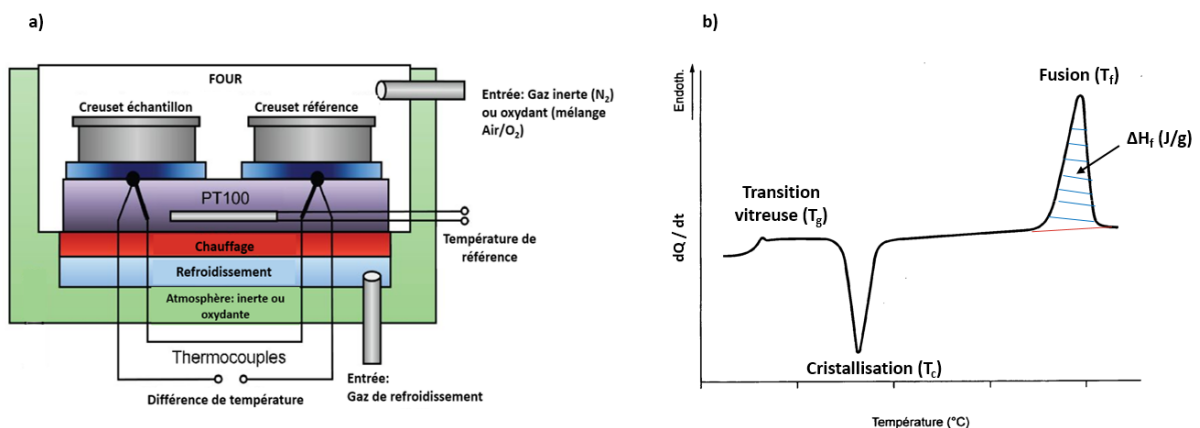


Figure II.14 : a) Schéma d'une DSC à flux de chaleur, b) courbe type avec les différents types de transition

Le principe de la mesure illustré figure II.14a, est le suivant : l'échantillon à analyser et une référence sont placés dans un même four, et grâce à une sonde en platine l'évolution de la température de l'appareil est contrôlée et enregistrée. Lorsque des transitions endothermiques ou exothermiques sont rencontrées, une différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence est alors mesurée (remarque : cette différence de température n'est pas mesurée qu'à l'occasion d'évènement tel qu'une fusion. Il y a toujours un écart de température entre la référence et l'échantillon lié à la capacité calorifique de l'échantillon). À partir d'un échantillon étalon tel que l'Indium par exemple, cette différence de température ΔT est convertie en flux de chaleur ΔQ . La variation du flux de chaleur par unité de temps correspondant à la puissance calorifique (dQ/dt) en fonction de la température permet d'obtenir un thermogramme (figure II.14b).

Conditions expérimentales :

Dans cette étude les analyses ont été réalisées sous balayage d'azote, pour éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère du four. L'appareil utilisé est une DSC à flux de chaleur du type DSC Q2000 (TA Instrument). Cet instrument est calibré selon une procédure standard avec un échantillon d'indium de haute pureté ($T_{f\text{ onset}} = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H^\circ = 28,45\text{ J/g}$). Afin d'éviter toute perte d'eau dans nos échantillons au cours de l'essai, des capsules hermétiques ont été utilisées.

La masse d'échantillon est aux alentours de 15 mg et chaque échantillon est analysé entre -90 et 200°C avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette technique nous a permis de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) de nos échantillons, celle-ci étant définie comme la température à mi-hauteur du saut de capacité calorifique (C_p).

4) Comportement viscoélastique :

a) Analyse mécanique dynamique (DMA) en mode tension :

Les polymères, du fait de leur comportement viscoélastique, peuvent présenter des variations de propriétés mécaniques en fonction de la fréquence et de la température. Il est possible de caractériser ces propriétés viscoélastiques par DMA en soumettant un échantillon à une déformation uniaxiale $\varepsilon(t)$ sinusoïdale et de faible amplitude afin de rester en régime linéaire.

Cette déformation est de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq. (8)}$$

Avec ε_0 l'amplitude de la sollicitation et ω la pulsation.

La réponse du matériau, suite à cette déformation, est mesurée en terme de contrainte résultante $\sigma(t)$. Cette contrainte résultante est également de type sinusoïdale néanmoins elle peut présenter un déphasage d'un angle δ par rapport à la déformation imposée ε , lié au comportement viscoélastique du matériau.

On a donc :

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \end{aligned} \quad \text{Eq. (9)}$$

Avec σ_0 l'amplitude de la contrainte résultante, ω la pulsation et δ le déphasage.

À partir de l'équation 9 ci-dessus, on peut définir deux paramètres dynamiques :

- E' , appelé module de conservation qui correspond à la réponse en phase avec la déformation et qui est proportionnel à l'énergie accumulée par l'échantillon sous forme élastique.

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos(\delta)}{\varepsilon_0} \quad Eq. (10)$$

- E'' , appelé module de perte visqueuse qui est proportionnel à l'énergie dispersée dans le matériau principalement sous forme de frottements visqueux.

$$E'' = \frac{\sigma_0 \sin(\delta)}{\varepsilon_0} \quad Eq. (11)$$

- On peut également déterminer le facteur d'amortissement du matériau exprimé par $\tan(\delta)$.

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad Eq. (12)$$

Conditions expérimentales :

L'appareil utilisé est un modèle RSA III (TA instrument) asservi en déformation. Les essais ont été réalisés sur une gamme de température comprise entre -70 et 200°C à une fréquence de 1Hz.

Les échantillons utilisés sont de forme parallélépipédique de dimension : 25 x 1 x 0,2 mm³. Les essais sont effectués en tension, l'échantillon étant soumis à une déformation $\varepsilon_0 = 0,01\%$.

b) Analyse complémentaire : DMA en mode cisaillement :

Certains de nos échantillons présentant des réponses très faibles en DSC, et étant trop souples pour être analysés par DMA en tension, des mesures dynamiques mécaniques en torsion ont été réalisées pour tenter de palier à ces inconvénients.

Pour cela un rhéomètre avec une géométrie de type plan-plan a été utilisé. Dans cette configuration, un plateau de rayon R est mis en rotation suivant une vitesse angulaire ω (le rotor), parallèlement à un plateau fixe (le stator) de même rayon afin d'imposer un faible cisaillement au matériau compris entre les deux surfaces solides. Les deux plateaux sont séparés d'une distance h correspondant à l'épaisseur de l'échantillon (figure II.15).

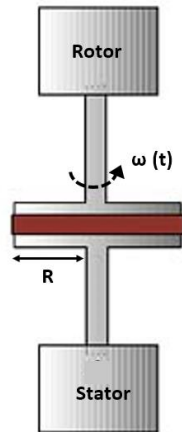


Figure II.15 : Configuration d'un rhéomètre en géométrie plan-plan

Le principe de cette technique est similaire à celui de la DMA en tension exposé précédemment mis à part qu'au lieu d'imposer une déformation élongationnelle l'échantillon subit une déformation en cisaillement.

Les équations sont donc analogues à celles exposées ci-dessus : on mesure la contrainte de cisaillement τ plus ou moins déphasée par rapport à la sollicitation initiale γ d'un angle δ . On peut ensuite remonter à :

- G' le module de conservation (en cisaillement) :

$$G' = \frac{\tau_0 \cos(\delta)}{\gamma_0} \quad \text{Eq. (13)}$$

- G'' le module de perte visqueuse :

$$G'' = \frac{\tau_0 \sin(\delta)}{\gamma_0} \quad \text{Eq. (14)}$$

- $\tan(\delta)$ le coefficient de frottement visqueux :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. (15)}$$

Conditions expérimentales :

L'appareil utilisé est un modèle ARES de chez TA instrument. Les essais ont été réalisés en torsion sur une gamme de température comprise entre 60 et 200°C selon les échantillons, à une fréquence de 1Hz et une déformation de 1%. Le diamètre des plateaux utilisés est de 25mm. Lors de nos essais, nous sommes partis de l'état fondu et nous avons refroidi les échantillons afin de passer sous la T_g . Puis, nous les avons chauffés de nouveau afin de vérifier la

réversibilité du phénomène observé. Les valeurs mesurées nous permettent d'estimer la T_g des matériaux.

5) Essai de traction uniaxiale :

Les propriétés mécaniques d'un matériau, comme la rigidité et l'étirabilité, permettent généralement de déterminer ses différents champs d'application. Dans le cadre de ce travail seul des essais de traction uniaxiale à différentes températures et humidités ont été réalisés.

Lors d'un essai de traction uniaxiale une éprouvette est placée entre deux mors dans une machine de traction. Elle est ensuite étirée à vitesse d'allongement constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement de l'éprouvette (les éprouvettes utilisées sont de forme haltère : figure II.16). Les têtes ont une section supérieure à celle de la partie utile L_0 de façon à ce qu'elles ne subissent aucune déformation plastique et qu'elles ne cassent pas en premier.

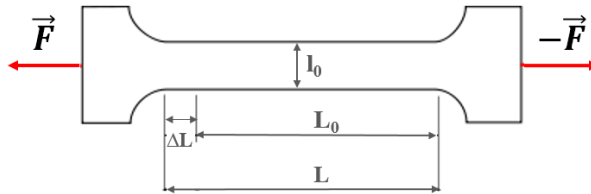


Figure II.16 : Représentation d'une éprouvette de traction de type haltère

Ces essais permettent de tracer une courbe de traction $\sigma = f(\varepsilon)$, comme illustré sur la figure II.17, avec :

La déformation nominale :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Eq. (16)}$$

Avec L_0 la longueur de l'éprouvette à l'état initial et L la longueur de l'éprouvette à l'instant t de l'expérience.

La contrainte nominale :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{F}{l_0 \times e_0} \quad \text{Eq. (17)}$$

Avec S_0 la section droite uniaxiale, l_0 la largeur et e_0 l'épaisseur de l'éprouvette à l'état initial.

La figure II.17 illustre une courbe type contrainte-déformation obtenue pour un polymère ductile.

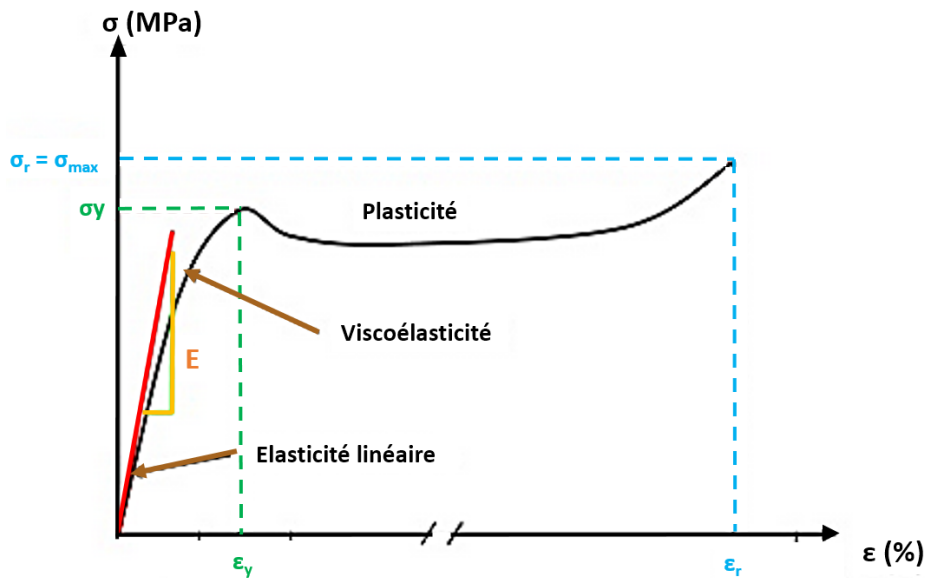


Figure II.17 : Courbe type contrainte-déformation d'un polymère à l'état vitreux étiré uniaxialement à une température proche de sa T_g

Avec ϵ_y et σ_y la déformation et la contrainte au seuil d'écoulement plastique correspondant aux valeurs de déformation et contrainte au début de la déformation plastique, et $\epsilon_{rupture}$ et $\sigma_{rupture}$ correspondant aux valeurs de déformation et contrainte à rupture.

Cette courbe est divisée en 3 domaines distincts :

- **Le domaine élastique** : dans ce domaine la déformation est homogène et instantanément réversible, et la contrainte est proportionnelle à la déformation. Le module d'Young E correspond à la pente de la droite dans sa partie linéaire (équation 18).

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad \text{Eq. (18)}$$

- **Le domaine viscoélastique** : dans ce domaine, la déformation reste réversible mais plus instantanément et la contrainte n'est plus linéairement proportionnelle à la déformation.
- **Le domaine plastique** : dans ce domaine on passe à des déformations irréversibles correspondant à des modifications structurales au sein du matériau.

Pour un polymère amorphe, plusieurs comportements peuvent être observés selon la température à laquelle le polymère est étiré (figure II.18):

- **A $T \ll T_g$** : le matériau est rigide et fragile, c'est-à-dire qu'il casse dans sa partie linéaire, car il se trouve à l'état vitreux.
- **A $T \approx T_g$** : le polymère devient plus souple, il se déforme de façon viscoélastique puis plastique avec parfois une déformation à rupture pouvant atteindre plusieurs centaines de pourcent.
- **A $T > T_g$** : le polymère donne lieu à un écoulement visqueux caractéristique de l'état de fluide.

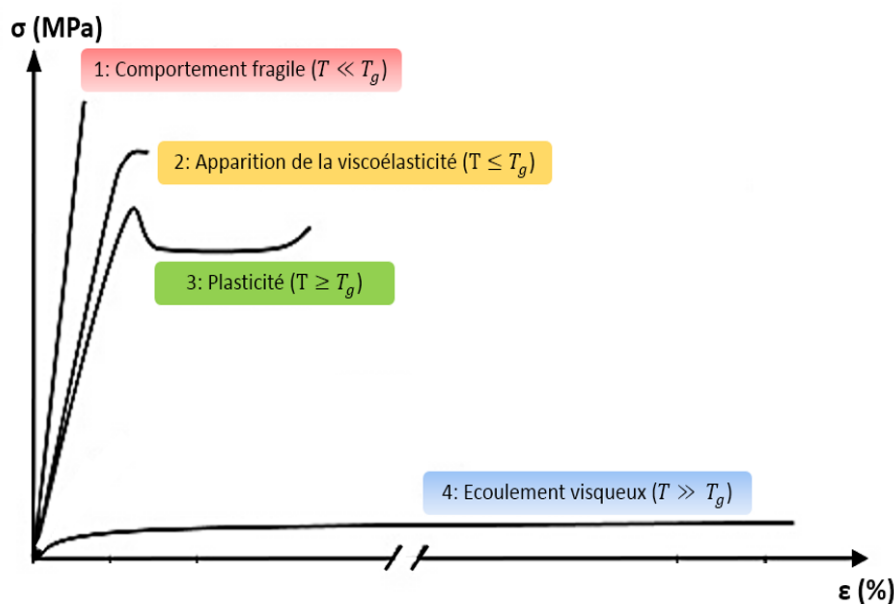


Figure II.18 : Courbes type de contrainte-déformation d'un polymère amorphe en fonction de la température d'étirage

Conditions expérimentales :

L'appareil utilisé pour nos essais mécaniques est du type Instron 5966 équipé d'une enceinte climatique de chez Servathin (figure II.19). Cette enceinte permet de réaliser des essais dans une large gamme de température comprise entre -40 et 180°C mais également de travailler en humidité contrôlée entre 20% et 98% RH (sur une plage de température comprise entre 20 et 90°C).



Figure II.19 : Photographie de la machine de traction avec l'enceinte climatique

Les dimensions des éprouvettes utilisées sont : $L_0=25$ mm, $l_0=5$ mm et l'épaisseur $e_0 \approx 200\mu\text{m}$ et ce sont les contraintes et déformations nominales qui ont été mesurées.

Les essais ont été effectués à différentes températures et humidités selon les échantillons avec une vitesse de déformation initiale de $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pour chaque essai, 5 éprouvettes minimum ont été testées afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Chapitre 3 : Étude d'amidon fortement substitués

L'étude bibliographique a permis de mettre en avant la versatilité des propriétés thermomécaniques de l'amidon qui sont fortement dépendantes de l'humidité relative. Elle a également permis de constater qu'un nombre important de modifications chimiques était réalisable afin d'adapter les propriétés selon l'application voulue. Une des principales modifications est la substitution des fonctions alcools de l'amidon par d'autres fonctions chimiques hydrophobes.

Afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés facilement modulables, il est notamment possible de venir substituer les fonctions hydroxyle de l'amidon par des fonctions esters de différentes longueurs de chaîne, avec un degré de substitution le plus haut possible pour s'affranchir de la dépendance des propriétés thermomécaniques à l'humidité. Grâce au choix de la longueur de la chaîne greffée, il semble possible d'obtenir des matériaux plus ou moins ductiles. Par ailleurs, bien que la synthèse et les propriétés thermiques des triesters d'amidon aient déjà été décrites dans la littérature, la relation entre la longueur de la chaîne alkyle et l'organisation structurale reste encore incertaine et très peu de travaux se sont intéressés au comportement thermomécanique de cette famille de matériau. De plus, l'influence de l'origine botanique pour une même longueur de chaîne alkyle a également été très peu étudiée. Dans ce travail, différents esters d'amidon allant des acétates (C2) aux palmitates (C16) d'amidon ont été étudiés et deux origines botaniques, la pomme de terre et le maïs cireux, ont été choisies. Enfin, comme précisé dans le chapitre précédent, des amidons natifs ont subi le même traitement chimique que les esters d'amidon (excepté l'ajout de réactif) afin de déterminer l'impact des conditions de synthèse sur les propriétés obtenues. Ces matériaux seront appelés « lots tests » dans ce chapitre.

Une autre alternative très peu étudiée dans la littérature consiste à venir substituer les fonctions hydroxyle de l'amidon par des fonctions hydroxyalkyl-éther. L'objectif de cette partie de l'étude est de déterminer l'influence potentielle de la nature de la liaison greffante sur les propriétés structurales et thermomécaniques. Pour cela un ester d'amidon greffé par une chaîne en C12 (laurate) sera comparé aux hydroxyalkyl-éthers d'amidon de pomme de terre également greffés par une chaîne C12 (hydroxydodécyl). Pour rappel, ces hydroxydodécyl-éthers ont été synthétisés dans le cadre du projet de thèse « Développement de résines thermoplastiques par fonctionnalisation chimique de matière première amylicée » d'Alexandre Gilet. Le choix de l'étude de ces matériaux, et plus particulièrement de la longueur de la chaîne substituée, découle d'études internes préalables de l'entreprise Roquette Frère partenaire du projet.

PARTIE A : Étude des esters d'amidon avec un haut degré de substitution

I) Évaluation de la substitution et de la sensibilité à l'eau des matériaux :

1) Évaluation du degré de substitution :

De la même façon que dans la littérature, nous avons évalué la substitution des fonctions hydroxyle par analyse IRTF sur des produits préalablement purifiés. Cette analyse a été réalisée systématiquement sur l'ensemble des esters d'amidon et les spectres ont été normalisés à partir de la bande à 1020 cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons C-O-C du cycle des unités de glucose de l'amidon. Les bandes caractéristiques relatives aux groupements carbonyles sont présentes distinctement sur la figure III.1. Par ailleurs, une nette augmentation de l'intensité des bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} , attribuées aux elongations symétriques et asymétriques des groupements CH_2 et CH_3 de la chaîne alkyle des esters, est visible lorsque la longueur de la chaîne alkyle de nos fonctions esters augmente.

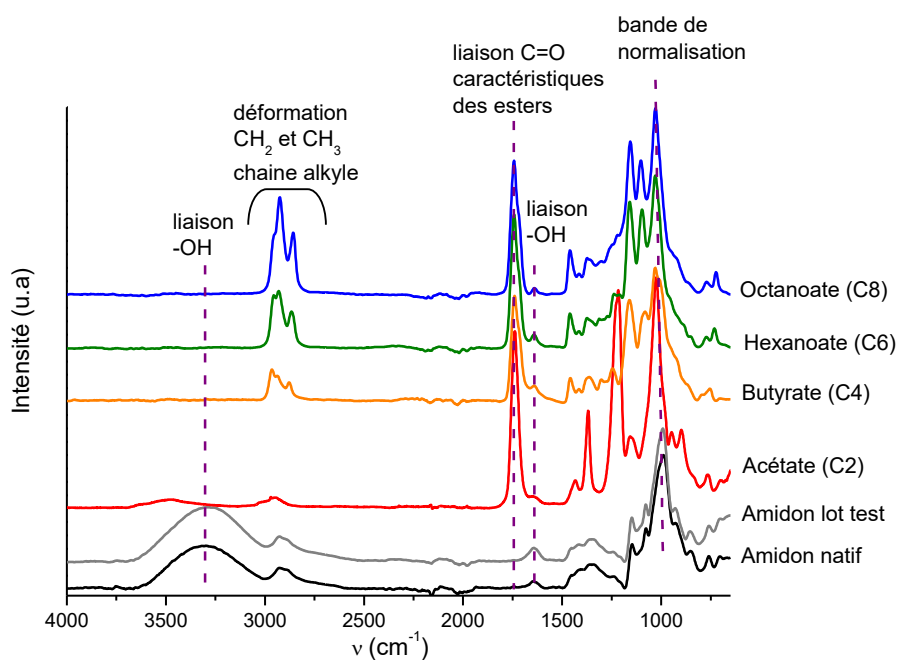


Figure III.1 : Spectres IRTF de différents esters d'amidon de maïs cireux de degrés de substitution élevés.

Si l'on compare l'intensité de la bande caractéristique des fonctions hydroxyle entre les spectres de l'amidon et ceux des esters d'amidon, on constate qu'elle a pratiquement disparue sur les spectres des esters d'amidon. Ceci semble donc confirmer la substitution des fonctions hydroxyle par des fonctions esters et un degré de substitution particulièrement élevé, proche de 3. Quelle que soit l'origine botanique choisie, pomme de terre ou maïs cireux, les résultats sont identiques, excepté pour le butyrate (C4) de pomme de terre qui présente toujours une légère bande aux alentours de 3200 cm^{-1} suggérant une substitution partielle des groupements alcools et par conséquent un degré de substitution plus faible que pour les autres échantillons.

2) Sensibilité à l'eau des matériaux :

Comme vu par analyse IRTF, le degré de substitution des matériaux semble très proche de 3 par conséquent nos matériaux devraient être peu hygroscopiques. Afin de le vérifier, des analyses DVS ont été réalisées à 20°C et à 50%RH c'est-à-dire dans les conditions ambiantes. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau III.1.

Origine botanique	Échantillon	50%RH
Pomme de terre	Amidon thermoplastique	11
	Acétate (C2)	2,8
	Butyrate (C4)	4,5
	Hexanoate (C6)	1,0
	Octanoate (C8)	4,5
	Laurate (C12)	0,3
	Palmitate (C16)	0,2
Maïs cireux	Amidon thermoplastique ³³	12
	Acétate (C2)	2,4
	Butyrate (C4)	0,4
	Hexanoate (C6)	0,3
	Octanoate (C8)	0,2
	Laurate (C12)	0,3
	Palmitate (C16)	0,2

Tableau III.1: Pourcentage de reprise en eau des esters d'amidon à 20°C et 50%RH

Bien que nettement inférieures aux valeurs de reprise en eau de l'amidon thermoplastique (qui est un film d'amidon thermo-compressé et amorphe), on constate que nos échantillons ne sont toutefois pas totalement hydrophobes. Tout d'abord, pour les acétates (C2) d'amidon une reprise en eau de l'ordre de 3% est observée, contre 11% dans le cas de l'amidon thermoplastique. Ce résultat peut être corrélé avec ceux de la littérature sur des mesures d'angle de contact qui montrent que dans le cas des acétates (C2), même avec un DS proche de 3, l'angle de contact mesuré ne dépasse pas les 70° tandis que pour un octanoate (C8) ou un laurate (C12) d'amidon de DS = 2,7 un angle de 92° est mesuré, comme cela a été vu au chapitre 1.III. 2. Ces résultats montrent que plus la chaîne alkyle est longue, plus son pouvoir hydrophobe est important.

Dans le cas des butyrates (C4) et octanoates (C8) de pomme de terre, un taux de reprise en eau plus élevée est observé. Dans le cas du butyrate (C4) ce résultat est cohérent avec les mesures

IRTF qui nous indiquent qu'il demeure des fonctions hydroxyle au sein de l'échantillon. En revanche dans le cas de l'octanoate (C8) ce résultat est surprenant puisqu'aucune fonction hydroxyle n'apparaît sur les spectres IRTF. Au vu de ces résultats des analyses RMN ^1H dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) ont été tentées sur les butyrates (C4) et octanoates (C8) de pomme de terre. Toutefois il n'a pas été possible de solubiliser les échantillons car ceux-ci gonflent. Ceci laisse à penser que la substitution n'a pas été réalisée de manière homogène sur l'ensemble des chaînes amylicées mais que certaines sont fortement substituées tandis que d'autres le sont très faiblement ce qui tendrait à expliquer l'ensemble des résultats obtenus sur ces échantillons.

Pour la suite des caractérisations, le pourcentage d'eau des échantillons ne sera donc pas un paramètre fondamental à contrôler pour ces matériaux.

3) Détermination de la masse molaire de l'amidon avant et après traitement :

Comme expliqué au chapitre précédent, nos esters d'amidon sont synthétisés en milieu organique à 90°C . Afin de déterminer le taux de dégradation de l'amidon au cours du processus, des analyses d'A4F-MALLS permettant de déterminer la masse molaire des chaînes d'amidon ont été réalisées par l'unité BIA de l'INRA de Nantes. Le tableau III.2 résume les résultats obtenus, avec une incertitude expérimentale d'environ 5%, sur les amidons de pomme de terre et de maïs cireux natifs ainsi que sur les lots tests correspondants. Pour rappel, les lots tests correspondent aux amidons de référence ayant subi le même traitement chimique sans l'ajout des réactifs afin de pouvoir déterminer si les conditions de synthèse génèrent une dégradation des chaînes amylicées.

Échantillons	$M_w \times 10^8$ (g/mol)	Đ (dispersité)
Amidon pomme de terre	0,508	9,46
Lot test pomme de terre	0,458	14,59
Amidon maïs cireux	1,953	1,24
Lot test maïs cireux	0,524	2,35

Tableau III.2 : Masses molaires moyennes en poids des amidons natifs et des lots tests obtenues par AF4-MALLS

Les résultats montrent que l'amidon de maïs cireux est plus dépolymérisé par le traitement chimique que l'amidon de pomme de terre. En effet, la masse molaire de l'amidon de pomme de terre est pratiquement identique entre l'amidon natif et le lot test, seule la dispersité (Đ) a augmenté du fait de l'hydrolyse aléatoire des chaînes d'amidon. Pour le maïs cireux, on observe que la masse molaire est divisée par 4 et que la dispersité a doublé. On notera toutefois qu'après dégradation, la masse molaire du lot test de maïs cireux est proche de celle de l'amidon de pomme de terre. Pour remarque, même dégradé la masse molaire de cet échantillon reste suffisamment importante pour permettre de former un film afin de réaliser des essais mécaniques. Lors d'une mise en œuvre de l'amidon par extrusion, pour une énergie mécanique spécifique constante, l'amylopectine est davantage dégradée que l'amylose comme le montre

les travaux de Baud. B *et al*¹³¹. Ceci est cohérent avec ce que nous observons puisque c'est le maïs cireux, composé uniquement d'amylopectine qui a subi la plus forte dégradation.

II) Caractérisations thermiques :

1) Stabilité thermique des échantillons :

a) Étude des lots tests :

Comme nous venons de le voir, les matériaux ont subi une légère dégradation puisque comme l'a montré l'étude des lots tests, l'amidon a été dépolymérisé au cours de la synthèse. Afin de déterminer si cette dégradation est suffisamment importante pour modifier les propriétés thermiques de nos matériaux, les lots tests ont été étudiés et comparés à l'amidon correspondant. Pour rappel, ces matériaux ont été mis en œuvre par thermocompression de façon identique comme décrit dans le chapitre 2.

Comme le montre les courbes ATG de la figure III.2, aucune différence de stabilité thermique n'est observée entre le lot test et l'amidon de maïs cireux thermoplastique, malgré la dégradation des chaînes amylicées. Ce résultat est identique pour les amidons lot test et thermoplastique de pomme de terre.

De ce fait, les différences thermiques observées entre les amidons et les esters d'amidon seront uniquement dues au greffage de la chaîne alkyle et non aux conditions de synthèse des matériaux (excepté pour les acétates d'amidon car synthétisés dans d'autres conditions par l'entreprise Roquette Frères).

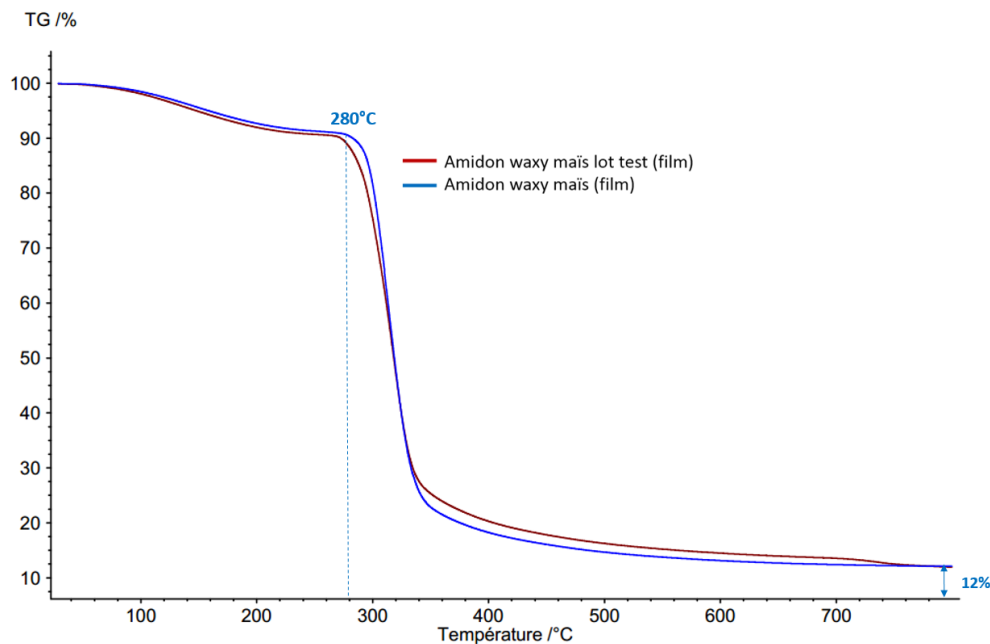


Figure III.2: Courbes ATG de l'amidon thermoplastique et du lot test thermo-compressés de maïs cireux

b) Étude des esters d'amidon :

La température de dégradation a été prise au maximum de la courbe DTG (correspondant à la courbe dérivée 1^{ère} de la courbe ATG). Comme le montre la figure III.3, on observe une augmentation de la température de dégradation entre l'amidon de maïs cireux et les esters d'amidon. En effet, excepté pour les butyrates (C4) et hexanoates (C6) d'amidon où elle est de l'ordre de 30°C, une augmentation d'environ 80°C entre l'amidon et les esters est observée. La substitution des fonctions hydroxyle par des fonctions ester tend donc à augmenter la stabilité thermique des matériaux. Ce résultat peut probablement s'expliquer par le fait qu'une chaîne alkyle est plus stable thermiquement qu'un groupement alcool, donc lorsque l'on substitue l'un par l'autre on augmente la température de dégradation des échantillons.

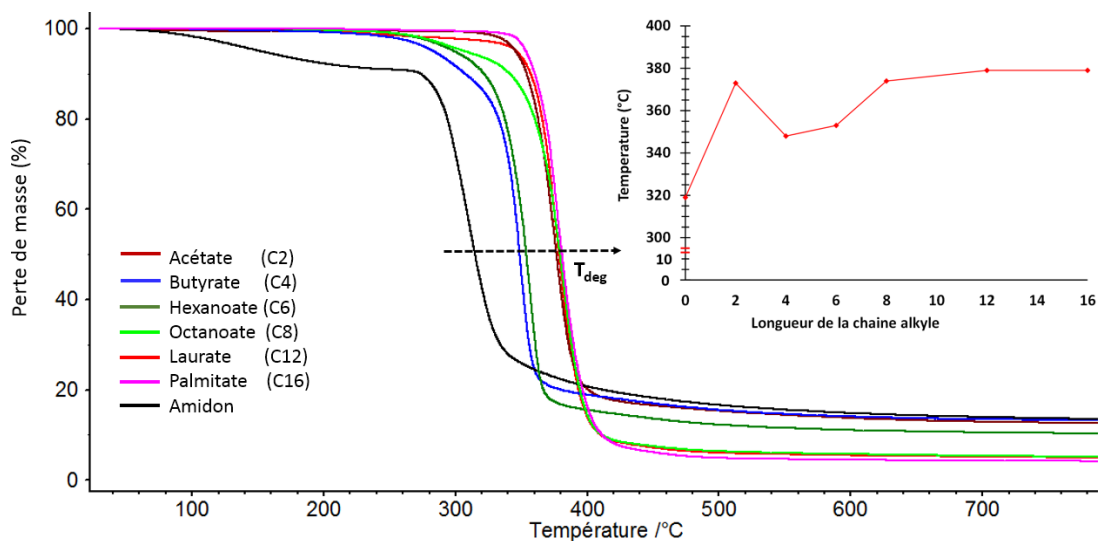


Figure III.3: Courbes ATG de l'amidon et des esters de maïs cireux

Concernant les esters de pomme de terre, excepté pour le butyrate (C4) et l'octanoate (C8) qui présentent des comportements particuliers, une augmentation de la température de dégradation est également observée avec le greffage des chaînes alkyles. Concernant le butyrate (C4) et l'octanoate (C8), l'analyse ATG montre que leur dégradation s'effectue en deux étapes, une correspondant approximativement à celle de l'amidon et une seconde équivalente à celle de l'acétate (C2) (figure III.4). Ceci semble donc indiquer que notre substitution n'a pas été réalisée de manière homogène au sein des matériaux et que seule une partie de l'amidon a été substituée. Bien qu'attendu dans le cas du butyrate (C4) d'amidon, ce résultat est surprenant dans le cas de l'octanoate (C8) d'amidon puisqu'aucune fonction hydroxyle n'est détectée en IRTF.

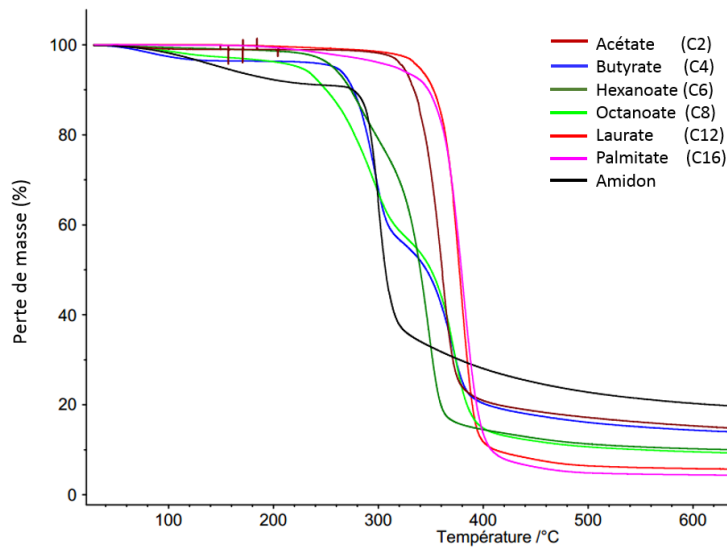


Figure III.4: Courbes ATG de l'amidon et des esters de pomme de terre

2) Étude des transitions thermiques :

Au vu de l'ensemble des résultats présentés jusque-là, nous avons observé que dans le cas de la pomme de terre, le butyrate (C4) et l'octanoate (C8) étaient hétérogènes et semblaient composés d'un mélange de chaînes amyliques seules et de chaînes amyliques substituées. De ce fait, pour comparer l'influence de la longueur de chaîne sur les transitions thermiques nous étudierons uniquement les esters de maïs cireux.

a) Étude des lots tests :

L'analyse DSC des lots tests avant thermo-moulage, stockés préalablement une semaine à 50% RH et 20°C pour se placer dans les conditions ambiantes, est présentée sur la figure III.5. Les différents thermogrammes concernant le maïs cireux nous montre que nous avons des résultats identiques à $\pm 2^\circ\text{C}$. Cela confirme les analyses ATG montrant que malgré une légère dégradation des chaînes amyliques les propriétés macroscopiques ne sont pas impactées.

Concernant l'amidon de pomme de terre, une différence d'une vingtaine de degré est observée. Bien que surprenant, ce résultat est reproductible et aucune explication pour expliquer ce résultat n'a été trouvée.

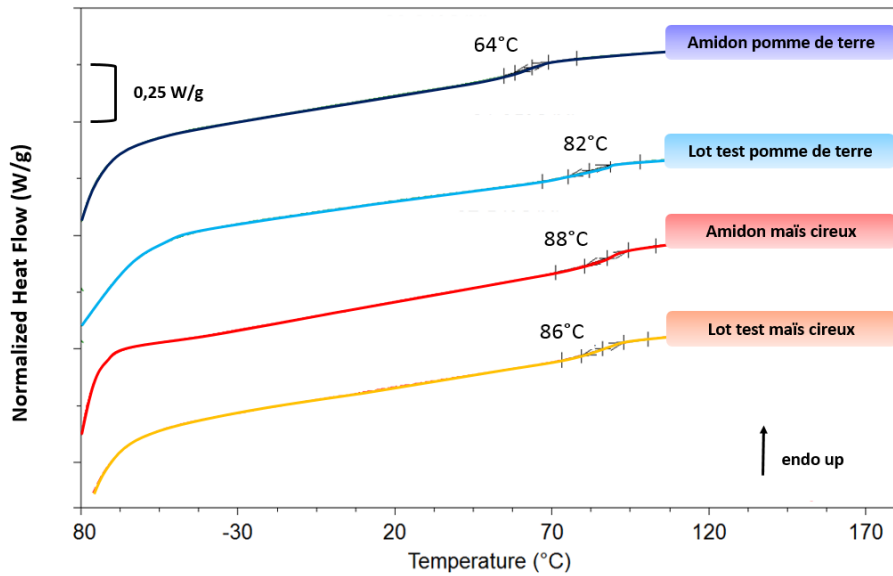


Figure III.5 : Courbes DSC (2^{ème} chauffe) à 50%RH et 10°C/min des amidons et lots tests de pomme de terre et de maïs cireux

b) Étude des esters d'amidon :

Dans le cas des esters d'amidon, la transition vitreuse n'est pas toujours très marquée, ainsi afin de pouvoir accentuer le saut de C_p les essais ont été réalisés à 20°C/min. Les résultats obtenus sur l'amidon de maïs cireux sont présentés sur la figure III.6.

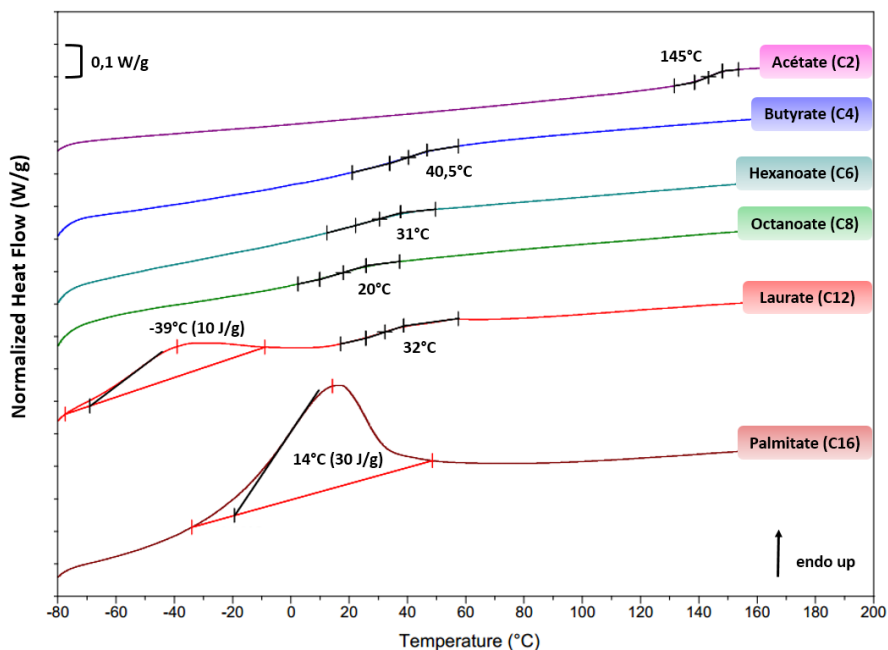


Figure III.6 : Thermogrammes des différents esters d'amidon de maïs cireux (2^{ème} chauffe)

Si l'on suit l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, on constate que la courbe évolue en deux temps. Tout d'abord, entre les acétates (C2) et les octanoates (C8) d'amidon, la température de transition vitreuse diminue fortement lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente avec une valeur minimale de l'ordre de 20°C pour l'octanoate (C8). Ce résultat montre qu'entre les acétates (C2) et les octanoates (C8) d'amidon, plus les chaînes alkyles sont longues, plus elles plastifient de manière interne le matériau et donc plus l'effet plastifiant est marqué.

En revanche, entre les octanoates (C8) et laurates (C12) d'amidon, une ré-augmentation de la température de transition vitreuse est observée. Cette tendance a déjà été notée pour des esters de cellulose¹³² ainsi que pour des esters d'acide gras d'amidon¹⁰⁵. Selon ces différentes études, il semblerait que lorsque les chaînes alkyles deviennent trop longues (> C8), l'occupation spatiale très volumineuse de celles-ci entraverait le mouvement des chaînes amylicées et déplacerait la température de transition vitreuse vers des températures plus élevées. Le laurate (C12) d'amidon présente également un endotherme caractéristique d'une fusion vers -39°C avec une enthalpie de fusion d'environ 10 J/g.

Le cas du palmitate (C16) d'amidon est un peu particulier puisque la température de transition vitreuse n'est pas clairement apparente mais est masquée par le large endotherme comme le montre la figure III.7. De plus, contrairement aux autres longueurs de chaînes, la première et la deuxième chauffe de ce matériau ont des allures différentes comme présenté ci-dessous.

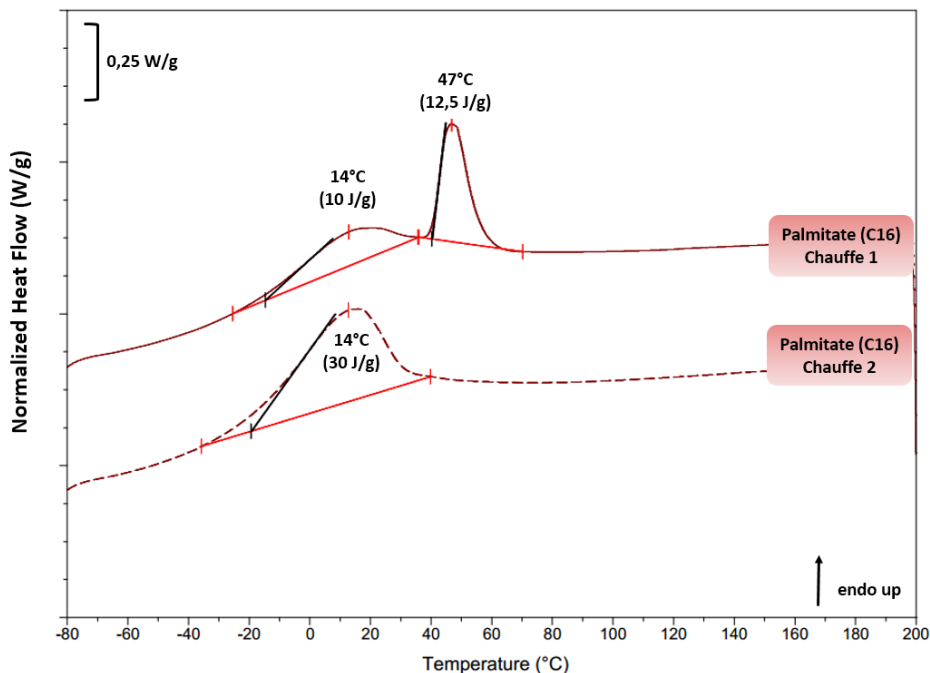


Figure III.7 : Thermogrammes d'un palmitate d'amidon de maïs cireux

Dans le cas de la première chauffe, deux endothermes sont observés : un premier assez large dont le maximum est situé vers 14°C avec une enthalpie de fusion d'environ 10 J/g qui semble nous indiquer la présence de petits cristaux et un second dont le maximum se situe vers 47°C avec une enthalpie de fusion d'environ 12,5 J/g qui semble nous indiquer la présence de

plus gros cristaux ou d'une phase cristalline plus stable au sein du matériau. En revanche au cours de la deuxième chauffe, seule l'endotherme vers $13\pm 1^\circ\text{C}$ est apparent avec une enthalpie de fusion beaucoup plus importante (30 J/g). Les gros cristaux, ou la phase cristalline la plus stable, présents initialement semblent donc avoir recristallisé en cristaux plus petits, ou dans une phase cristalline moins stable, de façon moins ordonnée qu'initialement. On passe donc de deux populations différentes de cristaux, ou de deux phases cristallines de stabilité différentes, à une seule lorsque l'échantillon a été fondu une première fois. Cette hypothèse sera confirmée par l'analyse structurale vue ultérieurement.

Pour conclure, il semblerait que la longueur de la chaîne alkyle joue un rôle prépondérant sur la température de transition vitreuse puisque des acétates (C2) aux octanoates (C8) les interactions entre les chaînes amyliques sont de plus en plus entravées, et l'effet plastifiant est amélioré ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. Puis lorsque la longueur des chaînes alkyles continue à augmenter ($> \text{C8}$), le mouvement des chaînes amyliques est de plus en plus gêné ce qui augmente la température de transition vitreuse. Enfin, dans le cas des laurates (C12) et des palmitates (C16) d'amidon des endothermes de fusion sont également visibles nous indiquant que les matériaux sont semi-cristallins.

III) Caractérisation structurale :

1) Caractérisation structurale des lots tests:

Cette caractérisation a pour objectif d'observer une éventuelle transformation de la structure cristalline de l'amidon. Comme le montre la figure III.8, les amidons natifs de pomme de terre et de maïs cireux présentent initialement une structure semi-cristalline de type B et A respectivement comme cela a été largement reporté dans la littérature (chapitre 1.I).

Après traitement, les différents diffractogrammes de la figure III.8 montrent toujours la présence d'une structure semi-cristalline sur les lots tests avant thermocompression. Pour l'amidon de maïs cireux, de type A à l'état natif, on note la présence d'une cristallinité de type B après traitement, ce qui signifierait que les grains ont en partie été gélatinisés puis rétrogradés en type B (pic de diffraction à 6°). Cette conclusion ne peut pas être faite sur l'amidon de pomme de terre étant donné qu'on ne peut pas distinguer la structure B native de la structure B rétrogradée.

Si l'on regarde maintenant les diffractogrammes obtenus après thermocompression, on observe une amorphisation totale des matériaux. Étant donné que toutes nos analyses ont ensuite été réalisées sur les films thermo-compressés, ce sont les lots tests pris après thermocompression qui constitueront la référence pour la suite du chapitre.

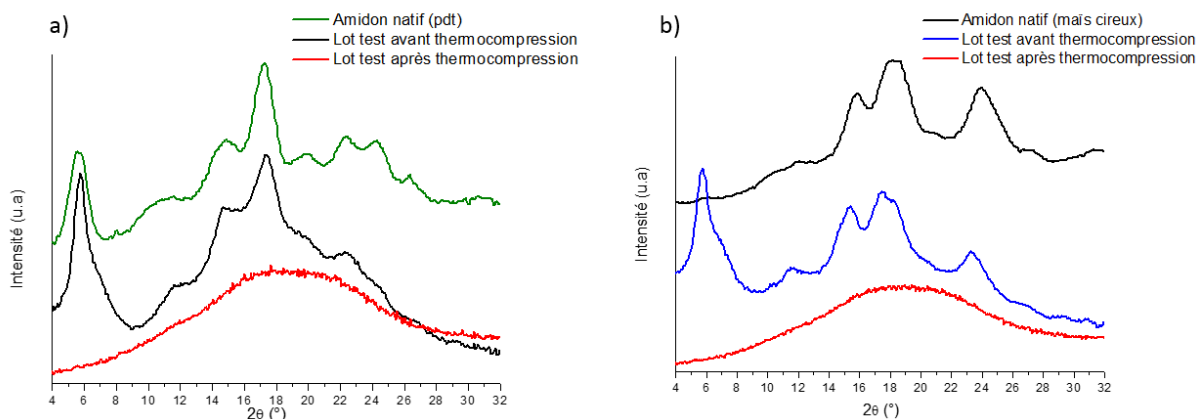


Figure III.8 : Diffractogrammes des amidons natifs et des lots tests avant et après thermocompression a) de pomme de terre, b) de maïs cireux.

2) Caractérisation structurale des acétates (C2) aux laurates (C12) d'amidon :

Bien que la gamme d'ester d'amidon étudiée aille des acétates (C2) aux palmitates (C16) d'amidon, ce dernier est le seul échantillon semi-cristallin à température ambiante. De ce fait, une partie lui sera consacrée afin de faciliter la compréhension de l'organisation structurale de ce type de matériaux.

a) Organisation structurale à température ambiante :

Si l'on s'intéresse aux esters d'amidon et à l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la structure des matériaux, on constate tout d'abord que ceux-ci sont amorphes quelle que soit l'origine botanique, comme en témoigne l'absence de pics de diffraction et le large halo amorphe vers $2\theta = 20^\circ$ sur la figure III.9. De plus, quel que soit le matériau, un second pic de diffraction (*) aux plus bas angles ($2\theta < 10^\circ$) est observé.

S'agissant du halo amorphe, on constate que pour les échantillons de butyrate (C4) et d'octanoate (C8) de pomme de terre, des traces de cristallinité sont présentes à $2\theta = 17,5^\circ$ (↓). Ce résultat semble indiquer que l'amidon n'a pas été entièrement déstructuré au cours de la synthèse, ce qui pourrait expliquer une substitution inhomogène des fonctions hydroxyle de l'amidon par les fonctions esters, en accord avec les résultats DVS et ATG présentés précédemment.

Concernant le pic aux bas angles ($2\theta < 10^\circ$) on constate que pour une même longueur de chaîne la position de ce pic est identique quelle que soit l'origine botanique. De plus, on remarque que ce pic se situe à des angles 2θ d'autant plus petits que la longueur de la chaîne alkyle est grande. Au travers de la littérature, certains auteurs tels qu'Aburto. J *et al*¹⁰¹ et Vanmarcke *et al*¹⁰² attribuent ce pic aux bas angles à la distance inter chaînes amyliacées. Ces études^{101, 102} proposent également un modèle structural présenté sur la figure III.10, où les chaînes amyliacées sont organisées en plans parallèles séparés par les chaînes greffées révélant

Chapitre 3 : Étude d'amidon fortement substitués

une pseudo-organisation des macromolécules. On observe donc une augmentation de la distance inter chaînes amylicées avec l'allongement de la chaîne alkyle greffée ce qui est cohérent avec le modèle proposé.

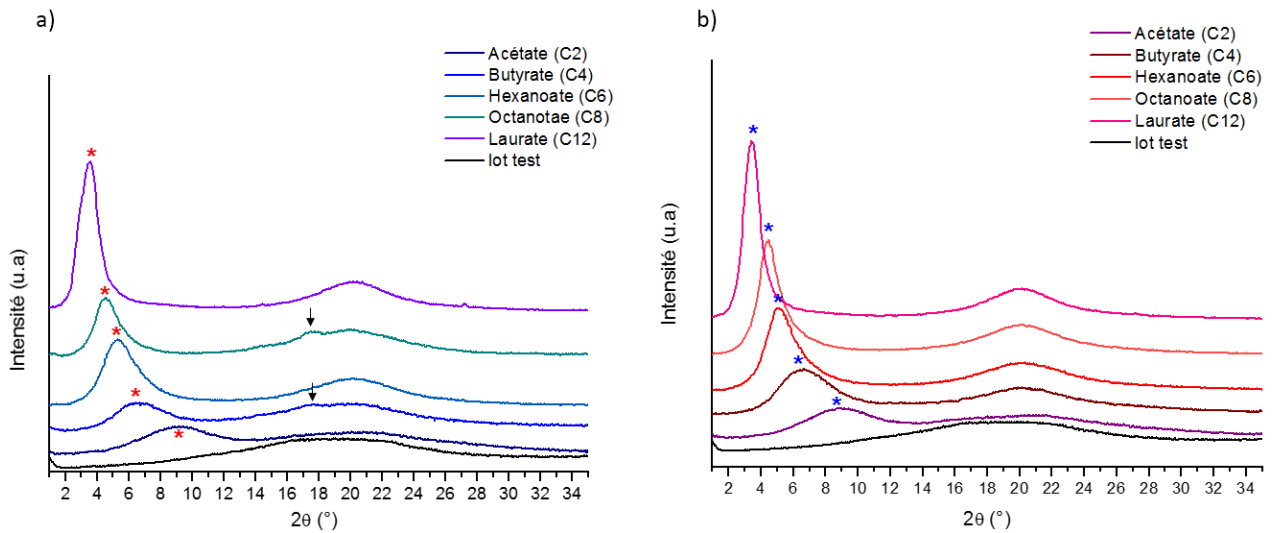


Figure III.9: Diffractogrammes des triesters d'amidon a) de pomme de terre, b) de maïs cireux.

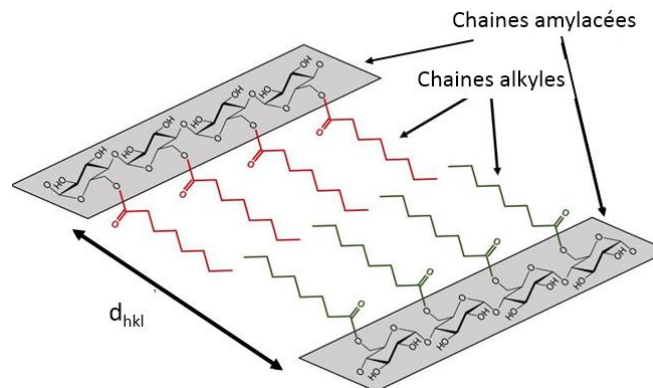


Figure III.10 : Représentation schématique de l'organisation spatiale des chaînes amylicées

Ainsi, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle des fonctions esters, les matériaux sont amorphes avec une organisation en feuillets des chaînes amylicées. La figure III.11 représente l'évolution, théorique et expérimentale, de la distance inter-chaîne amylicée en fonction de la longueur de la chaîne alkyle. Dans le cas du calcul théorique, la longueur théorique de la chaîne alkyle est obtenue en considérant une conformation étendue et le fait que les chaînes sont mises bout à bout (cf. figure III.10). La distance d théorique a été calculée à partir de la longueur d'une liaison C-C et de l'angle entre deux liaisons consécutives comme le montre la figure III.11. Afin de tenir compte de la longueur de la liaison O-C qui relie la chaîne alkyle à la chaîne d'amidon, une distance $d' = 2,25\text{Å}$ a été ajoutée au calcul. Cette distance correspond à la distance estimée entre deux atomes de carbone liés par un atome d'oxygène¹⁰².

Chapitre 3 : Étude d'amidon fortement substitués

La distance théorique entre deux chaînes amylicées correspond donc à $d_{\text{theo}} = 2 \times (d + d')$ avec d dépendant de la longueur de la chaîne alkyle.

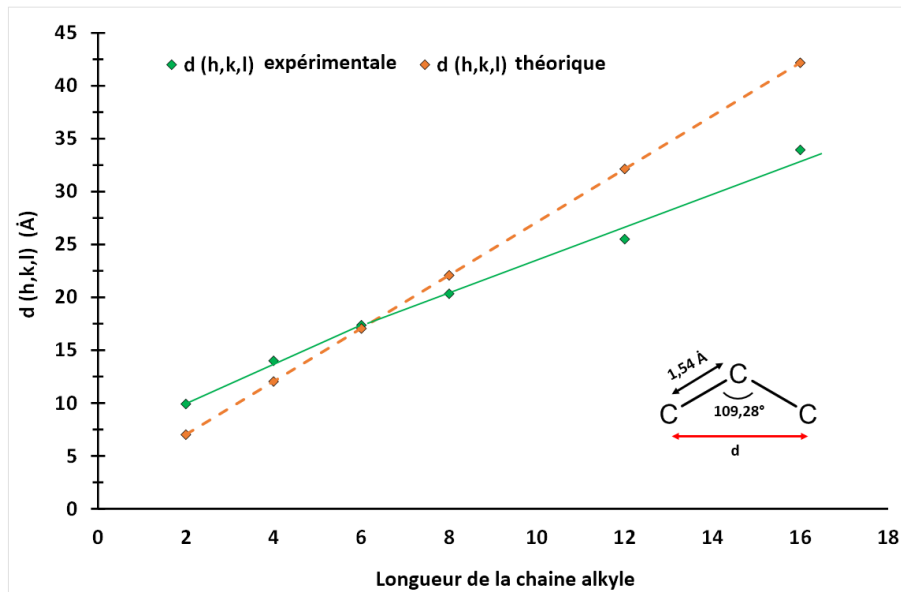


Figure III.11 : Évolution de la distance inter-chaîne amylicées en fonction de la longueur de la chaîne alkyle

Entre les acétates (C2) et les hexanoates (C6), on observe que la distance expérimentale est légèrement supérieure à la distance théorique. Puis au-delà des hexanoates (C6), une rupture de pente est observée et la distance expérimentale devient inférieure à la distance théorique. Ceci peut traduire une interpénétration des chaînes alkyles pour les chaînes les plus longues comme l'illustre la figure III.12.

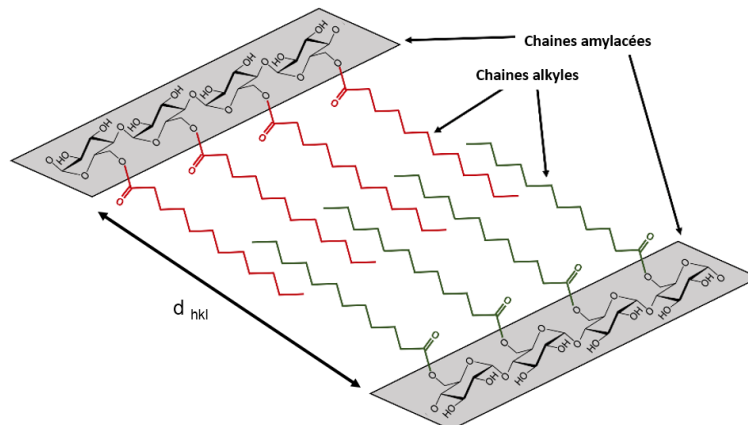


Figure III.12: Représentation schématique de l'organisation spatiale des chaînes amylicées avec les chaînes alkyles interpénétrées

b) Évolution structurale en fonction de la température :

L'évolution de la structure en fonction de la température a également été étudiée. Pour cela les échantillons ont été chauffés puis refroidis à 10°C/min comme lors de nos essais de DSC, entre l'ambiante et 150°C. Cette étude a été réalisée afin de relier l'évolution structurale de ces matériaux à leur comportement thermique vu précédemment.

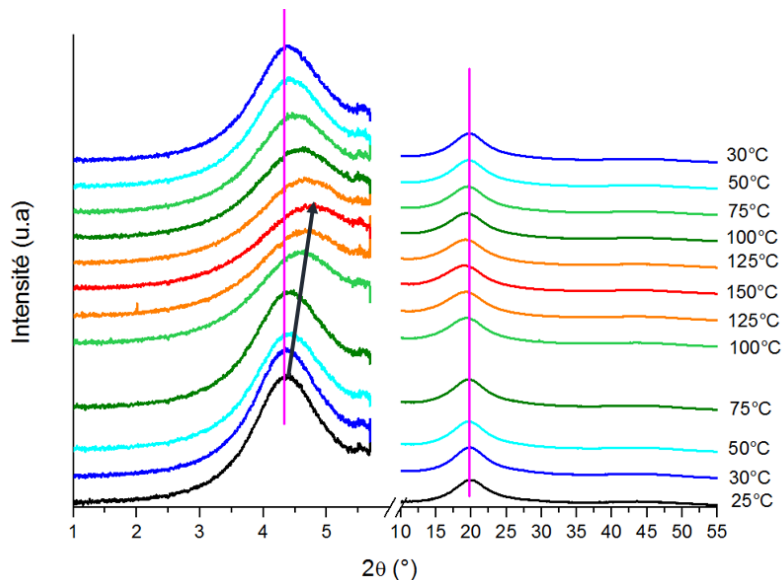


Figure III.13 : Diffractogrammes de l'octanoate (C8) de pomme de terre en fonction de la température.

Aucune évolution notable du halo amorphe n'est observée, en revanche un déplacement et un élargissement du pic aux bas angles est observé. En effet, ce pic se déplace vers des angles plus grands, signifiant ainsi que la distance inter-réticulaire diminue et donc que la distance entre les chaînes amyliques diminue lorsque la température augmente. De plus, ce résultat est réversible puisque lorsque l'échantillon est refroidi, le pic retrouve sa position de départ comme l'illustre la figure III.13.

Une explication de ce résultat pourrait être un changement de conformation des chaînes alkyles lorsque la température augmente. En effet, plusieurs études sur le polyéthylène^{133, 134} ont montré une augmentation du nombre de conformations Gauche (G) par rapport aux conformations Trans (T) lorsque la température augmente. Étant donné qu'une augmentation de la concentration en conformation gauche diminue la longueur de la chaîne alkyle dans l'espace (figure III.14), cela peut expliquer que la distance inter-réticulaire entre deux chaînes amyliques diminue avec l'augmentation de la température.

Chapitre 3 : Étude d'amidon fortement substitués

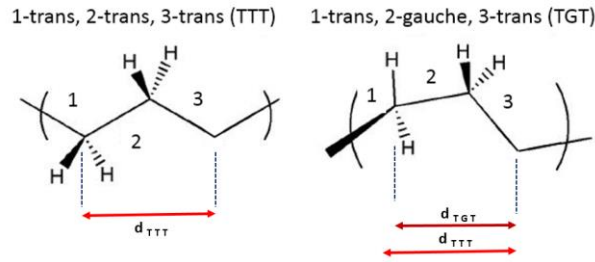


Figure III.14 : Représentation spatiale des conformations all-Trans et Trans-Gauche-Trans.

Une étude sur des alcanes linéaires¹³⁵ montre également que plus la chaîne alkyle est longue plus la concentration de conformation gauche est importante. En effet, cette étude montre que pour une chaîne alkyle de 13 carbones la concentration en conformation all-Trans est de 40% (à 100K) tandis que pour une chaîne de 21 carbones elle chute à 20% (toujours à 100K). Ces travaux¹³⁵ permettent de rendre compte en partie de la figure III.11 en expliquant partiellement la différence observée entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales. Par ailleurs, ces résultats montrent qu'à même température plus la longueur de la chaîne alkyle est importante plus la concentration en conformation gauche l'est également. Ceci peut expliquer le fait que pour un acétate d'amidon (C2) le pic aux bas angles ne change pas de position lorsqu'on le chauffe tandis que pour un laurate d'amidon (C12) un déplacement est observé comme l'illustre la figure III.15a) et b).

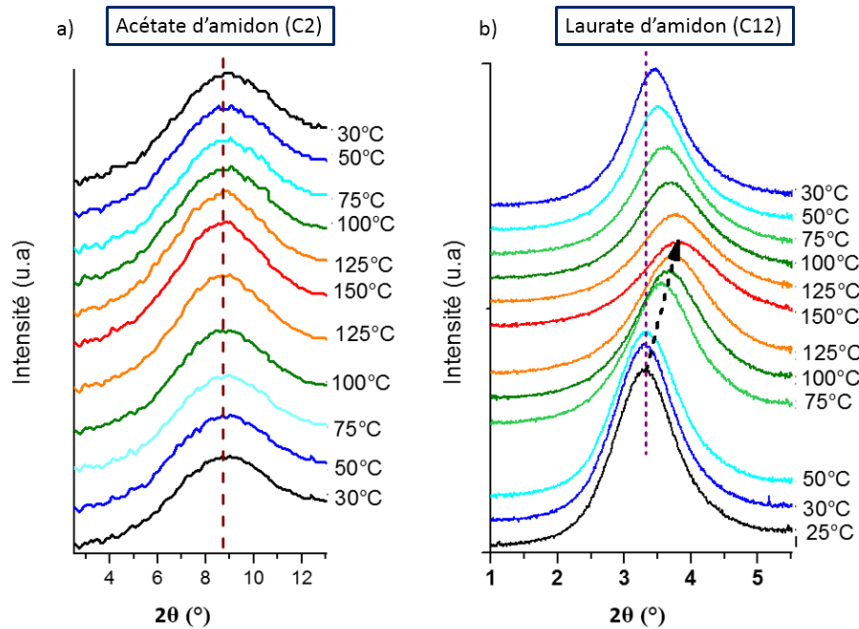


Figure III.15 : Diffractogrammes de a) l'acétate et b) du laurate de pomme de terre en fonction de la température.

L'évolution de la distance inter-réticulaire en fonction de la température pour plusieurs longueurs de chaîne permet également d'illustrer ce constat. Comme le montre la figure III.16

on observe bien que plus la chaîne alkyle est longue, plus l'évolution de la distance réticulaire en fonction de la température est importante.

Dans le cas de l'acétate (C2) et du butyrate (C4), l'évolution est très peu visible, tandis que pour le cas de l'octanoate (C8) la pente est plus importante. Enfin, dans le cas du laurate (C12) une rupture de pente aux alentours de 35°C est observée. En dessous de cette température aucune évolution notable de la distance inter-réticulaire n'est observée au-delà, la distance inter-réticulaire diminue et la pente est légèrement plus faible que dans le cas de l'octanoate (C8). Pour remarque, cette température correspond approximativement à la température de transition vitreuse du laurate d'amidon ($T_g \approx 32^\circ\text{C}$). Il semble donc qu'en dessous de la température de transition vitreuse, les chaînes amyliques qui se trouvent à l'état vitreux sont trop « rigides » et donc, même si des conformations gauches apparaissent la distance inter-réticulaire reste invariante. En revanche, au-delà de la température de transition vitreuse, les chaînes amyliques se trouvent à l'état caoutchoutique. Elles sont donc plus souples et peuvent se mouvoir plus facilement d'où l'observation de la diminution de la distance inter-réticulaire avec l'augmentation de la température.

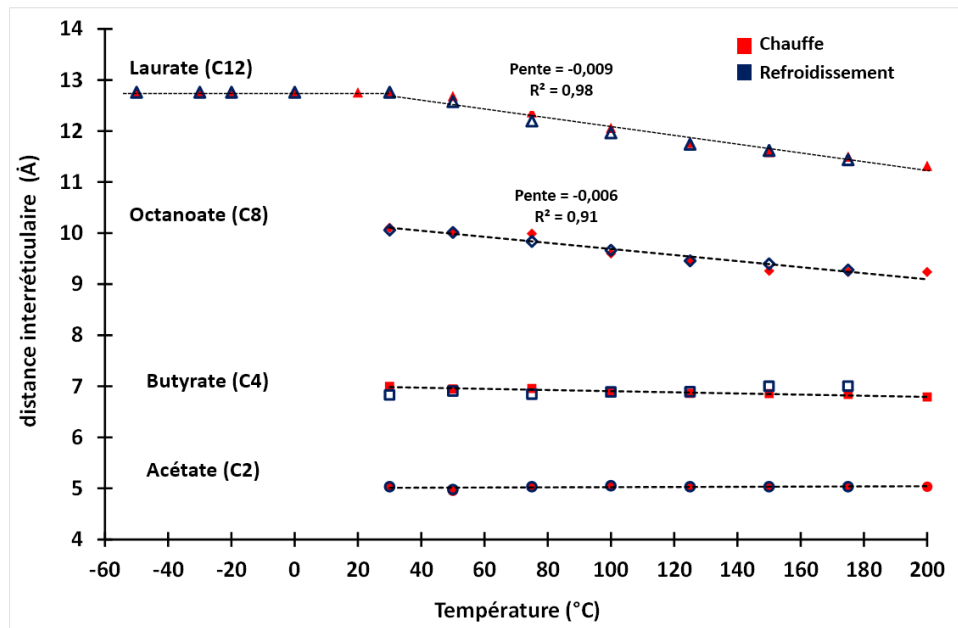


Figure III.16 : Graphique représentant l'évolution de la distance inter-réticulaire de différents esters d'amidon de pomme de terre en fonction de la température (- chauffe, - refroidissement).

Afin de confirmer que plus la chaîne alkyle est longue, plus l'évolution de la distance inter-réticulaire en fonction de la température est importante, des essais de chauffe-refroidissement ont été réalisés sur l'ensemble de nos esters. La variation de la distance inter-réticulaire entre 20 et 200°C en fonction de la longueur de la chaîne alkyle a été représentée sur la figure III.17. Comme on peut le constater la variation de la distance inter-réticulaire est bien proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle. Bien que seuls les résultats sur les esters de pomme de terre soient présentés, des résultats identiques ont été obtenus sur les esters de maïs cireux.

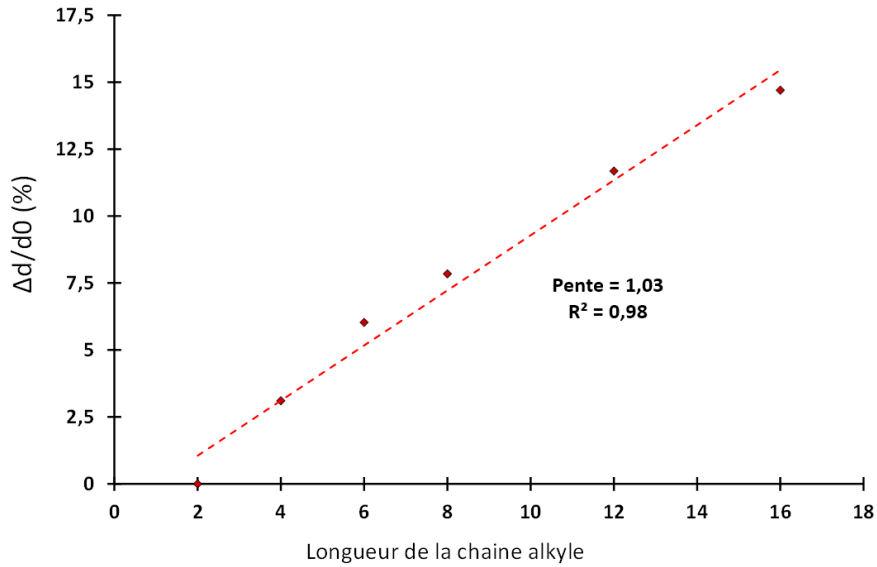


Figure III.17 : Évolution de la distance inter-réticulaire en fonction de la longueur de la chaîne alkyle entre 20 et 200°C.

3) Cas particulier des palmitates (C16) d'amidon :

a) Caractérisation à température ambiante :

Dans le cas particulier des palmitates (C16) d'amidon deux pics supplémentaires peu intenses sont visibles à respectivement $2\theta = 6^\circ$ et $2\theta = 21,5^\circ$ (↓ Figures III.18), en plus du halo amorphe et du pic aux bas angles décrit précédemment.

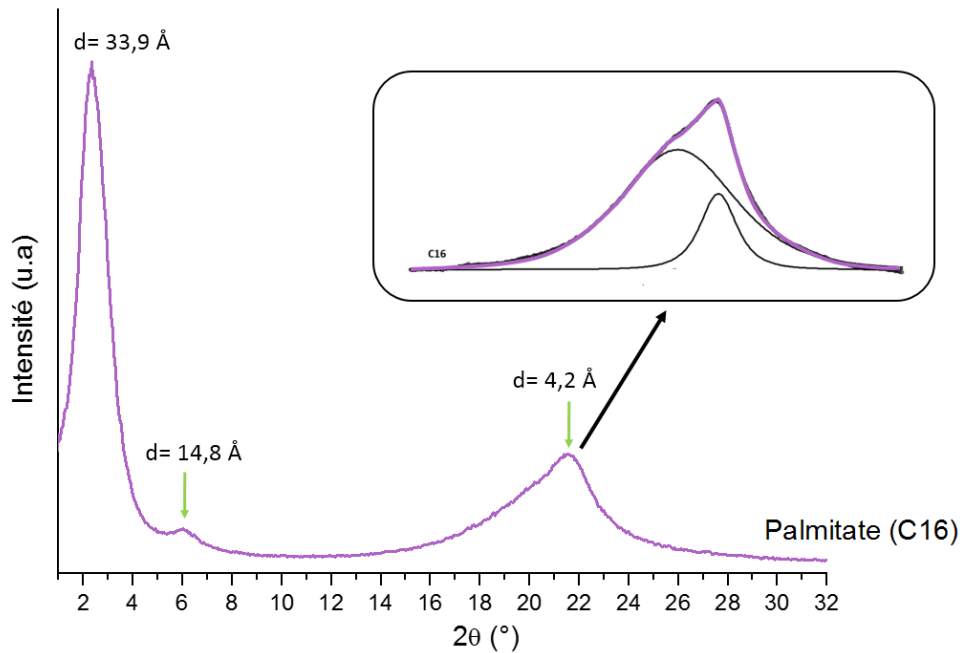


Figure III.18 : Diffractogramme d'un palmitate d'amidon de pomme de terre et déconvolution du halo amorphe.

Concernant le pic à $2\theta = 21,5^\circ$, correspondant à une distance $d = 4,2 \text{ \AA}$, Crépy *et al*¹³⁶ avancent l'hypothèse qu'il correspond à un arrangement des chaînes alkyles latérales dans un réseau α -hexagonal. Ce résultat est en accord avec les études antérieures sur les poly(méthacrylates de n-alkyle) et les poly(alkyl-n-alkyl) où Lopez-Carrasquero *et al*¹³⁷ ont montré que les chaînes latérales d'alkyle peuvent cristalliser dans une maille de type α -hexagonal.

Pour le pic situé à $2\theta = 6^\circ$ et correspondant à une distance $d = 14,8 \text{ \AA}$, aucune attribution particulière n'est mentionnée dans la littérature à notre connaissance.

La première hypothèse est que ce pic de diffraction correspond à une réflexion du second ordre du pic principal observé aux bas angles associé à l'arrangement des chaînes amylicées. Plusieurs études^{138, 139} montrent qu'il existe des relations mathématiques, selon la phase cristalline, entre la position des pics de diffraction primaire et secondaire.

Partant du postulat que les chaînes amylicées s'organisent en plan, nous pouvons raisonnablement supposer avoir une organisation de type lamellaire. Pour ce type de structure la position des pics obéit à la relation¹³⁸ $1 : 2 : 4 \dots$ c'est-à-dire que le premier pic a une position $q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$, le second une position égale à $2q$, le troisième égale à $4q \dots$ Or ici, le premier pic se situe à $q \approx 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 2,5^\circ$) et le second à $q \approx 0,43 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 6^\circ$), la relation n'est donc pas respectée et ce second pic ne peut donc être attribué à un ordre 2 d'une structure de type lamellaire.

Une autre organisation possible pourrait être une organisation de type hexagonale des chaînes amylicées. Dans ce cas, pour ce type de structure la position des pics obéit à la relation^{138, 139} $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} \dots$ c'est-à-dire que le premier pic a une position $q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$, le second une position égale à $\sqrt{3}q$, le troisième égale à $\sqrt{4}q \dots$ comme vu juste avant, le premier pic se situe à $q \approx 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ et le second à $q \approx 0,43 \text{ \AA}^{-1}$, or $0,19 \times \sqrt{3} = 0,33$. Par conséquent là encore la relation n'est pas respectée et ce second pic ne peut donc être attribué à un ordre 2 d'une structure de type hexagonal.

Ce second pic à $2\theta = 6^\circ$ n'est donc probablement pas un pic d'ordre 2 du pic à $2\theta = 2,5^\circ$. Afin de comprendre son origine, des essais en température de chauffe et refroidissement ont été réalisés sur ces échantillons.

b) Évolution structurale en fonction de la température :

De la même façon que précédemment, l'évolution de la structure en fonction de la température a également été étudiée entre -50 et 200°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ comme lors de nos essais de DSC. Tout comme pour les autres longueurs de chaîne, aucune évolution notable du halo amorphe n'est visible entre 30 et 200°C , en revanche un déplacement vers des angles plus grands et un élargissement du pic à $2\theta = 2,5^\circ$ est observé. De plus, entre 32 et 50°C on observe la disparition des deux pics à $2\theta = 6^\circ$ et $2\theta = 21,5^\circ$ comme l'illustre la figure III.19. Concernant le pic à $2\theta = 21,5^\circ$, sa disparition entre 32 et 50°C peut probablement s'expliquer par la fusion des cristaux de la phase de type α -hexagonal qui a lieu entre ces deux température comme expliqué précédemment (figure III.7).

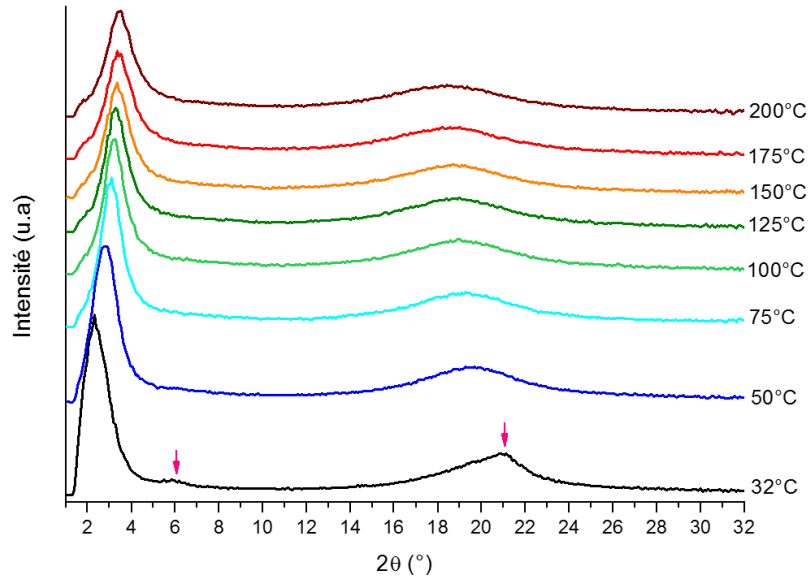


Figure III.19: Diffractogrammes d'un palmitate d'amidon de pomme de terre en fonction de la température (Chauffe à 10K/min).

Puis, lorsque la température diminue et passe sous la température ambiante seul le pic à $2\theta = 6^\circ$ réapparaît (figure III.20). Par conséquent, bien que liés tous les deux à l'organisation des chaînes alkyles (puisque absent pour les longueurs de chaîne plus courtes qui ne cristallisent pas) ces deux pics sont partiellement décorrélés.

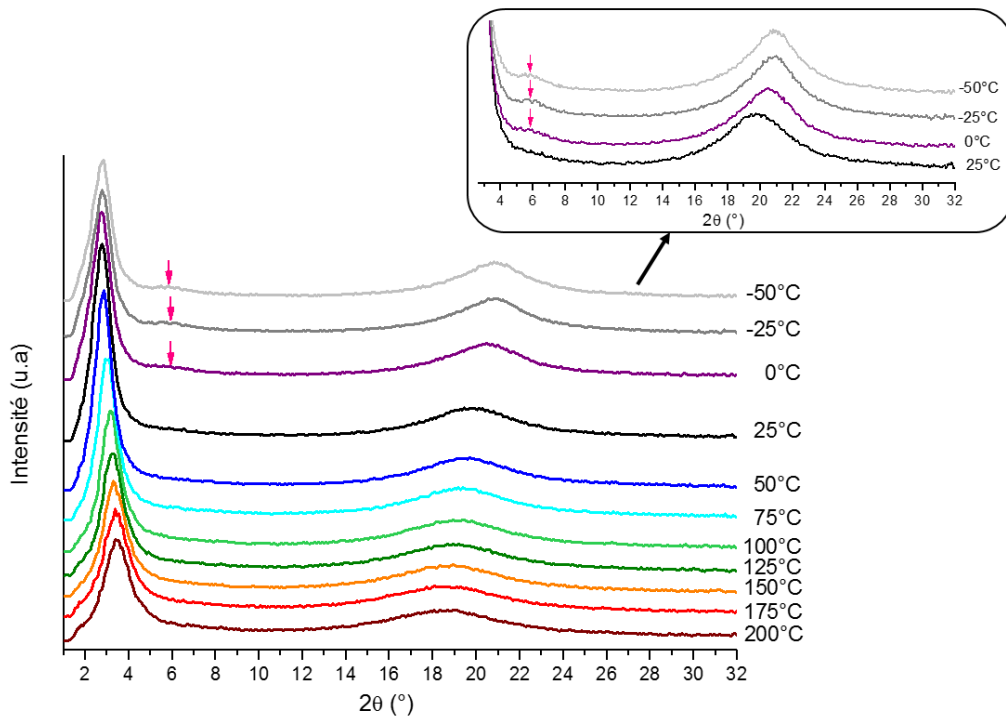


Figure III.20 : Diffractogrammes d'un palmitate d'amidon de pomme de terre en fonction de la température (Refroidissement à 10K/min).

Afin de confirmer ce résultat, plusieurs cycles de chauffe-refroidissement successifs ont été réalisés et dans chaque cas le pic à $2\theta = 6^\circ$ disparaît entre 20 et 50°C lors de la première chauffe puis entre 0 et 20°C lors des chauffes suivantes, et réapparaît vers 0°C au refroidissement. Le pic situé à $2\theta = 21,5^\circ$ est seulement présent à l'état initial du film et disparaît définitivement une fois l'échantillon chauffé au-delà de 50°C.

Comme précisé dans la partie précédente, le pic à $2\theta = 21,5^\circ$ est associé à une organisation des chaînes alkyles latérales en réseau de type α -hexagonal. Or ce film a été obtenu par voie casting et non par thermocompression (cf. chapitre 2.B.3). Étant donné que le pic ne réapparaît pas après que l'échantillon ait subi un traitement thermique il semblerait que cette organisation spatiale des chaînes latérales soit induite par la méthode d'élaboration. Ce résultat est cohérent avec les résultats DSC présentés précédemment puisqu'en première chauffe on observait bien la coexistence de deux phases, dont l'une plus stable que l'autre, tandis qu'en deuxième chauffe seule la phase la moins stable était présente. La formation d'un film de palmitate (C16) d'amidon par voie casting favoriserait donc la formation d'une phase de type α -hexagonal très stable au sein du matériau, contrairement à la thermocompression.

Enfin, un échantillon a été chauffé jusqu'à 200°C puis refroidi à l'ambiante, les pics à $2\theta = 6^\circ$ et $2\theta = 21,5^\circ$ ont donc disparu, et a été conservé 3 mois à température ambiante afin de voir si le vieillissement pouvait permettre la réapparition de ces pics. Après 3 mois, l'allure du diffractogramme est identique à celle de l'échantillon chauffé puis refroidi. Un temps de 3 mois ne permet donc pas de conduire à cette structure stable de type α -hexagonal, ni à la formation du pic à $2\theta = 6^\circ$ qui réapparaissent peut-être après un temps de vieillissement plus important. Leur cinétique de réapparition semble donc relativement lente (> 3 mois).

Le pic à $2\theta = 6^\circ$ réapparaissant au cours du refroidissement en dessous de l'ambiante, plusieurs vitesses de refroidissement ont été testées afin de voir si celle-ci aurait un impact sur la présence et/ou la température d'apparition de ce pic. Pour cela 3 vitesses de refroidissement ont été choisies, 3K/min, 10K/min et 30K/min et les résultats sont présentés sur la figure III.21.

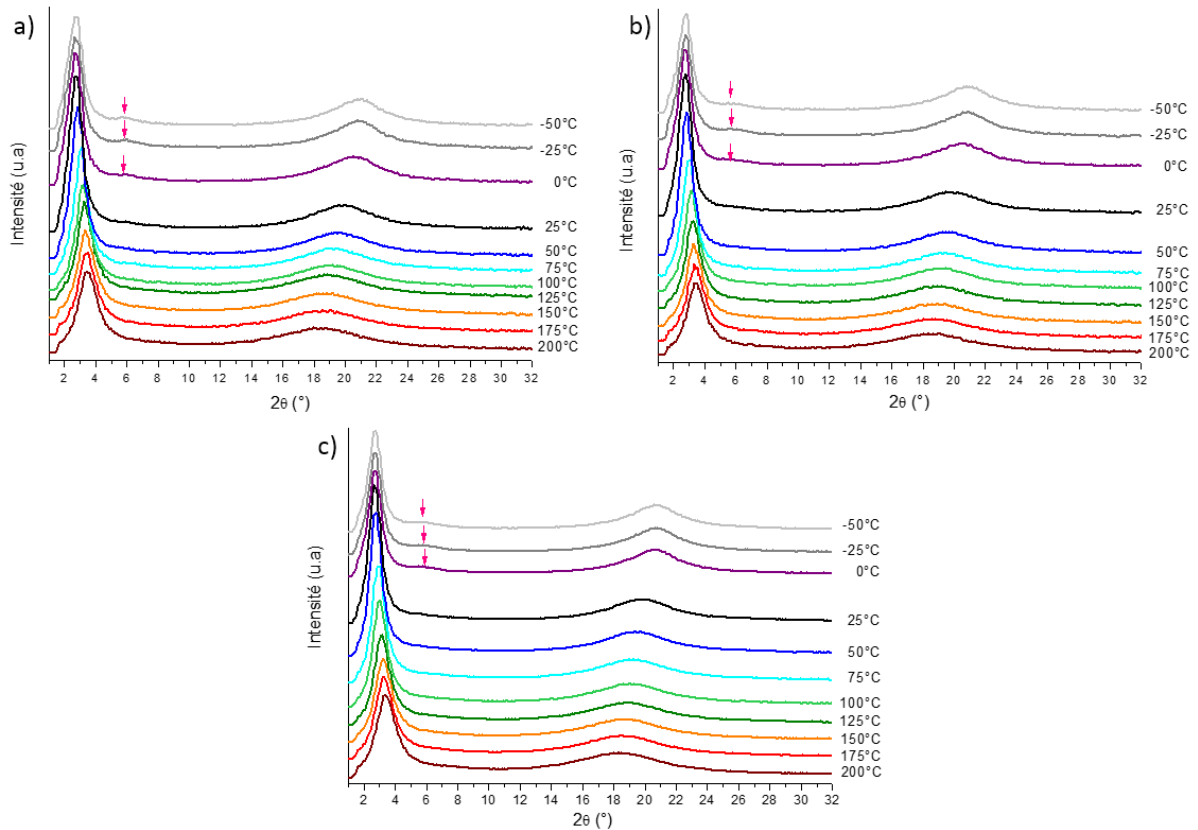


Figure III.21 : Diffractogrammes d'un palmitate d'amidon de pomme de terre en fonction de la température à a) 3K/min, b) 10K/min et c) 30K/min.

Comme on peut le voir la vitesse de refroidissement n'a d'influence ni sur l'allure des spectres, ni sur la température de réapparition du pic à $2\theta = 6^\circ$. La formation de ce pic est donc exclusivement liée à la température à laquelle l'échantillon est placé et ne dépend pas de la cinétique de refroidissement du matériau. Suite à l'étude des transitions thermiques que nous avons vu précédemment, il apparaît que la température de réapparition de ce pic semble corrélée à la température de fusion caractéristique de la structure cristalline des chaînes alkyles. Ceci tendrait à expliquer l'indépendance de la température de réapparition de ce pic vis-à-vis de la vitesse de refroidissement du matériau et est cohérent avec les résultats de DSC présentés précédemment.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il semble donc que le pic à $2\theta = 21,5^\circ$, attribué à une structure de type α -hexagonal des chaînes alkyles, soit due à la méthode d'élaboration du film. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait de pouvoir passer les poudres obtenues directement après la synthèse. Concernant le pic à $2\theta = 6^\circ$ son attribution est plus complexe mais pourrait être dû à une pseudo-organisation locale des chaînes latérales, et plus spécifiquement à des plans liés aux chaînes alkyles, parallèles aux plans contenant les chaînes amyliques. Cette hypothèse est renforcée par les résultats présentés sur la figure III.22 représentant l'intégration azimutale des pics à $2\theta = 2,5^\circ$ et 6° d'un palmitate (C16) d'amidon étiré. En effet, les plans contenant les chaînes amyliques (réflexion à $2\theta = 2,5^\circ$) et le pic relatif à l'interpénétration des chaînes alkyles (réflexion à $2\theta = 6^\circ$) s'orientent effectivement parallèlement à l'axe de sollicitation.

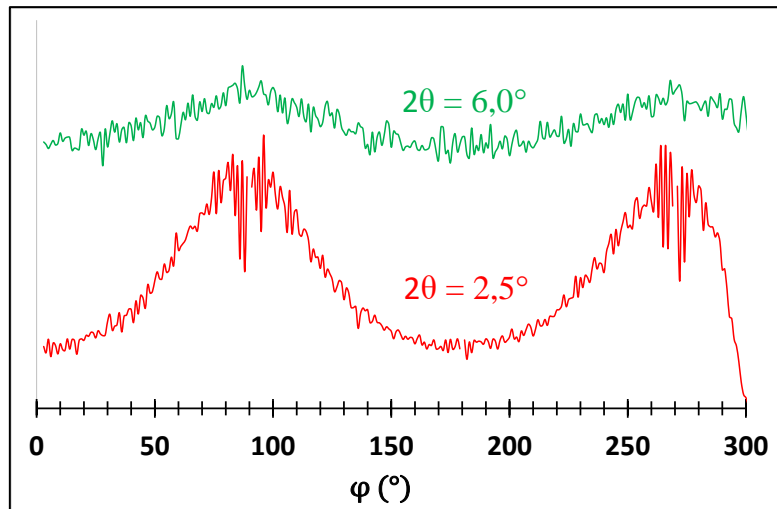


Figure III. 22 : Intégration azimutale des anneaux les plus intenses d'un palmitate d'amidon déformé à 110% à 45°C (axe de traction $\varphi=0^\circ$).

La distance définie par le pic à $2\theta = 6^\circ$ ($d = 1,48$ nm) pourrait donc correspondre à une « longue période » comprenant la zone amorphe et la zone semi-cristalline formée par les chaînes alkyles. Une représentation schématique de cette structure est présentée sur la figure III.23.

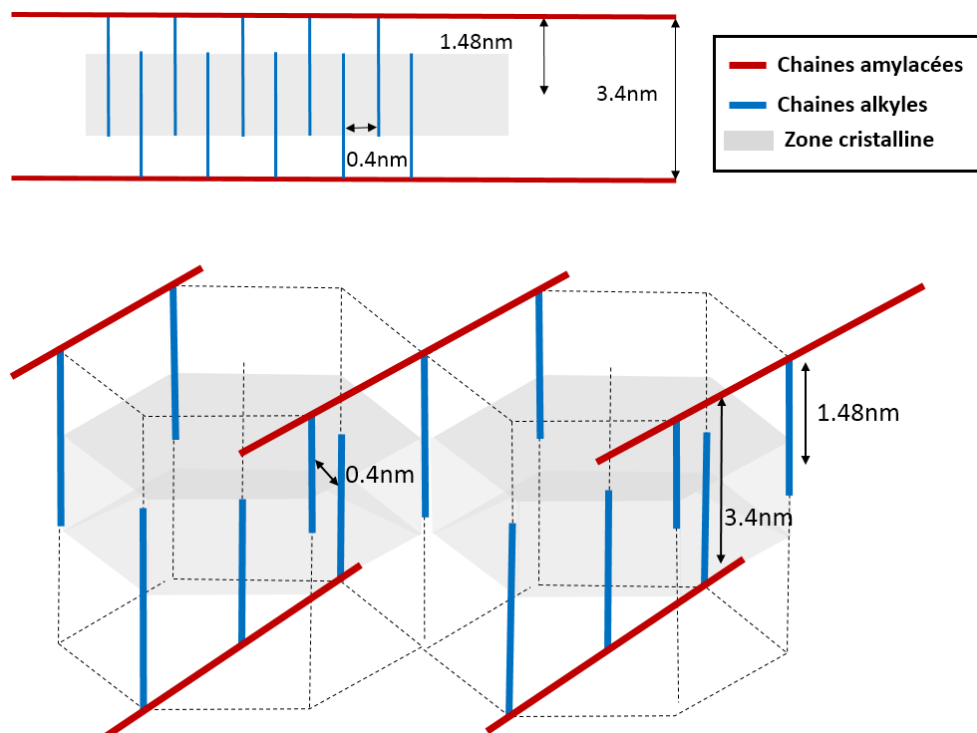


Figure III.23 : Représentation schématique de l'organisation spatiale d'un palmitate d'amidon en 2D et en 3D

IV) Étude du comportement mécanique :

Tout comme pour l'étude des transitions thermiques, pour comparer l'influence de la longueur de chaîne sur les propriétés mécaniques, nous étudierons uniquement les esters de maïs cireux. Pour étudier l'influence du ratio amylose / amylopectine, nous ne comparerons que les longueurs de chaîne suivante : acétate (C2), hexanoate (C6), laurate (C12) et palmitate (C16).

1) Comportement mécanique des matériaux dans les conditions ambiantes (20°C – 50%RH) :

a) Comportement mécanique des lots tests :

Pour sonder l'influence de la dégradation des chaînes amyliques sur le comportement mécanique, mise en évidence précédemment sur les lots tests, des essais ont été réalisés sur des films thermo-compressés et amorphes. Comme l'illustrent la figure III.24 et le tableau III.3, l'origine botanique a peu d'influence sur les propriétés mécaniques, et très peu de différences sont observées entre le lot test et l'amidon correspondant. En effet, hormis pour l'amidon de pomme de terre qui a des valeurs un peu plus faibles, les autres échantillons présentent une contrainte maximale de l'ordre de 40MPa et une déformation à rupture n'excédant pas les 10%.

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux trouvés dans la littérature^{22,33}, comme nous l'avons vu au chapitre 1.

Ainsi, la dégradation engendrée par les conditions de synthèse sur les lots test, en particulier dans le cas du maïs cireux où elle est assez marquée (cf. tableau III.2), n'altère pas de façon significative les propriétés mécaniques des matériaux.

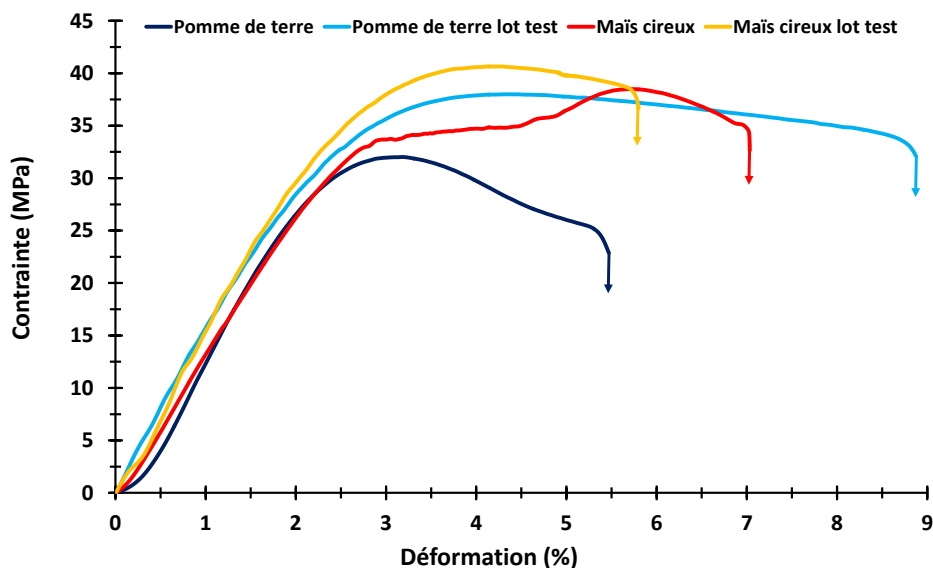


Figure III.24 : Courbes contrainte-déformation à 20°C et 50%RH des amidons et lots tests de pomme de terre et de maïs cireux à la vitesse de déformation $10^{-2} s^{-1}$

	σ_{\max} (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (%)
Amidon pomme de terre	30 ± 3	$5,2 \pm 1,5$
Lot test pomme de terre	39 ± 3	$9,1 \pm 2,2$
Amidon maïs cireux	39 ± 4	$7,4 \pm 2,1$
Lot test maïs cireux	40 ± 7	$5,8 \pm 2,9$

Tableau III.3 : Valeur de déformation à rupture et de contrainte maximale à 20°C et 50%RH des amidons et lots tests de pomme de terre et de maïs cireux.

b) Comportement mécanique des esters d'amidon :

Comme nous l'avons rapporté dans le chapitre 1, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le comportement mécanique est très controversée, notamment concernant l'étude des palmitates (C16) d'amidon, où selon les auteurs un comportement fragile et ductile a été observé. De plus, l'étude du butyrate (C4) et de l'hexanoate (C6) d'amidon est pratiquement inexistante. Par ailleurs, l'influence de l'origine botanique n'a, à notre connaissance, pas été répertoriée pour l'ensemble de la gamme des esters d'amidon.

La figure III.25 représente le comportement en traction uniaxiale des esters d'amidon dans les conditions ambiantes. De façon générale, notons que le niveau de contrainte des esters d'amidon est nettement inférieur à celui de l'amidon thermoplastique ($\approx \sigma = 39 \pm 4$ MPa). Pour remarque, les acétates (C2) d'amidon étant extrêmement fragiles, il ne nous a pas été possible de réaliser des mesures à température ambiante.

Alors que le butyrate (C4) d'amidon présente un comportement très fragile, l'hexanoate (C6), l'octanoate (C8) et le laurate (C12) d'amidon présentent une augmentation de la ductilité avec une déformation à rupture pouvant excéder 30%. Toutefois, cette évolution n'est pas linéaire aussi bien concernant les niveaux de contrainte que les déformations à rupture. L'évolution des niveaux de contrainte peut néanmoins être reliée aux températures de transition vitreuse qui passe de 31 à 20°C lorsque l'on passe des hexanoates (C6) aux octanoates (C8), puis ré-augmente à 32°C pour les laurates (C12) d'amidon. Dans le cas du palmitate (C16) d'amidon on assiste à une diminution marquée de la déformation à rupture et à une augmentation de la contrainte maximale.

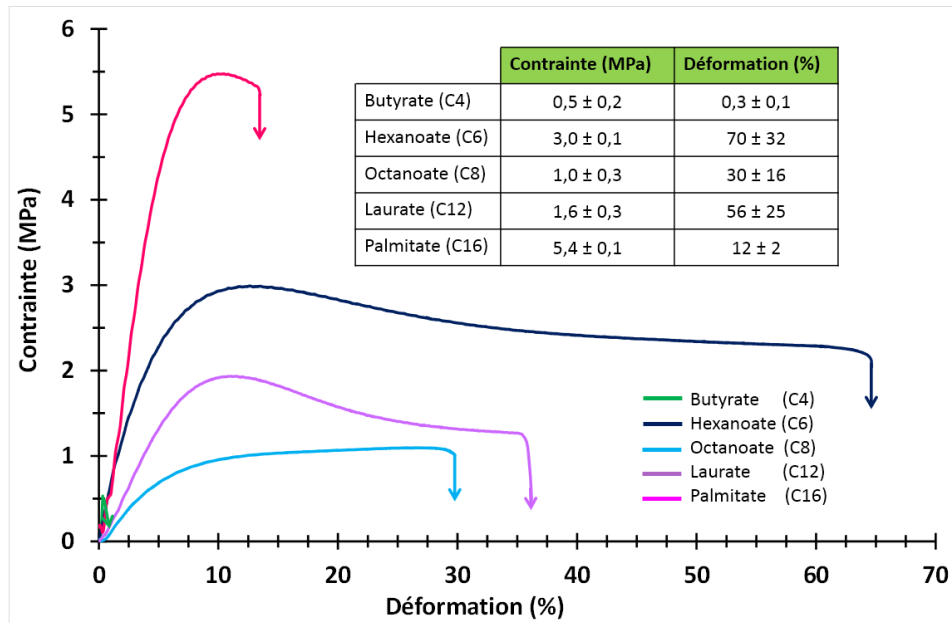


Figure III.25 : Courbes contrainte-déformation des esters d'amidon de maïs cireux sous traction uniaxiale à la vitesse de déformation 10^{-2} s^{-1} à 20°C

Ainsi, pour les acétates (C2) et butyrates (C4) d'amidon, les chaînes alkyles étant plutôt courtes, il semble qu'elles ne plastifient pas suffisamment le matériau pour parvenir à le déformer. De plus, la température de ces matériaux étant nettement supérieure à la température d'essai ceci explique le comportement fragile observé. À partir des hexanoates (C6) d'amidon, la longueur de la chaîne alkyle semble suffisante pour plastifier de manière interne le matériau, comme l'atteste les déformations à rupture pouvant atteindre les 70%. Une transition de type fragile / ductile semble donc avoir lieu entre les butyrates (C4) et les hexanoates (C6) d'amidon. Pour tenter d'expliquer ce résultat, nous avons examiné la quantité de chaîne alkyle nécessaire pour obtenir des échantillons ductiles, dans le cas des triesters d'amidon, et calculé la fraction massique des chaînes greffées (en considérant un degré de substitution de 3 pour simplifier les calculs) par rapport à la fraction massique d'amidon.

Sachant que la masse molaire d'une unité glucose vaut $M \approx 159 \text{ g/mol}$ et que la formule générale d'une chaîne greffée est du type $-\text{OC}-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ on peut calculer la fraction massique des chaînes greffées par rapport à l'ensemble du matériau. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.4 et dans le cas des triesters d'amidon, il semble donc qu'il faille que la fraction massique de chaîne alkyle soit supérieure à celle de la partie amyliacée pour obtenir un matériau ductile. Toutefois, comme l'ont montré Winkler *et al*¹⁰⁵ la température de transition vitreuse des esters d'amidon dépend fortement du degré de substitution. Par conséquent, pour des degrés de substitution plus faible, cette transition fragile / ductile pourrait se situer entre des longueurs de chaînes alkyle différentes.

Chapitre 3 : Étude d'amidon fortement substitués

	M unité glucose (g/mol)	M 3 chaînes esters (g/mol)	Amidon / chaîne ester (%)
Acétate (C2)	159	129	55 / 45
Butyrate (C4)		213	43 / 57
Hexanoate (C6)		297	35 / 65
Octanoate (C8)		381	29 / 71
Laurate (C12)		549	22 / 78
Palmitate (C16)		789	17 / 83

Tableau III.4 : Masse molaire des chaînes greffées en fonction de la longueur de chaîne

Pour les palmitates (C16) d'amidon, un comportement plus fragile est observé avec un niveau de contrainte nettement plus élevé et une déformation à rupture limitée. Ce résultat peut être expliqué par le fait que contrairement aux autres longueurs de chaînes les palmitates sont semi-cristallins à température ambiante. La présence des cristaux augmente la rigidité du matériau, d'où l'élévation du niveau de contrainte, mais a priori ces cristaux ne sont pas aptes à se déformer. Une autre explication pourrait être que pour le palmitate d'amidon de DS=3, une chaîne alkyle de 16 carbones, du fait de son encombrement stérique, inhiberait les enchevêtrements des chaînes amylicées.

Afin de confirmer l'une de ces deux hypothèses, des essais de traction ont été réalisés sur des échantillons ayant subi un traitement thermique de 4h à 70°C afin de faire disparaître les cristaux au sein du matériau comme cela a été vu précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure III.26.

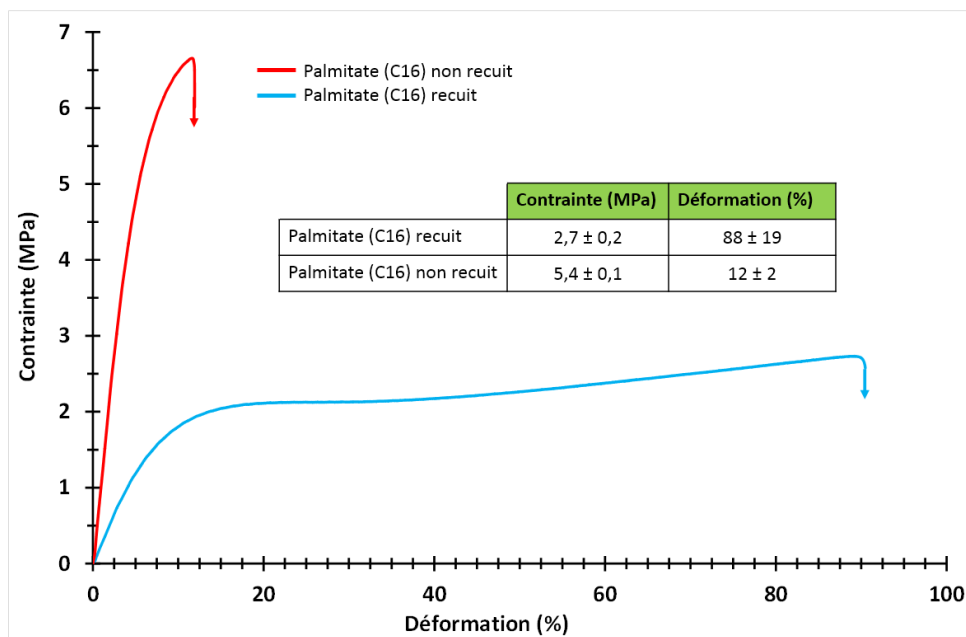


Figure III.26 : Courbes contrainte-déformation d'un palmitate d'amidon de pomme de terre sans et avec un recuit de 4h à 70°C sous traction uniaxiale à la vitesse de déformation $10^{-2} s^{-1}$ à 20°C

On observe que, suite au recuit, et donc suite à la disparition des cristaux au sein du matériau, l'échantillon présente un comportement ductile avec une déformation à rupture de l'ordre de $88 \pm 19\%$ et un niveau de contrainte de $2,7 \pm 0,2$ MPa contre $13 \pm 5\%$ et $6,5 \pm 0,1$ MPa pour l'échantillon initial. Il semble donc que ce soit la présence de cristaux au sein de l'échantillon qui fragilise celui-ci. Ce résultat pourrait également expliquer les résultats controversés dans la littérature concernant les propriétés mécaniques, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.III.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'influence du ratio amylose / amylopectine, on constate que les valeurs de déformation à rupture sont systématiquement plus faibles dans le cas du maïs cireux qui est uniquement composé d'amylopectine comme le montre le tableau III.5. Ce constat a déjà été observé dans le cas des amidons non modifiés⁶⁰ avec différents ratios amylose / amylopectine. Ce phénomène est attribué au fait que l'amylose, du fait de sa structure linéaire, posséderait une capacité naturelle d'étirage plus importante comparée à l'amylopectine de structure ramifiée qui aurait une plus grande facilité à s'enchevêtrer.

	Pomme de terre		Maïs cireux	
	σ_{\max} (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (%)	σ_{\max} (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (%)
Acétate (C2)	$5,6 \pm 2,0$	2 ± 1	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$
Hexanoate (C6)	$1,3 \pm 0,1$	116 ± 15	$3,0 \pm 0,1$	70 ± 32
Laurate (C12) ¹⁰²	$2,5 \pm 0,1$	133 ± 35	$1,6 \pm 0,3$	56 ± 25
Palmitate (C16) ¹⁰²	$6,5 \pm 0,1$	13 ± 5	$5,4 \pm 0,1$	12 ± 2

Tableau III.5 : Valeurs de déformation à rupture et de contrainte maximale des esters d'amidon de pomme de terre et de maïs cireux

Pour conclure il semble donc que pour une même longueur de chaîne alkyle, le ratio amylose / amylopectine influe sur l'étirabilité des matériaux, et que l'absence d'amylose dans le cas du maïs cireux limite fortement l'enchevêtrement des chaînes amyliques, d'où les résultats obtenus. Par ailleurs, la longueur de la chaîne alkyle joue également un rôle puisque trop courte (C2 et C4) ou trop longue, (C16) du fait de leur cristallisation, les matériaux sont fragiles. En revanche pour des longueurs de chaîne intermédiaires (C6 à C12) un comportement ductile est observé.

2) Évolution structurale induite sous déformation :

Comme nous venons de le voir, les esters d'amidon sont constitués d'une « phase » contenant les chaînes alkyles, et d'une autre contenant les chaînes amyliques. Nous allons à présent étudier l'évolution structurale au cours de la déformation des esters d'amidon de longueur de chaînes alkyle différentes.

a) Cas des acétates d'amidon :

Comme vu au paragraphe précédent, en dessous de sa température de transition vitreuse, l'acétate d'amidon présente un comportement fragile. En revanche si l'on se place bien au-dessus de celle-ci ($T_d \gg 140^\circ\text{C}$) le matériau peut se déformer comme le montre la figure III.27. À l'état vitreux, entre 140°C et 160°C , une chute très importante du niveau de contrainte est observée et le matériau reste fragile, avec un module de Young autour de 3 ± 1 MPa.

Cependant, lorsque la température d'étirage est nettement supérieure à la température de transition vitreuse ($T_d \gg T_g$), le comportement change radicalement et l'échantillon présente une ductilité accrue avec des taux de déformation à rupture excédant les 100%. Pour ces températures, on peut également observer que les contraintes mesurées sont très faibles en raison du caractère amorphe du matériau. Enfin, aucun durcissement de la matière n'est observé dans toute la gamme de température étudiée. Au vu de l'allure de la courbe, il semble donc qu'étiré nettement au-dessus de sa température de transition vitreuse l'échantillon présente plutôt un comportement de type écoulement visqueux.

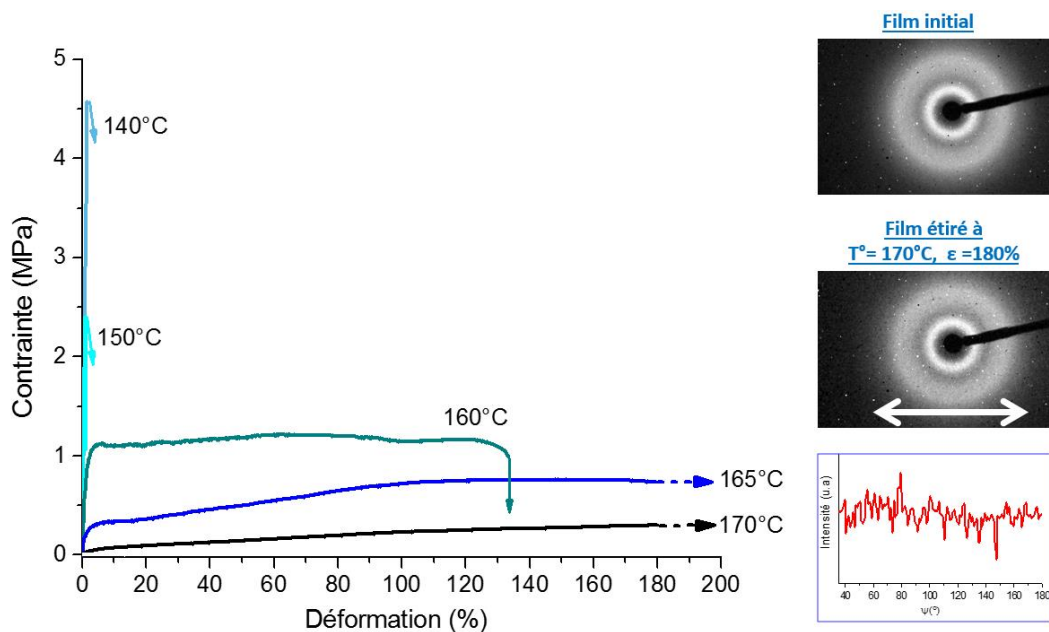


Figure III.27: Courbes contrainte-déformation du film d'acétate de pomme de terre sous traction uniaxiale à la vitesse de déformation 10^{-2} s^{-1} à différentes températures et intégration azimutale de l'anneau le plus intense ($2\theta = 9^\circ$)

Afin d'aller plus loin en ce qui concerne l'évolution structurale du matériau au cours d'essais de traction uniaxiale réalisés au-dessus de sa température de transition vitreuse, des clichés WAXS ont été enregistrés *ex situ* avant et après étirement (figure III.27). A noter qu'afin d'empêcher toute relaxation macromoléculaire éventuelle, les échantillons ont été refroidis à -55°C grâce à une bombe réfrigérante KÄLTE 75 SUPER directement à la fin de l'essai avant leur décharge.

L'analyse qualitative des clichés, ainsi que l'intégration azimutale de la réflexion la plus intense ($2\theta = 9^\circ$), correspondant aux plans des chaînes amyloacées, ne montrent clairement aucune orientation macromoléculaire dans l'échantillon. Cela peut suggérer que des désenchevêtrements des chaînes d'amylose et d'amylopectine surviennent pendant l'étirement.

Toutefois, les conditions de synthèse de ces échantillons étant assez « agressives » (cf. chapitre 2. I.A.1), il est également possible que les chaînes d'amidon aient été fortement hydrolysées au cours du processus, et qu'elles soient donc trop courtes pour participer au réseau d'enchevêtrement et pouvoir s'orienter au cours de l'étirage. Pour l'acétate d'amidon de maïs cireux, les résultats mécaniques et structuraux sont similaires, avec cependant des niveaux de contrainte nettement inférieurs à ceux observés pour l'acétate d'amidon de pomme de terre.

b) Cas des hexanoates, octanoates et laurates d'amidon :

Comme vu dans la partie précédente, les hexanoates (C6), octanoates (C8) et laurates (C12) d'amidon présentent un comportement ductile à température ambiante. Afin d'aller plus loin en ce qui concerne l'évolution structurale de ces matériaux, des clichés WAXS ont été enregistrés *ex situ* avant et après étirement (figure III.28). Là encore afin de prévenir toute relaxation macromoléculaire éventuelle, les échantillons ont été refroidis à -55°C avant décharge comme précédemment.

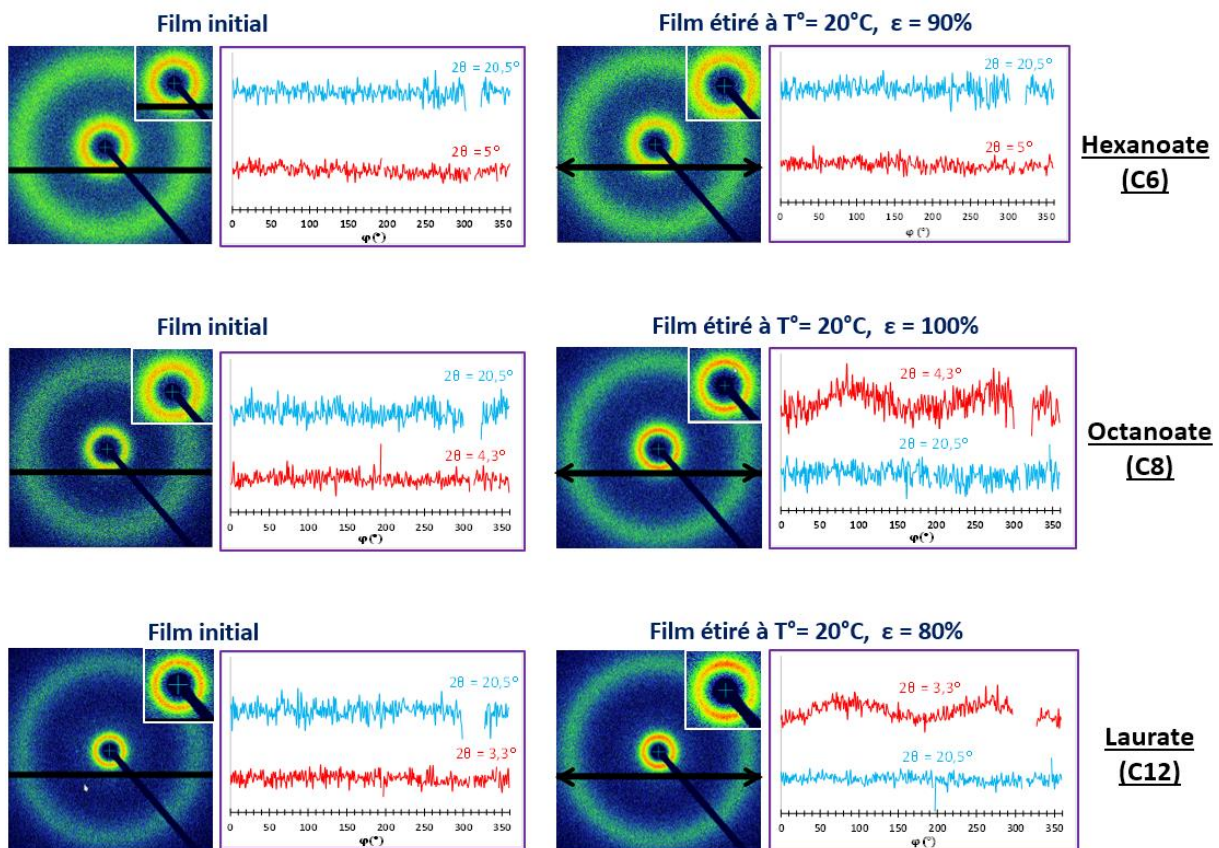


Figure III.28: Clichés de diffraction et intégration azimutale de l'anneau le plus intense et du halo amorphe à $2\theta = 20,5^{\circ}$ des hexanoate, octanoate et laurate d'amidon de pomme de terre avant et après déformation sous traction uniaxiale.

L'analyse qualitative des clichés ainsi que l'intégration azimutale de la réflexion la plus intense ne montrent clairement aucune orientation macromoléculaire dans l'hexanoate (C6) tout comme dans le cas des acétates (C2) d'amidon. Ainsi, soit comme dans le cas des acétates (C2)

d'amidon une relaxation des chaînes amyliques a lieu au cours de l'étirage, soit celle-ci se déroule entre la décharge de l'échantillon et l'analyse WAXS malgré les précautions expérimentales. En effet, contrairement au cas des acétates (C2) où les chaînes pouvaient être suffisamment courtes pour empêcher leur enchevêtrement, ici les chaînes amyliques sont très peu dégradées au cours de la synthèse (cf. § II.1.a) et donc participent au réseau d'enchevêtrement.

Dans le cas de l'octanoate (C8) et du laurate (C12) d'amidon, l'intégration azimutale de la réflexion la plus intense ($2\theta = 4,3^\circ$ et $3,3^\circ$ respectivement) montre clairement une orientation macromoléculaire dans l'échantillon. En effet, dans les deux cas, le cliché de diffraction correspondant au film initial présente des anneaux d'intensité homogène, ce qui signifie que la structure en « feuillets » décrite précédemment est isotrope. En revanche, le cliché de diffraction associé au film déformé montre que l'intensité de l'anneau le plus intense (correspondant à $2\theta = 4,3^\circ$ et $2\theta = 3,3^\circ$ respectivement) est hétérogène avec la présence de maxima d'intensité aux équateurs. Ceci est confirmé par les intégrations azimutales qui nous indiquent que les chaînes d'amidon s'orientent dans le sens de sollicitation. Cette orientation est par ailleurs d'autant plus marquée sur les clichés de diffraction que la longueur de la chaîne alkyle est grande. Deux interprétations sont possibles : soit l'orientation des chaînes amyliques est d'autant plus importante que la chaîne alkyle est longue ; soit plus la longueur de la chaîne alkyle est grande, plus le temps de relaxation des chaînes amyliques est important. En revanche étonnamment, aucune orientation de la phase amorphe n'est observée.

c) Cas des palmitates d'amidon :

De la même façon que pour les acétates d'amidon, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse des matériaux, soit à 45°C , afin de pouvoir les déformer. La courbe contrainte-déformation de cet échantillon est présentée sur la figure III.29.

Comme vu dans la partie précédente, lorsqu'il est étiré en dessous de sa température de transition vitreuse, le matériau est fragile avec un module de Young de 122 ± 2 MPa.

Lorsqu'on se place au-dessus de la température de transition vitreuse, l'échantillon présente un comportement ductile avec un taux de déformation à rupture supérieure à 100%. Comme attendu la contrainte maximale mesurée à 45°C est nettement plus faible qu'à température ambiante ($\sigma_{20} = 6,5$ MPa et $\sigma_{45} = 1$ MPa). Enfin, aucun durcissement de la matière n'est observé à 45°C .

Concernant l'évolution structurale du matériau au cours d'essai de traction uniaxiale à 45°C , des clichés WAXS ont été enregistrés *ex situ* avant et après étirement (figure III.29). De la même façon que précédemment, afin de prévenir toute relaxation macromoléculaire éventuelle, les échantillons ont été refroidis à -55°C avant la décharge.

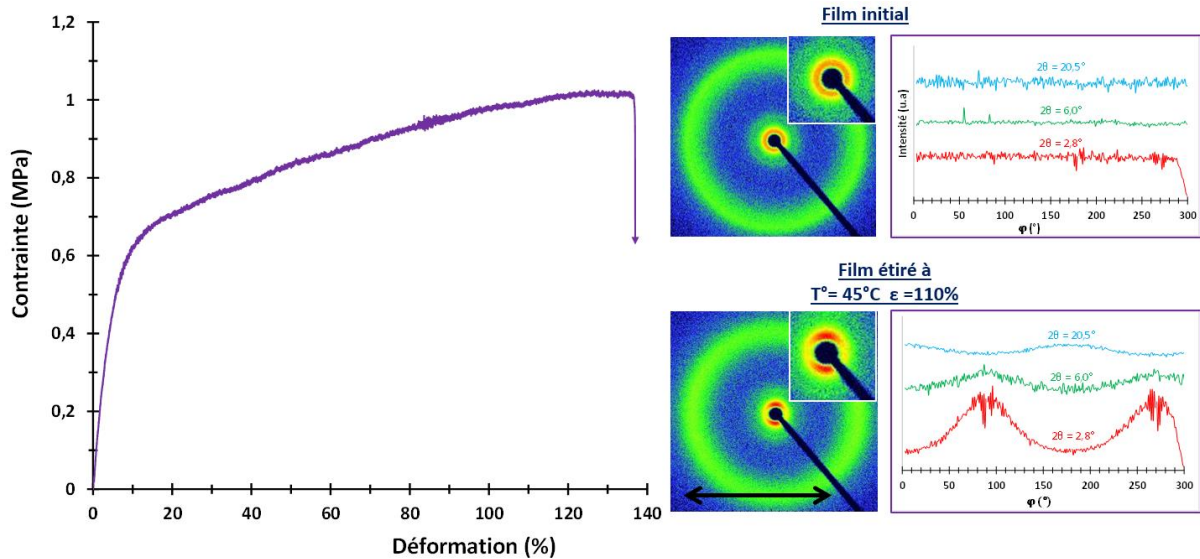


Figure III.29: Courbe contrainte-déformation du film de palmitate de pomme de terre sous traction uniaxiale à la vitesse de déformation 10^{-2} s^{-1} à 45°C et intégration azimutale des anneaux les plus intenses et du halo amorphe à $2\theta = 20,5^\circ$.

L'analyse qualitative des clichés ainsi que les intégrations azimutales des réflexions les plus intenses ($2\theta = 2,5^\circ$; $6,0^\circ$ et $20,5^\circ$) montrent clairement une orientation macromoléculaire dans l'échantillon. En effet, alors que le cliché de diffraction correspondant au film initial présente des anneaux d'intensité homogène, le cliché de diffraction correspondant au film déformé à 110% montre clairement que l'intensité de l'anneau le plus intense (correspondant à $2\theta = 2,5^\circ$) est hétérogène avec la présence de maxima d'intensité aux équateurs. Ceci nous confirme ce qui a été vu précédemment, à savoir que les chaînes d'amidon s'orientent dans le sens de sollicitation. Si l'on réalise les intégrations azimutales des réflexions à $2\theta = 2,5^\circ$ et $6,0^\circ$, on observe que les chaînes amylicées ainsi que le pic représentant l'interpénétration des chaînes s'orientent parallèlement à l'axe de sollicitation. Si l'on réalise l'intégration azimutale correspondant à la réflexion $2\theta = 20,5^\circ$ associé à l'amorphe, en particulier des chaînes alkyles, on remarque que l'amorphe s'oriente également mais perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Ceci est en bonne cohérence avec le modèle structurel proposé précédemment (cf. figure III.23).

V) Conclusion :

Cette étude réalisée sur les esters d'amidon nous a permis de mettre en évidence l'influence de la longueur de la chaîne alkyle et du rapport amylose / amylopectine sur la structure et les propriétés thermomécaniques de cette famille de matériau.

La synthèse induit une dégradation du substrat amylicé, néanmoins celle-ci n'altère pas de façon significative les propriétés thermomécaniques des échantillons obtenus. Un haut degré de substitution (proche de 3) est atteint pour la plupart des échantillons et ceux-ci sont globalement hydrophobes.

La substitution des fonctions hydroxyle de l'amidon par des fonctions esters augmente la stabilité thermique des échantillons. Concernant le comportement thermique, une température de transition vitreuse dépendante de la longueur de la chaîne greffée est observée. Entre les acétates (C2) et les octanoates (C8) d'amidon, la température de transition vitreuse diminue de 140°C à 20°C ce qui montre que les chaînes alkyles plastifient de manière interne le matériau. Toutefois, lorsque la longueur de chaîne augmente, une ré-augmentation de la température de transition vitreuse est observée. Ceci a été expliqué par le fait que lorsque les chaînes alkyles deviennent trop longues, elles entravent le mouvement des chaînes amylicées. De plus, dans le cas du palmitate (C16) d'amidon une fusion autour de la température ambiante est constatée.

D'un point de vue structural, les esters d'amidon présentent une structure en feuillets dans laquelle les chaînes amylicées sont contenues dans des plans séparés par les chaînes alkyles qui s'interpénètrent si elles sont suffisamment longues, et peuvent également cristalliser comme c'est le cas des palmitates d'amidon.

L'évolution de la structure avec l'augmentation de la température a révélé une diminution de la distance inter-réticulaire entre les plans des chaînes amylicées, d'autant plus importante que la longueur de la chaîne alkyle est grande. Cette observation a été associée à un changement conformationnel des chaînes alkyles, passant d'une conformation majoritairement Trans, à un arrangement contenant plus de conformations Gauche lorsque la température augmente et passe au-dessus de la température de transition vitreuse.

S'agissant des propriétés mécaniques à température ambiante, deux types de comportement sont observés selon la longueur de la chaîne alkyle. Alors qu'un comportement fragile est observé pour les acétates (C2) et butyrates (C4) d'amidon, une augmentation de la ductilité est constatée pour les hexanoates (C6) jusqu'aux laurates (C12) d'amidon avec un taux de déformation supérieur ou égal à 100%. Une transition de type fragile / ductile semble avoir lieu entre les butyrates et hexanoates d'amidon, liée probablement à la chute de la température de transition vitreuse entre le butyrate et l'hexanoate d'amidon. Afin de déterminer plus rigoureusement l'impact de la longueur de la chaîne alkyle sur le comportement mécanique, il serait judicieux de réaliser des essais à un écart ΔT ($T_{\text{essai}} - T_g$) constant. Pour les palmitates (C16) d'amidon un comportement plus fragile est de nouveau observé, qui peut être expliqué par le fait qu'une partie des chaînes alkyles est cristallisée. En effet, lorsque ces cristaux sont absents du matériau, celui-ci présente un comportement ductile avec un taux de déformation d'environ 90%.

L'origine botanique influe sur la rigidité des matériaux et sur leur étirabilité puisque, pour une même longueur de chaîne alkyle, une chute importante de la contrainte maximale et de la

déformation à rupture est observée entre les esters à base d'amidon de pomme de terre et ceux à base de maïs cireux. L'absence d'amylose dans le cas du maïs cireux limite fortement l'enchevêtrement des chaînes amyliques et donc diminue fortement la contrainte maximale des matériaux.

Le suivi de l'évolution structurale au cours de la déformation a été réalisé à partir des clichés WAXS enregistrés *ex situ* avant et après étirement. Ceux-ci nous ont permis de montrer que pour des chaînes alkyles allant des acétates (C2) aux hexanoates (C6) aucune orientation macromoléculaire n'a été observée ce qui semble indiquer que comme dans le cas de l'amidon on aurait une déformation gouvernée par des mécanismes préservant l'isotropie des matériaux³³. En revanche, pour des chaînes alkyles plus longues, les chaînes amyliques s'orientent parallèlement à l'axe de sollicitation au cours de l'étirage. Enfin, dans le cas des palmitates d'amidon, une orientation des chaînes alkyles perpendiculairement au sens d'étirage est observée, ce qui est cohérent avec le modèle structural proposé. Néanmoins, malgré ces résultats il n'est pas possible en l'état de proposer un mécanisme de déformation précis de ces matériaux.

PARTIE B : Étude des hydroxydodécyl-éthers d'amidon :

Trois hydroxydodécyl-éthers d'amidon de pomme de terre de degré de substitution 0,4 ; 1,3 et 1,6 ont été étudiés. Ces échantillons seront parfois comparés à un laurate d'amidon (ester C12) afin de déterminer l'influence de la liaison ester versus hydroxyalkyl-éther sur les propriétés obtenues. Toutefois, les degrés de substitution des hydroxydodécyl-éthers et du laurate d'amidon étant différents, l'influence de la fonction chimique substituée sur les propriétés physiques n'est pas toujours possible à déterminer.

I) Sensibilité à l'eau des matériaux et caractérisation structurale :

Pour ces échantillons, le degré de substitution a été déterminé par analyse élémentaire ¹²⁷.

1) Sensibilité à l'eau des matériaux :

Trois humidités différentes ont été étudiées : 30, 50 et 80%RH. Pour ces matériaux, les groupements greffés sur l'amidon possèdent également une fonction hydroxyle. De ce fait, le nombre de fonction hydroxyle disponible est le même que celui de l'amidon natif de départ, on peut donc s'attendre à ce que les échantillons soient aussi hygroscopiques que l'amidon non modifié. Néanmoins, comme on peut le constater dans le tableau III.6, même pour un degré de substitution de 0,4 le pourcentage de reprise en eau des matériaux est nettement inférieur à ce que l'on observe pour un film d'amidon thermoplastique amorphe. Ce résultat est d'autant plus marqué que l'humidité relative est importante. À noter que, malgré la présence de fonctions hydroxyle au sein du matériau, ce résultat nous indique qu'elles sont peu accessibles par les molécules d'eau, probablement due à la longueur suffisamment importante de la chaîne alkyle. La différence de résultat obtenue entre l'ester d'amidon en C12 et l'hydroxydodécyl-éther de degré de substitution 1,6 s'explique probablement par la différence de degré de substitution entre les deux échantillons.

Échantillon	30%RH	50%RH	80%RH
Amidon thermoplastique	5,8	11	17
Hydroxy-éther (C12) DS=1,6	0,9	1,5	2,7
Hydroxy-éther (C12) DS=1,3	0,9	1,7	3,3
Hydroxy-éther (C12) DS=0,4	2,3	3,6	7,7
Ester (C12) ; DS≈3	/	≈ 0,9	/

Tableau III.6: Pourcentage de reprise en eau (wt%) des hydroxydodécyl-éthers d'amidon, de l'amidon thermoplastique et du laurate d'amidon de DS ≈ 3

2) Détermination des coefficients de diffusion :

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation de cette famille de matériaux, les coefficients de diffusion ont été déterminés à partir des hypothèses et de la méthode décrites dans le chapitre 2 paragraphe II.2.a. Pour rappel, les coefficients de diffusion D ont été déterminés expérimentalement à partir de la pente α des courbes $\frac{M(t)}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$ sur l'intervalle $0 \leq \frac{M(t)}{M_\infty} \leq 0,5$. Les résultats sont présentés sur la figure III.30 ci-dessous.

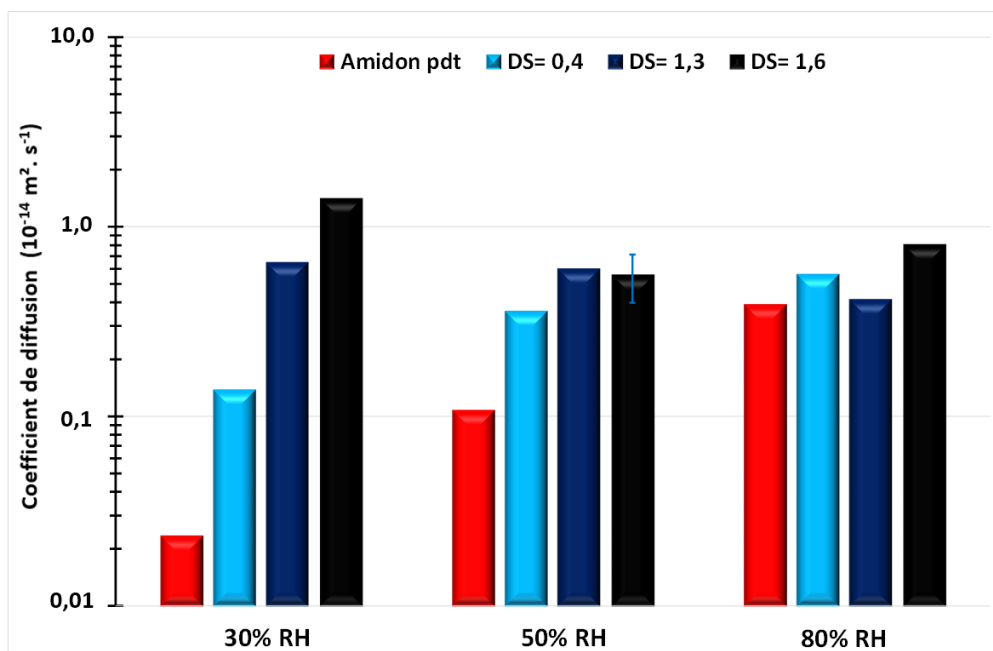


Figure III.30 : Coefficients de diffusion des hydroxydodécyl-éthers d'amidon et de l'amidon thermoplastique à 20°C et à 30%, 50% et 80% RH

Tout d'abord, on remarque que le coefficient de diffusion des hydroxydodécyl-éthers est plus élevé que celui de l'amidon thermoplastique et que ce dernier tend à augmenter avec le degré de substitution. Ceci nous indique que la substitution des fonctions hydroxyle par des fonctions hydroxydodécyl-éther favorise la mobilité des molécules d'eau au sein des matériaux.

L'augmentation du coefficient de diffusion avec le degré de substitution est d'autant plus marquée que l'humidité relative est faible. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus le degré de substitution est important, plus les groupements greffés sont placés à intervalle régulier le long des chaînes amyliques, et plus ces dernières sont écartées les unes des autres ce qui faciliterait la diffusion des molécules d'eau au sein du matériau.

3) Caractérisation structurale :

a) Étude à température ambiante :

Les diffractogrammes à température ambiante des hydroxydodécyl-éthers d'amidon sont rapportés sur la figure III.31 et montrent que ceux-ci sont amorphes comme en témoigne l'absence de pics de diffraction et le large halo amorphe vers $2\theta = 20^\circ$. Par ailleurs, un second pic de diffraction aux plus bas angles ($2\theta \approx 2,8-3^\circ$) est observé, comme pour les esters d'amidon, quel que soit le degré de substitution. Si l'on compare les diffractogrammes des films ayant une histoire thermique comparable, on remarque que le fait de remplacer la fonction ester par une fonction hydroxyalkyl-éther ne modifie que très peu la position de ce pic : on passe de $2\theta = 2,8^\circ$ dans le cas de l'hydroxydodécyl-éther de DS=1,6 à $2\theta = 3,3^\circ$ pour le laurate d'amidon (ester C12) avec un degré de substitution d'environ 3. Cette légère augmentation de la distance inter-réticulaire entre les deux fonctions chimiques peut s'expliquer par le fait que la longueur de la liaison C-OR dans le cas des éthers d'amidon est légèrement plus grande que dans le cas des esters ($d_{\text{éther}} = 0,143$ nm et $d_{\text{ester}} = 0,136$ nm). On constate également que plus le degré de substitution est important, plus l'intensité du pic à $2\theta \approx 3^\circ$ semble importante.

Ainsi, il semble que l'organisation structurale soit similaire à celle observée pour les esters d'amidon, à savoir une organisation des chaînes amyliques en plans parallèles séparés par les chaînes greffées comme illustré sur la figure III.10. Cette organisation semble donc indépendante de la fonction chimique de la chaîne substituée et est présente dès des degrés de substitution faibles (DS \approx 0,4). Néanmoins, pour l'échantillon de DS=0,4 la largeur du pic est relativement importante en comparaison des échantillons de DS=1,3 et DS=1,6. Cela traduit qu'à faible degré de substitution, lorsque les cycles glucosiques ne contiennent pas tous des chaînes hydroxyalkyl-éthers (DS<1) le matériau est moins bien structuré.

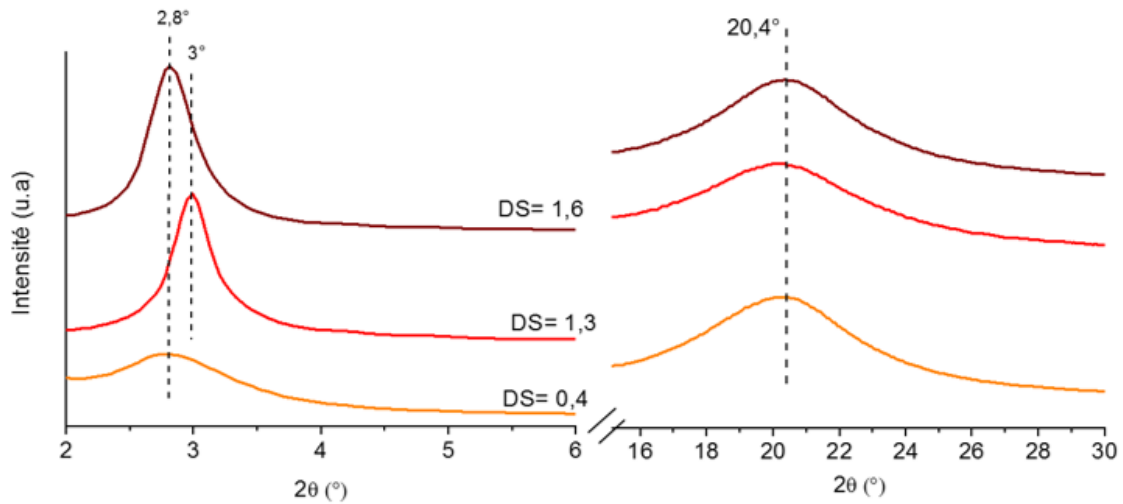


Figure III.31 : Diffractogrammes des hydroxydodécyl-éthers d'amidon de degré de substitution compris entre 0,4 et 1,6.

b) Étude en fonction de la température :

De la même façon que pour les esters d'amidon, des essais en température ont été réalisés afin d'étudier l'évolution du pic aux bas angles ($2\theta \approx 3^\circ$) en fonction de la température. De manière identique, un déplacement du pic vers des angles 2θ plus grands est observé lorsque la température augmente comme le montre la figure III.32a). Ce déplacement est réversible lorsqu'on refroidit l'échantillon. Notons toutefois que le déplacement de ce pic n'est pas proportionnel à la température tout comme l'illustre la figure III.32b). En effet, il semble que jusqu'à une température d'environ 125°C , la distance inter-réticulaire soit pratiquement constante, puis elle diminue brutalement passé cette température. Tout comme dans le cas du laurate d'amidon, on peut supposer que cette rupture de pente soit due au passage de la température de transition vitreuse de cet échantillon. Ce résultat sera confirmé dans la partie suivante.

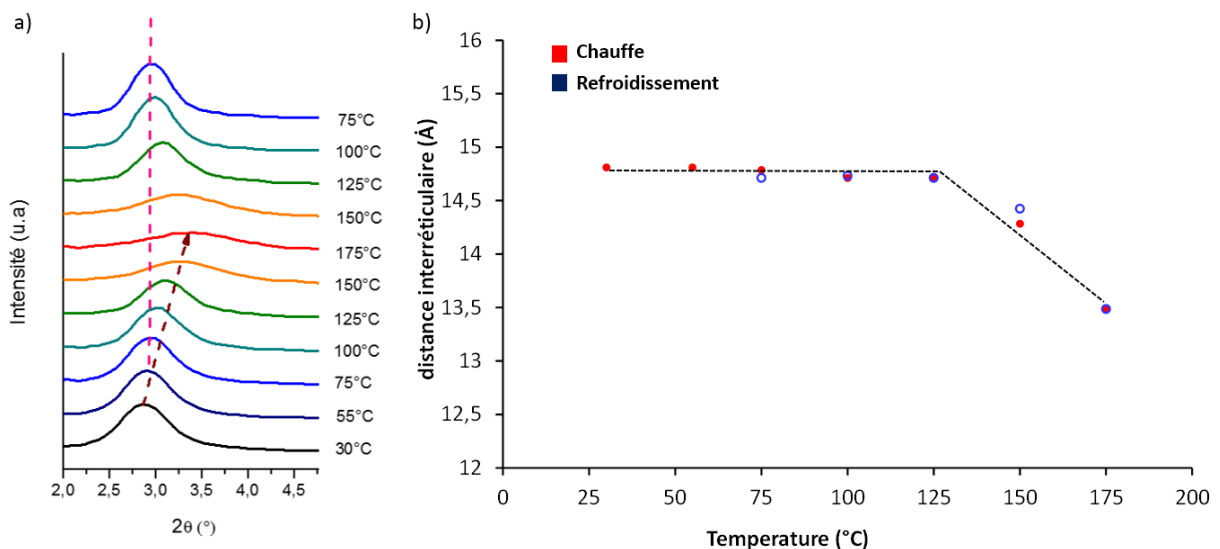


Figure III.32 : a) Diffractogrammes et b) Graphique représentant l'évolution de la distance inter-réticulaire de l'hydroxydodécyl-éther d'amidon de DS = 1,6 (- chauffe, - refroidissement).

Comme dans le cas des esters d'amidon, la diminution de la distance inter-réticulaire est interprétée par un changement de conformation de Trans vers Gauche des chaînes alkyles des fonctions hydroxydodécyl-éthers avec l'augmentation de la température. Des résultats similaires sont obtenus pour les degrés de substitution 0,4 et 1,3.

Il semble donc que la nature de la liaison chimique (hydroxyalkyl-éther vs ester) et le degré de substitution n'ont pas d'impact sur la structure des matériaux obtenus.

II) Étude du comportement thermique :

1) Stabilité thermique des échantillons :

Comme l'illustre la figure III.33, deux pertes de masse sont observées pour l'ensemble des échantillons. La première perte de masse est associée à l'évaporation de l'eau contenue dans le matériau et comme attendu, lorsque le degré de substitution augmente la quantité d'eau perdue vers 100°C diminue en accord avec les résultats DVS.

La seconde perte de masse, correspondant à la température de dégradation de nos différents échantillons, tend à augmenter avec le degré de substitution comme le montre la figure III.33. Notons que pour des degrés de substitution de 1,3 et 1,6 celle-ci est identique et a augmenté d'environ 80°C par rapport à celle de l'amidon natif. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Teramoto *et al*¹¹² sur les propyl amidon.

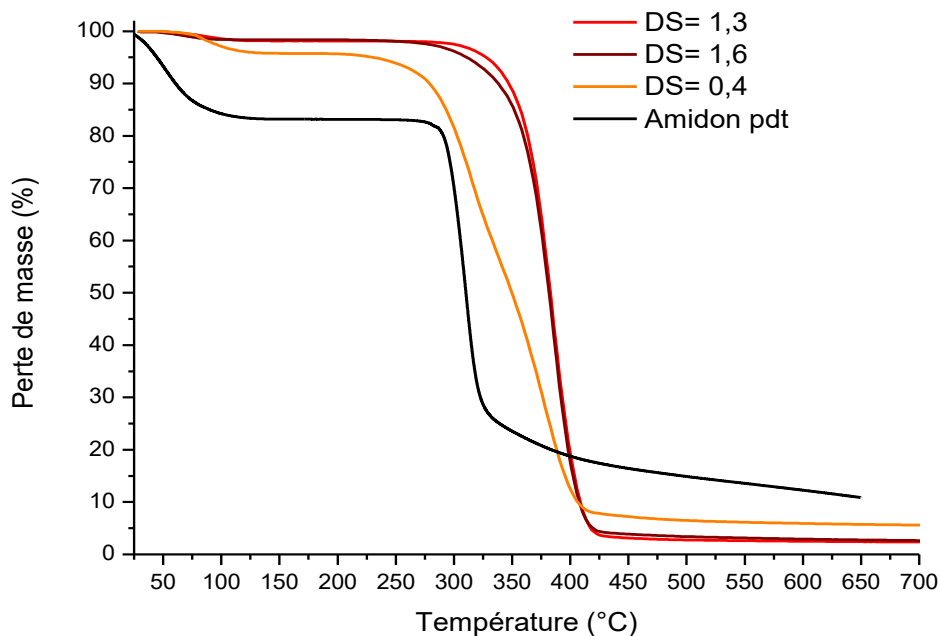


Figure III.33: Courbes ATG de l'amidon de pomme de terre et des hydroxydodécyl-éthers de DS=0,4 à 1,6 stockés 1 semaine à 20°C et 50%RH

La substitution des fonctions hydroxyle par des fonctions hydroxyalkyl-éther, pour un degré de substitution suffisamment élevé ($DS > 1$), tend donc à augmenter la stabilité thermique des matériaux. Pour un degré de substitution inférieur à 1, une dégradation plus progressive est observée (cas de l'hydroxydodécyl-éther de $DS=0,4$), avec une première pente due à la dégradation de la phase amylicée et une seconde due aux chaînes hydroxyalkyl-éthers, qui peut suggérer comme dans le cas des esters que l'on a un matériau hétérogène. Ainsi il semble qu'un degré de substitution supérieur ou égale à 0,4 est nécessaire si l'on souhaite obtenir un matériau homogène.

Si l'on compare l'hydroxydodécyl-éther de degré de substitution le plus élevé avec le laurate d'amidon de degré de substitution proche de 3 (figure III.34), on observe que la température de dégradation est identique. Ceci indique que la nature de la liaison chimique n'a pas d'impact sur la stabilité thermique du matériau, et qu'au-delà d'un degré de substitution d'environ 1,5 la température de dégradation n'évolue plus. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus sur des esters d'amidon en C18 de degré de substitution variables ¹⁰⁵.

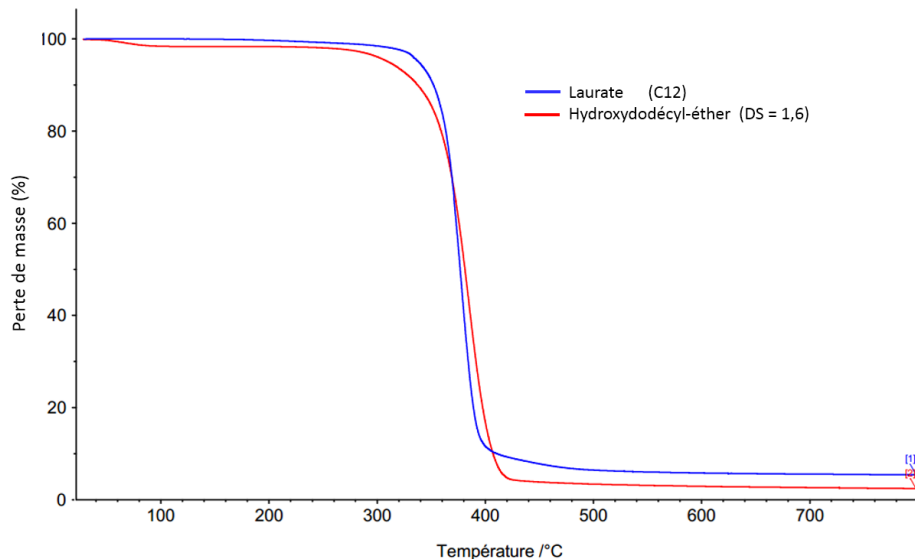


Figure III.34: Courbes ATG de l'hydroxydodécyl-éther de $DS=1,6$ et du laurate d'amidon de $DS \approx 3$

2) Étude du comportement thermique :

N'ayant pas réussi à mettre en évidence un saut de C_p par analyse DSC pour ces échantillons, des mesures dynamiques mécaniques en torsion en géométrie plan-plan ont été réalisées pour tenter de palier à ces inconvénients et de déterminer une relaxation associée à la transition vitreuse. Seuls les échantillons de degré de substitution élevés ($DS=1,3$ et $1,6$) ont pu être analysés, car pour l'échantillon de degré de substitution 0,4 il n'a pas été possible de passer à l'état fondu sans le dégrader. Afin de réaliser ces essais, l'échantillon préalablement fondu a été refroidi jusqu'à 60°C , puis fondu à nouveau. Les résultats sont présentés sur la figure III.35. Comme on le constate, le maximum de $\tan(\delta)$ (que l'on associera à la température de transition

vitreuse) semble d'autant plus élevé que le degré de substitution est faible. Ainsi nous avons pu estimer une température de transition vitreuse de 145°C et de 160°C pour les échantillons de degré de substitution 1,6 et 1,3 respectivement.

De plus, la température de transition vitreuse des hydroxydodécyl-éthers est particulièrement élevée comparée à celle des triesters d'amidon de longueur de chaîne alkyle équivalente ($T_g \approx 30^\circ\text{C}$). Néanmoins, il est difficile de conclure sur l'influence de la nature de la liaison chimique sur ce résultat, principalement à cause de la forte dépendance de la température de transition vitreuse au degré de substitution.

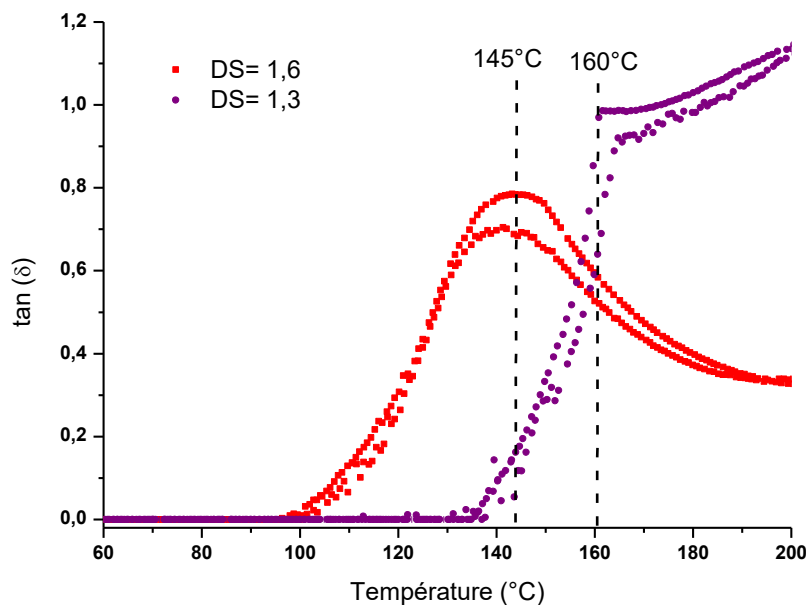


Figure III.35: Évolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température des hydroxydodécyl-éthers de $DS=1,3$ et $DS=1,6$

III) Étude du comportement mécanique :

1) Comportement mécanique des matériaux dans les conditions ambiantes:

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés à 20°C et à 50%RH sur les trois échantillons. Comme on peut le voir sur la figure III.36, le degré de substitution n'a pas d'influence majeure sur le comportement mécanique puisque l'ensemble des échantillons présente un comportement fragile. Par comparaison, le laurate d'amidon présente une déformation à rupture autour de 130%. Ce résultat peut sans doute s'expliquer par le fait que la température de transition vitreuse des hydroxydodécyl-éthers est particulièrement élevée, les échantillons sont donc à l'état vitreux dans les conditions d'essai contrairement au laurate d'amidon dont la température de transition vitreuse est proche de l'ambiante. De plus, la synthèse permettant l'obtention des hydroxydodécyl-éthers est nettement plus « agressive » que celle permettant l'obtention des esters d'amidon (Cf. chapitre 2. I.A.2). En effet, même si aucun

blanc de cette synthèse n'a été réalisé afin de vérifier cette hypothèse, il est probable que le fait de placer l'amidon à un pH=14 durant plusieurs heures a fortement dégradé les chaînes d'amidon. Enfin, il est important de noter que ces matériaux ont été réalisés dans des réacteurs à l'échelle prototype ayant une agitation mécanique particulièrement importante ce qui a pu augmenter la dégradation des chaînes en plus des conditions de synthèse.

Une forte dégradation des chaînes amyliques couplée à une température de transition vitreuse nettement supérieure à la température d'essai peut donc probablement expliquer les très faibles propriétés mécaniques de ces matériaux, néanmoins avec ces seuls résultats, il n'est pas possible de conclure définitivement sur l'influence de la nature de la liaison chimique sur les propriétés mécaniques.

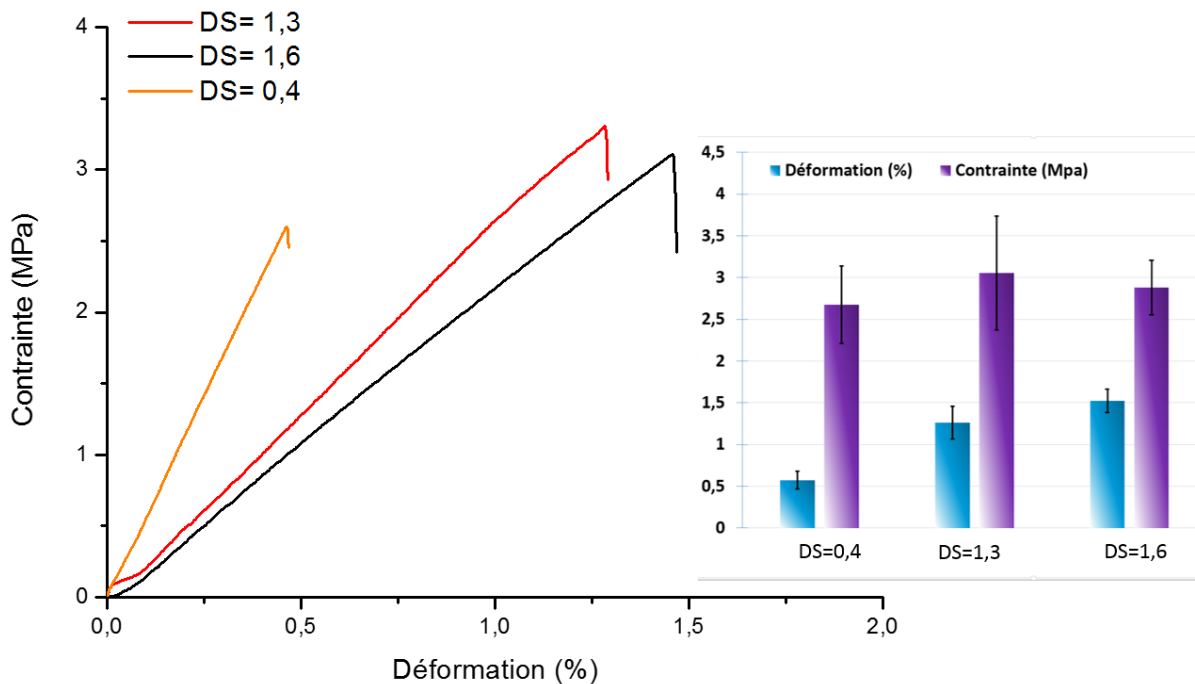


Figure III.36: Courbes de traction uniaxiale des hydroxydodécyl-éthers de DS=0,4 de DS=1,3 et DS=1,6

2) Évolution structurale induite sous déformation :

Au-dessus de leur température de transition vitreuse, il est possible de déformer les hydroxydodécyl-éthers comme le montre la figure III. 37. Ainsi, l'échantillon de degré de substitution 1,6 a été déformé à 160°C. La courbe contrainte-déformation associée nous montre une chute très importante du niveau de contrainte et une forte augmentation de la déformation à rupture comparé à la figure III.36. En effet, lorsqu'il est étiré à l'état vitreux le matériau présente un niveau de contrainte autour de 3 MPa et une déformation à rupture d'environ 1%, en revanche à 160°C le niveau de contrainte est extrêmement plus faible (10^{-2} MPa) et la déformation à rupture passe à environ 70%. Son évolution structurale a été analysée grâce à des clichés WAXS enregistrés *ex situ* avant et après étirement (figure III.37). À noter que comme

précédemment, afin de prévenir toute relaxation macromoléculaire éventuelle, l'échantillon a été refroidi directement à la fin de l'essai et avant décharge.

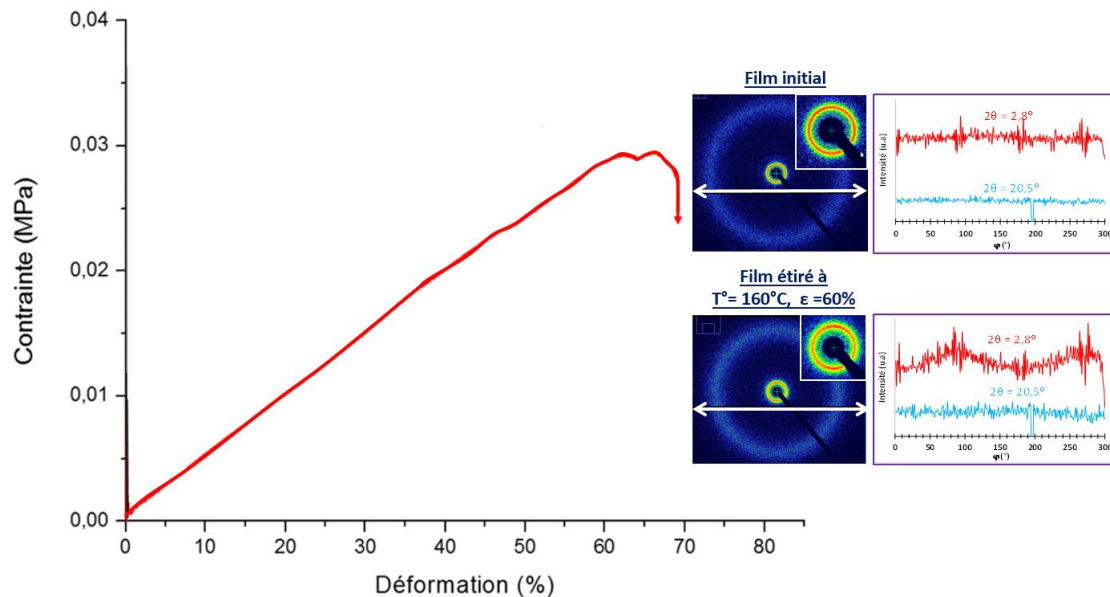


Figure III.37: Courbe contrainte-déformation du film d'hydroxydodécyl-éther de pomme de terre sous traction uniaxiale à la vitesse de déformation 10^{-2} s^{-1} à 160°C et intégration azimutale des anneaux les plus intenses.

L'analyse qualitative des clichés ainsi que l'intégration azimutale de la réflexion la plus intense ($2\theta = 2,8^\circ$) montrent clairement une orientation macromoléculaire dans l'échantillon au cours de l'étirage. En effet, le cliché de diffraction correspondant au film initial présente deux anneaux d'intensité homogène, ce qui signifie que la structure en « feuillets » décrite précédemment est isotrope. Le cliché de diffraction et l'intégration azimutale correspondant au film déformé à 60% révèlent une orientation des chaînes amylicées parallèlement à l'axe de sollicitation. En revanche, aucune orientation de l'amorphe ($2\theta = 20,5^\circ$) n'est observée comme pour le laurate d'amidon. La fonction chimique n'a donc aucune influence sur la structure des matériaux. Par ailleurs, bien que les chaînes amylicées aient probablement été partiellement hydrolysées au cours de la synthèse celle-ci n'a pas été suffisante pour empêcher les chaînes d'amidon de s'orienter au cours de l'étirage.

IV) Conclusion :

Quel que soit le degré de substitution, les hydroxydodécyl-éthers d'amidon, tout comme les esters, présentent une structure en feuillets dans laquelle les chaînes amyliques sont contenues dans des plans séparés par les chaînes alkyles qui sont quant à elles amorphes.

L'évolution de la structure en fonction de la température montre une diminution de la distance inter-réticulaire avec l'augmentation de la température que nous avons associée à un changement de conformation des chaînes alkyles de Trans vers gauche.

Concernant les analyses de sorption d'eau, le remplacement des fonctions hydroxyle par des fonctions hydroxyalkyl-éther permet de diminuer fortement l'hygroscopicité des matériaux et à partir d'un degré de substitution de 1,3 le pourcentage de reprise en eau à 20°C et 50% RH est inférieur à 2%.

Le coefficient de diffusion augmente avec le degré de substitution, ce qui pourrait être attribué à une densité du matériau plus faible avec l'augmentation du nombre de chaîne hydroxydodécyl-éther substituée.

Du point de vue de la stabilité thermique, la température de dégradation des matériaux est nettement supérieure à celle de l'amidon natif et augmente avec le degré de substitution. De plus, pour des hydroxydodécyl-éthers de degré de substitution élevé, la température de dégradation est similaire à celle mesurée pour un laurate d'amidon de degré de substitution proche de 3. Concernant le comportement thermique, il a été particulièrement difficile de mesurer des températures de transition vitreuse par analyse DSC, mais des mesures dynamiques mécaniques en torsion ont pu être réalisées sur les échantillons de degré de substitution élevé. Ceci nous a permis de mettre en évidence que la température de transition vitreuse est particulièrement élevée comparée à celle mesurée pour le laurate d'amidon.

S'agissant des propriétés mécaniques, les échantillons présentent un comportement fragile à température ambiante quel que soit le degré de substitution. Néanmoins, il est difficile de conclure sur l'influence de la nature de la liaison chimique sur ce résultat étant donné que nous n'avons aucune information sur la dégradation potentielle des échantillons au cours de la synthèse.

Au-dessus de la température de transition vitreuse, le suivi de l'évolution structurale au cours de la déformation a montré une orientation des chaînes amyliques dans le matériau parallèlement à l'axe de sollicitation.

Au vu de ces résultats, il semble que la nature de la liaison chimique n'influence pas les propriétés structurales et thermiques, quant aux propriétés mécaniques il est difficile en l'état actuel de conclure, et des « lots tests » devraient être réalisés afin de pouvoir proposer une interprétation des résultats mécaniques.

Chapitre 4 : Étude de dérivés d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

L'état de l'art a permis de montrer qu'un grand nombre de modifications chimiques était possible selon les performances et les applications voulues. Afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés facilement modulables, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible i) de substituer les fonctions hydroxyle de l'amidon par des fonctions ester de différentes longueurs de chaîne et ii) qu'un degré de substitution relativement élevé ($DS \geq 1,5$) était nécessaire pour s'affranchir de la dépendance des propriétés thermomécaniques à l'humidité. Enfin, il a été mis en évidence que le choix de la longueur de la chaîne greffée permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau en particulier en termes de ductilité.

Une autre alternative afin d'adapter les propriétés du matériau consiste à greffer un polymère ou un copolymère judicieusement choisi sur l'amidon. Dans le cadre de notre étude nous nous sommes intéressés à des dérivés d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), le styrène ayant été choisi pour ses propriétés hydrophobes et l'acrylate de butyle pour ses propriétés ductiles. Ces matériaux ont été synthétisés dans le cadre du projet de thèse « Développement de résines thermoplastiques sur base amylicée par copolymérisation » de Julie Meimoun, et le choix de l'étude de ces matériaux découle de travaux internes préalables au sein de l'entreprise Roquette Frères, partenaire du projet.

Trois substrats amylicés de masses molaires différentes, deux dextrines de maïs (Dextrine 1 $M_w = 20\ 000$ g/mol et Dextrine 2 $M_w = 300\ 000$ g/mol) et un amidon de pomme de terre, seront étudiés afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur les propriétés. Pour rappel, les caractéristiques macromoléculaires des différents substrats sont précisées dans le chapitre 2. A.3. Plusieurs ratios d'acrylate de butyle et de styrène seront également étudiés afin de moduler les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus. Enfin, à noter que dans la plupart des échantillons, la même fraction massique de matière amylicée et de monomère acrylate de butyle et/ou styrène a été introduite. Toutefois, de façon complémentaire, dans le cas de la dextrine 2, afin d'augmenter le degré de substitution, pour un échantillon de composition 100%St la quantité d'amorceur au départ a été multipliée par deux. Cet échantillon sera noté par la suite Dextrine2+ 100% St (x2). Dans le cas de l'amidon, un échantillon de composition 230%BA a également été synthétisé afin d'analyser l'influence du taux de monomère. Préalablement à toute analyse, tous les échantillons ont subi une purification par Soxhlet. Enfin, pour les meilleurs prototypes obtenus, une montée en échelle sur un réacteur de 5L a été réalisée.

Toutes les caractérisations présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur des films thermo-compressés à partir des matériaux bruts et préalablement stockés à 20°C et 50% RH.

Enfin, les analyses RMN ^1H et GPC ont été réalisées par les membres du projet ayant fourni ces matériaux et ont été insérées ici dans le but de faciliter la compréhension des caractérisations structurales et thermomécaniques.

I) Vérification du greffage et des proportions insérées :

1) Vérification du greffage :

De manière analogue aux travaux présents dans la littérature, une vérification du greffage des (co)polymères a été effectuée par analyse IRTF sur des matériaux purifiés préalablement par Soxhlet. Cette analyse a été réalisée systématiquement sur l'ensemble des matériaux. La figure IV.1 représente les spectres obtenus dans le cas de l'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) normalisés à partir de la bande à 1020 cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons C-O-C du cycle des unités de glucose. La présence des bandes à 1730 cm^{-1} , à 1490 cm^{-1} et à 700 cm^{-1} , caractéristiques des groupements acrylate de butyle et styrène respectivement sont clairement mises en évidence, ce qui permet de confirmer le greffage des chaînes poly(acrylate de butyle-co-styrène) sur le substrat amylicé. Par ailleurs, on constate que l'intensité de ces bandes évolue dans le même sens que la quantité de monomères greffés introduite. Enfin, si l'on compare l'intensité de la bande caractéristique des fonctions hydroxyle entre les spectres du substrat amylicé et ceux des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), aucune évolution notable n'est constatée, laissant penser que le degré de substitution est faible.

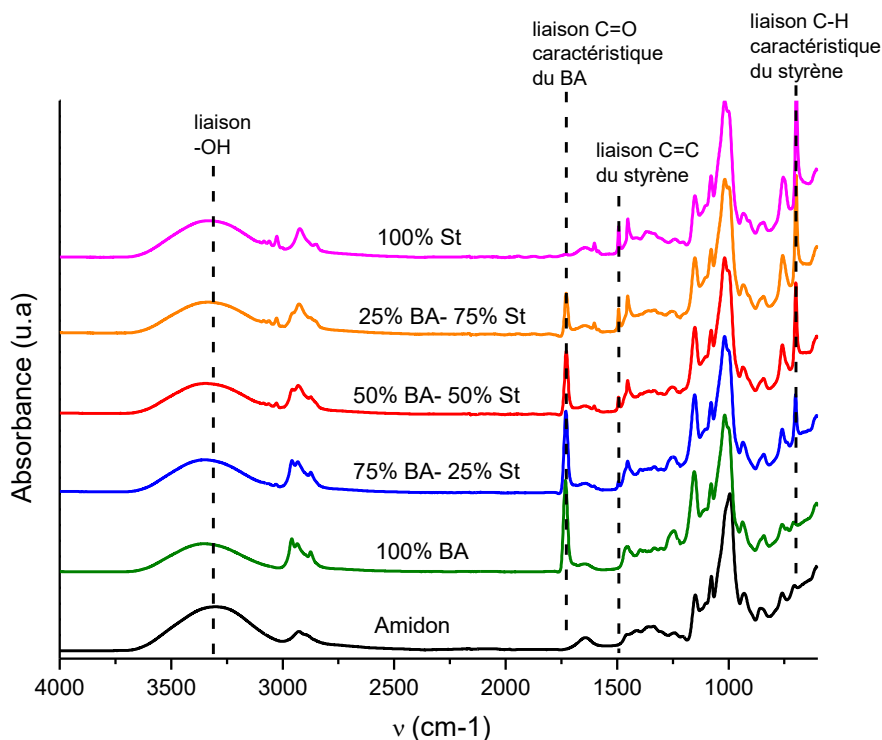


Figure IV.1 : Spectres IRTF des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas des deux autres substrats amylicés.

2) Vérification des ratios des copolymères greffés :

Lors de l'élaboration des matériaux, les monomères de styrène et d'acrylate de butyle ont été introduits dans des proportions massiques bien définies (ex : 75 wt% BA et 25 wt% St pour 100 wt% de substrat amylicé). La méthode de synthèse utilisée ne permettant pas un contrôle parfait des conditions de polymérisation, une vérification des proportions des copolymères greffés a été réalisée sur un certain nombre d'échantillon. Dans un premier temps, le pourcentage de greffage (GP) a été déterminé comme expliqué dans le chapitre 2 à partir de l'équation 2 ci-dessous.

$$(GP) (\%) = \frac{\text{Masse de polymère greffé}}{\text{Masse d'amidon}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Puis, les pourcentages de greffage relatifs au styrène et à l'acrylate de butyle ont été déterminés par RMN ¹H (la méthode est présentée en Annexe 1) ce qui nous a permis de déterminer les ratios moyens réels composant les chaînes greffées. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau IV. 1. De façon générale, on constate que la composition des chaînes greffées est en bon accord avec la proportion d'unité de monomère introduite au début de la réaction et que les pourcentages de greffage (GP) obtenus sont supérieurs à 70%.

Substrat	% BA/ % St	GP _{total} (%)	Ratio _{BA} (%)	Ratio _{St} (%)
Dextrine 1 (M _w = 20 000 g/mol)	100/0	88	100	0
	75/ 25	87	75	25
	50/50	81	49	51
	25/75	93	23	77
	0/100	92	0	100
Dextrine 2 (M _w = 300 000 g/mol)	100/0	97	100	0
	75/25	88	72	28
	50/50	72	46	54
	25/75	74	25	75
	0/100	91	0	100
	0/100 (x2)	72	0	100
Amidon natif (M _w = 10 ⁶ -10 ⁷ g/mol)	230/0	226	100	0
	100/0	86	100	0
	75/25	97	75	25
	50/50	91	49	51
	25/75	77	27	73
	0/100	48	0	100

Tableau IV.1 : Pourcentage de greffage total et ratios d'acrylate de butyle et de styrène pour chaque substrat amylicé

L'influence du substrat amylicé est particulièrement notable dans le cas de la composition 100% St puisqu'on constate une baisse du pourcentage de greffage selon le substrat amylicé. En effet, on passe de GP = 91% pour les deux dextrines à GP = 48% pour l'amidon. Cependant, dans le cas particulier de l'amidon, le milieu réactionnel n'était pas homogène malgré une agitation importante : deux phases ont été observées après 30 minutes de réaction, une dans laquelle le styrène a été greffé sur l'amidon et une autre dans laquelle l'homopolymère a été formé.

Enfin, notons que le fait de multiplier par deux la quantité d'amorceur n'a pas d'influence majeure sur le pourcentage de greffage.

II) Masse molaire des chaînes greffées et détermination du degré de substitution :

1) Masse molaire des chaînes greffées :

Pour déterminer les masses molaires des chaînes greffées, les matériaux ont préalablement subi une hydrolyse acide afin de couper la liaison chimique entre les chaînes du substrat amylicé et les chaînes greffées. Les chaînes de poly(acrylate de butyle-co-styrène) étant insolubles en milieu aqueux, elles sont donc ensuite facilement isolables en fin de réaction.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2. Quel que soit le substrat amylicé de départ, les masses molaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w des chaînes greffées sont respectivement comprises entre $3,8 \times 10^4$ - $1,8 \times 10^5$ et $1,3 \times 10^5$ - $1,7 \times 10^6$ g/mol. Afin de pouvoir comparer facilement le substrat amylicé de départ avec les chaînes greffées, nous raisonnerons par la suite uniquement avec les masses molaires moyennes en poids.

Bien que les M_w soient des valeurs relatives (étalon PS) excepté pour les échantillons 100%St, le facteur d'erreur pour les échantillons de composition 100%BA est estimé au maximum de 1,5¹⁴⁰. Ainsi, malgré une polydispersité importante, on peut conclure que les masses molaires moyennes en poids des chaînes greffées sont au moins dix fois plus élevées que celles de la dextrine 1 ($M_w = 20\ 000$ g / mol), sensiblement du même ordre de grandeur ($\times 1,5$ à $3,4$) que celles de la dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g / mol), et plus petites que celles de l'amidon.

En d'autres termes, cela implique que :

- Pour la dextrine 1, les matériaux sont composés d'environ une chaîne greffée pour dix chaînes de dextrine.
- Pour la dextrine 2, les matériaux sont composés d'environ une chaîne greffée pour une chaîne de dextrine.
- Pour l'amidon, chaque chaîne amylicée contient plus d'une chaîne greffée.

Une représentation schématique des amidon/dextrine-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) est présentée sur la figure IV.2 ci-dessous.

Substrat	% BA / % St	M_n chaîne greffée (g/mol)	M_w chaîne greffée (g/mol)	\mathcal{D}_M
Dextrine 1 ($M_w = 20\ 000$ g/mol)	100/0	177 900	1 692 000	9,5
	75/ 25	141 900	410 500	2,9
	50/50	93 310	295 100	3,1
	25/75	104 000	300 000	2,9
	0/100	76 000	296 400	3,9
Dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g/mol)	100/0	Insoluble dans le THF		
	75/25	168 100	1 056 000	6,2
	50/50	125 200	453 600	3,6
	25/75	162 000	490 000	3,0
	0/100	123 300	437 500	3,5
	0/100 (x2)	48 860	254 600	5,2
Amidon natif ($M_w = 10^6$ - 10^7 g/mol)	230/0	Insoluble dans le THF		
	100/0	Insoluble dans le THF		
	75/25	74 390	730 000	9,8
	50/50	51 300	243 900	4,7
	25/75	41 620	129 400	3,1
	0/100	38 780	295 500	7,6

Tableau IV.2 : Masse molaire en nombre (M_n) et en poids (M_w), et polydispersité (\mathcal{D}_M) des chaînes de (co)polymères greffées pour chaque substrat amylicé

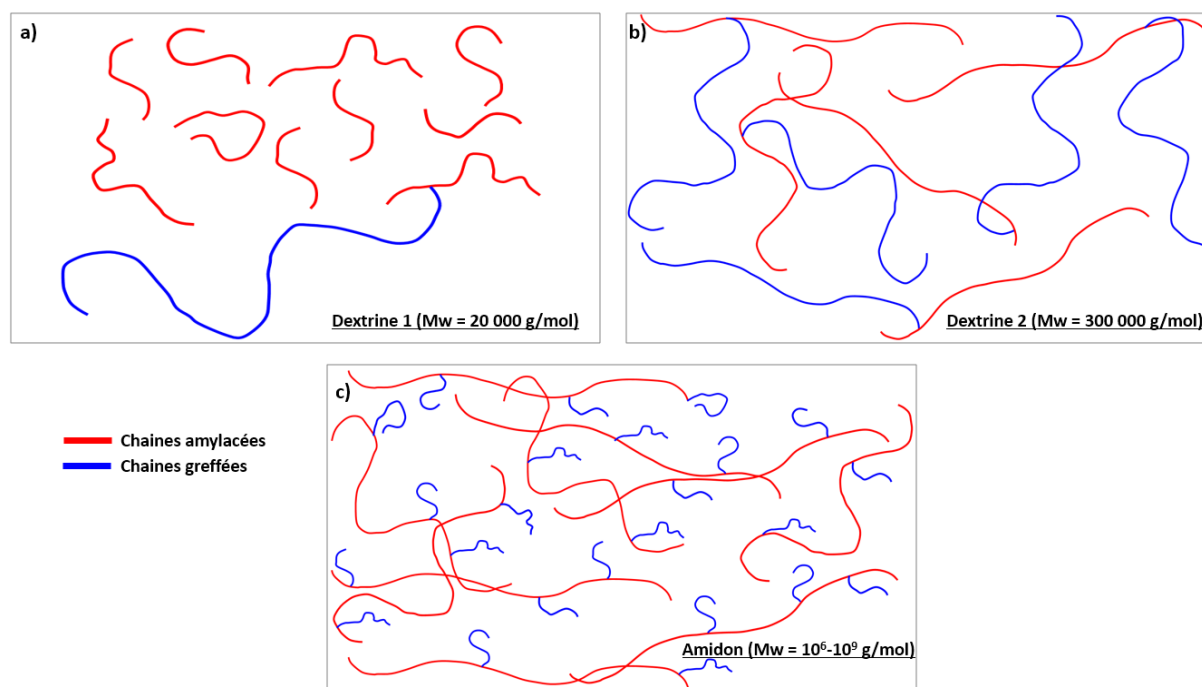


Figure IV.2 : Représentation schématique des a) dextrine1- b) dextrine2- c) amidon greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Comme attendu le doublement de la quantité d'amorceur implique une diminution d'environ un facteur 2 de la masse molaire des chaînes greffées avec une polydispersité (\mathcal{D}_M) équivalente.

Notons également que les masses molaires des chaînes greffées augmentent avec le rapport BA/St, bien que certains travaux¹⁴¹ montrent que les acrylates favorisent la réaction de terminaison par dismutation, tandis que le styrène favorise la combinaison. À ce jour, aucune explication n'a été trouvée pour rendre compte de ce résultat.

2) Détermination du degré de substitution pour la composition 100% Styène :

Connaissant la masse molaire absolue des chaînes greffées dans le cas des compositions 100%St, il est possible de déterminer le degré de polymérisation, et de calculer le degré de substitution de ces échantillons à partir de l'équation suivante :

$$DS = \text{nombre de chaine greffée par unité de glucose} = \frac{n_{\text{molaire monomère}}}{DP} \times \frac{1}{n_{\text{molaire glucose}}} \quad \text{Eq. (19)}$$

Avec :

$$n_{\text{molaire monomère}} = \left(\frac{m_{\text{monomère}}}{M_{\text{monomère}}} \right) = \left(\frac{GP (\%)}{100} \times m_{\text{initiale monomère}} \right) \times \frac{1}{M_{\text{monomère}}} \quad \text{Eq. (20 \& 21)}$$

$$n_{\text{molaire glucose}} = \left(\frac{m_{\text{initiale amidon}}}{M_{\text{glucose}}} \right)$$

Comme le montre le tableau IV.3, les degrés de substitution obtenus sont particulièrement faibles ($DS \approx 0,002$). De plus, comme attendu lorsque la quantité d'amorceur est multipliée par deux, le degré de substitution est doublé entraînant une masse molaire de la chaîne greffée deux fois plus faible comme vu précédemment. Par ailleurs, on remarque que le substrat amylicé n'a pas d'influence majeure sur l'ordre de grandeur du degré de substitution.

Ces échantillons (100%St) présentant la masse molaire des chaînes greffées la plus faible de la gamme, on peut suspecter que le degré de substitution obtenu est le plus grand possible parmi l'ensemble des matériaux étudiés. Pour les autres compositions, même si l'on ne peut pas calculer le degré de substitution, on considérera qu'il est du même ordre de grandeur.

Substrat	GP (%)	M_n (g/mol)	DP	DS
Dextrine 1 ($M_w = 20\ 000$ g/mol)	92	75 360	724	0,00195
Dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g/mol)	91	123 300	1185	0,00120
Dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g/mol) (x2)	72	48 860	461	0,00240
Amidon natif ($M_w = 10^6$ - 10^7 g/mol)	48	38 780	372	0,00201

Tableau IV.3: Valeurs de DP et DS pour les échantillons greffés 100% styrène.

Trois paramètres peuvent donc influencer la structure moléculaire des matériaux obtenus :

- La composition de la chaîne greffée,
- La masse molaire du substrat amylicé,
- Le degré de substitution.

Par conséquent, dans le but de faciliter la compréhension des résultats, l'influence de ces 3 facteurs sur l'organisation structurale et les propriétés thermomécaniques résultantes va maintenant être étudiée.

III) Caractérisation structurale :

1) Influence de la composition de la chaîne greffée :

L'organisation structurale des substrats amylicés « natifs » et de ceux ayant subi le même traitement chimique (sans l'ajout des monomères) et/ou thermique (même méthode de mise en œuvre) a été étudiée afin de déterminer l'impact des conditions de synthèse sur la structure des matériaux. L'ensemble des diffractogrammes obtenus dans le cas de la dextrine 2 est présenté sur la figure IV.3. Pour rappel, pour réaliser le traitement thermique, les échantillons ont été préalablement hydratés à ≈ 30 wt% puis thermo-compressés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), et stockés à 20°C et 50% RH comme décrit dans le chapitre 2.

La dextrine 2 « native » présente une structure semi-cristalline de type A similaire à celle de l'amidon natif dont elle est issue. Après avoir subi les traitements chimiques et/ou une étape de thermocompression, la dextrine 2 présente essentiellement un halo amorphe centré vers $2\theta = 20^\circ$ ainsi que deux pics de cristallinité situés à $2\theta = 13^\circ$ et $2\theta = 20^\circ$. Suite à ce résultat, toutes les caractérisations effectuées par la suite sur les substrats amylicés seuls ont été réalisées sur les matériaux préalablement hydratés puis thermo-compressés.

Les résultats obtenus dans le cas de la dextrine 1 et de l'amidon sont identiques à ceux présentés pour la dextrine 2.

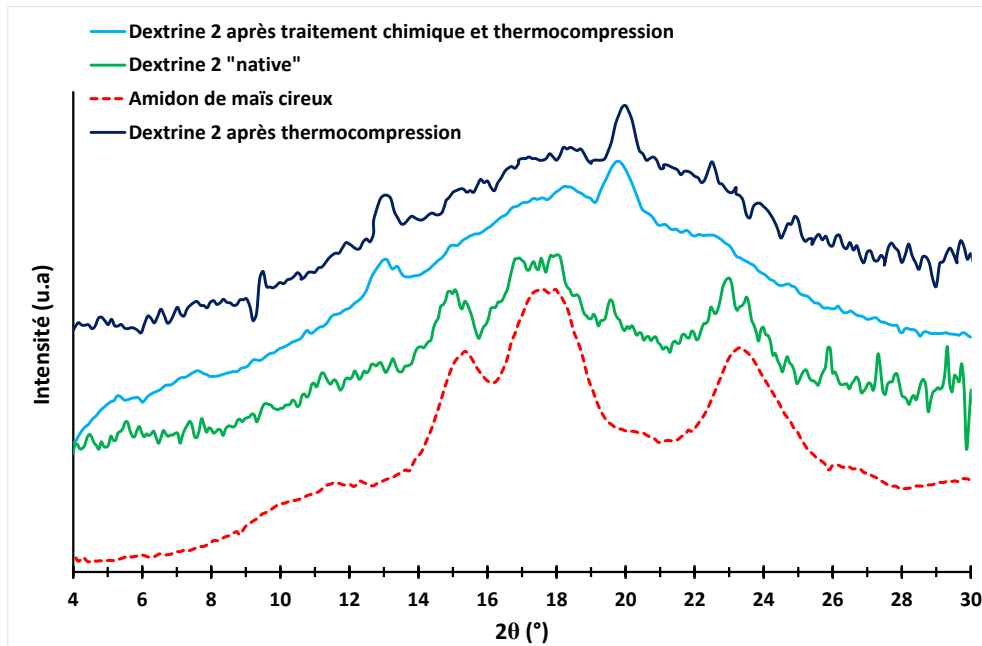


Figure IV.3: Diffractogrammes des films de dextrine 2 « native », d'amidon de maïs cireux natif et de dextrine après traitement chimique et/ou thermocompression.

Les diffractogrammes des échantillons amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) et les références associées sont présentés sur la figure IV.4.

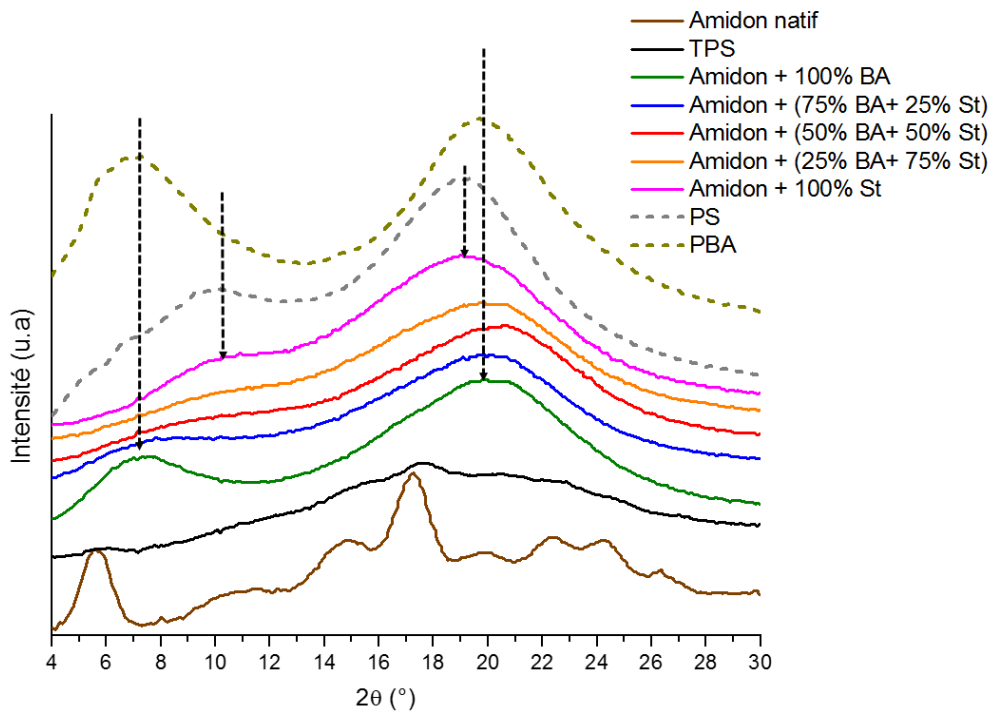


Figure IV.4: Diffractogrammes des films d'amidon natif, d'amidon thermoplastique (TPS), des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), du polystyrène et du poly(acrylate de butyle)

Comme dans le cas précédent, l'amidon de pomme de terre thermoplastique obtenu après thermocompression (TPS) présente essentiellement un halo amorphe centré vers $2\theta \approx 20^\circ$ avec quelques traces de cristallinité indiquées par la présence de pics de très faibles intensités vers $2\theta = 6^\circ$ et $2\theta = 17.5^\circ$.

Si l'on s'intéresse aux amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), on constate que les matériaux sont amorphes comme en témoigne la présence d'un halo vers $2\theta = 20^\circ$ et l'absence de pics de diffraction témoignant d'une absence d'ordre à l'échelle atomique. De plus, un second « pic » à des angles plus petits vers $2\theta = 7^\circ$ et $2\theta = 10^\circ$ est observé dans le cas des échantillons amidon-greffé-poly(acrylate de butyle) et amidon-greffé-polystyrène respectivement. Les largeurs à mi-hauteur de ces « pics » étant assez grandes, ces derniers ne témoignent pas d'un ordre régulier à longue distance, il semble donc plus correct d'associer ces halos à de la diffusion plutôt qu'à de la diffraction issue d'une structure cristalline. Ces observations indiquent la présence d'une "structure" sur une échelle plus grande que celle de simples contacts atomiques et suffisamment régulière et de concentration suffisamment élevée pour donner naissance à un pic de diffusion.

Pour comprendre ces résultats, il faut se tourner vers les diffractogrammes des homopolymères seuls, c'est-à-dire du polystyrène et de la famille des poly(acrylate). En effet, plusieurs études ont déjà rapporté ce type de diffractogramme sur le polystyrène^{142, 143} et la famille des poly(acrylate) et poly(alkyle-méthacrylate)^{144, 145} en expliquant que si les groupements latéraux d'une chaîne polymère sont tous de même taille et régulièrement espacés, une distance caractéristique est observable par diffraction des rayons X. Ainsi, ces pics aux bas angles correspondraient non pas à une distance intermoléculaire mais plutôt à une distance intramoléculaire caractéristique, dans le cas du polystyrène à la distance de répétition des noyaux aromatiques le long de la chaîne, et dans le cas du poly(acrylate de butyle) à la distance de répétition de la chaîne ester latérale (figure IV.6). De plus, il apparaît que l'intensité de ce pic soit proportionnelle à la concentration de ces groupements pendants comme semble l'indiquer la figure IV.5.

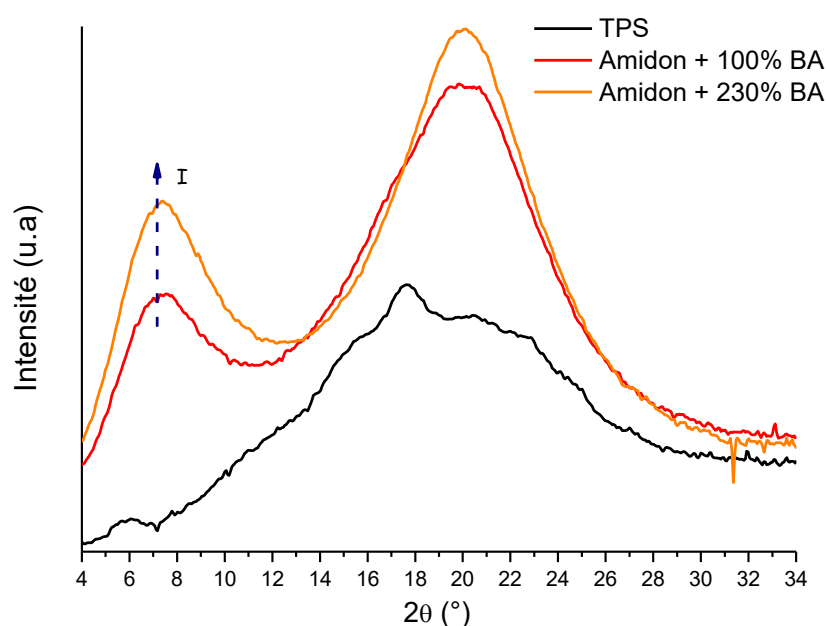


Figure IV.5 : Diffractogrammes des films d'amidon thermoplastique et des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle)

Ici, le halo amorphe observé vers $2\theta = 20^\circ$ est donc composé à la fois de la contribution de l'amidon thermoplastique et de celle de la chaîne greffée. Tandis que le second pic de diffusion amorphe aux plus petits angles serait associé à la régularité le long de la chaîne greffée de l'apparition du groupement aromatique dans le cas du polystyrène (figure IV.6 a) et du groupement ester dans le cas des poly(acrylate de butyle) (figure IV.6 b).

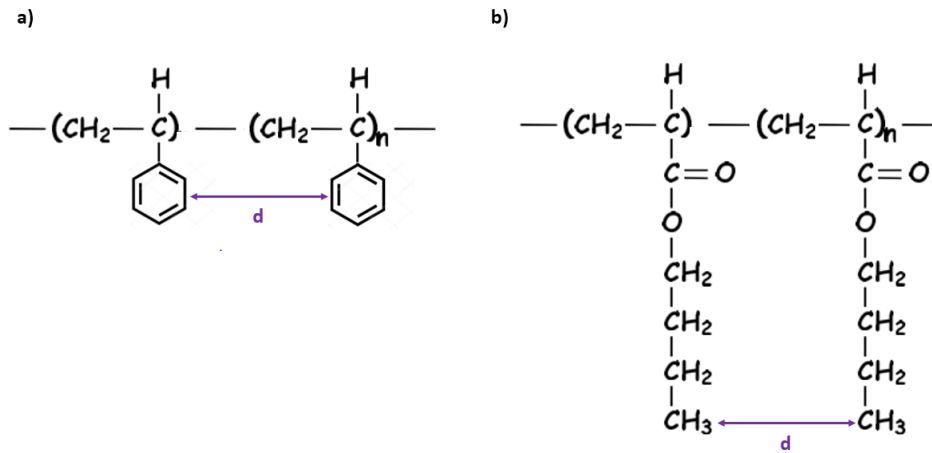


Figure IV.6 : Formule chimiques a) du polystyrène et b) du poly(acrylate de butyle)

Finalement, dans le cas des amidon/dextrines-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène), ce deuxième pic est beaucoup plus large et d'intensité très faible indiquant la perte de l'ordre intramoléculaire. De ce fait, pour les amidon/dextrines-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) il semble que les chaînes greffées soient plutôt des copolymères statistiques.

2) Influence de la masse molaire du substrat amylicé :

Les résultats obtenus sont identiques pour les trois substrats amylicés étudiés. Avant thermocompression les dextrines et l'amidon natif se trouvent sous forme granulaire et sont semi-cristallins. Puis après avoir été hydratés et thermo-compressés les substrats sont tous globalement amorphes. Tout comme pour les échantillons amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle) et amidon-*greffé*-polystyrène, un second pic à des angles plus petits est observé vers $2\theta = 7^\circ$ et $2\theta = 10^\circ$ pour les copolymères dextrine-*greffée*-poly(acrylate de butyle) et dextrine-*greffée*-polystyrène respectivement. Enfin comme attendue, pour les copolymères dextrine-*greffée*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) ce deuxième pic devient plus large et d'intensité beaucoup plus faible indiquant la formation de copolymères statistiques (Annexe 2). De façon générale, comme l'illustre la figure IV.7 la masse molaire du substrat amylicé n'a aucune influence sur l'organisation structurale puisque pour une même composition de la chaîne greffée les diffractogrammes sont identiques quel que soit le substrat amylicé de départ.

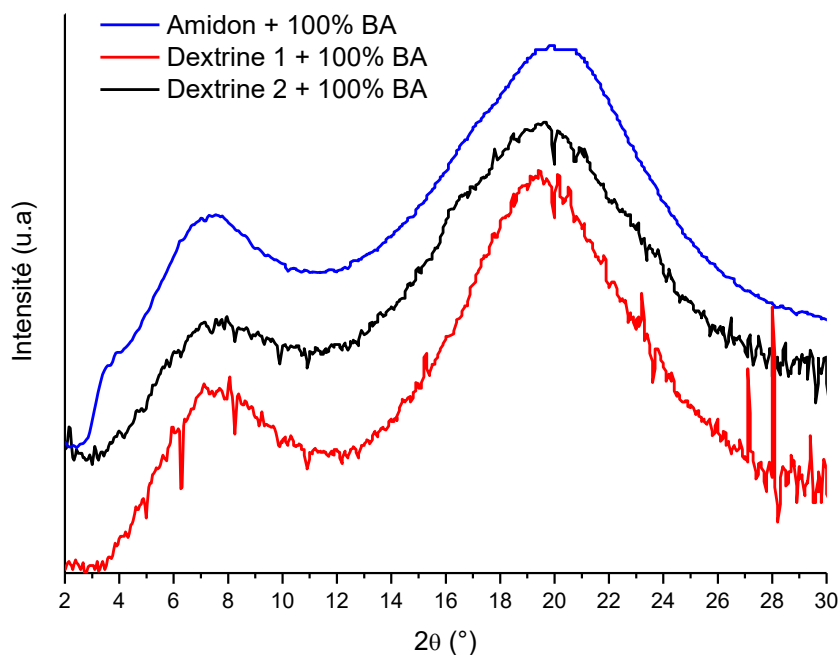


Figure IV.7 : Diffractogrammes des copolymères de dextrine 1-, dextrine 2- et amidon-greffé-poly(acrylate de butyle)

IV) Étude du comportement thermique :

Le comportement thermique des différents films d'amidon/dextrines greffés a été mesuré par ATG pour déterminer la température de dégradation et par DSC pour déterminer les températures de transition caractéristiques des matériaux. Pour rappel, les échantillons sont préalablement stockés une semaine à 20°C et 50% RH avant toute analyse.

1) Stabilité thermique des échantillons :

a) Influence de la composition de la chaîne greffée :

Dans le cas des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) quelle que soit la composition, l'analyse ATG présentée sur la figure IV.8a montre une première perte de masse d'environ 5 wt% entre l'ambiante et 200°C . Cette chute correspond à la perte d'eau absorbée par les matériaux qui, si elle est rapportée à la quantité de matière amyliacée, est similaire à celle absorbée par l'amidon seul stocké dans les mêmes conditions comme cela sera vu ultérieurement.

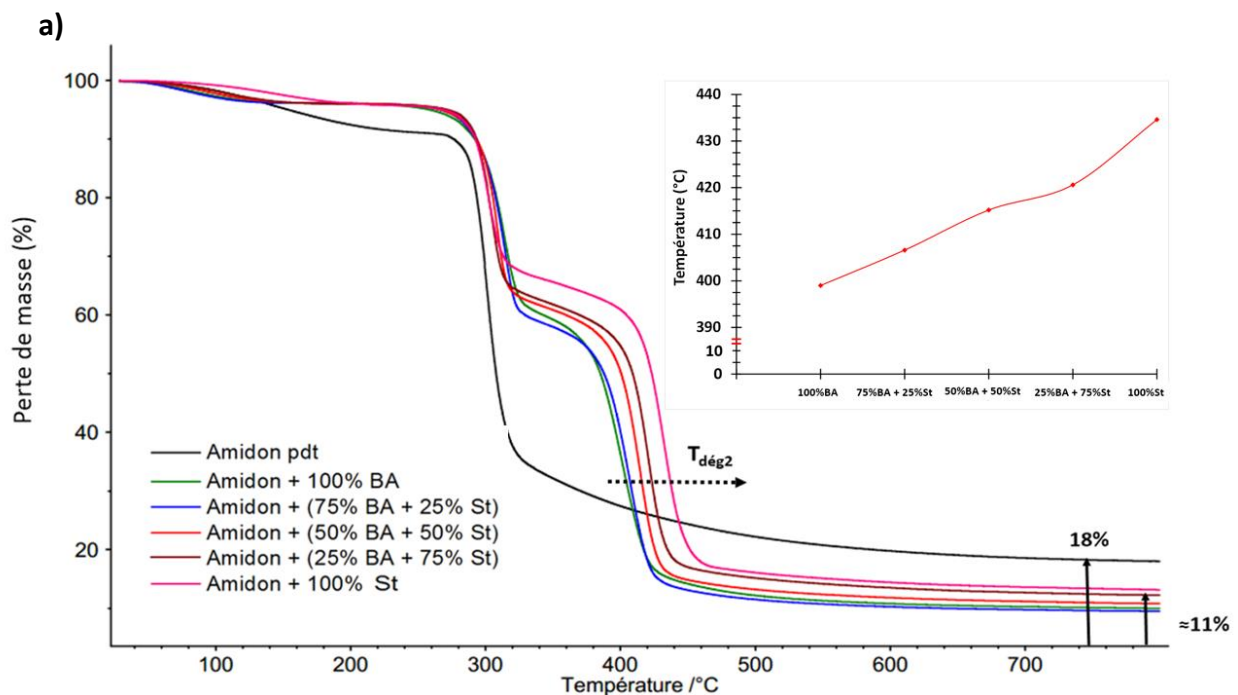
On constate également que la cinétique de perte d'eau dépend du matériau (figure IV.8a). Ceci peut s'expliquer par la différence de coefficient de diffusion suivant la composition, comme cela sera vu dans la partie suivante. Ainsi, l'échantillon greffé 100% Styrene est celui présentant la cinétique de départ d'eau la plus lente et ayant le coefficient de diffusion le plus

faible ; à l'inverse la courbe bleue représentant l'échantillon greffé 100% acrylate de butyle présente la cinétique de perte d'eau la plus rapide et le coefficient de diffusion le plus grand.

À plus haute température, on observe une dégradation en deux étapes comme attendu d'après ce que nous avons vu dans le chapitre 1.V. Plus particulièrement une deuxième perte de masse, aux alentours de 300°C tout comme pour l'amidon thermoplastique, est attribuée à la dégradation de la chaîne glucosique.

Enfin une troisième perte de masse associée à la dégradation de la chaîne greffée est observée entre 400°C et 460°C selon la nature de celle-ci. En effet, on constate que plus la chaîne greffée contient un pourcentage élevé en styrène, plus cette seconde température de dégradation est élevée. Ceci peut probablement s'expliquer par le fait qu'un noyau aromatique est thermiquement plus stable qu'un groupement ester, pour preuve le fait que la température de dégradation du polystyrène soit supérieure à celle du poly(acrylate de butyle) comme le montre la figure IV. 8b. Le fait d'avoir seulement 2 étapes de dégradation dans le cas des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) appuie l'hypothèse de la formation de copolymères statistiques dans ce cas.

À noter que dans le cas de l'échantillon amidon-greffé-polystyrène, on remarque que l'amplitude de la deuxième perte de masse est légèrement moins importante que pour le reste des échantillons. Ce résultat trouve probablement son origine dans le fait que comme vu précédemment, le pourcentage de greffage de cet échantillon est de seulement 48% contre en moyenne 90% pour les autres compositions.



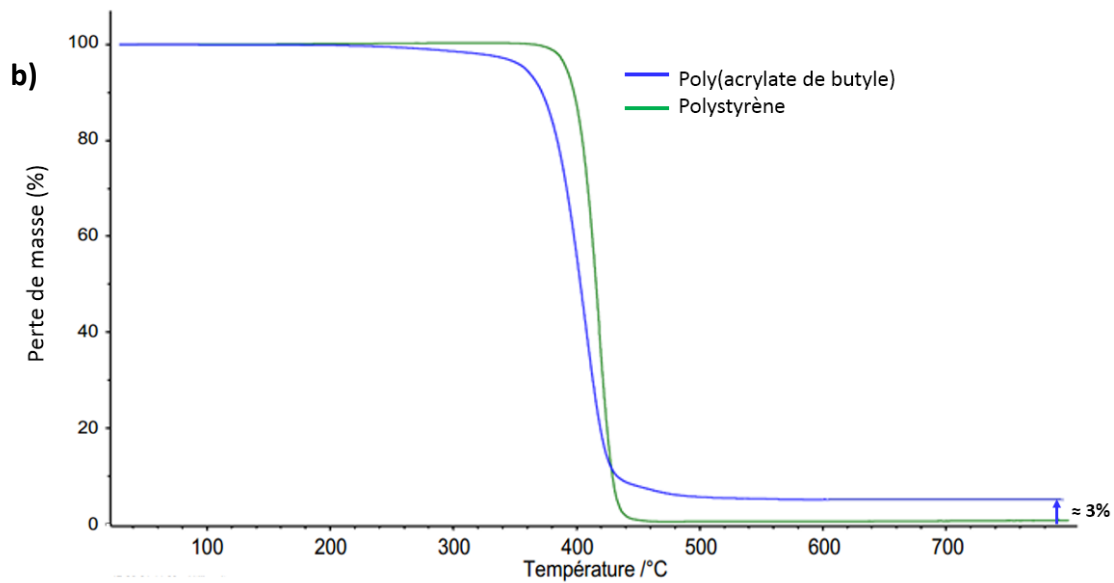


Figure IV.8 : Courbes ATG (sous azote) a) de l'amidon thermoplastique et des amidon-greffé-(acrylate de butyle-co-styrène) et b) des homopolymères de poly(acrylate de butyle) et de polystyrène

Concernant les échantillons d'amidon greffé uniquement par du poly(acrylate de butyle) (100% et 230%), on constate comme précédemment une dégradation en deux étapes (figure IV.9). Cependant on remarque que la première chute de masse associée à la perte d'eau est pratiquement deux fois plus faible lorsque la quantité de poly(acrylate de butyle) passe de 100% à 230%. Ce résultat renforce l'hypothèse que, dans ces matériaux, seul l'amidon absorbe des molécules d'eau. De plus, comme attendu, la deuxième perte de masse associée à la partie amyliacée est moins importante lorsque la quantité de poly(acrylate de butyle) augmente.

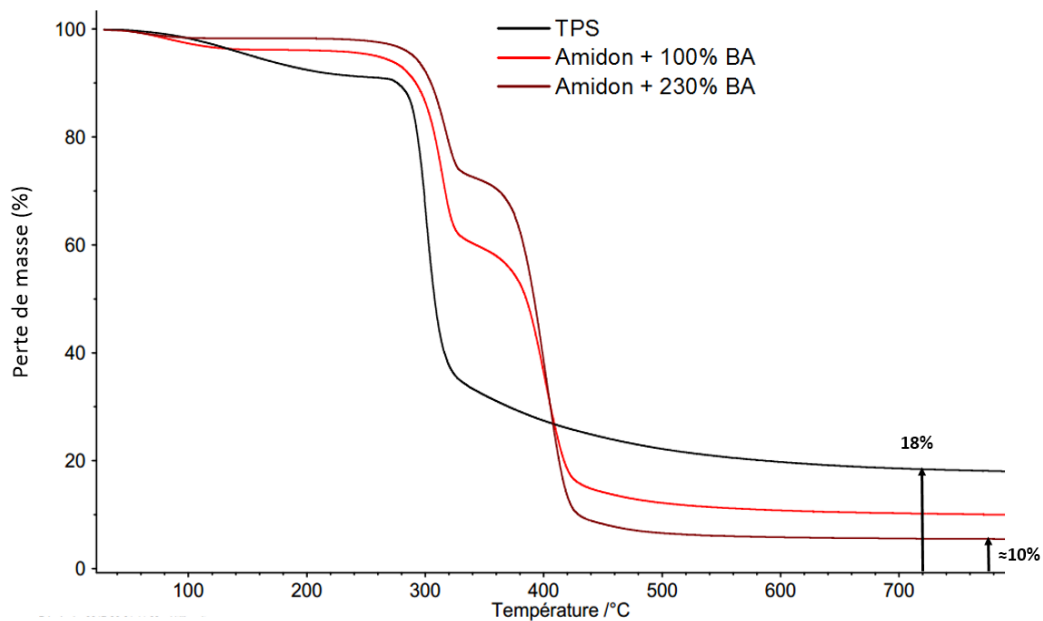


Figure IV.9 : Courbes ATG (sous azote) des films d'amidon thermoplastique et des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle)

b) Influence de la masse molaire du substrat amylacé :

Si l'on compare les 3 substrats amylacés seuls (figure IV.10), on constate que la diminution très importante de la masse molaire entre l'amidon et les dextrans n'a pas d'impact significatif sur la température de dégradation. En effet, celle-ci demeure quasiment identique, vers 300°C, quel que soit le substrat. De plus, la première perte de masse attribuée à la perte d'eau contenue au sein du matériau est de l'ordre de 10 wt% dans chaque cas et en accord avec les résultats obtenus par analyse DVS présentés ultérieurement.

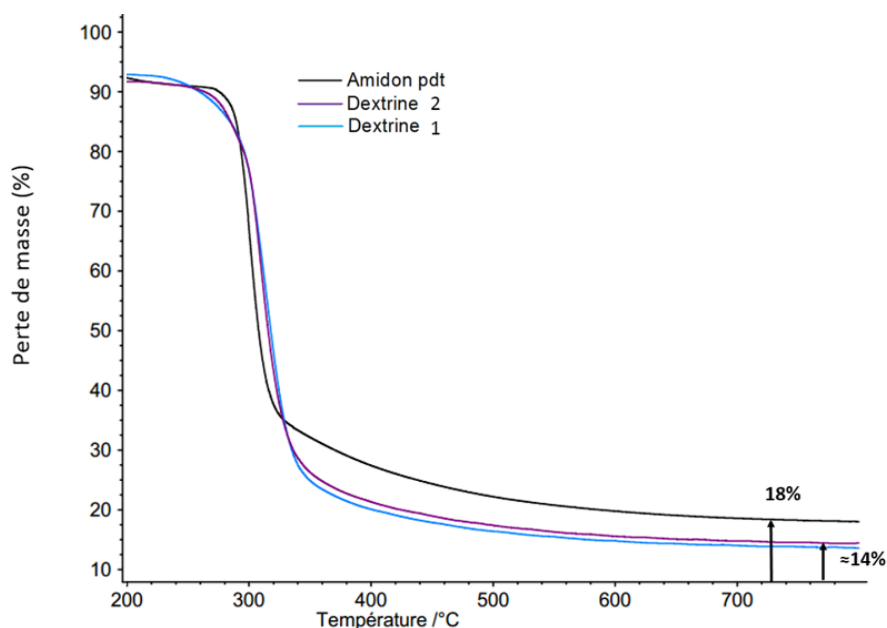


Figure IV.10 : Courbes ATG (sous azote) des films d'amidon et de dextrine 1 et 2 thermo-compressés

S'agissant de l'influence de la masse molaire du substrat amylacé sur les amidon/dextrine-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), les résultats obtenus sur les dextrans 1 et 2 sont similaires à ceux obtenus sur l'amidon et les courbes ATG correspondantes sont présentées en Annexe 3.

c) Influence de la longueur de la chaîne greffée (variation de la quantité d'amorceur) :

La quantité d'amorceur a permis de jouer sur le degré de substitution, cependant la masse de styrène ajoutée au milieu réactionnel est identique à celle de dextrine. De ce fait, les courbes ATG des échantillons dextrine2-greffée-polystyrène et dextrine2-greffée-polystyrène (x2) sont similaires. Ce résultat s'explique probablement par le fait que bien que doublé, le degré de substitution demeure extrêmement faible et que les mécanismes de dégradation mise en jeu restent similaires.

2) Étude des transitions thermiques :

a) Influence de la composition de la chaîne greffée :

Seuls ici seront présentés les résultats concernant l'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), les résultats obtenus sur les deux dextrines étant similaires.

L'analyse DSC présentée sur la figure IV.11 des différents échantillons, stockés préalablement une semaine à 50% RH et 20°C, met en évidence deux températures de transition vitreuse bien distinctes :

- Une première indépendante de la composition de la chaîne greffée aux alentours de 55°C que nous avons attribué à la chaîne amylicée.
- Une seconde dont la valeur dépend de la composition de la chaîne greffée et qui varie entre -44 et 105°C que nous avons attribué à la chaîne greffée.

En effet, dans le cas des échantillons amidon-greffé-poly(acrylate de butyle) et amidon-greffé-polystyrène cette seconde température de transition vitreuse correspond pratiquement à celle des homopolymères (-49°C dans le cas du poly(acrylate de butyle) et 100°C dans le cas du polystyrène).

Dans le cas des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) on remarque que plus le pourcentage de styrène contenu dans la chaîne greffée est important, plus la température de transition vitreuse augmente. Pour l'échantillon amidon + (25%BA + 75% St) nous avons supposé que les deux températures de transition vitreuse étaient confondues, ce qui expliquerait la présence d'un seul saut de capacité calorifique (C_p). Ceci sera confirmé ci-après.

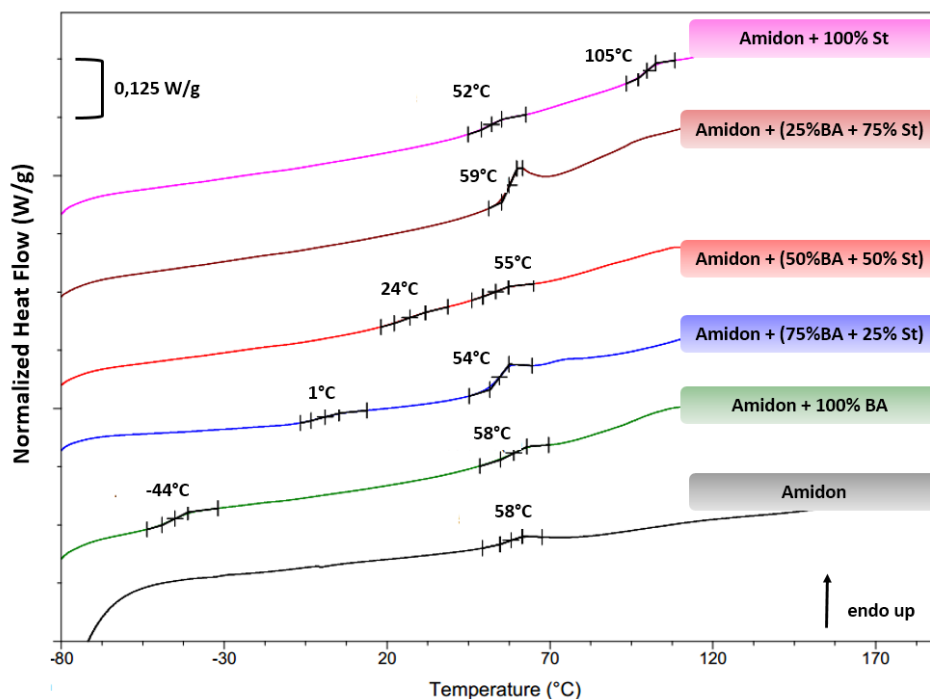


Figure IV.11 : Courbes DSC à 50%RH et 10°C/min des films d'amidon de pomme de terre thermoplastique et des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Dans le but de conforter l'hypothèse que la transition vitreuse située vers 55°C est celle de la chaîne amyliacée, des analyses DSC ont été réalisées sur des échantillons stockés à 80% RH et 20°C. En effet, contrairement à celle des chaînes de copolymères poly(acrylate de butyle-co-styrène), la température de transition vitreuse de l'amidon varie en fonction de l'humidité relative.

Comme le montre la figure IV.12, une chute significative de cette température de transition vitreuse, de 55°C à -8°C, est observée, alors que celle attribuée aux chaînes greffées demeure inchangée. Cette transition est donc très sensible à l'humidité tout comme celle de l'amidon comme vu au chapitre 1, ce qui valide l'hypothèse proposée.

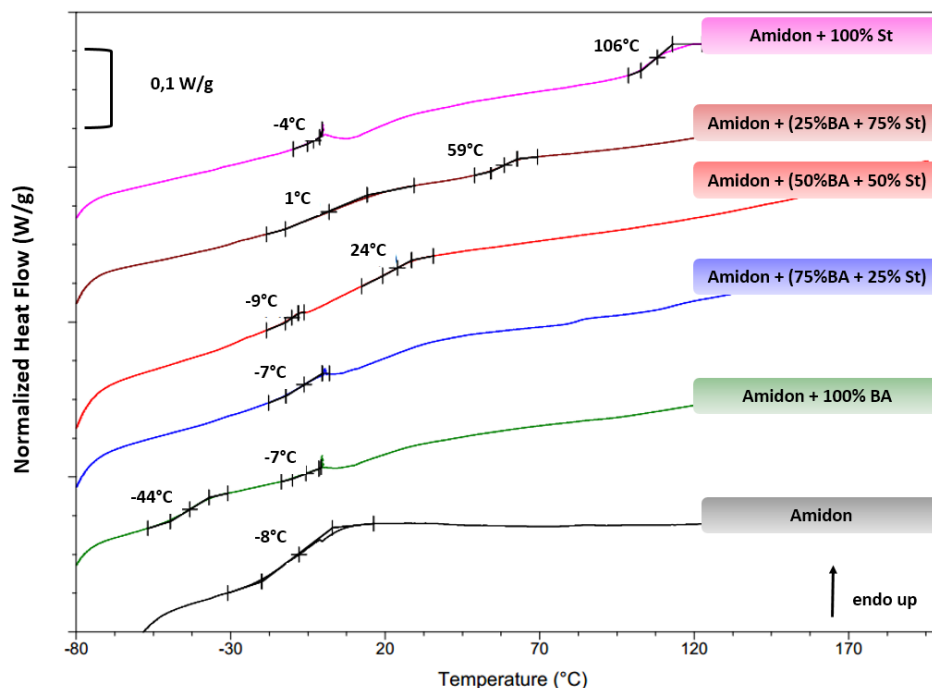


Figure IV.12: Courbes DSC à 80%RH et 10°C/min des films d'amidon de pomme de terre thermoplastique et des amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Afin de conforter les valeurs de transition vitreuse attribuées aux chaînes greffées, des essais de DMA en tension ont été réalisés sur quelques échantillons stabilisés préalablement dans les conditions ambiantes et les résultats sont présentés dans le tableau IV.4. Contrairement aux analyses DSC où nous avons travaillé en capsules scellées afin de maintenir l'humidité constante, l'équipement de DMA ne nous permet pas de travailler dans de telles conditions. De ce fait, seule la température que nous avons attribuée à la relaxation principale de la chaîne greffée est mesurée. Un bon accord est observé entre les valeurs de transition vitreuse obtenues par DSC et celles des relaxations principales mesurées par DMA ce qui conforte les résultats obtenus.

Substrat	% BA / % St	T_{α} (°C) ($\max \tan(\delta)$)	T_g chaîne greffée (°C) DSC
Dextrine 1 ($M_w = 20\ 000$ g/mol)	100/0	-42	-44
	50/50	22	24
	25/75	51	59

Tableau IV.4 : Valeur de T_g obtenue par analyse DMA et DSC de quelques échantillons dextrine-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Dans le but de confirmer que la seconde transition vitreuse observée est liée aux chaînes greffées, une approche prédictive a été utilisée. Au travers de la littérature, il existe de nombreux modèles empiriques permettant de prédire la température de transition vitreuse d'un copolymère statistique en fonction de sa composition. Parmi ceux-ci, le modèle le plus simple est la loi des mélanges défini par l'équation suivante :

$$T_g = W_1 \times T_{g1} + W_2 \times T_{g2} \quad \text{Eq. (22)}$$

Avec T_g la température de transition vitreuse du copolymère et W_1 et W_2 les fractions massiques et T_{g1} et T_{g2} les températures de transition vitreuse des polymères 1 et 2 respectivement.

Si l'on compare les valeurs expérimentales mesurées à celles calculées par l'équation 22 (figure IV.13), on constate un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. De plus, la transition vitreuse observée sur les figures IV.11 et IV.12 est peu étalée ce qui suggère que l'on a plutôt formé des systèmes homogènes. Ce résultat renforce l'idée que l'on a bien formé des copolymères statistiques.

Ainsi, à partir de la composition il est possible de prévoir la température de transition vitreuse de la chaîne greffée. Par ailleurs, dans les conditions ambiantes de stockage (20°C et 50%RH):

- Pour des compositions pauvres en styrène (< 25%), les chaînes greffées sont à l'état caoutchoutique.
- Pour des compositions intermédiaires ($\approx 50\%$ St), les chaînes greffées ont une température de transition vitreuse autour de l'ambiante.
- Pour des compositions riches en styrène (>75%), les chaînes greffées sont à l'état vitreux.

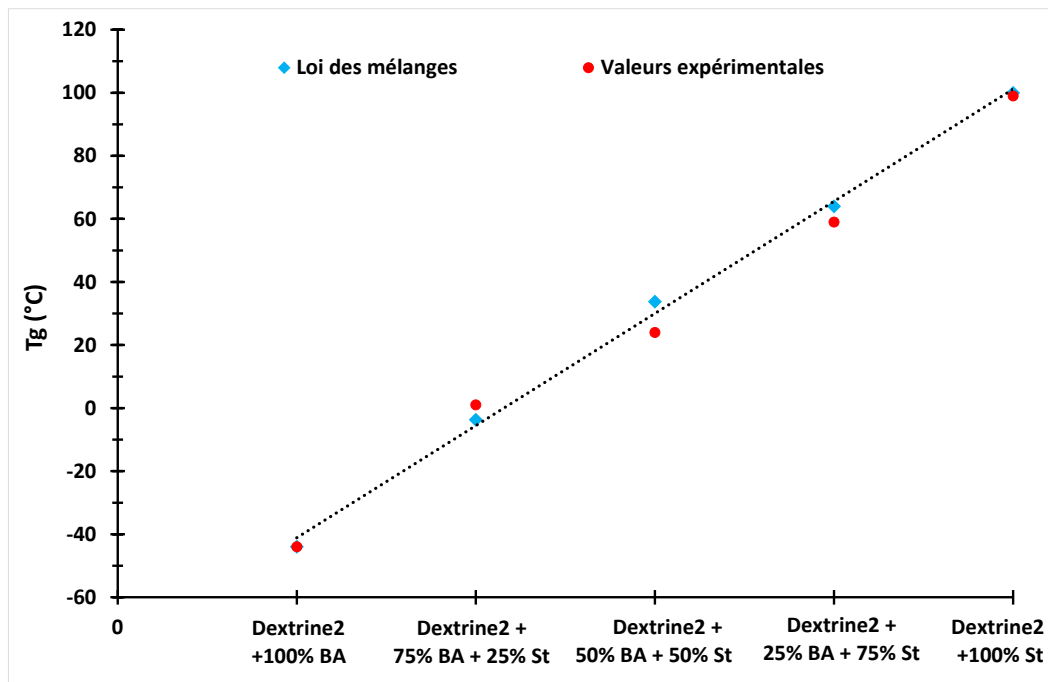


Figure IV.13 : Évolution de T_g en fonction de la composition des chaînes de (co)polymères greffées sur la dextrine2 selon le modèle de la loi des mélanges

De façon générale, l'observation de deux températures de transition vitreuse traduit soit un mélange non compatible soit une séparation de phase. Selon Kausch *et al*¹⁴⁶ il semblerait que l'on ne puisse observer des températures de transition vitreuse distinctes que lorsque la taille des domaines dépasse les 100 Å. Ainsi, au vu de l'ensemble des résultats présentés jusqu'ici, il semble que nous ayons des matériaux biphasés composés d'une phase riche en amidon et d'une seconde riche en chaînes greffées avec des tailles de domaines supérieures à 100 Å.

Des analyses morphologiques par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur certains échantillons afin de vérifier ce résultat et de déterminer la taille des différents domaines relatifs à chaque phase. Dans le but de faciliter l'analyse, les deux compositions extrêmes 100% St et 100%BA ont été choisies, et nous avons sélectionné la dextrine 2 afin que les chaînes greffées et les chaînes amyliées soient approximativement du même ordre de grandeur. L'échantillon dextrine 2 + 100%BA a été marqué préalablement avec du tétr oxyde d'osmium (OsO_4) afin de « colorer » l'acrylate de butyle du fait de la présence d'une double liaison dans le motif de répétition du poly(acrylate de butyle). L'échantillon dextrine 2 +100%St a été marqué préalablement avec du tétr oxyde de ruthénium (RuO_4) afin de « colorer » le cycle aromatique du groupement styrène. Les zones sombres correspondront donc aux chaînes greffées tandis que les phases claires correspondront à la phase amyliée. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure IV.14.

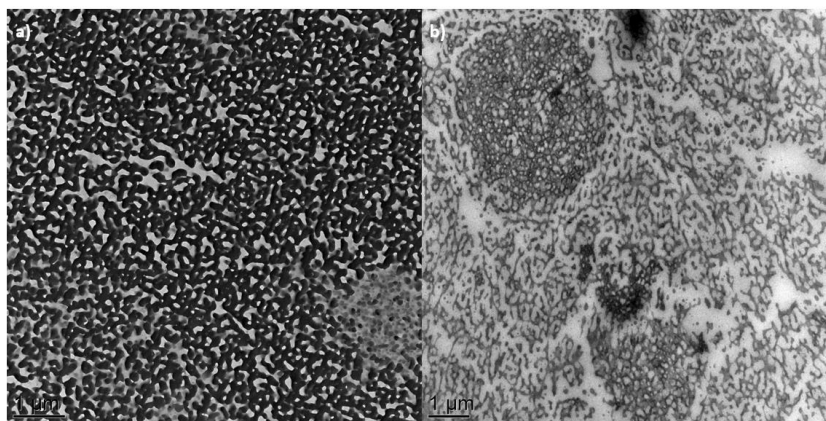


Figure IV.14 : Images TEM dextrine2 greffée- a) polystyrène b) poly(acrylate de butyle)

Comme le montre les deux clichés, des matériaux hétérogènes composés de deux phases continues sont observés quelle que soit la nature de la chaîne greffée (poly(acrylate de butyle) ou polystyrène). Toutefois, on observe que les tailles de domaine correspondant aux chaînes greffées sont plus petites dans le cas de l'échantillon dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle) que dans le cas de l'échantillon dextrine2-greffée-polystyrène. En effet, dans le cas de l'échantillon dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle) des domaines de l'ordre de 50 nm sont visibles tandis que dans le cas de l'échantillon dextrine2-greffée-polystyrène les domaines sont plutôt de l'ordre de 200 nm. Néanmoins, dans les deux cas les tailles de domaine sont bien supérieures à 100 Å, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par analyse DSC.

b) Influence de la masse molaire du substrat amylicé :

La figure IV.15 représente les thermogrammes des échantillons greffés poly(acrylate de butyle) pour les 3 substrats amylicés étudiés. Les mêmes résultats sont observés pour l'ensemble de la série d'échantillon.

Comme le montre la figure IV.15, les deux températures de transition vitreuse sont pratiquement identiques. Celle concernant les chaînes greffées est identique à $\pm 1^\circ\text{C}$ tandis que celle concernant le substrat amylicé est identique à $\pm 3^\circ\text{C}$. Cette différence de 6°C ne peut pas s'expliquer par un effet de masse molaire car ici on assiste à une diminution de T_g avec l'augmentation de la masse. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que cette valeur de température de transition vitreuse est très sensible à l'humidité contenue dans l'échantillon.

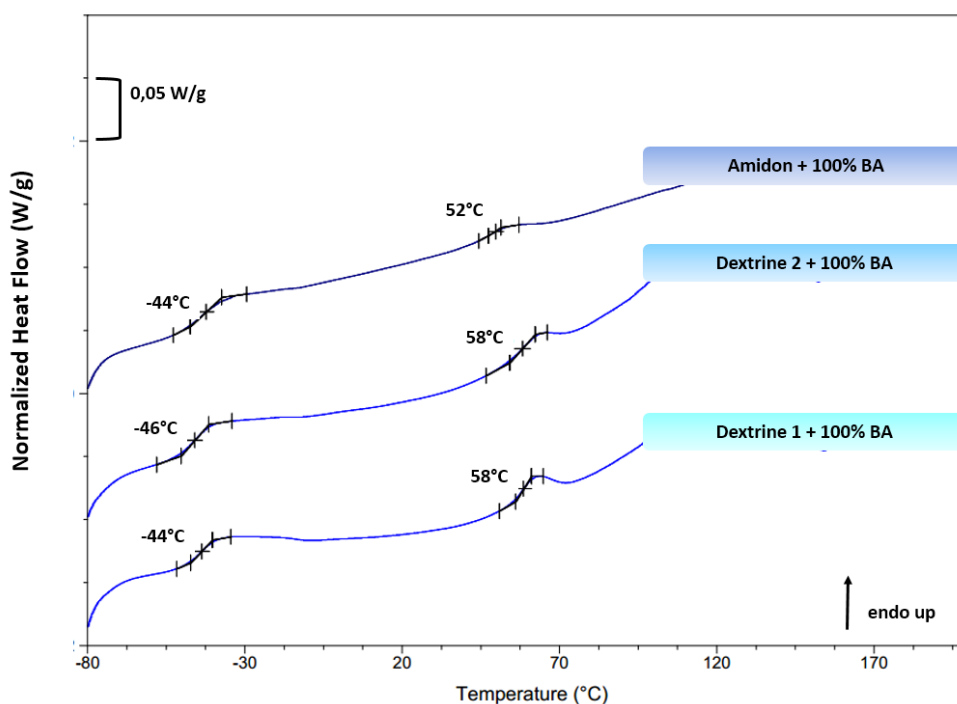


Figure IV.15 : Courbes DSC à 50%RH et 10°C/min des films d'amidon/dextrine-greffé-poly(acrylate de butyle)

Pour résumer, la masse molaire du substrat amylicé n'a aucune influence sur les températures de transition vitreuse des matériaux.

c) Influence de la longueur de la chaîne greffée (variation de la quantité d'amorceur) :

Lorsque la quantité d'amorceur est multipliée par deux, la température de transition vitreuse de l'échantillon ne varie pratiquement pas entre la dextrine2-greffée-polystyrène et la dextrine2-greffée-polystyrène (x2) comme le montre la figure IV.16. Ainsi, même avec deux fois plus d'amorceur, les chaînes de polystyrène restent suffisamment longues pour ne pas impacter la température de transition vitreuse. Ceci n'est pas surprenant car pour un polystyrène atactique un impact significatif de la masse molaire sur la température de transition vitreuse est observé pour des $M_w < 35\ 000\ \text{g/mol}^{147}$. Or dans notre étude, même dans le cas de l'échantillon dextrine2-greffée-polystyrène (x2), la masse molaire en poids de la chaîne greffée est nettement supérieure à cette valeur.

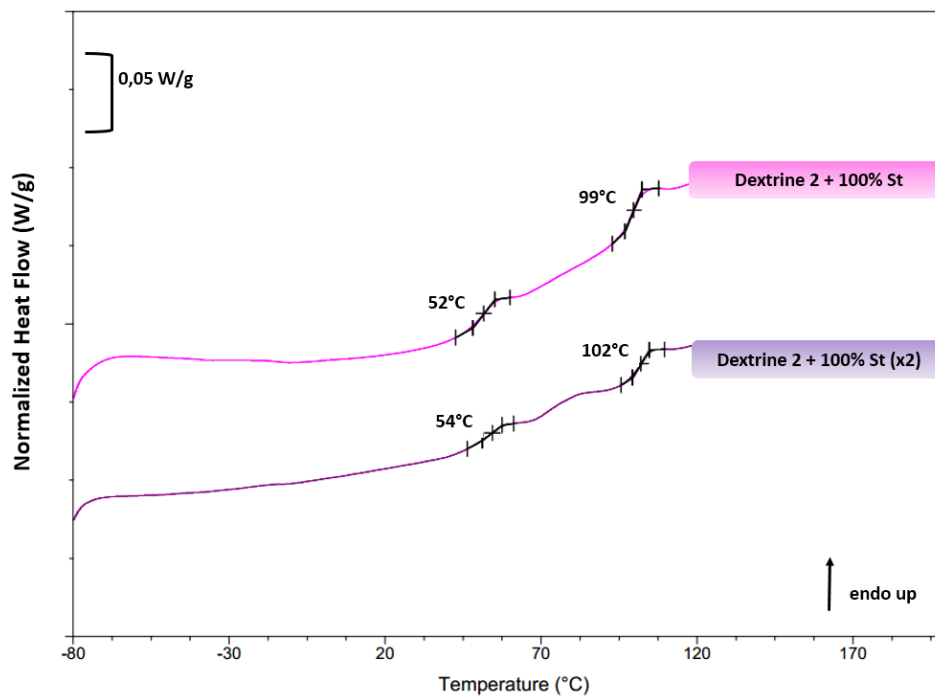


Figure IV.16 : Courbes DSC à 50%RH et 10°C/min des films de dextrine2-greffée-polystyrène et dextrine2-greffée-polystyrène (x2)

V) Sensibilité à l'eau des matériaux :

1) Sensibilité à l'eau :

a) Influence de la composition de la chaîne greffée :

Comme vu précédemment le degré de substitution des matériaux est très faible et, bien que les chaînes greffées soient longues, on peut s'attendre à ce que les échantillons soient hygroscopiques. La teneur en eau des échantillons de dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) a été déterminée à 20°C et à 3 humidités relatives différentes (30%, 50% et 80%RH) à l'équilibre thermodynamique. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.5 et les chiffres entre parenthèses correspondent à la masse d'eau stockée dans les échantillons rapportée à la masse de substrat amylicé.

Substrat	% BA / % St	30%RH	50%RH	80%RH
Dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g/mol)	0/0	5,2	8,4	14,7
	100/0	3,1 (6,2)	4,6 (9,2)	8,2 (16,4)
	75/25	3,2 (6,4)	4,8 (9,6)	8,5 (17,0)
	50/50	3,5 (7,0)	5,3 (10,6)	8,7 (17,4)
	25/75	3,3 (6,6)	5,1 (10,2)	8,1 (16,2)
	0/100	2,9 (5,8)	4,0 (8,0)	6,5 (13,0)

Tableau IV.5: Pourcentage de reprise en eau de la dextrine 2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 20°C

Comme attendu, globalement les échantillons dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) absorbent moins d'eau que la dextrine seule, la chaîne greffée étant hydrophobe. Toutefois, le pourcentage d'eau rapporté à la masse de dextrine contenue dans le matériau est du même ordre de grandeur que celui de la dextrine seule. En effet, qu'importe la composition de la chaîne greffée, le pourcentage d'eau repris à 20°C est de $(6 \pm 1)\%$ à 30% RH, de $(9 \pm 1)\%$ à 50% RH et de $(15 \pm 2)\%$ à 80% RH. Il semble donc que la quantité d'eau soit contrôlée par la partie amyliacée du matériau et que la chaîne greffée hydrophobe, bien que longue, ne modifie pas l'hygroscopicité du substrat amyliacé probablement dû au degré de substitution très faible.

b) Influence de la masse molaire du substrat amyliacé :

Le tableau IV.6 résume les résultats pour les deux autres substrats amyliacés greffés. Tout d'abord, on constate que pour les substrats amyliacés seuls, le taux d'eau absorbé à une humidité donnée est similaire. Le taux d'eau étant directement lié aux fonctions hydroxyle présentes sur les cycles de glucose, il n'est pas surprenant que la masse d'eau absorbée ne varie pas en fonction du substrat amyliacé.

De la même façon que pour la dextrine 2, la composition de la chaîne greffée n'a pas d'influence majeure sur le pourcentage de reprise en eau des échantillons et celui-ci, lorsqu'il est rapporté à la masse du substrat amyliacé est similaire à celui du substrat pur. De plus, lorsque la proportion massique de la chaîne greffée devient environ deux fois supérieure à celle de l'amidon (échantillon amidon +230%BA), là encore la quantité d'eau absorbée par l'échantillon est proportionnelle à la quantité d'amidon dans l'échantillon, et est du même ordre de grandeur que l'amidon seul.

De ce fait, la quantité d'eau absorbée par les matériaux est proportionnelle à la quantité de matière amyliacée au sein de ceux-ci.

Substrat	% BA/ % St	30%RH	50%RH	80%RH
Dextrine 1 ($M_w = 20\ 000$ g/mol)	0/0	(6,1)	(9,7)	(16,2)
	100/0	3,0 (6,0)	4,6 (9,2)	8,7 (17,4)
	75/ 25	3,8 (7,6)	5,6 (11,2)	11,3 (22,6)
	50/50	3,0 (6,0)	4,6 (9,2)	9,1 (18,2)
	25/75	2,6 (5,2)	3,9 (7,8)	7,8 (15,6)
	0/100	N.D	4,4 (8,8)	7,5 (15,0)
Amidon natif ($M_w = 10^6-10^7$ g/mol)	0/0	5,8	11,0	17,0
	230/0	1,8 (5,9)	2,8 (9,2)	5,4 (17,8)
	100/0	3,2 (6,4)	4,8 (9,6)	8,0 (16,0)
	75/25	3,4 (6,8)	5,2 (10,4)	9,2 (18,4)
	50/50	3,2 (6,4)	4,9 (9,8)	8,8 (17,6)
	25/75	3,1 (6,2)	4,6 (9,2)	8,4 (16,8)
	0/100	2,5 (7,5)	4,4 (13,3)	7,2 (21,8)

Tableau IV.6: Pourcentage de reprise en eau des amidon/dextrine-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 20°C

c) Influence de la quantité d'amorceur :

Lorsque la quantité d'amorceur est multipliée par deux la quantité d'eau absorbée par le matériau et rapportée à la masse de substrat amylicé évolue peu à l'erreur expérimentale près (tableau IV.7). Ce résultat s'explique par le fait que bien que nous ayons multiplié le degré de substitution par deux, celui-ci reste extrêmement faible (le DS passe de $\approx 1,2$ à $2,5 \times 10^{-3}$) et donc la concentration en fonction hydroxyle varie très peu, d'où la quantité d'eau absorbée pratiquement identique.

Substrat	% BA/ % St	30%RH	50%RH	80%RH
Dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g/mol)	0/100	2,9 (5,8)	4,0 (8,0)	6,5 (13)
	0/100 (x2)	/	4,3 (8,6)	8,0 (16)

Tableau IV.7 : Pourcentage de reprise en eau des amidon/dextrine-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 20°C

2) Détermination des cinétiques d'absorption :

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation de cette famille de matériaux, les coefficients de diffusion ont été déterminés à partir des hypothèses et de la méthode décrites dans le chapitre 2 paragraphe II.2.a. Pour rappel, les coefficients de diffusion D ont ensuite été déterminés expérimentalement à partir de la pente α des courbes $\frac{M(t)}{M_{\infty}} = f(\sqrt{t})$ sur l'intervalle $0 \leq \frac{M(t)}{M_{\infty}} \leq 0,5$.

a) Influence de la composition de la chaîne greffée :

La figure IV.17 représente les courbes $\frac{M(t)}{M_{\infty}} = f(\sqrt{t})$ pour les échantillons dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 50% RH et 20°C. Des résultats similaires sont obtenus à 30% et 80% RH (voir Annexe 4).

Tout d'abord, on constate que plus le pourcentage de styrène contenu dans la chaîne greffée est grand, plus la pente de la courbe est faible indiquant que le styrène tend à ralentir la cinétique de reprise en eau des matériaux.

De plus, la pente de la courbe correspondant à la dextrine seule est nettement plus faible que celles des échantillons dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène). Ceci nous indique que la cinétique de reprise en eau est beaucoup plus lente au sein de la dextrine seule qu'au sein des échantillons dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène). Pour rappel, la dextrine seule est amorphe tout comme celle dans les échantillons dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène). La chaîne greffée favorise donc la diffusion des molécules d'eau au sein des matériaux.

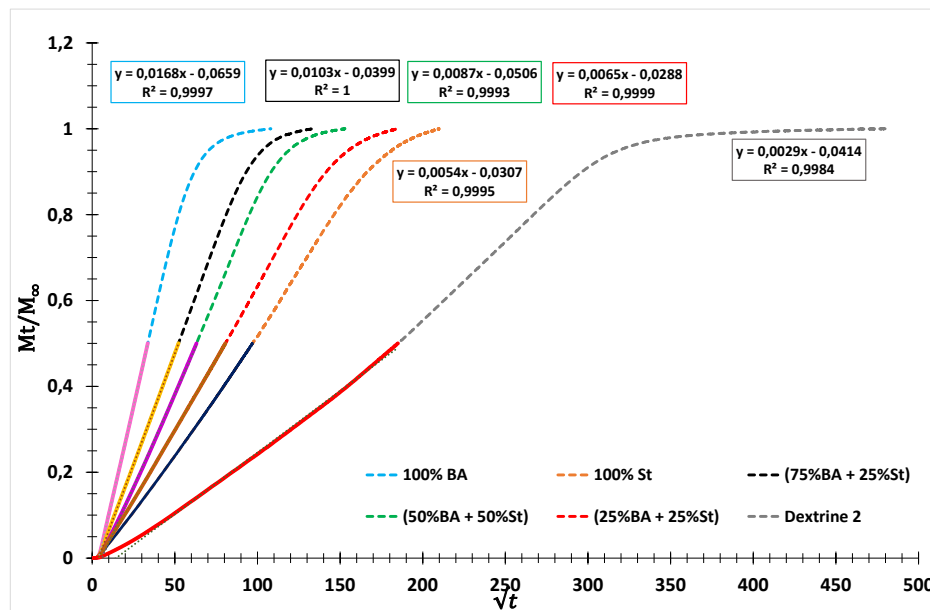


Figure IV.17 : Courbes Mt/M_{∞} en fonction de \sqrt{t} de la dextrine 2 et des copolymères dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 50%RH et 20°C

À partir de ces courbes, le coefficient de diffusion D a été calculé et rapporté sur la figure IV.18. Les valeurs trouvées dans le cas de la dextrine seule sont situées entre 10^{-16} et 10^{-14} m^2/s selon l'humidité. Aucune valeur dans la littérature n'a été reportée pour cette matière amyliacée. Seules des valeurs de D pour l'amidon entre 10^{-15} et 10^{-14} m^2/s ont été trouvées^{148, 150} ce qui montre une bonne cohérence de nos résultats par rapport à ceux de la littérature.

Globalement, à 30% et 50% RH l'ensemble des matériaux possède un coefficient de diffusion plus grand que celui de la dextrine seule. Certains travaux montrent également que l'ajout d'un plastifiant tel que le glycérol^{149, 150} tend à augmenter le coefficient de diffusion lié à l'augmentation de la mobilité des chaînes amyliacées. Dans notre étude, la mobilité des chaînes amyliacées n'a pas été modifiée par le greffage (cf. étude thermique). Aussi actuellement, aucune explication claire sur l'origine de ce phénomène n'est apportée.

La composition de la chaîne greffée influe fortement sur le coefficient de diffusion des matériaux. En effet, le coefficient de diffusion est multiplié par un facteur 10 lorsque la composition de la chaîne greffée passe de 100%St à 100%BA à 50% RH. Sachant que le polystyrène possède une température de transition vitreuse aux alentours de $100^\circ C$ et le poly(acrylate de butyle) aux alentours de $-49^\circ C$, ce résultat montre clairement que plus la chaîne greffée est souple plus il est aisé pour les molécules d'eau de diffuser au sein du matériau. Notons que le styrène étant composé d'un noyau aromatique, son encombrement stérique pourrait également contribuer au ralentissement de la diffusion des molécules d'eau.

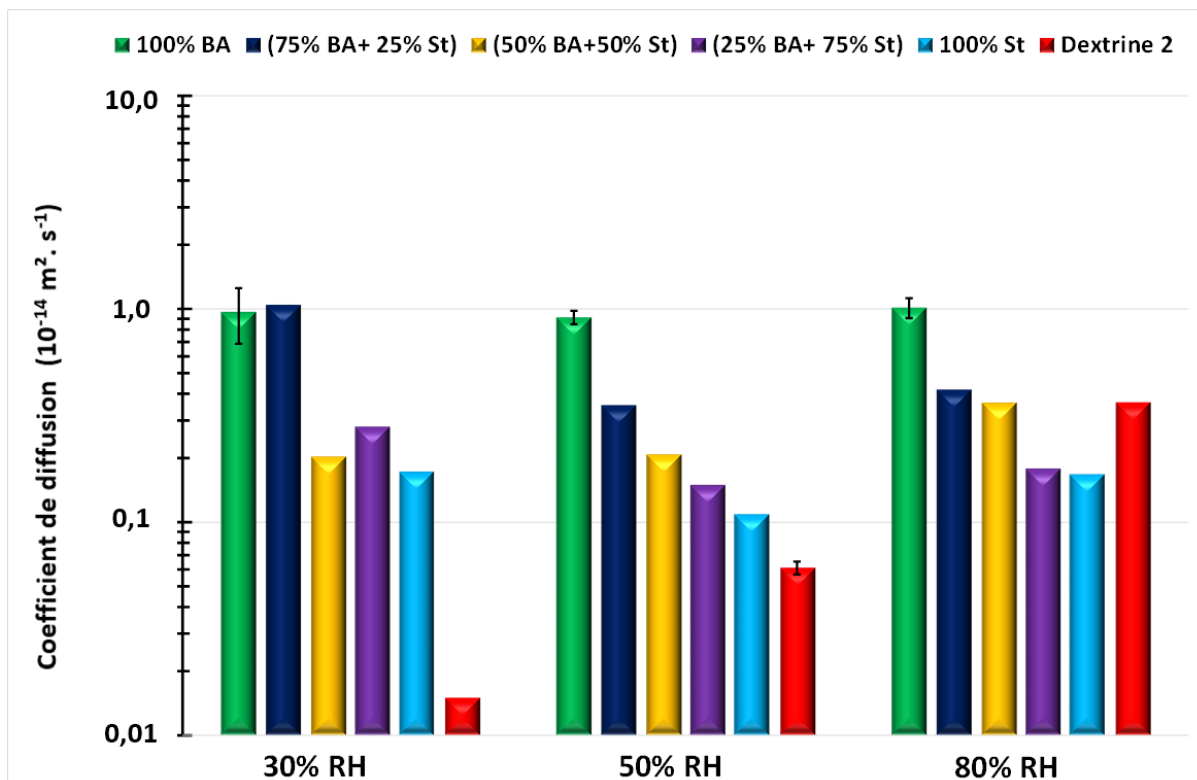


Figure IV.18 : Coefficients de diffusion des copolymères dextrine 2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à $20^\circ C$ et à 30%, 50% et 80% RH

Enfin, contrairement au cas de la dextrine seule où D augmente fortement avec l'humidité relative, le coefficient de diffusion mesuré est peu influencé par l'humidité relative pour une même composition de chaîne greffée. En effet, pour les compositions extrêmes 100% BA et 100%St le coefficient de diffusion est d'environ $D \approx 0,95 \pm 0,05 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D \approx 0,15 \pm 0,05 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement sur la gamme d'humidité étudiée.

Ainsi, la composition de la chaîne greffée semble contrôler le coefficient de diffusion ce qui permet dans une certaine mesure de moduler la cinétique de diffusion de l'eau au sein des matériaux.

Remarque : l'augmentation de D avec l'humidité a déjà été reportée dans le cas de l'amidon non plastifié^{150, 151} sur une gamme d'humidité relative allant jusqu'à 60%. Ce phénomène a été attribué à un double mode de sorption. Dans un premier temps, les premières molécules d'eau sont majoritairement sorbées par les sites de Langmuir (-OH) (faible humidité relative), ensuite le coefficient de diffusion croît grâce à l'apport de mobilité des molécules d'eau (sorption de type Henry à forte humidité relative).

b) Influence de la masse molaire du substrat amylicé :

Si l'on s'intéresse aux trois substrats amylicés de départ de masses molaires distinctes, une augmentation du coefficient de diffusion avec l'humidité relative est observée comme vu précédemment (figure IV.19). Notons que la sensibilité du coefficient de diffusion à l'humidité semble plutôt indépendante de la masse molaire du substrat amylicé.

Globalement, quel que soit le taux d'humidité, le coefficient de diffusion tend à augmenter avec la masse molaire du substrat. En d'autres termes, il est plus facile pour l'eau de diffuser au travers de l'amidon que des dextrines. Ce résultat surprenant pourrait trouver son origine dans le fait que, contrairement aux dextrines qui sont composées uniquement de chaînes ramifiées (de l'ordre de 8% pour la dextrine 1 et de 5% pour la dextrine 2), l'amidon est composé à la fois d'environ 23% d'amylose ramifiée à moins de 1% et d'environ 77% d'amylopectine ramifiée d'environ 5%. Ainsi, l'augmentation de la masse molaire du substrat amylicé est accompagnée d'une diminution du taux de ramification. Les résultats semblent donc indiquer que plus le matériau présente de ramification, plus il est difficile aux molécules d'eau de diffuser. L'étude de Suvorova *et al*¹⁴⁸, tend à appuyer cette hypothèse puisque le remplacement de l'amidon de pomme de terre dans notre cas (ramifié à moins de 1% pour l'amylose et à environ 5% pour l'amylopectine), par de l'amylomais (ramifié à moins de 1%) fait passer le coefficient de diffusion de $D \approx 1 \times 10^{-15}$ à $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Néanmoins, des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ce résultat.

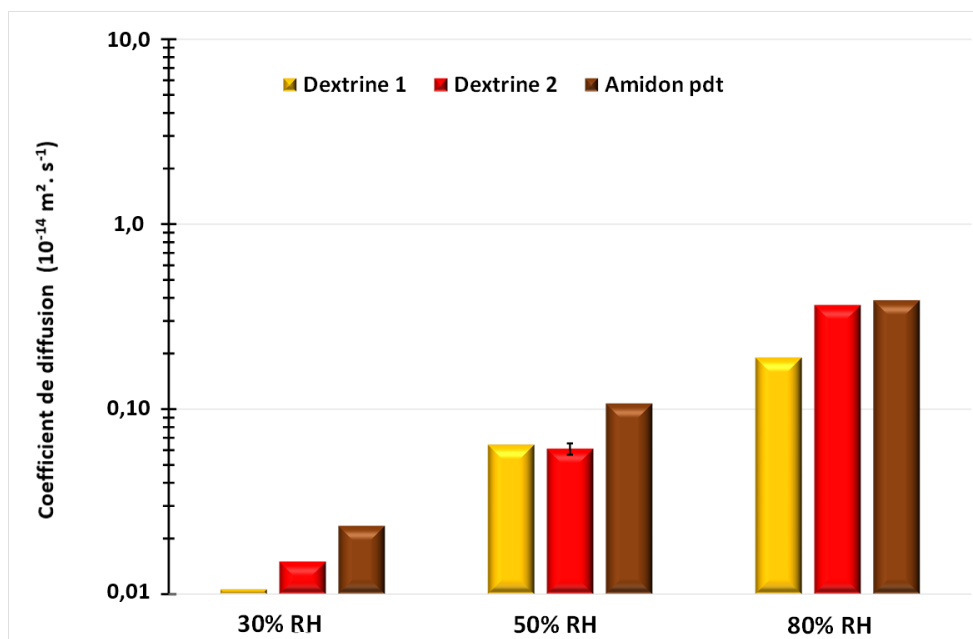


Figure IV.19 : Coefficients de diffusion des 3 substrats amylicés à 20°C et à 30%, 50% et 80% RH

Concernant les copolymères amidon/dextrines-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) (figure IV.20), on retrouve une diminution du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la quantité de styrène dans la chaîne greffée. Néanmoins, ce résultat est plus nuancé dans le cas de la dextrine 1 (figure IV.21a). Par ailleurs, pour une composition donnée, l'évolution du coefficient de diffusion avec la masse molaire est opposée à celle observée pour les substrats seuls. En effet, on assiste à une diminution de D avec l'augmentation de la masse molaire pour les amidon/dextrines-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène). Ces résultats pourraient être liés à la morphologie des échantillons mais des expériences complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce résultat.

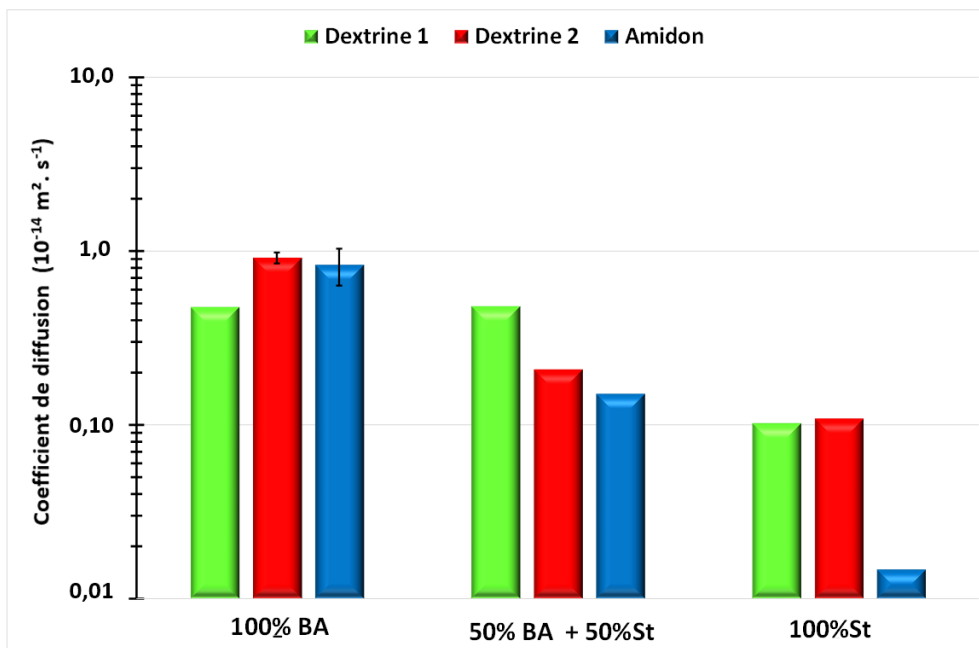


Figure IV.20 : Coefficients de diffusion des copolymères dextrines/amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 20°C et 50% RH pour les compositions 100%BA, (50%BA +50%St) et 100%St

Enfin, le coefficient de diffusion dépend de la quantité de monomères introduite. En effet, comme l'illustre la figure IV.21b, le coefficient de diffusion de l'échantillon d'amidon greffé avec 230% d'acrylate de butyle peut être jusqu'à 10 fois supérieur à celui de l'échantillon greffé avec seulement 100% d'acrylate de butyle selon les conditions d'humidité.

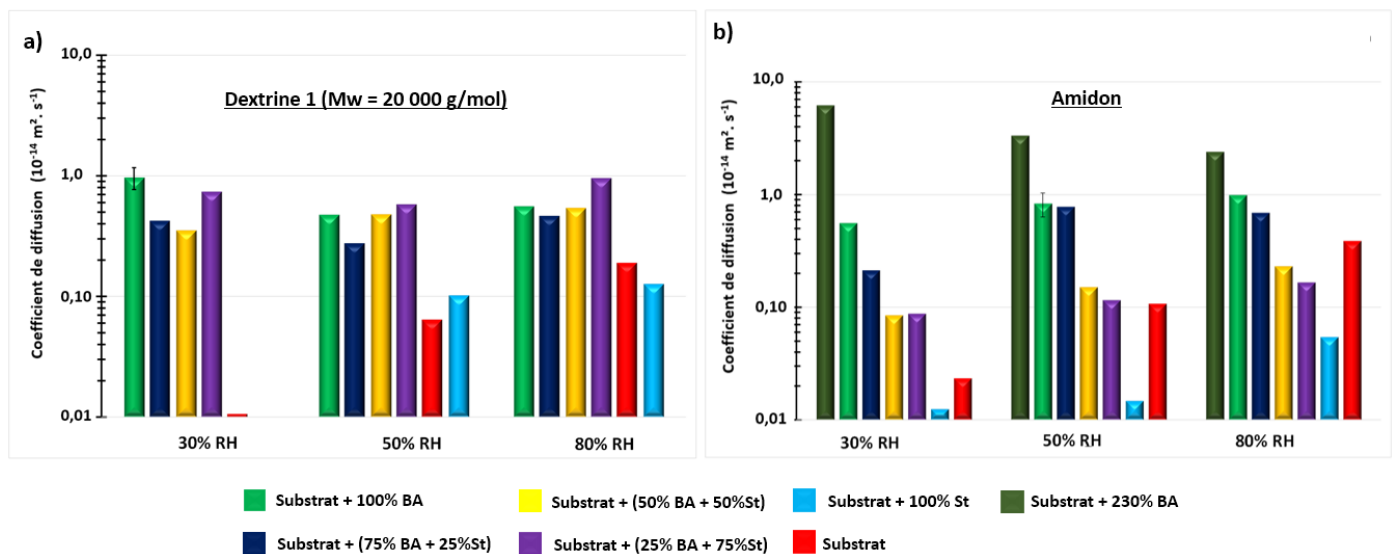


Figure IV.21 : Coefficients de diffusion des copolymères a) dextrine1- b) amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) à 20°C et à 30%, 50% et 80% RH

c) Influence de la quantité d'amorceur :

Comme on peut le voir sur la figure IV.22, lorsque le degré de substitution est multiplié par deux, le coefficient de diffusion tend à augmenter significativement ce qui signifie que la diffusion des molécules d'eau au sein du matériau est facilitée lorsque les chaînes greffées sont deux fois plus courtes. Néanmoins, des expériences supplémentaires avec des chaînes greffées ayant des différences de masse molaire plus prononcées sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

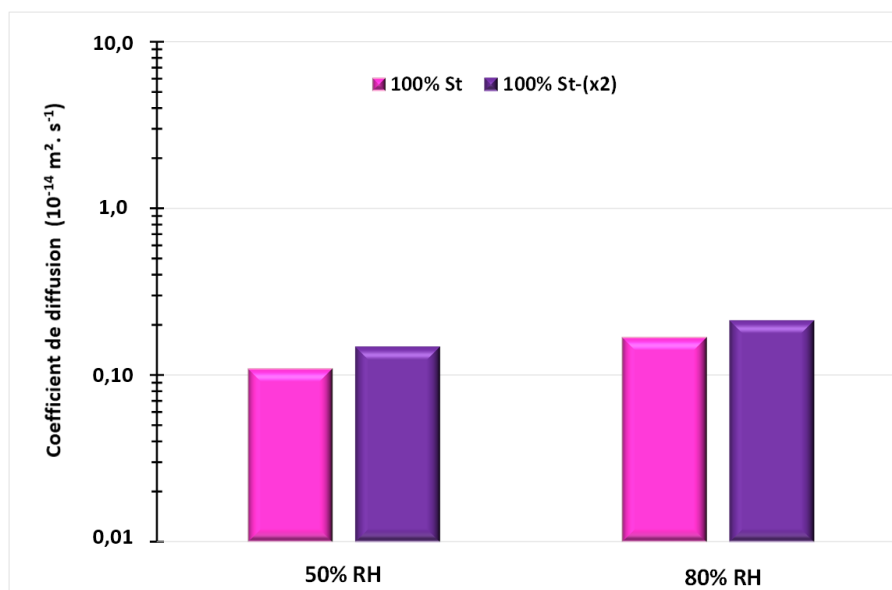


Figure IV.22 : Coefficients de diffusion des copolymères dextrine2-greffée-polystyrène et dextrine2-greffée-polystyrène (x2) à 20°C et à 50% et 80% RH

VI) Étude du comportement mécanique :

Pour rappel, les analyses précédentes ont montré l'existence de 2 températures de transition vitreuse révélant l'existence de domaines biphasés, l'un constitué des chaînes amyliques et l'autre des chaînes de copolymères poly(acrylate de butyle-co-styrène). La température de transition vitreuse de la partie amyliques est sensible à l'humidité, tandis que celle de la chaîne greffée est dépendante de la composition du copolymère. Ainsi, pour tenter de comprendre l'influence de chacun des domaines sur le comportement mécanique, les expériences suivantes ont été réalisées :

- Des essais en fonction de la composition de la chaîne greffée, à température et humidité ambiante, pour évaluer l'influence des chaînes greffées sur le comportement global.
- Des essais en fonction de l'humidité relative, à température et composition constante, pour évaluer l'influence de la partie amyliques.

Dans chaque cas, les résultats seront commentés en considérant l'écart (ΔT) entre la température d'essai et la température de transition vitreuse de la partie considérée.

1) Influence de la composition de la chaîne greffée :

Des essais mécaniques ont été effectués à température ambiante et 50% d'humidité relative sur l'ensemble des matériaux de la famille dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle co-styrène) et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.23. Pour remarque, il n'a pas été possible d'estimer les propriétés mécaniques du substrat seul car le film obtenu est friable.

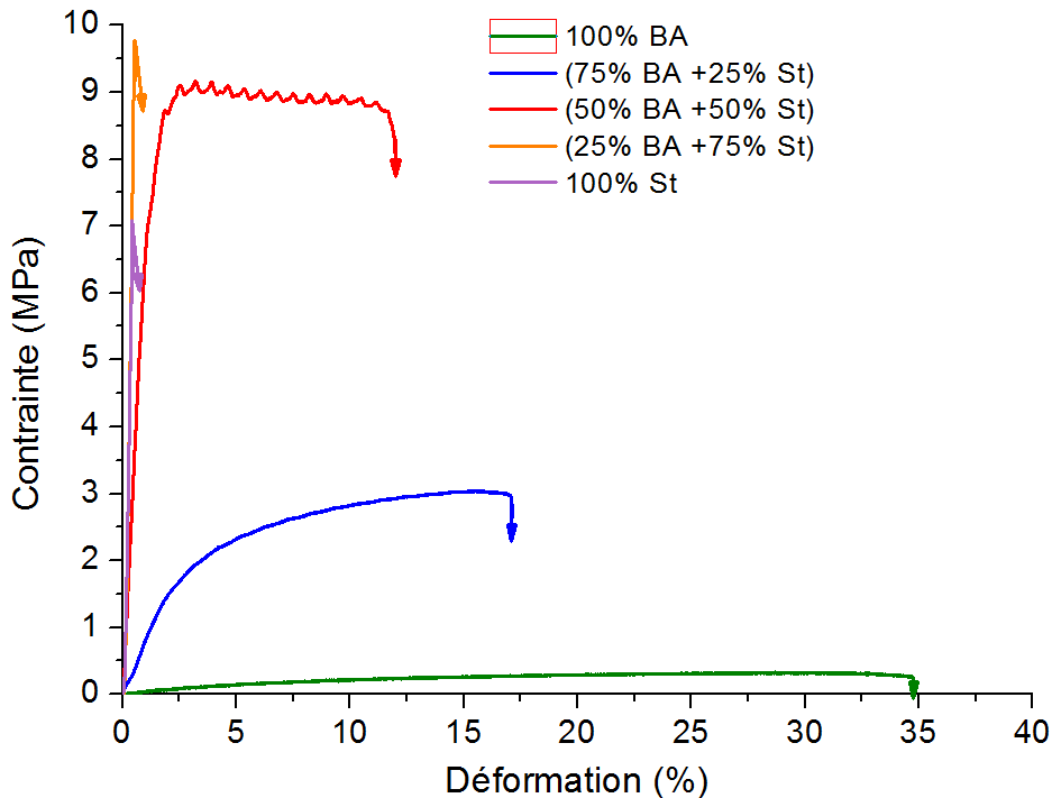


Figure IV.23 : Courbes de traction uniaxiale à 20°C et 50%RH des dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Globalement, alors que l'échantillon dextrine1-greffée-polystyrène est fragile, l'augmentation du taux d'acrylate de butyle dans la chaîne greffée entraîne une chute du niveau de contrainte et une augmentation de l'allongement à la rupture. Ainsi, l'addition de styrène fragilise le matériau, tandis que l'ajout d'acrylate de butyle augmente son étirabilité. La composition optimale donnant un bon équilibre entre rigidité et ductilité semble être le compromis dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) avec le ratio BA/St 50/50 comme indiqué par la courbe rouge de la figure IV.23.

À partir des courbes de la figure IV.23 le module d'Young a été évalué et les résultats sont reportés dans le tableau IV.8 en fonction de la composition de la chaîne greffée. De plus, l'écart entre la température d'essai et la température de transition vitreuse de la chaîne greffée ($\Delta T_{\text{chaîne greffée}}$) ainsi que celui entre la température d'essai et la température de transition vitreuse de la chaîne amyliacée ($\Delta T_{\text{phase amyliacée}}$) sont reportés à titre indicatif. Les résultats concernant les échantillons dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle co-styrène) sont présentés en Annexe 5.

Composition	E (MPa)	(ΔT chaîne greffée)	(ΔT chaîne amyliacée)
100% BA	10	64	-35
75% BA +25% St	126,5 ± 28,6	19	-35
50% BA +50% St	752,6 ± 117,2	-4	-35
25% BA + 75% St	2392 ± 73,4	-39	-35
100% St	2240 ± 183,4	-85	-35
élastomère ¹⁵²	≈ 7	/	/
Polystyrène ^{153, 154, 155}	≈ 3000	/	/

Tableau IV.8 : Valeurs de module d'Young à 20°C des dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle co-styrène) et des homopolymères

Comme attendu d'après la figure IV.23, plus le taux de styrène est important, plus le module d'Young est élevé. En outre, une augmentation de deux décades est observée entre les échantillons dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle) et dextrine1-greffée-polystyrène. De ce fait, à même mobilité dans la phase amyliacée, l'augmentation du taux de styrène dans la composition de la chaîne greffée augmente la rigidité du matériau. Par ailleurs, les valeurs de module d'Young mesurées dans les matériaux greffés dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle) et dextrine1-greffée-polystyrène sont proches de celles des homopolymères (poly(acrylate de butyle) et polystyrène), tandis que les modules d'Young pour les matériaux greffés avec des chaînes copolymères sont intermédiaires. Aussi, à faible déformation, le comportement mécanique semble plutôt contrôlé par les chaînes greffées dans le cas des matériaux avec la dextrine 1. Pour rappel, dans ce cas, la masse molaire en poids M_w des chaînes greffées est supérieure à leur masse entre enchevêtrement. Ces résultats mécaniques semblent donc indiquer que ce sont les chaînes greffées qui constituent le réseau d'enchevêtrement du matériau. De plus, le fait que nous n'ayons pas réussi à obtenir un film de dextrine 1 tend à confirmer que les chaînes amyliacées dans ce cas ne sont pas suffisamment longues pour faire un réseau macromoléculaire enchevêtré.

En revanche, pour les grandes déformations, on constate que lorsque la température de transition vitreuse de la chaîne greffée est :

- Supérieure à la température d'essai, le matériau est fragile.
- Inférieure à la température d'essai le matériau est ductile.

Cela confirme le rôle important de la chaîne greffée sur le comportement mécanique. Néanmoins, il est évident que la phase amyliacée joue également un rôle, en limitant notamment la déformation à rupture globale du matériau. En effet, dans le cas du matériau dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle) la déformation à rupture n'excède pas 40% alors que la chaîne greffée est dans un état caoutchoutique. Si seules les chaînes greffées pilotaient le comportement mécanique on aurait dû obtenir des taux de déformation de plusieurs centaines de pourcent.

Le choix des monomères pour la composition des chaînes greffées est donc bien cohérent avec les critères énoncés au début de ce chapitre, puisque le styrène augmente la rigidité des matériaux tandis que l'acrylate de butyle augmente sa souplesse.

2) Influence de la masse molaire du substrat amylicé :

Contrairement à ce que l'on observe pour les propriétés structurales et thermiques, les résultats mécaniques montrent que la masse molaire du substrat amylicé utilisé joue un rôle important sur les propriétés obtenues à l'instar de la composition de la chaîne greffée. En effet, la figure IV.24 montre pour une composition de chaîne greffée fixée, une chute progressive de la déformation à la rupture et une légère augmentation du niveau de contrainte avec l'augmentation de la masse molaire du substrat amylicé.

L'interprétation de ce comportement reste complexe mais on peut soupçonner que son origine réside dans l'organisation morphologique des phases amylicée/copolymère. En effet, pour rappel, dans le cas de la dextrine 1 les chaînes amylicées sont plus courtes que celles des greffons. Seules 10% des chaînes de dextrine contiennent une chaîne greffée. De plus, les chaînes amylicées ne semblent pas ou très peu enchevêtrées comme l'indique l'impossibilité de mouler un film. Pour la dextrine 2, les chaînes amylicées et les chaînes greffées ont une masse molaire du même ordre de grandeur et 100% des chaînes amylicées contiennent une chaîne greffée. Par ailleurs, le fait d'avoir réussi à réaliser et à déformer un film de dextrine 2 suggère la possibilité aux chaînes amylicées de s'enchevêtrer. Enfin, dans le cas de l'amidon les chaînes amylicées sont beaucoup plus longues que les chaînes greffées. Ainsi, 100% des chaînes amylicées contiennent entre 2 et 10 chaînes greffées. Là encore, l'obtention et la déformation d'un film d'amidon suggère la possibilité aux chaînes amylicées de s'enchevêtrer. De ce fait, lorsque la masse molaire des chaînes amylicées augmente, on peut considérer que celles-ci participent de plus en plus au réseau d'enchevêtrement du matériau même si, dans les conditions ambiantes, l'amidon et la dextrine 2 sont plutôt fragiles. Ces deux éléments expliquent d'une part la contribution de plus en plus importante de la phase amylicée sur le comportement mécanique, et d'autre part que les matériaux sont de plus en plus fragiles avec l'augmentation de la masse molaire du substrat amylicé.

On peut aussi noter que les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique sont supérieures à celles des amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène). Par conséquent, en termes d'application, le greffage de ce type de chaîne macromoléculaire dans ces quantités ne semble pas être une voie intéressante pour améliorer le comportement mécanique (rigidité et ductilité) de l'amidon dans les conditions ambiantes.

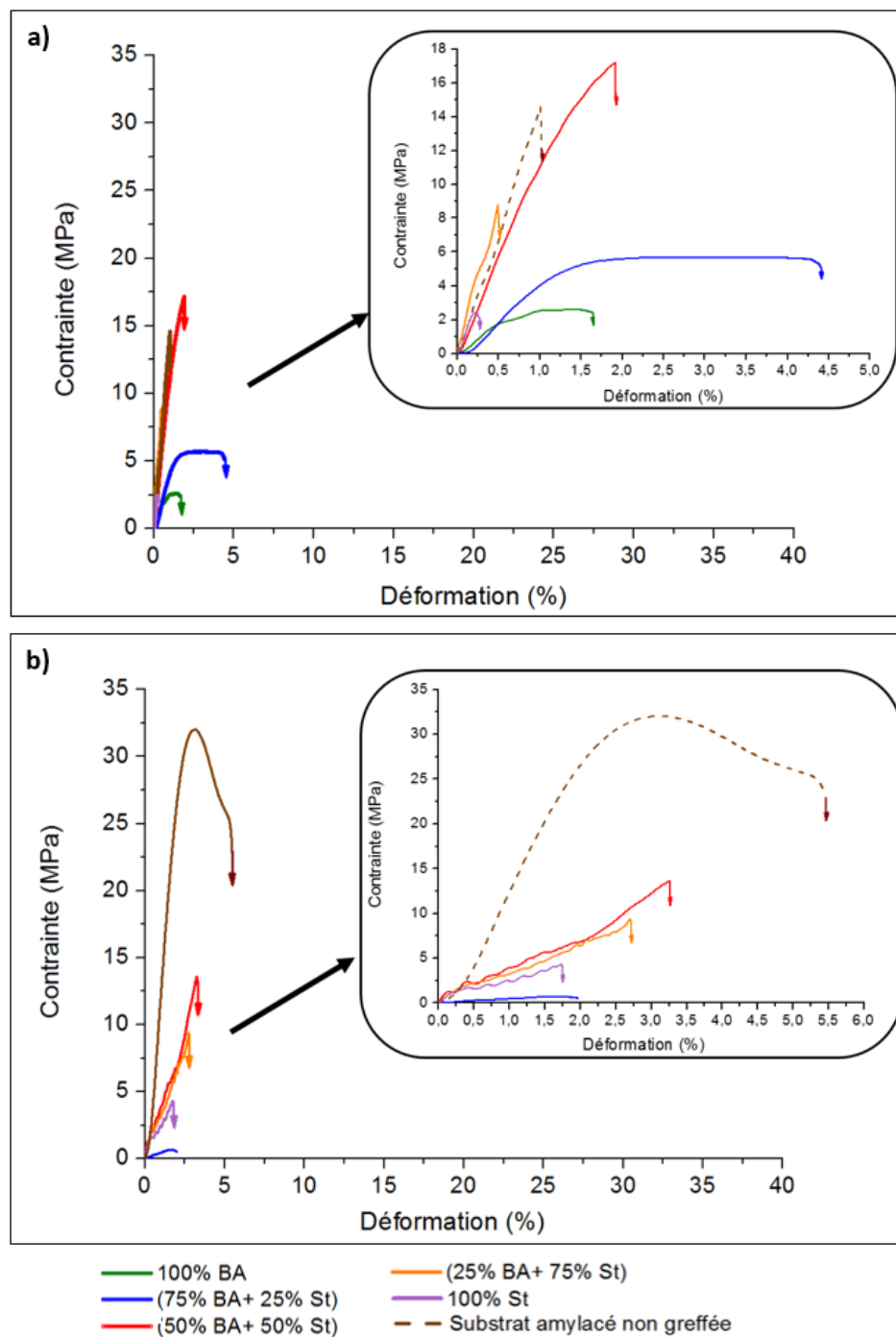


Figure IV.24: Courbes de traction uniaxiale à 20°C et 50%RH des : a) dextrine2- b) amidon -gréffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Pour résumer, dans les conditions ambiantes (T_g phase amylicée = 55°C) il semble que le comportement mécanique soit plutôt contrôlé par :

- Les chaînes greffées dans le cas de la dextrine 1.
- Les chaînes amylicées dans le cas de l'amidon.
- L'ensemble des chaînes amylicées et greffées dans le cas de la dextrine 2.

3) Influence de la longueur de la chaîne greffée (variation de la quantité d'amorceur) :

Comme le montre le tableau IV.9, il semble que la variation de la longueur de chaîne greffée soit un paramètre influençant le comportement mécanique. En effet, la diminution de la masse molaire tend à fragiliser le matériau. Macroscopiquement, on observe également que le matériau est plus difficile à manipuler lorsque la masse molaire de la chaîne greffée diminue. Ce résultat paraît assez surprenant étant donné que la masse molaire des chaînes reste toujours bien supérieure à la masse molaire entre enchevêtrement du polystyrène qui est d'environ 13 000 g/mol¹⁵⁶.

Echantillon	M_w (g/mol)	σ (MPa)	ε (%)	T_g chaîne greffée	T_g chaîne amyliacée
dextrine2-greffée-polystyrène	437 500	2,55 ± 0,25	0,49 ± 0,18	99°C	55°C
dextrine2-greffée-polystyrène (x2)	254 600	0,46 ± 0,20	0,49 ± 0,25	102°C	55°C

Tableau IV.9 : Valeurs de contrainte maximale et de déformation à rupture des dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) et dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) (x2) à 20°C et 50%RH

4) Évolution structurale induite sous déformation :

Au vu des résultats précédents, afin de mieux comprendre le comportement mécanique des échantillons, des essais de traction in-situ à l'ESRF ont été réalisés afin de déterminer si une orientation des chaînes a été induite au cours de l'étirage. Pour cela, l'échantillon dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle) a été choisi pour sa grande étirabilité. Comme le montre la figure IV.23, cet échantillon est celui qui se déforme le plus avec une déformation à rupture de 32 ± 5 % et un niveau de contrainte extrêmement faible ($\sigma < 1$ MPa).

Comme on peut l'observer sur les clichés de diffraction (WAXS) et de diffusion (SAXS) reportés sur la figure IV.25, aucune différence notable entre le début et la fin de l'essai n'est observée bien que la déformation soit homogène sur la zone analysée. Ceci semble nous indiquer qu'aucune orientation préférentielle des chaînes n'est induite au cours de l'étirage. Ce résultat peut paraître surprenant. En effet, les résultats mécaniques ont suggéré que les chaînes greffées formaient le réseau macromoléculaire. Aussi on aurait pu s'attendre à une orientation de ces chaînes dans le sens de l'étirage. Toutefois, la température d'essai ($T = 20^\circ\text{C}$) est nettement supérieure à la température de transition vitreuse des chaînes greffées ($T_g = -44^\circ\text{C}$). Il est donc possible qu'une relaxation macromoléculaire des chaînes de poly(acrylate de butyle) se produise au fur et à mesure de l'étirage. Par ailleurs, concernant les chaînes de dextrine, leur masse molaire étant trop faible pour participer au réseau d'enchevêtrement il n'est pas surprenant de ne pas observer d'orientation liée à ces chaînes.

Enfin, aucun signe de cavitation ou d'endommagement n'est visible sur les clichés rendant difficile la compréhension des résultats observés.

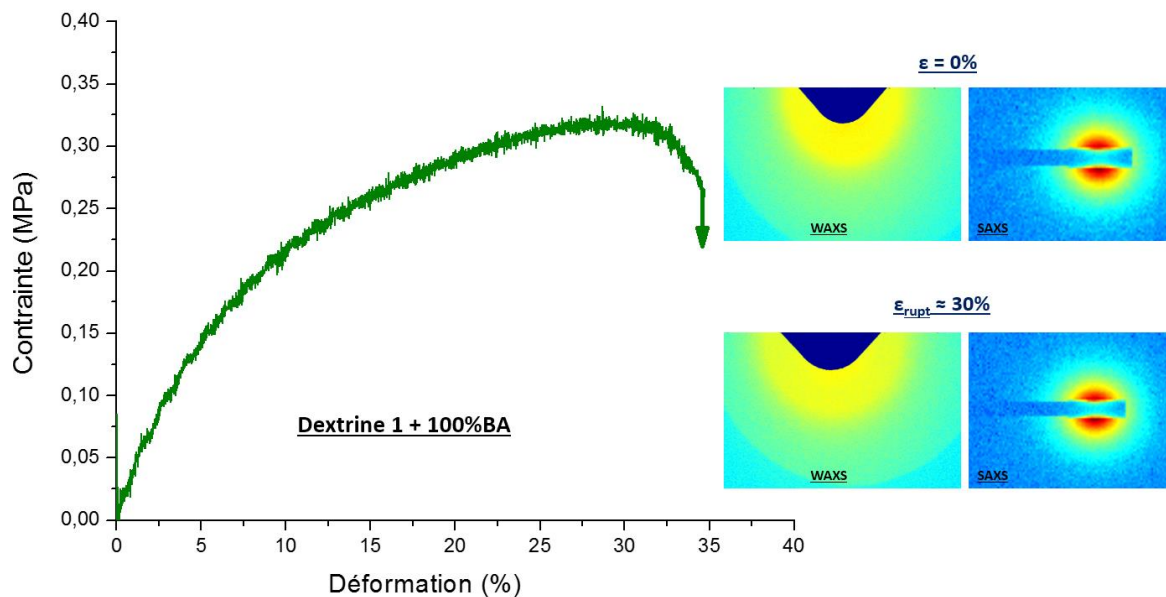


Figure IV.25 : Courbe de traction uniaxiale à $10^{-3}s^{-1}$, $20^{\circ}C$ et $50\%RH$ de la dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle)

5) Influence de l'humidité relative :

Afin d'évaluer la contribution de la partie amyliacée sur le comportement mécanique par rapport à celle des chaînes greffées, des essais mécaniques à une humidité relative plus élevée ont été réalisés afin de faire varier la température de transition vitreuse de la phase amyliacée. En effet, seule la température de transition vitreuse de la partie amyliacée est affectée par l'humidité.

Des essais de traction à $20^{\circ}C$ et $80\% RH$ ont donc été réalisés. Pour rappel, entre 50% et $80\% RH$ la quantité d'eau contenue dans le matériau est pratiquement doublée. Cela impacte directement la température de transition vitreuse de la partie amyliacée qui passe de $\approx 55^{\circ}C$ à $50\% RH$ à environ $-8^{\circ}C$ à $80\% RH$. Les chaînes amyliacées sont donc à l'état caoutchoutique lorsqu'on se place à $20^{\circ}C$ et $80\% RH$.

Ainsi, selon la composition de la chaîne greffée et selon l'humidité relative choisie, il est possible d'avoir :

- Les deux températures de transition vitreuse en dessous de la température d'essai, l'ensemble du matériau étant à l'état caoutchoutique.
- Une au-dessus de la température d'essai et l'autre en dessous, celle de la phase amyliacée selon l'humidité choisie, celle de la phase greffée selon sa composition.
- Les deux températures de transition vitreuse au-dessus de la température d'essai, l'ensemble du matériau étant à l'état vitreux.

La figure IV.26 représente le comportement en traction uniaxiale de l'ensemble des matériaux testés à $20^{\circ}C$ et $80\%RH$.

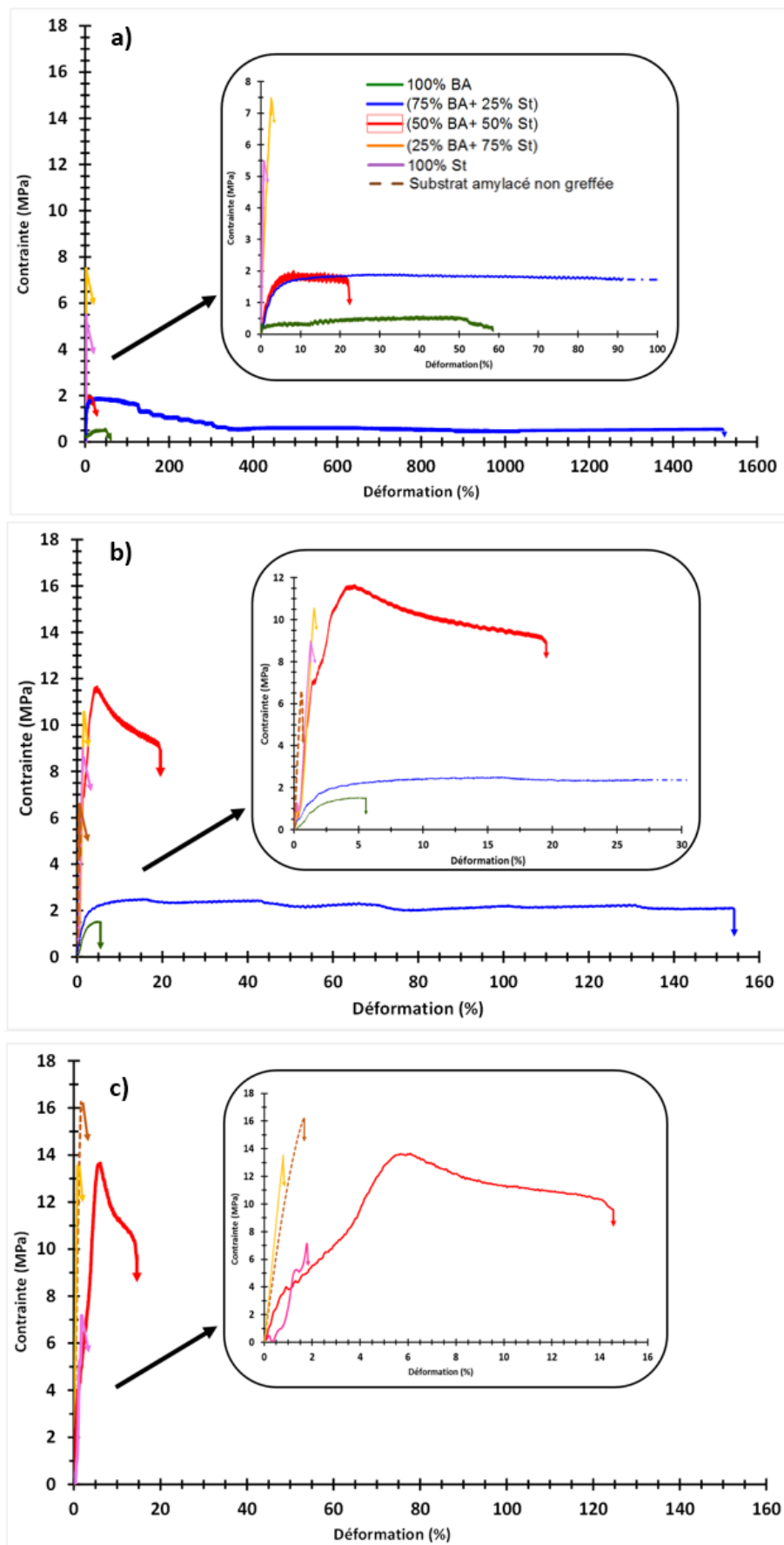


Figure IV.26 : Courbes de traction uniaxiale à 20°C et 80%RH des : a) dextrine1- b) dextrine2- c) amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène)

Quel que soit le substrat amylicé, on constate que plus l'humidité relative est élevée, plus les matériaux sont ductiles comme le montre la figure IV.26 en comparaison des figures IV.23 et IV.24. En effet, on observe une chute des niveaux de contrainte et une augmentation de la déformation à rupture avec l'augmentation du pourcentage d'eau contenue dans l'échantillon. Par exemple, pour l'échantillon dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) pour le ratio 50/50, la déformation à rupture et la contrainte maximale évoluent de $\varepsilon = 2,4 \pm 0,7\%$ et $\sigma = 17,7 \pm 3,7$ MPa à 50% RH, à $\varepsilon = 27,0 \pm 0,2\%$ et $\sigma = 9,7 \pm 3,7$ MPa à 80% RH. Ce résultat confirme que les chaînes amylicées participent à la déformation du matériau et que lorsqu'elles sont à l'état caoutchoutique elles améliorent la ductilité du matériau. Par ailleurs, on retrouve l'influence de la composition de la chaîne greffée sur le comportement mécanique, en particulier que la rigidité augmente avec la quantité de styrène dans la chaîne greffée tandis que l'étirabilité augmente avec le pourcentage d'acrylate de butyle.

Le tableau IV.10 compare la déformation à la rupture et la contrainte maximale pour différents échantillons à 50% et 80% RH et pour différentes compositions des chaînes greffées. Plusieurs cas de figure se présentent :

1. Les deux phases sont à l'état vitreux (ex : 100%St à 50% RH). Dans ce cas, quel que soit le substrat le comportement global du matériau est fragile comme attendu.
2. Les deux phases sont à l'état caoutchoutique (ex : 100%BA à 80% RH). Dans ce cas, les matériaux sont d'autant plus ductiles que la masse molaire du substrat amylicé est faible.
3. La phase amylicée est caoutchoutique et la phase contenant les chaînes greffées est vitreuse (ex : 100%St à 80% RH). Dans ce cas, un comportement fragile est à nouveau observé indépendamment de la masse molaire du substrat amylicé.
4. La phase amylicée est vitreuse et la phase contenant les chaînes greffées est caoutchoutique (ex : 100% BA à 50% RH). Dans ce cas, le comportement semble très sensible à la masse molaire du substrat amylicé. En effet, alors qu'un comportement ductile est observé dans le cas de la dextrine 1, un comportement fragile est observé dans le cas de la dextrine 2.

		50%RH : $\Delta T_{\text{phase amyliacée}} = -35^{\circ}\text{C}$		80%RH : $\Delta T_{\text{phase amyliacée}} = 28^{\circ}\text{C}$	
		ε (%)	σ (MPa)	ε (%)	σ (MPa)
Composition : 100%BA		$\Delta T_{\text{chaîne greffée}} = 64^{\circ}\text{C}$			
Dextrine 1		32,5 ± 4,3	0,3 ± 0,1	99,4 ± 34,5	0,6 ± 0,1
Dextrine 2		1,77 ± 0,46	2,1 ± 0,4	5,3 ± 2,9	1,5 ± 0,3
Amidon		/	/	/	/
Composition : 50%BA + 50%St		$\Delta T_{\text{chaîne greffée}} = -4^{\circ}\text{C}$			
Dextrine 1		8,5 ± 4,4	8,4 ± 0,3	26,1 ± 12,4	1,5 ± 0,4
Dextrine 2		2,4 ± 0,7	17,7 ± 3,7	27,0 ± 0,2	9,7 ± 3,7
Amidon		3,9 ± 1,2	15,3 ± 4,9	13,5 ± 8,8	13,2 ± 1,2
Composition : 100%St		$\Delta T_{\text{chaîne greffée}} = -85^{\circ}\text{C}$			
Dextrine 1		0,4 ± 0,1	5,9 ± 1,7	0,9 ± 0,2	6,1 ± 1,6
Dextrine 2		0,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	1,3 ± 0,2	7,7 ± 1,6
Amidon		2,6 ± 0,8	4,9 ± 1,0	1,7 ± 0,4	7,6 ± 1,7

Tableau IV.10: Propriétés mécaniques des échantillons amidon/dextrine-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène) sous traction uniaxiale en fonction de l'humidité relative.

D'après le tableau IV.10, dans les conditions d'essai (20°C, 50% et 80% RH) il semble que la ductilité / fragilité du matériau soit plutôt contrôlée par la composition de la chaîne greffée. Une condition nécessaire pour avoir un matériau ductile est que la chaîne greffée ait une température de transition vitreuse inférieure à la température d'essai.

Remarque : les échantillons dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) et dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) pour le ratio 75/25 présentent une augmentation considérable de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de l'humidité. En effet, la déformation à la rupture passe d'environ 17% à 50% RH à plus de 1000% à 80% RH dans le cas de la dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) par exemple. La déformation étant homogène sur l'ensemble de l'éprouvette au cours des essais, à ce jour, aucune explication n'a été trouvée pour expliquer cet accroissement exceptionnel de la déformation à la rupture.

6) Effet couplé de la température et de l'humidité relative :

Afin d'évaluer la variation des propriétés mécaniques en modifiant à la fois la mobilité moléculaire dans la phase amylicée et celle dans la phase contenant les chaînes greffées, des essais mécaniques à 75°C à deux humidités (0% et 50% RH) ont été réalisés. Le tableau IV.11 présente les résultats obtenus sur la dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène), les résultats sur la dextrine 2 étant reportés en Annexe 6.

À 0% RH la température de transition vitreuse extrapolée de l'amidon est supérieure à 200°C³², aussi dans ces conditions d'essai, la phase amylicée est considérée comme étant nettement au-dessous de sa température de transition vitreuse et l'écart $\Delta T_{\text{phase amylicée}}$ est nettement plus important que dans le cas précédent ($\Delta T_{\text{phase amylicée}} \ll -35^\circ\text{C}$). Le comportement mécanique résultant de l'ensemble des matériaux est plutôt fragile même si les chaînes greffées sont à l'état caoutchoutique. On retrouve néanmoins que plus le pourcentage d'acrylate de butyle est important moins le caractère fragile est marqué (ex : 100%BA $\epsilon = 32,5 \pm 4,3\%$). À température nettement inférieure à la température de transition vitreuse de la phase amylicée, le comportement semble plutôt gouverné par la phase amylicée.

Composition	Conditions expérimentales	$\Delta T_{\text{chaîne greffée}}$	T_g phase amylicée (°C)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (%)	σ_{max} (MPa)
100%BA	20°C – 50%RH	64	55°C	32,5 ± 4,3	0,3 ± 0,1
	75°C – 0% RH	119	/	12,3 ± 50,1	0,3 ± 0,1
	75°C – 50% RH		≈ 95°C	14,5 ± 4,2	0,7 ± 0,3
75%BA +25%St	20°C – 50%RH	19	55°C	17,0 ± 2,8	2,8 ± 0,1
	75°C – 0% RH	74	/	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,3
	75°C – 50% RH		≈ 95°C	1,2 ± 0,3	0,9 ± 0,2
50%BA +50%St	20°C – 50%RH	-4	55°C	8,5 ± 4,4	8,4 ± 0,3
	75°C – 0% RH	51	/	3,7 ± 0,2	0,8 ± 0,2
	75°C – 50% RH		≈ 95°C	34,8 ± 5,0	0,8 ± 0,3

Tableau IV.11 : Propriétés mécaniques des échantillons dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) sous traction uniaxiale en fonction de la température et de l'humidité relative

À 75°C et 50% RH, des mesures de DVS ont montré que les échantillons reprennent 3% d'eau soit 6% par rapport à la matière amylicée. Dans ces conditions, la température de transition vitreuse a été estimée à $T_g \approx 95^\circ\text{C}$, sachant que l'amidon contenant 10% d'eau présente une T_g

de 55°C et qu'il est admis qu'une perte de 1% d'eau dans l'amidon entraîne une augmentation de la T_g de l'amidon de 10°C. Dans ces conditions, $\Delta T_{\text{phase amyliacée}} = -20^\circ\text{C}$ et comme dans le cas précédent le comportement des matériaux est plutôt fragile quelle que soit la composition de la chaîne greffée. L'influence de l'humidité couplée à la température sur le comportement mécanique des matériaux est néanmoins assez complexe et d'autres conditions expérimentales couplant l'effet de la température et de l'humidité mériteraient d'être testées pour approfondir leur influence sur les propriétés mécaniques.

Pour conclure, l'influence de la phase amyliacée *vs* de la phase contenant les chaînes greffées sur le comportement mécanique est assez complexe. Néanmoins, il semble que si l'une des deux phases est largement au-dessous de sa température de transition vitreuse, le comportement du matériau est fragile même si la seconde phase est caoutchoutique (Ex : composition 100%St à 80% RH et 100%BA à 0% RH). Ceci suggère que dans ces conditions c'est plutôt la phase vitreuse qui contrôle le comportement global du matériau. Dans le cas où les deux phases sont caoutchoutiques, on observe comme attendu un comportement ductile. Dans ce cas, un ajout minoritaire de styrène permet d'assurer un certain niveau de contrainte.

7) Montée en échelle des meilleurs prototypes :

Ces matériaux visant au départ des applications industrielles, une montée en échelle des « meilleurs » prototypes a été réalisée. Le choix des matériaux a été réalisé selon un critère de niveau de contrainte ou de déformation à rupture maximum. D'après l'étude précédente réalisée dans les conditions ambiantes, il s'agit des échantillons dextrine1-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) et dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) pour les ratios BA/St de 75/25 et 50/50.

Pour des questions de viscosité plus importante dans le cas de l'amidon, un réacteur modèle à l'échelle laboratoire de type double enveloppe possédant une agitation de type mécanique a été utilisé pour la synthèse des échantillons d'amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène). En effet, dans le cas des dextrine-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) un ballon tricol et une agitation mécanique moins importante suffisaient pour obtenir des matériaux avec un pourcentage de greffage important.

Afin de déterminer l'influence potentielle de la technologie utilisée pour synthétiser les matériaux (type d'agitation, moyen de contrôle de la température ...), les quatre meilleurs prototypes sélectionnés ont été synthétisés sur le réacteur double enveloppe utilisé pour l'amidon. Puis une montée en échelle sur un réacteur de 5L a également été réalisée sur ces mêmes prototypes. Les masses molaires, le pourcentage de greffage et la polydispersité de l'ensemble de ces échantillons sont présentés dans le tableau IV.12.

<i>BA/St</i>	<i>Ballon tricol</i>			<i>Réacteur double enveloppe</i>			<i>Réacteur 5L</i>		
Dextrine 1 ($M_w = 20\ 000$ g/mol)									
	M_w (g/mol)	\overline{M}_w	GP(%)	M_w (g/mol)	\overline{M}_w	GP(%)	M_w (g/mol)	\overline{M}_w	GP(%)
75/25	411 510	2,9	87	254 200	3,8	83	350 000	3,4	79
50/50	289 261	3,1	81	180 600	2,6	84	Non soluble		93
Dextrine 2 ($M_w = 300\ 000$ g/mol)									
75/25	1 042 220	6,2	88	520 000	5,9	92	242 900	3,4	74
50/50	450 720	3,6	72	270 000	2,9	67	212 700	3,1	50

Tableau IV.12 : Masse molaire en poids, pourcentage de greffage et polydispersité des chaînes de (co)polymères greffées en fonction du type de réacteur

De façon générale, les pourcentages de greffage sont indépendants de la technologie utilisée et sont compris entre 72 et 93% excepté pour l'échantillon dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) pour le ratio 50/50 où le GP est de 50%. On constate que lorsqu'on passe du « ballon tricol » au « réacteur double enveloppe », la masse molaire des chaînes greffées est divisée environ par deux. Néanmoins, la description des matériaux schématisée sur la figure IV.2 reste valable. En effet, dans le cas de la dextrine 1 on a un facteur 10 entre la chaîne greffée et la masse molaire du substrat amylicé et dans le cas de la dextrine 2 on est du même ordre de grandeur. Lorsqu'on passe du « réacteur double enveloppe » au « réacteur 5L » on observe que la masse molaire demeure du même ordre de grandeur entre les deux technologies, excepté pour l'échantillon dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) pour le ratio 75/25 où la masse molaire est de nouveau divisée par deux.

Remarque : le changement de réacteur pour l'échantillon dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) pour le ratio 75/25 a donc permis de diminuer la masse molaire de la chaîne greffée sans augmenter la quantité d'amorceur.

Les propriétés mécaniques dans les conditions ambiantes ont ensuite été évaluées afin de voir l'impact du procédé sur l'étirabilité et la rigidité des matériaux (figure IV.27).

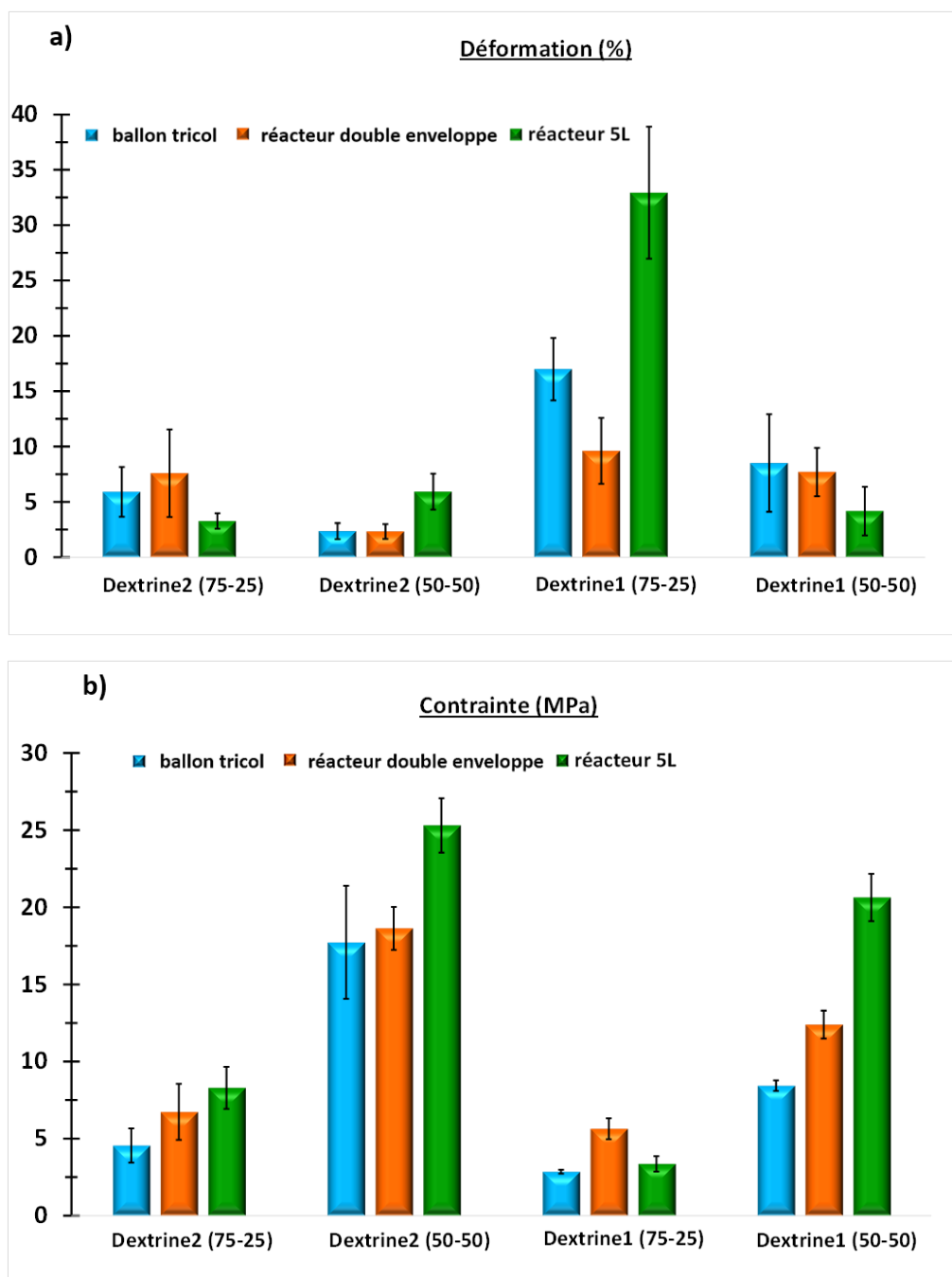


Figure IV.27: Valeurs à 20°C et 50%RH de a) déformation, b) contrainte maximale des meilleurs échantillons selon le type de réacteur utilisé.

De façon générale, la déformation à rupture évolue très peu quel que soit le type de réacteur choisi excepté pour l'échantillon dextrine1-*greffée*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) pour le ratio 75/25 où la déformation à rupture a pratiquement doublé entre l'échantillon synthétisé dans le « réacteur tricol » et le « réacteur 5L ». Ceci ne peut pas être expliqué par un effet de masse molaire celle-ci étant du même ordre de grandeur entre les deux échantillons (tableau IV.12).

A l'inverse, il semble que le choix du réacteur ait un léger impact sur la rigidité des matériaux obtenus. En effet, il apparait que la contrainte à rupture augmente de manière significative

lorsque la capacité du réacteur augmente. Outre l'intérêt de caractériser les propriétés des matériaux en fonction du réacteur utilisé, ces résultats nous permettent d'examiner l'influence de la masse molaire sur la déformation à rupture et la contrainte maximale comme cela avait été fait en doublant la quantité d'amorceur pour la composition 100%St. Contrairement à ce qui a été observé précédemment sur les échantillons de type dextrine2-*greffée*-polystyrène et dextrine2-*greffée*-polystyrène (x2) (cf. § VI.3)), la diminution de la masse molaire de la chaîne greffée dans le cas de l'échantillon dextrine2-*greffée*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) pour le ratio 75/25 entraîne une augmentation de la contrainte maximale. Cependant, pour cet échantillon, les chaînes greffées sont à l'état caoutchoutique tandis que dans le cas des échantillons greffés avec le polystyrène elles étaient à l'état vitreux ce qui pourrait expliquer la différence de comportement observée.

Pour conclure, il semble que le choix de la technologie de synthèse ne modifie pas radicalement les propriétés mécaniques obtenues, toutefois une optimisation des paramètres est nécessaire par la suite pour passer à une échelle industrielle sur des réacteurs malaxeurs de type batch.

VII) Conclusion :

La synthèse d'amidon/dextrine-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) avec différents ratios d'acrylate de butyle et de styrène a été réalisée sur trois substrats amylicés de masses molaires différentes. Des pourcentages de greffage importants ont été obtenus après purification par Soxhlet (GP = 72-97%) et la formation de chaînes greffées longues ($M_n = 3,8 \times 10^4 - 1,8 \times 10^5$ g/mole) a été favorisée. De plus, les analyses montrent que les fonctions hydroxyle de l'amidon ont été très faiblement substituées (DS < 0,002).

Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X indiquent que la structure cristalline du substrat amylicé a été détruite au cours de la synthèse. De plus, un pic supplémentaire à celui de la phase amorphe est observé dans le cas des échantillons amidon/dextrine-*greffé*-poly(acrylate de butyle) et amidon/dextrine-*greffé*-polystyrène. Ce pic supplémentaire a été attribué à la présence d'un ordre intramoléculaire des chaînes greffées. Son absence dans le cas des copolymères tend à montrer la formation de copolymères statistiques.

S'agissant du comportement thermique, deux températures de transition vitreuse ont été observées, l'une liée aux chaînes amylicées ($\approx 55^\circ\text{C}$ à 50% RH) sensible à l'humidité, et l'autre liée aux chaînes greffées et dépendante du rapport BA/St des copolymères, confirmant également la formation de copolymères statistiques. La présence de ces deux températures de transition vitreuse nous a suggéré la formation d'un matériau biphasé, ce qui a pu être confirmé par des analyses TEM.

L'étude de la sorption d'eau des matériaux a permis de mettre en évidence que pour un pourcentage de reprise en eau constant au sein du matériau ($\approx 5\%$ d'eau soit $\approx 10\%$ par rapport à la matière amylicée), la cinétique de reprise en eau est dépendante de la composition de la chaîne greffée. En effet, plus la composition de la chaîne greffée est riche en styrène plus la cinétique est lente.

Concernant les propriétés mécaniques, une addition majoritaire d'acrylate de butyle augmente la déformation à la rupture et diminue la contrainte maximale, tandis qu'une addition majoritaire de styrène fragilise le matériau. Par ailleurs, une amélioration de la ductilité avec la diminution de la masse molaire du substrat amylicé est également observée. Il semble donc possible de moduler les propriétés mécaniques en ajustant le rapport BA/St et en choisissant le substrat amylicé le plus adapté. De plus, aucune orientation préférentielle des chaînes n'est observée lors d'essai de traction uniaxiale.

Enfin, l'influence de la phase amylicée *vs* de la phase contenant les chaînes greffées sur le comportement mécanique demeure complexe mais il semble que si l'une des deux phases est largement au-dessous de sa température de transition vitreuse, le comportement du matériau est fragile même si la seconde phase est caoutchoutique. Dans ces conditions c'est donc plutôt la phase vitreuse qui contrôle le comportement global du matériau. Inversement, dans le cas où les deux phases sont caoutchoutiques, un comportement ductile est observé comme attendu et un ajout minoritaire de styrène permet d'assurer un certain niveau de contrainte.

Chapitre 5 : Discussion générale et valorisation potentielle des matériaux

Il existe de nombreuses façons de modifier l'amidon chimiquement afin de moduler ses propriétés thermomécaniques. Dans ce travail, deux voies de modification ont été étudiées :

- L'une d'elle a consisté à substituer les fonctions alcool de l'amidon par d'autres fonctions chimiques plus hydrophobes telles que les esters ou encore les hydroxyalkyl-éthers. Ainsi dans le chapitre 3, pour obtenir des matériaux avec des propriétés facilement modulables, les fonctions hydroxyle de l'amidon ont été substituées par des fonctions esters de différentes longueurs de chaîne. Selon le choix de la longueur de la chaîne alkyle et de l'origine botanique de l'amidon, il est possible d'obtenir des matériaux plus ou moins ductiles. De plus, une nette amélioration de la stabilité thermique a été mise en évidence aussi bien pour les esters que pour les hydroxydodécyl-éthers.

- Une seconde voie étudiée dans ce travail a consisté à greffer sur un substrat amylicé, un (co)polymère de poly(acrylate de butyle-co-styrène), le styrène ayant été choisi pour ses propriétés hydrophobes et l'acrylate de butyle pour ses propriétés d'étirabilité. Plusieurs ratios d'acrylate de butyle et de styrène ont été étudiés dans le but de moduler les propriétés thermomécaniques. Ainsi, une addition majoritaire d'acrylate de butyle permet d'augmenter la déformation à la rupture et de diminuer la contrainte maximale, tandis qu'une addition majoritaire de styrène fragilise le matériau. Enfin, une amélioration de la ductilité avec la diminution de la masse molaire du substrat amylicé a également été observée.

Nous avons donc vu au travers de ce travail différentes façons de modifier les propriétés physiques de l'amidon avec notamment l'intention de le plastifier par voie interne afin de surmonter ses principaux inconvénients (hygroscopicité, faible ductilité).

En vue d'une application potentielle, ce dernier chapitre portera sur une discussion générale afin de comparer dans une première partie les avantages et inconvénients du greffage de (co)polymères de poly(acrylate de butyle-co-styrène) *versus* de la substitution des fonctions hydroxyle par des fonctions esters et hydroxydodécyl-éthers. Une seconde partie se concentrera sur les atouts et les désavantages de la plastification interne *versus* la plastification externe de l'amidon qui reste aujourd'hui la plus usitée, notamment au vu des applications industrielles visées. Une ouverture sur la valorisation et l'application potentielle de certains de ces matériaux sera présentée dans une dernière partie.

I) Comparaison substitution *versus* greffage:

La comparaison des deux voies de modifications chimiques (substitution *vs* greffage) nous permet de mettre en perspective leurs principaux intérêts, notamment afin de pouvoir adapter les propriétés thermomécaniques du matériau. Pour cela, l'hydrophobicité, les propriétés thermiques et mécaniques, et la facilité de mise en œuvre des matériaux seront passés en revue selon le type de modification effectué.

1) Influence de la voie de modification chimique sur l'hygroscopicité du matériau dans les conditions ambiantes:

Comme cela a déjà été évoqué, l'hygroscopicité de l'amidon est un de ses principaux inconvénients pour son application en tant que matériau. En effet, dans les conditions ambiantes (20°C et 50%RH), l'amidon absorbe environ 12 wt% d'eau et ses propriétés sont fortement dépendantes de l'humidité relative présente dans l'environnement. Pour pallier ce handicap, l'objectif de la modification chimique est de réduire voire même si possible de supprimer la sensibilité à l'eau du matériau obtenu.

Dans le cas des esters et des hydroxydodécyl-éthers d'amidon, deux paramètres entrent en compte : la longueur de la chaîne alkyle et le degré de substitution. En effet comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 pour les esters d'amidon, pour un même degré de substitution (DS proche de 3), plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus le taux d'eau absorbé par le matériau est faible (figure V.1). Notons qu'un pourcentage de reprise en eau relativement important demeure dans le cas des acétates (C2) malgré un degré de substitution de l'ordre de 3. Ce résultat est néanmoins tout à fait en accord avec les mesures d'angle de contact rapportées dans la littérature pour ces matériaux (cf. chapitre 1.III.2). Si l'on rapporte le pourcentage de reprise en eau à la quantité d'amidon contenu dans les esters on observe que celui-ci est compris entre 0,7 et 1,2% pour l'ensemble des matériaux, excepté pour les acétates (C2) où il est d'environ 4,4%.

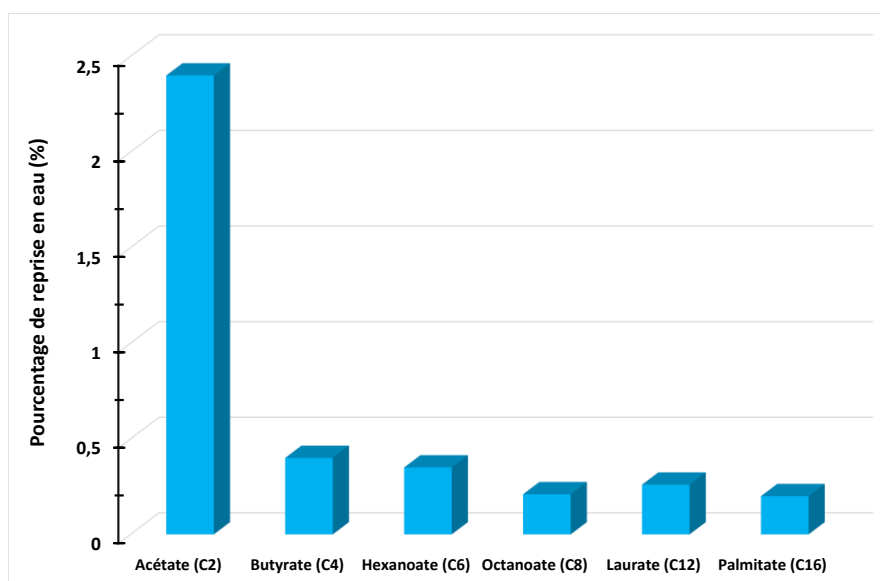


Figure V.1 : Pourcentage de reprise en eau des esters d'amidon de maïs cireux en fonction de la longueur de chaîne à 20°C et 50%RH

L'influence du degré de substitution a été évaluée grâce à l'étude des hydroxydodécyl-éthers d'amidon, la longueur de la chaîne alkyle étant constante (C12). Comme l'illustre la figure V.2, pour trois degrés de substitution différents, le pourcentage de reprise en eau diminue lorsque le degré de substitution augmente, comme attendu. Si l'on rapporte le pourcentage de reprise en eau à la quantité d'amidon contenu dans les matériaux, on observe que pour le degré de substitution le plus faible la reprise en eau est de l'ordre de 5% contre 4% pour les échantillons de plus haut degré de substitution ce qui est environ 2 fois moins que l'amidon thermoplastique (10 wt%).

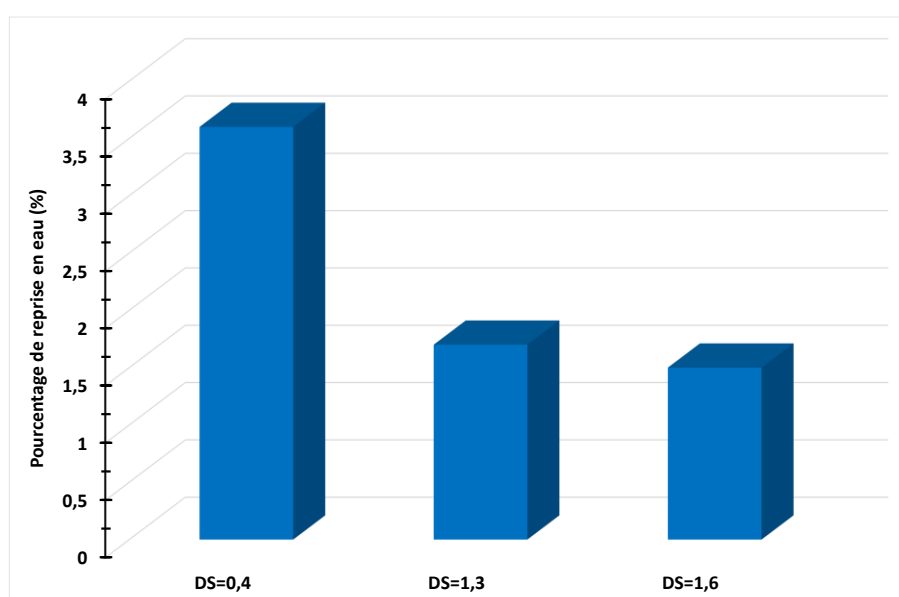


Figure V.2 : Pourcentage de reprise en eau des hydroxydodécyl-éthers d'amidon en fonction du DS à 20°C et 50%RH

Dans le cas de la substitution des fonctions hydroxyle par des chaînes esters ou hydroxydodécyl-éthers, l'hygroscopicité de l'amidon a donc été fortement atténuée. En ajustant la longueur de la chaîne alkyle et/ou le degré de substitution, il semble possible de contrôler le pourcentage de reprise en eau des matériaux.

Concernant les amidon/dextrines greffés (cf. chapitre 4), les longueurs de chaînes de polymère sont très importantes ($M_w=10^6$ g/mol), mais le degré de substitution est extrêmement faible ($DS \approx 0,002$). Dans certains cas, on se retrouve même avec un mélange de chaînes de dextrine greffées et de chaînes non greffées (cas de la dextrine de plus faible M_w). Les mesures de reprise en eau dans les conditions ambiantes nous révèlent que les échantillons reprennent en moyenne 5% d'eau, quelle que soient la composition de la chaîne de (co)polymère greffée et la masse molaire du substrat amylicé de départ. Sachant que les matériaux sont composés à 50 wt% d'amidon, ceci indique que la phase amylicée reprend environ 10% d'eau soit une valeur similaire à celle obtenue pour l'amidon seul. Aussi dans ce travail, le greffage de (co)polymère de poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) ne permet pas de diminuer significativement l'hygroscopicité de l'amidon. Ceci est dû au degré de substitution très faible. Par conséquent, si nous souhaitons diminuer l'hygroscopicité de l'amidon, le degré de substitution doit être augmenté de façon significative ce qui impliquerait de modifier considérablement le protocole de synthèse.

Afin de contrôler le pourcentage d'eau absorbée par les échantillons, la substitution des fonctions hydroxyle par d'autres fonctions chimiques hydrophobes avec un degré de substitution élevé est donc plus favorable que le greffage de quelques chaînes de (co)polymère.

2) Influence de la voie de modification chimique sur les propriétés thermiques :

Du point de vue de la stabilité thermique, comme on peut le voir sur la figure V.3, la substitution par des fonctions esters et hydroxyalkyl-éthers augmente de 80°C la température de dégradation par rapport à celle de l'amidon. Ceci s'explique notamment par le fait que ce sont les fonctions hydroxyle qui se dégradent en premier dans l'amidon. De ce fait, si elles sont substituées par des fonctions chimiques plus stables thermiquement (esters et hydroxydodécyl-éthers) la température de dégradation est décalée vers des températures plus hautes.

Dans le cas des amidon/dextrines-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène), étant donné que l'on a un degré de substitution très faible et parfois un mélange de chaînes amylicées greffées et non greffées, la dégradation de ces matériaux s'effectue en deux étapes. Si l'on utilise ces échantillons en tant que matériau c'est la première qui est la plus importante et on constate qu'elle est à peine plus élevée que celle de l'amidon thermoplastique. Une augmentation d'à peine vingt degrés est observée, ce qui est nettement inférieure au cas des esters et des hydroxyalkyl-éthers d'amidon.

Par conséquent, là encore la substitution des fonctions hydroxyle par d'autres fonctions chimiques hydrophobes avec un degré de substitution élevé est plus favorable que le greffage de quelques chaînes de (co)polymère pour augmenter la stabilité thermique de l'amidon.

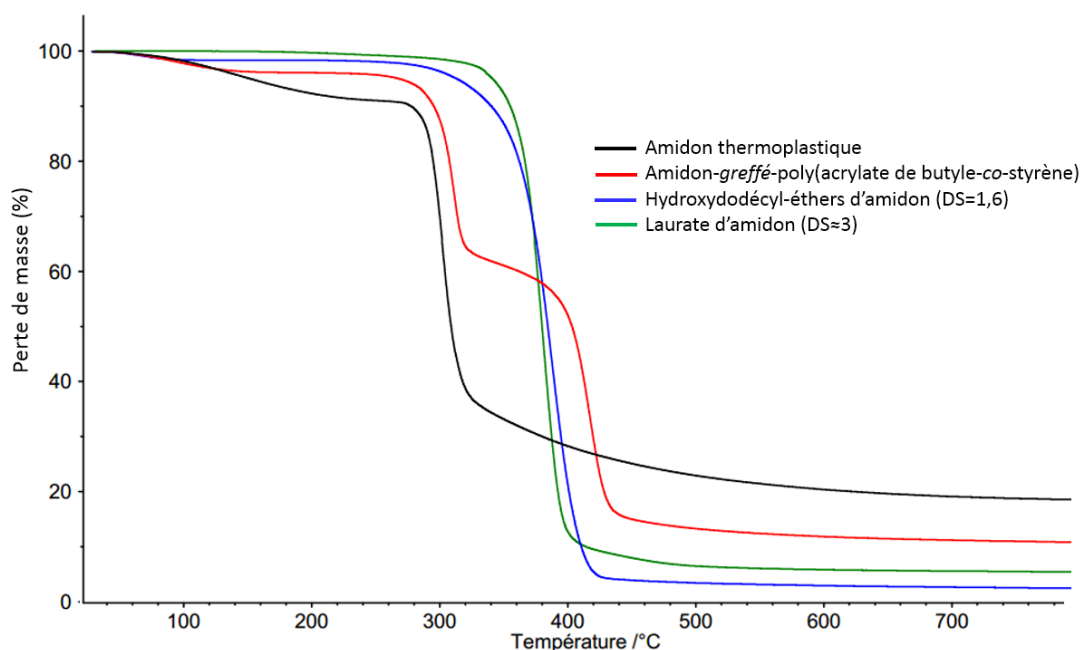


Figure V.3 : Thermogrammes d'un amidon thermoplastique, d'un amidon-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), d'un hydroxydodécyl-éther et d'un laurate d'amidon

Concernant la maîtrise de la température de transition vitreuse, dans le cas des triesters d'amidon, il est possible de la moduler en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle. Cette voie de modification permet de plastifier de façon interne l'amidon. Ainsi, entre l'acétate (C2) et l'octanoate (C8) d'amidon la température de transition vitreuse chute de 140 à 20°C. Néanmoins, cette modulation est limitée. En effet, au-delà de l'octanoate une élévation de la température de transition vitreuse est constatée. Il n'est donc pas possible d'accéder à des températures de transition vitreuse au-dessous de l'ambiante par exemple. Notons que le degré de substitution peut être un moyen de jouer sur la température de transition vitreuse. En effet, comme l'a montré l'étude des hydroxydodécyl-éthers, une chute de la température de transition vitreuse a lieu lorsque le degré de substitution diminue de 1,3 à 1,6.

S'agissant des amidon/dextrines-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), deux températures de transition vitreuse sont observées, l'une relative aux chaînes amyloées et dépendante du taux d'hygrométrie, l'autre spécifique aux chaînes greffées et dépendante de sa composition. Par cette voie l'amidon n'a pas été plastifié. Pour contrôler le comportement thermique de ce type de matériau, il faut à la fois choisir la bonne composition de la chaîne greffée, mais également contrôler en permanence le taux d'eau contenu au sein de l'échantillon. Bien que potentiellement intéressant pour des applications spécifiques, les propriétés thermiques de ces matériaux restent sensibles aux conditions d'hygrométrie.

3) Influence de la voie de modification chimique sur les propriétés mécaniques :

Un des aspects les plus importants pour un matériau est ses propriétés mécaniques dans des conditions données (température, humidité, ...) afin qu'elles soient en adéquation avec l'application visée. En effet, pour certaines applications il est important d'avoir une contrainte seuil élevée et pour d'autres une ductilité importante (notamment une grande déformation plastique). Dans le cas de l'amidon thermoplastique, dont les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes du taux d'hygrométrie, sa déformation à rupture dans les conditions ambiantes est plutôt faible comparée à celle d'un polymère de commodité comme le polyéthylène (figure V.4) couramment utilisé dans le domaine de l'emballage.

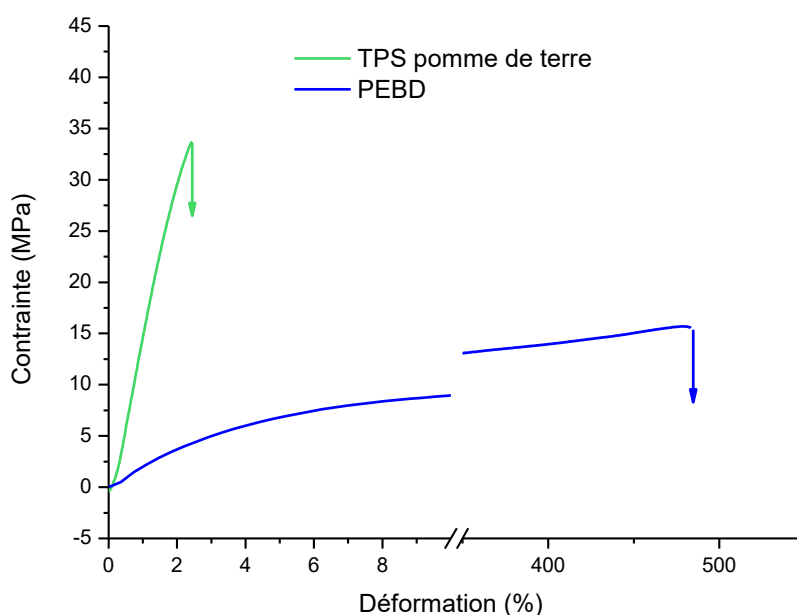


Figure V.4 : Courbes comparatives de traction uniaxiale à 20°C et 50%RH d'un amidon thermoplastique (TPS) de pomme de terre et d'un polyéthylène basse densité.

Outre la diminution de l'hygroscopicité, l'objectif de la modification chimique est d'augmenter la ductilité de l'amidon. Dans le cas des esters d'amidon, des taux de déformation de l'ordre d'une centaine de pourcents sont atteints pour des chaînes alkyles composées entre 6 et 12 carbones (figure V.5). Ces échantillons pourraient donc présenter un intérêt pour l'emballage bien que les niveaux de contrainte soient plus faibles que ceux des polymères pétrosourcés comme le polyéthylène ou le polypropylène couramment utilisés dans ce domaine. Dans le cas des amidon/dextrines greffés, selon la composition de la chaîne poly(acrylate de butyle-co-styrène) et le type de substrat amylicé, les matériaux se sont avérés soit fragiles, soit étirables mais avec des niveaux de contrainte extrêmement faibles. De plus, ces échantillons demeurent tout aussi sensibles à l'humidité que l'amidon thermoplastique. Aussi, ces résultats compromettent leur utilisation potentielle dans une application industrielle. De même pour les hydroxydodécyl-éthers d'amidon, au vu de leur comportement mécanique fragile, ce type d'échantillon est difficilement envisageable pour une application en tant que matériau.

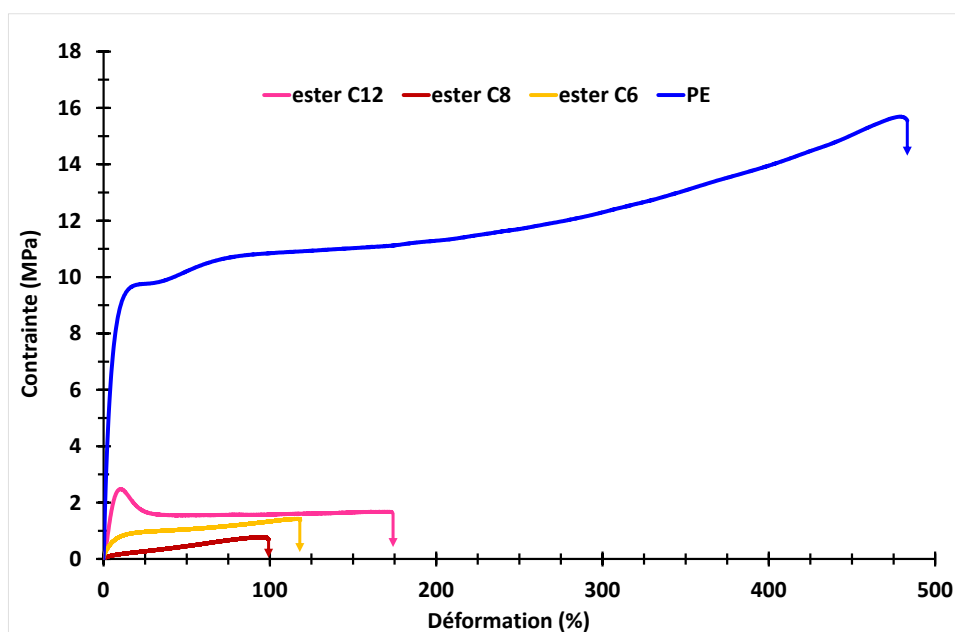


Figure V.5 : Courbes comparatives de traction uniaxiale à 20°C d'un hexanoate, octanoate et laurate d'amidon de pomme de terre et d'un polyéthylène basse densité.

4) Comparaison à même taux de matière amylicée et de matière substituée / greffée :

D'un point de vue industriel, il pourrait être pertinent de comparer dans les conditions ambiantes les deux voies de modification chimique à même ratio entre matière amylicée et matière substituée / greffée. Dans le cas des amidon/dextrine-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène), seuls des matériaux contenant 50 wt% d'amidon pour 50 wt% de chaîne greffée ont été étudiés. Dans le cas des esters d'amidon, les matériaux présentant un pourcentage équivalent sont les acétates (C2) (55 wt% d'amidon / 45 wt% de chaînes alkyles) et les butyrates (C4) (43wt% d'amidon / 57 wt% de chaînes alkyles).

Or à même taux de matière amylicée et de matière substituée / greffée, il est difficile de conclure de l'intérêt d'une voie de modification par rapport à une autre. En effet, la dépendance à l'humidité relative des propriétés thermomécaniques des amidon/dextrine-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène) n'en fait pas de bons candidats en tant que matériau. De la même façon le comportement extrêmement fragile des acétates (C2) et butyrates (C4) d'amidon compromet les applications possibles de ces matériaux.

Par conséquent, il semble qu'il faille viser un ratio plus important de matière substituée / greffée par rapport à la phase amylicée pour obtenir des matériaux présentant un intérêt industriel.

5) Influence de la voie de modification chimique sur la mise en œuvre des matériaux :

En vue d'élaboration à l'échelle industrielle il est important de pouvoir synthétiser et mettre en œuvre facilement ces échantillons. C'est cet aspect qui va maintenant être abordé.

Comme cela a été rapporté dans le chapitre 2, dans le cas des esters d'amidon, le protocole de synthèse est relativement simple et court mais l'étape de purification nécessite de grande quantité de solvant organique (chloroforme et éthanol). De plus, le solvant de synthèse étant la pyridine un composé particulièrement nocif en cas de contact avec la peau ou d'inhalation, une optimisation du procédé de synthèse est nécessaire afin de pouvoir envisager une montée en échelle. Concernant leur mise en œuvre, il est aisé d'obtenir des films à la fois par thermocompression et par voie casting en utilisant le chloroforme comme solvant. Toutefois, comme l'illustre la figure V.6 représentant des photographies des films thermo-compressés, les échantillons sont plus ou moins transparents selon la longueur de la chaîne greffée, et les butyrates (C4) et hexanoates (C6) d'amidon présentent une coloration jaune plus ou moins prononcée. Enfin, il est important de noter que pour ces derniers une odeur plus ou moins forte est également observée.

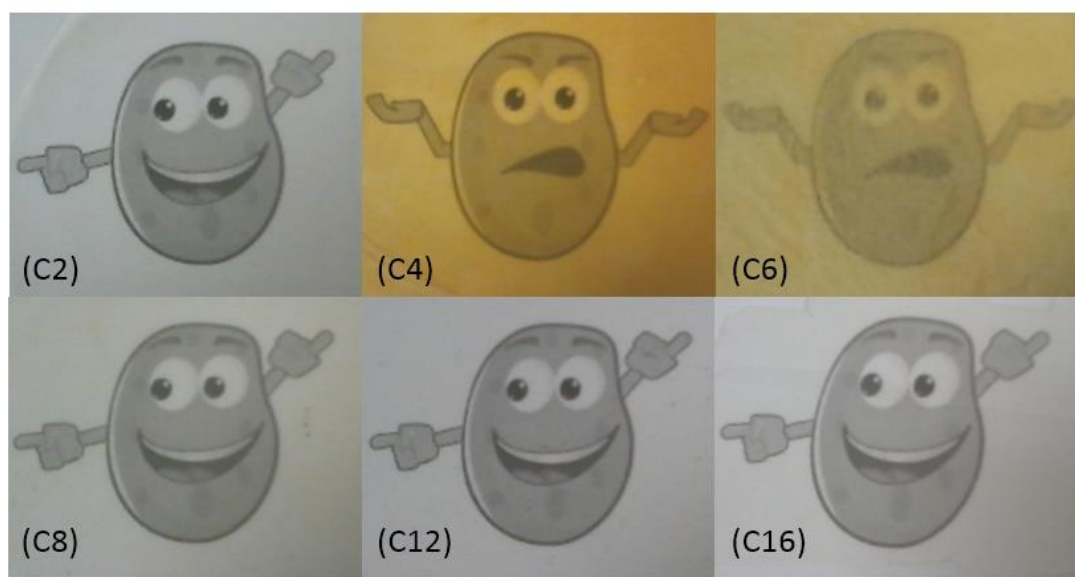


Figure V.6 : Apparence des films d'ester d'amidon en fonction de la longueur de la chaîne alkyle

Concernant les amidon/dextrines greffés, la synthèse se déroulant en milieu aqueux et étant composée de seulement trois principales étapes réparties sur deux heures (cf. chapitre 2 I.A.3), le protocole est plus facilement transposable à l'échelle industrielle comme vu dans la partie VI.7 du chapitre 4. Néanmoins, certains paramètres restent à optimiser et la quantité d'acétone nécessaire lors de l'étape de purification des échantillons reste particulièrement grande (0,75L / 55 g d'échantillon). Au niveau de leur mise en œuvre, elle est plus difficile que dans le cas des esters puisqu'elle ne peut pas avoir lieu par voie casting (pas de solvant commun pour la solubilisation de la partie amylicée et de la partie greffée) et que par thermocompression l'application d'une pression de dix à vingt fois plus élevée que dans le cas des esters est requise,

malgré une température de mise en forme nettement supérieure à la température de transition vitreuse la plus élevée du matériau. Le matériau étant très visqueux même à haute température, son extrusion semble compliquée sans envisager une dégradation des chaînes amyliques. Au niveau macroscopique, les films obtenus ne sont pas toujours homogènes suivant la composition de la chaîne greffée comme le montre la figure V.7. En particulier, dans le cas des compositions extrêmes (100%BA et 100%St), les films sont moins transparents et plus hétérogènes que les compositions mixtes.

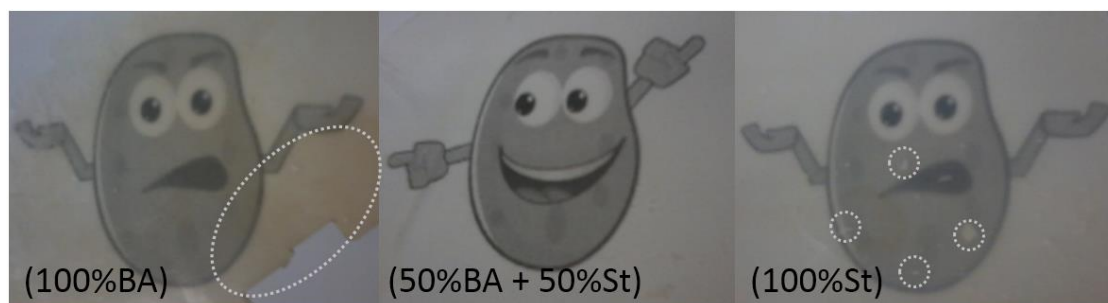


Figure V.7 : Apparence des films de dextrine greffée de composition 100%BA, (50%BA + 50%St) et 100%St

6) Bilan :

Au vu de l'ensemble des résultats que nous venons de voir, il semble que les amidon/dextrines greffés soient difficilement envisageables pour une utilisation en tant que matériau puisque :

- Ils sont aussi hygroscopiques que l'amidon.
- Ils ont des propriétés mécaniques relativement faibles bien qu'ajustables.

En revanche, les triesters d'amidon avec des chaînes alkyles relativement longues ($\geq C6$) présentent plusieurs avantages :

- Leurs propriétés sont indépendantes de l'humidité relative du milieu.
- Ils sont thermiquement plus stables que l'amidon thermoplastique.
- Entre les hexanoates (C6) et les laurates (C12) un comportement ductile est observé avec des taux de déformation de plus de 100%, lié à une T_g proche de l'ambiante.

Leur principal inconvénient réside dans la méthode de synthèse et du fait que les hexanoates (C6) d'amidon ont une couleur jaunâtre et une légère odeur. Cette famille de matériau est donc la plus prometteuse de notre étude.

II) Comparaison plastification interne vs plastification externe:

Après avoir comparé les voies de modifications chimiques de l'amidon qui visaient à le plastifier de façon interne, nous allons maintenant essayer de déterminer l'intérêt de la plastification interne par rapport à la plastification externe. Notons que seule la substitution des fonctions hydroxyle par les fonctions esters et hydroxyalkyl-éthers a permis une plastification interne de l'amidon.

Aujourd'hui, la plastification externe de l'amidon est la plus usitée dans l'industrie car facile à mettre en œuvre. En effet, l'amidon thermoplastique provient principalement de l'amidon natif après destructuration et plastification externe de celui-ci à l'aide d'un plastifiant (eau et/ou polyols). Toutefois, ce matériau présente peu d'intérêt étant donné la très forte sensibilité de ses propriétés à l'environnement et les problèmes d'exsudation du plastifiant. À l'inverse la plastification interne via l'utilisation d'amidon modifié (esters, éthers, amidon oxydé ...) a un intérêt grandissant puisqu'elle permet de résoudre les principaux inconvénients de l'amidon précédemment cités. En effet, contrairement à la plastification externe, ici le plastifiant est greffé par des liaisons covalentes sur les chaînes amylopectines. Dans cette partie, nous allons tenter de présenter les atouts et les inconvénients de la plastification interne *versus* la plastification externe de l'amidon. Les hydroxydodécyl-éthers étant fragiles dans les conditions ambiantes, nous comparerons uniquement les esters d'amidon à l'amidon thermoplastique plastifié avec de l'eau et/ou du glycérol dans les conditions ambiantes.

1) Influence de la voie de plastification sur les propriétés thermiques :

L'ajout d'une molécule plastifiante (eau ou polyols) ne permet pas de modifier la stabilité thermique des échantillons. En effet, dans l'amidon ce sont les fonctions hydroxyle qui se dégradent en premier, puis les cycles glucoses. Le fait de venir ajouter un plastifiant permet d'augmenter l'écart entre les chaînes amylopectines et d'augmenter leur mobilité, mais les fonctions hydroxyle étant toujours présentes elles se dégraderont toujours en premier. Ainsi, aucune évolution notable de la température de dégradation n'est observée comme l'illustrent les figures V.8³³ et V.9¹⁵⁷ représentant des amidons plastifiés uniquement avec de l'eau ou avec de l'eau et du glycérol. En revanche dans le cas des esters, une augmentation de la température de dégradation de l'amidon a lieu liée aux raisons précédemment évoquées.

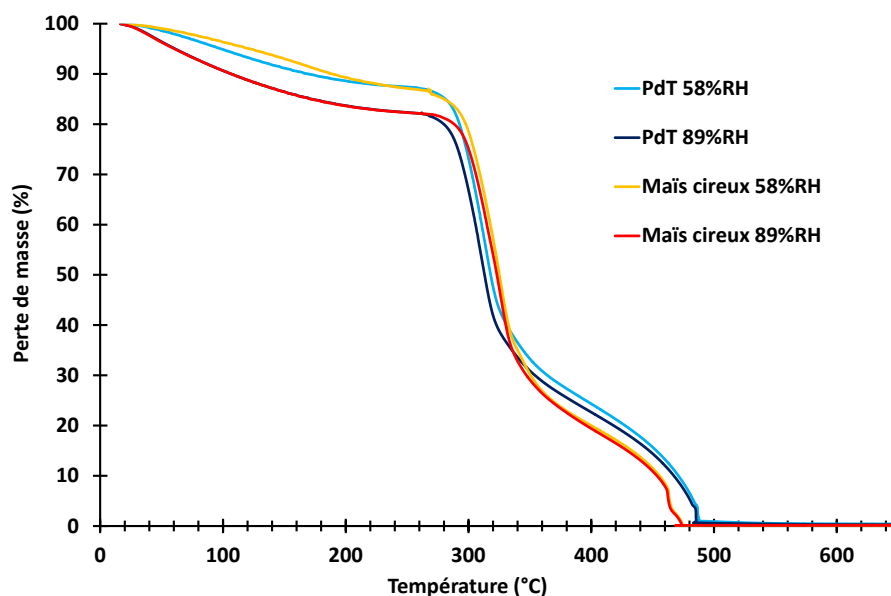


Figure V.8 : Courbes ATG d'amidon thermoplastique de pomme de terre et de maïs cireux à 58% et 89%RH³³

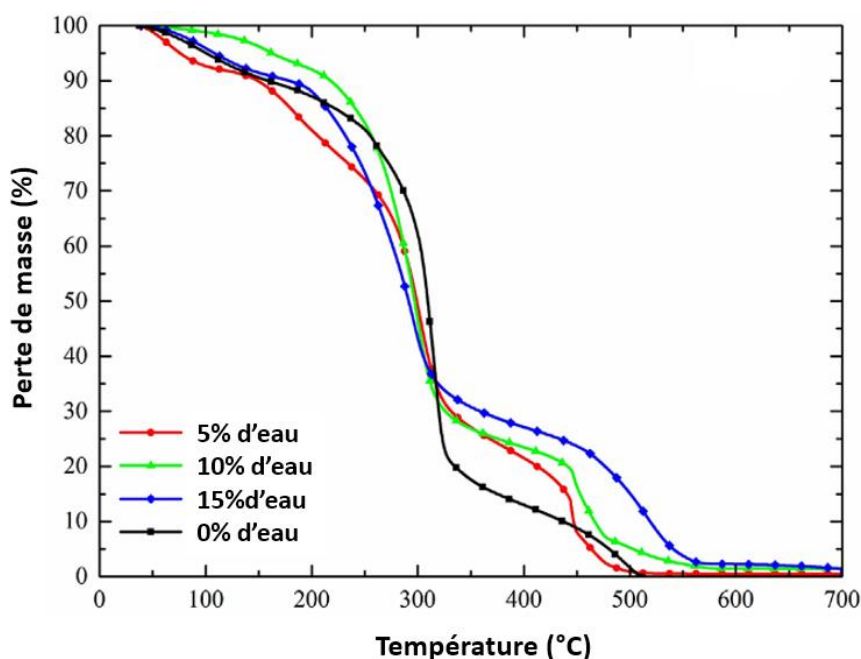


Figure V.9 : Courbes ATG d'amidon thermoplastique de maïs plastifié avec 35% de glycérol avec 5, 10 et 15 wt% d'eau¹⁵⁷

Concernant la température de transition vitreuse, de nombreux travaux ont montré que celle de l'amidon est fortement dépendante de la quantité de plastifiant (eau et/ou glycérol) comme illustré par la figure V.10 et le tableau V.1. En effet, plus le taux d'eau/plastifiant est important plus la température de transition vitreuse est basse. De ce fait, en contrôlant le taux de plastifiant au sein du matériau il est théoriquement possible d'atteindre la valeur de transition vitreuse désirée. Cependant, à fort taux de plastifiant la chute de la température de transition vitreuse avec la concentration en plastifiant diminue, ce qui est probablement lié à une répartition

inhomogène du plastifiant au sein du matériau (formation de clusters). D'autre part, à forte concentration en plastifiant, des phénomènes d'exsudation sont susceptibles de se produire, entraînant une augmentation de la température de transition vitreuse au cours du temps ce qui peut être problématique selon l'utilisation faite du matériau.

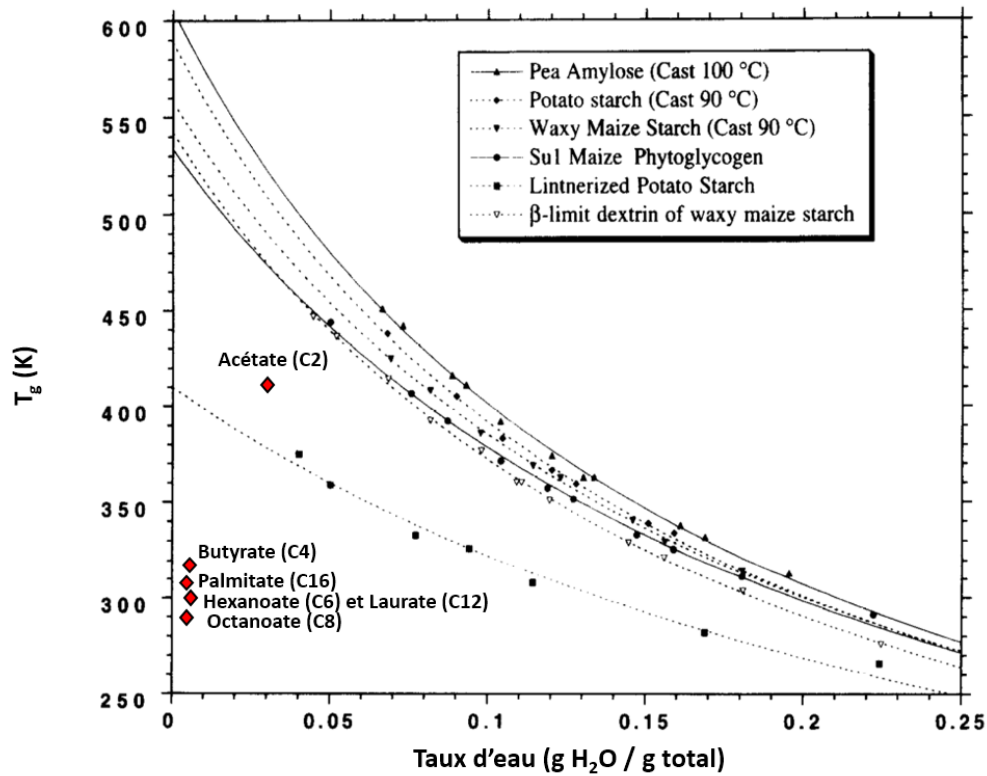


Figure V.10: Évolution de la T_g de différents amidons thermoplastiques en fonctions de la teneur en eau³² et valeur de T_g des esters d'amidon.

glycérol (wt%)	Eau (wt%)	Température de transition vitreuse (°C)	
		T_a (DMTA)	T_g (DSC)
10	16	63,2	43,4
18	12	31,0	8,4
24	9	17,2	-7,3
35	0	1,4	-20,1

Tableau V.1 : Propriétés thermiques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol¹⁵⁸

Dans le cas de la plastification interne par des fonctions ester, nous avons vu que la température de transition vitreuse des matériaux est dépendante de la longueur de chaîne (figure

V.10). Néanmoins, il n'est pas possible d'obtenir une température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante par cette méthode. En revanche, elle est stable au cours du temps, le groupement ester étant lié par une liaison covalente aux chaînes d'amidon. Des valeurs de température de transition vitreuse par plastification interne comparables à celles obtenues par plastification externe peuvent être retrouvées tout en supprimant le phénomène d'exsudation du plastifiant.

2) Influence de la voie de plastification sur les propriétés mécaniques :

Dans cette partie sont comparées les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des amidons plastifiés de façon interne et externe à température ambiante. Comme précédemment, la plastification externe est apportée par l'ajout d'eau et de glycérol, la plastification interne étant liée à la substitution des fonctions hydroxyle par des fonctions ester de différentes longueurs.

La figure V.11 compare les contraintes maximales en fonction de la déformation à rupture pour une série d'amidon plastifiés par du glycérol et de l'eau tirés de l'étude de Follain *et al*⁵⁵, et les esters d'amidon issus de notre travail.

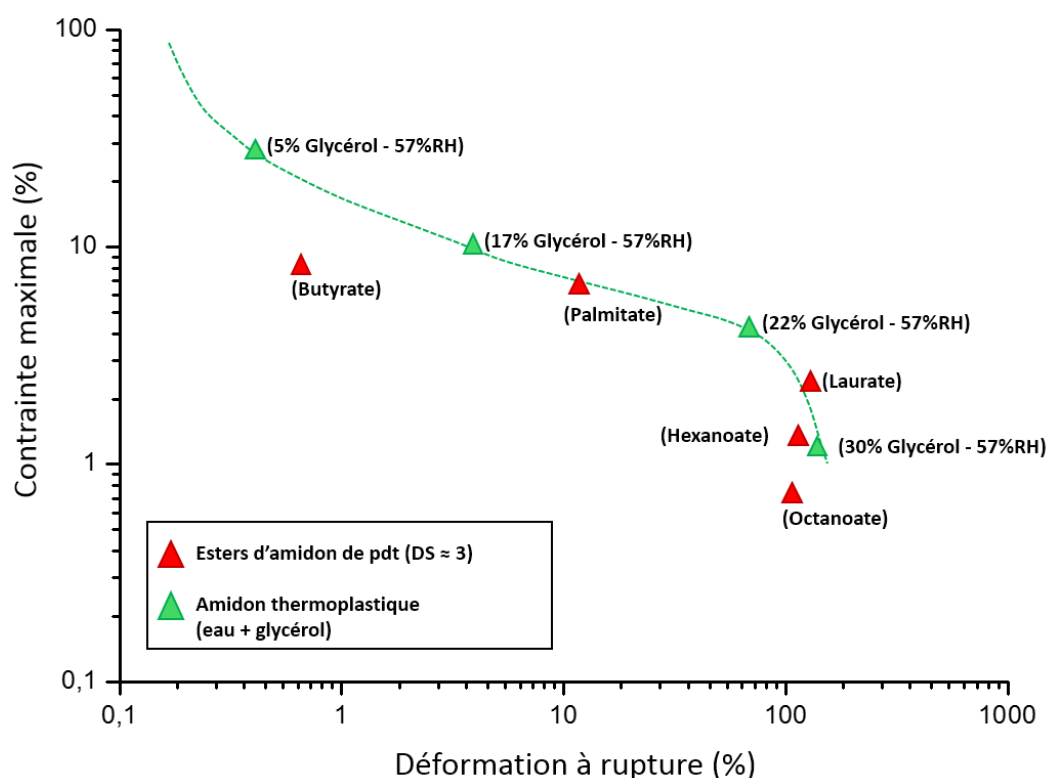


Figure V.11 : Evolution à 20°C : des propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique de blé à 57%RH en fonction du taux de glycérol⁵⁵ et des esters d'amidon de pomme de terre en fonction de la longueur de la chaîne alkyle

Dans le cas de la plastification externe (eau + glycérol), il est nécessaire d'avoir un taux de plastifiant de plus de 20% pour augmenter de manière significative la ductilité. Dans le cas de la plastification interne (esters), on constate plusieurs situations :

- Dans le cas des chaînes courtes, butyrate (C4), les propriétés mécaniques sont inférieures à ce qui est observé dans le cas de la plastification externe.
- Dans le cas des chaînes plus longues, hexanoate (C6) jusqu'au laurate (C12), les propriétés mécaniques obtenues sont équivalentes à ce qui est observé dans le cas de la plastification externe à 57% RH avec un taux de glycérol compris entre 25% et 30%.
- Dans le cas des palmitates d'amidon (C16), les propriétés mécaniques obtenues sont équivalentes à ce qui est observé dans le cas de la plastification externe à 57% RH avec un taux de glycérol compris entre 17% et 22%.

En choisissant la bonne longueur de chaîne alkyle, il est donc possible de retrouver des propriétés mécaniques équivalentes à celles obtenues par des amidons plastifiés de manière externe. Là encore tout comme pour les propriétés thermiques, les résultats obtenus par plastification externe peuvent être retrouvés par la plastification interne tout en supprimant le phénomène d'exsudation du plastifiant.

Ainsi, l'estérification de l'amidon est un choix judicieux pour égaler les propriétés thermomécaniques obtenues par plastification externe avec un mélange eau / glycérol. Dans ce cas précis il semble donc que la plastification interne par estérification soit plus avantageuse que la plastification externe puisque des propriétés équivalentes sont obtenues et les inconvénients de la plastification externe (ex : l'exsudation du plastifiant, la sensibilité des propriétés à l'environnement...) sont supprimés.

III) Application et valorisation potentielle des matériaux :

L'objectif de ce paragraphe est de comparer nos matériaux avec ceux à base de polymères biosourcés commercialisés. En effet, il existe aujourd'hui plusieurs polymères commerciaux à base d'amidon tels que le Gaïalène[®], développé et autrefois commercialisé par la société Roquette Frères, ou le Mater-Bi[®] développé par la société Novamont. Le Gaïalène[®] est une résine biosourcée constituée à 50% d'une phase amyliacée et d'une phase polyoléfine, tandis que le Mater-Bi[®] est un mélange d'amidon thermoplastique et de poly- ϵ -caprolactone (pour le type Z). Si l'on compare les propriétés mécaniques (contrainte maximale et déformation à rupture) de nos meilleurs prototypes pour chaque famille de matériaux (esters, hydroxyalkyl-éthers et amidon/dextrines greffés) avec celles des produits commerciaux, on remarque qu'elles sont nettement inférieures comme le montre le tableau V.2.

En effet, bien que prometteurs, nos meilleurs prototypes sont loin d'égaliser les propriétés de ces résines biosourcées commerciales et de nombreuses optimisations sont donc indispensables pour améliorer nos échantillons. Néanmoins, il est important de souligner que nos matériaux sont composés à hauteur de minimum 50% de matière biosourcée, et qu'aucun

plastifiant externe n'est ajouté contrairement aux produits commerciaux actuels^{33, 161}. Par ailleurs, dans le cas des hydroxydodécyl-éthers et des esters d'amidon, une augmentation de la stabilité thermique est observée (cf. chapitre 3) ce qui n'est pas le cas pour les mélanges d'amidon tels que le Gaïalène^{®33} et le Mater-Bi^{® 159, 160} où une dégradation multi étape est observée, la première correspondant à la dégradation des chaînes amylicées ($T_{deg} \approx 300^{\circ}C$).

Echantillon	Contrainte max (MPa)	Déformation à rupture (%)
Mater-Bi [®] (de type Z) ¹⁶¹	≈ 30 MPa	$\approx 830\%$
Gaïalène ^{®33}	21 ± 2 MPa	$95 \pm 7\%$
Meilleur prototype d'hydroxyalkyl-éther (DS=1,6)	$3 \pm 0,7$ MPa	$2 \pm 1\%$
Meilleur prototype d'amidon greffé (dextrine2 + (50%BA+50%St))	$17,7 \pm 3,6$ MPa	$2 \pm 1\%$
Meilleur ester (C6 maïs cireux)	$3 \pm 0,1$ MPa	$70 \pm 32\%$

Tableau V.2 : Propriétés mécaniques de nos meilleurs prototypes et de deux polymères biosourcés commerciaux

Le tableau V.3 compare les amidon/dextrines greffés avec les polymères parents. On remarque que l'association des 3 polymères présente des propriétés systématiquement inférieures à celles des matériaux d'origine.

Echantillon	Contrainte max (MPa)	Déformation à rupture (%)	Remarques
Polystyrène ¹⁶²	24 MPa	1,3%	
Polybutylacrylate	/	/	Elastomère à T_{amb}
Amidon thermoplastique	30 ± 3 MPa	$5 \pm 1,5\%$	A $20^{\circ}C$ et 50%RH
Dextrine 2 + (50%BA+50%St)	$17,7 \pm 3,6$ MPa	$2,3 \pm 0,7\%$	Meilleur contrainte
Dextrine 1 + 100%BA	$3 \pm 0,1$ MPa	$70 \pm 32\%$	Meilleure déformation

Tableau V.3 : Propriétés mécaniques des meilleurs prototypes de dextrine greffée et des composants pris séparément

Nos échantillons sont actuellement très loin des propriétés attendues en vue d'une application dans le milieu de l'emballage.

IV) Conclusion :

Il existe de nombreuses façons de modifier et de plastifier l'amidon. Bien que plus intéressante d'un point de vue écologique au niveau des conditions de synthèse, le greffage de (co)polymère sur l'amidon n'est pas la voie la plus indiquée pour surmonter les inconvénients de l'amidon thermoplastique et notamment son hygroscopicité. En effet, cette voie de modification ne permet pas d'obtenir un haut degré de substitution contrairement à la substitution par une autre fonction chimique. La substitution est donc plus favorable pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de l'amidon thermoplastique. De plus, selon la nature et la longueur de la fonction chimique substituée il est possible de moduler les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux. Ce choix est donc particulièrement important selon les propriétés et les applications visées.

Comme nous l'avons exposé, selon la longueur de la chaîne alkyle l'estérification de l'amidon permet d'égaliser les propriétés thermomécaniques obtenues par plastification externe avec un mélange eau / glycérol. La plastification interne peut donc dans certains cas être plus avantageuse que la plastification externe puisque des propriétés équivalentes peuvent être obtenues sans les inconvénients de la plastification externe. Toutefois, ces résultats sont fortement dépendants du choix de la fonction chimique substituante (ester, hydroxyalkyl-éthers, ...) et nous ne pouvons pas conclure que la plastification interne présente systématiquement des propriétés thermomécaniques équivalentes à celle de la plastification externe. Pour cela l'étude d'un plus grand nombre de modifications chimiques devrait être réalisée.

Enfin, bien que certains de nos échantillons semblent prometteurs, notamment les esters d'amidon avec un degré de substitution élevé, ils sont loin d'égaliser les propriétés de résines biosourcées commerciales et d'un polymère de commodité comme le polyéthylène. Par ailleurs, des optimisations au niveau de la synthèse sont indispensables pour améliorer la reproductibilité des produits obtenus, et des tests de montée en échelle sont nécessaires avant d'envisager une application industrielle des meilleurs prototypes.

Conclusion générale et perspectives :

Le principal objectif de ce travail de thèse était de déterminer les relations entre la structure et les propriétés physiques, et plus particulièrement thermomécaniques de différents dérivés d'amidon obtenus par modification chimique (substitution et greffage). Plus précisément, la stratégie de notre étude était de déterminer l'influence sur la structure et les propriétés résultantes de paramètres tels que :

- La taille du substituant/greffon.
- Le degré de substitution.
- La nature de la liaison greffée.
- La masse molaire du substrat amylicé dans le cas des amidon/dextrines-greffé-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène).
- Le ratio amylose / amylopectine dans le cas des esters d'amidon.

Par ailleurs ce projet visait à évaluer l'intérêt de la plastification interne par rapport à la plastification externe qui est aujourd'hui la plus communément utilisée.

Tout d'abord, s'agissant des esters d'amidon de longueurs de chaînes variables (des acétates (C2) aux palmitates C16)) ces travaux ont permis de mettre en évidence l'influence de la longueur de la chaîne alkyle et de l'origine botanique sur la structure et les propriétés thermomécaniques de cette famille de dérivés d'amidon. De plus, à partir de mesures de masse molaire nous avons mis en évidence une légère dégradation du substrat amylicé, et plus spécifiquement des chaînes d'amylopectine, au cours de la synthèse. Néanmoins, cette dégradation n'a pas d'impact sur les propriétés thermomécaniques des échantillons.

La caractérisation structurale de ces matériaux a amené à proposer une structure en feuillets dans laquelle les chaînes amylicées sont contenues dans des plans séparés par les chaînes alkyles qui peuvent s'interpénétrer, et cristalliser dans le cas des palmitates (C16) d'amidon.

Le suivi de l'évolution structurale lors de traitements thermiques a mis en avant une diminution de la distance inter-réticulaire entre les chaînes amylicées avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, il a été montré que cette diminution est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle. Ce phénomène, réversible, est indépendant de la vitesse de refroidissement. L'évolution de cette distance a été associée à un changement de conformation des chaînes alkyles, passant d'une conformation majoritairement Trans à une contenant davantage de conformation Gauche avec l'augmentation de la température.

S'agissant des propriétés thermiques, la température de dégradation des esters d'amidon est supérieure à celle de l'amidon thermoplastique. Concernant la température de transition vitreuse, elle dépend directement de la longueur de la chaîne alkyle greffée. En outre, entre les acétates (C2) et les octanoates (C8), la température de transition vitreuse diminue fortement lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Pour des longueurs de chaîne supérieures, une ré-augmentation de la température de transition vitreuse est observée. Celle-ci est attribuée au fait que lorsque les chaînes alkyles deviennent trop longues, leur occupation spatiale est très volumineuse et entrave le mouvement des chaînes amylicées d'où cette ré-augmentation.

Au niveau des propriétés mécaniques, celles-ci sont également fortement dépendantes de la longueur de la chaîne alkyle. A température ambiante, trois types de comportement sont observés :

- Pour les acétates (C2) et butyrates (C4) d'amidon, les matériaux présentent un comportement fragile du fait d'une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante.
- Pour les hexanoates (C6) jusqu'aux laurates (C12) d'amidon, un comportement ductile est observé avec un taux de déformation supérieure ou égale à 100%.
- Pour les palmitates (C16), une diminution de la ductilité est constatée et liée à la présence de cristaux au sein du matériau.

En se plaçant à une température $T \geq T_g$, il est possible de déformer les acétates (C2) et palmitates (C16) d'amidon, ce qui nous a permis de suivre l'évolution structurale de ces matériaux au cours de la déformation par diffraction des rayons X, enregistrés *ex situ* avant et après étirement. Pour des chaînes alkyles allant des acétates (C2) aux hexanoates (C6) aucune orientation macromoléculaire n'est observée indiquant une déformation probablement gouvernée par des mécanismes préservant l'isotropie des matériaux. A l'inverse, pour des chaînes alkyles plus longues (notamment dans le cas du palmitate d'amidon), les chaînes amylicées s'orientent parallèlement à l'axe de sollicitation accompagnée d'une orientation de la phase amorphe perpendiculairement au sens d'étirage.

L'étude des hydroxydodécyl-éthers d'amidon nous a permis de mettre en évidence l'influence, ou non, de la nature de la liaison chimique ainsi que du degré de substitution sur la structure et les propriétés thermomécaniques. D'un point de vue structural, de la même façon que pour les esters d'amidon, les hydroxydodécyl-éthers présentent une structure en feuillets, similaire à celle des esters, dans laquelle les chaînes amylicées sont contenues dans des plans séparés par les chaînes alkyles. De plus, le degré de substitution n'a pas d'influence sur la structure des matériaux puisque celle-ci est observée à partir d'un DS de 0,4.

L'évolution de la structure avec la température montre une diminution de la distance inter-réticulaire avec l'augmentation de la température associée à un changement de conformation de Trans vers Gauche des chaînes alkyles.

Du point de vue de la stabilité thermique, on observe que la température de dégradation des matériaux est nettement supérieure à celle de l'amidon thermoplastique et augmente avec le degré de substitution. De plus, si l'on compare un hydroxydodécyl-éther de degré de substitution 1,6 avec un laurate d'amidon de degré de substitution proche de 3, aucune influence de la nature de la liaison chimique sur la température de dégradation n'est observée. Toutefois, une diminution de la température de transition vitreuse est constatée avec l'augmentation du degré de substitution même si celles-ci demeurent particulièrement élevées.

Du point de vue du comportement mécanique, l'ensemble des échantillons présente un comportement fragile quel que soit le degré de substitution probablement lié à leur température de transition vitreuse nettement supérieure à l'ambiante.

La seconde partie de ces travaux porte sur l'étude d'un autre type de modification chimique à savoir le greffage de (co)polymère. Pour cela nous avons étudié des amidon/dextrines-*greffé*-poly(acrylate de butyle-*co*-styrène). Différents ratios d'acrylate de butyle et de styrène ont été étudiés afin de déterminer l'influence de la composition de la chaîne greffée sur les propriétés physiques, tout en conservant constant le ratio substrat amylicé / chaîne greffée. Trois substrats amylicés de masses molaires différentes ont également été utilisés dans le but de déterminer l'influence de celle-ci comparativement à la masse molaire de la chaîne greffée et de déterminer l'influence de l'une par rapport à l'autre sur les propriétés thermomécaniques.

Tout d'abord, le calcul des pourcentages de greffage montre que ceux-ci sont particulièrement hauts et donc que la formation de chaînes greffées longues a été favorisée, au détriment du degré de substitution $DS < 0,002$.

L'étude structurale nous a permis de montrer que, quel que soit le substrat amylicé de départ, la structure cristalline de l'amidon natif est détruite au cours de la synthèse et qu'un pic en plus de celui de la phase amorphe est observé dans le cas des échantillons amidon-*greffé*-poly(acrylate de butyle) et amidon-*greffé*-polystyrène. Ce pic supplémentaire a été attribué à la présence d'un ordre intramoléculaire des chaînes greffées. Etant absent dans le cas des copolymères cela tend à montrer la formation de copolymères statistiques.

Seule une faible amélioration de la stabilité thermique par rapport à l'amidon/dextrine thermoplastique a été observée pour ces matériaux. De plus, ces derniers présentent deux températures de transition vitreuse distinctes, dont l'une est sensible à l'humidité. Cette dernière a été attribuée à la phase amylicée tandis que l'autre a été associée aux chaînes greffées puisqu'elle dépend du rapport BA / St, ce qui nous a permis de confirmer la formation de copolymères statistiques. La présence de deux températures de transition vitreuse nous suggérerait la formation d'un matériau biphasé, ce qui a été confirmé par des analyses TEM.

Au niveau du comportement mécanique, nous avons pu constater qu'un pourcentage important d'acrylate de butyle favorise l'étirabilité et diminue la contrainte maximale, tandis qu'un pourcentage important de styrène fragilise le matériau même si des contraintes plus importantes sont observées. Une amélioration de la ductilité avec la diminution de la masse molaire du substrat amylicé a également été mise en évidence montrant ainsi l'importance de ce paramètre. Ainsi, l'ajustement du rapport BA / St et le choix judicieux du substrat amylicé peut permettre de moduler les propriétés mécaniques de ces matériaux.

L'influence de la phase amylicée *vs* la phase contenant les chaînes greffées demeure complexe. Toutefois, il semblerait qu'à température largement au-dessous de la température de transition vitreuse de l'une des phases, le comportement du matériau est fragile même si la seconde phase est caoutchoutique. C'est donc principalement la phase vitreuse qui gouverne le comportement mécanique global du matériau.

Bien que plus intéressante d'un point de vue écologique notamment en ce qui concerne le protocole de synthèse, le greffage de (co)polymère sur l'amidon n'est pas la voie la plus indiquée pour surmonter ses inconvénients et notamment son hygroscopicité. En effet, cette voie de modification ne permet pas d'atteindre des degrés de substitution suffisamment élevés pour le rendre hydrophobe, contrairement à la substitution par une fonction de type ester ou hydroxyalkyl-éther. Par ailleurs, selon la nature et la longueur de la fonction chimique

substituée, il est possible de moduler les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux obtenus, ce qui est plus difficile via la voie du greffage de (co)polymère comme nous l'avons vu au travers de ce travail.

L'estérification de l'amidon, selon la longueur de la chaîne alkyle, peut égaler les propriétés thermomécaniques obtenues par plastification externe avec un mélange eau / glycérol. La plastification interne peut donc parfois s'avérer plus avantageuse que la plastification externe puisque des propriétés équivalentes à celles de l'amidon thermoplastique peuvent être obtenues sans les inconvénients de la plastification externe. Néanmoins, bien que vrai pour les esters d'amidon, ce résultat est particulièrement dépendant de la fonction chimique substituante choisie. En l'état actuel de ce travail, rien ne permet d'affirmer que la plastification interne peut permettre d'atteindre systématiquement des propriétés thermomécaniques équivalentes à celle de la plastification externe.

Enfin, nos échantillons sont très loin d'atteindre les propriétés obtenues par des résines biosourcées commerciales ou des polymères de commodité pétro-sourcés, et de nombreuses optimisations sont donc indispensables pour améliorer nos échantillons, en vue d'une potentielle application industrielle.

D'un point de vue fondamental, ce travail a permis d'éclaircir certains résultats ambigus de la bibliographie sur les propriétés mécaniques des esters d'amidon, et plus particulièrement concernant les palmitates (C16). Il a également permis d'approfondir la compréhension de la structure de ces échantillons et de comparer les approches substitution *vs* greffage et leur impact sur les propriétés thermomécaniques.

En termes de perspectives, plusieurs pistes seraient intéressantes à explorer. Tout d'abord nous pourrions dans le cas des esters d'amidon jouer sur le degré de substitution, et voir son impact sur les propriétés thermomécaniques. En effet, pour une même longueur de chaîne alkyle, il serait par exemple intéressant de déterminer à partir de quel degré de substitution les matériaux passent d'un comportement fragile à un comportement ductile. De même, l'étude de mélange physique d'ester d'amidon de longueurs de chaîne différentes dans le but d'observer une synergie des propriétés pourrait s'avérer intéressante.

L'étude d'éthers d'amidon de différentes longueurs de chaîne alkyle, avec un degré de substitution proche de 3, pourrait permettre de déterminer plus précisément l'influence de la liaison chimique sur les propriétés thermomécaniques. De plus, le remplacement des fonctions hydroxyle par d'autres fonctions chimiques ou des oligomères pourrait également s'avérer intéressant. Enfin, l'association de deux modifications chimiques pourrait également être envisagée afin d'étudier une synergie possible des deux modifications chimiques sur les propriétés thermomécaniques.

Dans le cas du greffage de (co)polymère, une polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) ou ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) pourrait également être tentée dans le but de contrôler le degré de substitution et de maîtriser la masse molaire des chaînes greffées. Pour terminer, l'influence de la composition de la chaîne de polymère greffée pourrait également être examinée et l'utilisation

de polymères biosourcés comme le PLA ou la PCL pourrait s'avérer intéressant afin d'obtenir des copolymères entièrement biosourcés en vue par exemple d'applications biomédicales.

Enfin, des essais de mise en œuvre par les voies de plasturgie classique (extrusion, injection, ...) pourraient également être réalisés.

Annexes :

Annexe 1 : Méthode de détermination des différents pourcentages de greffage :

Suite à une hydrolyse acide, les chaînes greffées ont été analysés par RMN du proton dans un mélange de DMSO d6 (50%) et de CDCl₃ (50%) rendant complètement soluble les chaînes à 80°C. L'avantage de réaliser les analyses dans cette composition de solvants est de déplacer le signal chloroforme de 7,26 ppm à 8 ppm, évitant ainsi la superposition des signaux aromatiques du styrène et du chloroforme. La méthode de quantification suivante, développée dans le cadre de la thèse de Julie Meimoun, a été appliquée.

Tout d'abord comme l'illustre la figure A1, le signal entre 0,7 et 1 ppm a été choisi comme base d'étalonnage: I 0,7-1 ppm = 3H (CH₃ correspondant au groupe butyle de l'unité acrylate de butyle). Le signal entre 6,2 et 7,5 ppm a été intégré et correspond à 5 protons aromatiques d'unité styrène.

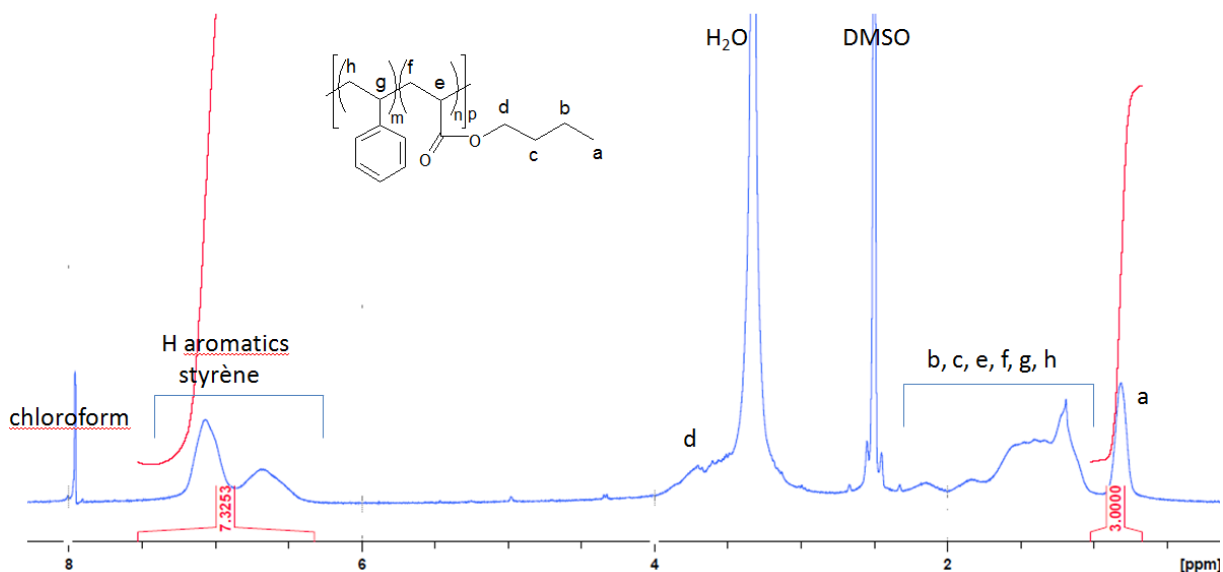


Figure A1: Spectre RMN ¹H des chaînes greffées poly (acrylate de butyle-co-styrène) obtenues après hydrolyse acide

Les pourcentages de greffage pour les motifs styrène et acrylate de butyle ont ensuite été obtenus à partir des équations ci-dessous:

Dans un premiers temps les fractions massiques (X₁ et X₂) des groupements acrylate de butyle et styrène ont été calculés à partir des intégrations du signal RMN et des équations ci-dessous.

- Fractions massiques:

$$\begin{aligned} X_1(\text{BA}) &= \left(\frac{10,7 - 1 \text{ ppm}}{3} \right) \times M_{\text{BA}} \\ X_2(\text{St}) &= \left(\frac{16,4 - 7,6 \text{ ppm}}{5} \right) \times M_{\text{St}} \end{aligned} \quad \text{Eq. (A \&B)}$$

Puis les rapports massiques (R) ont été déterminés à des fractions massiques déterminées précédemment selon les équations ci-dessous.

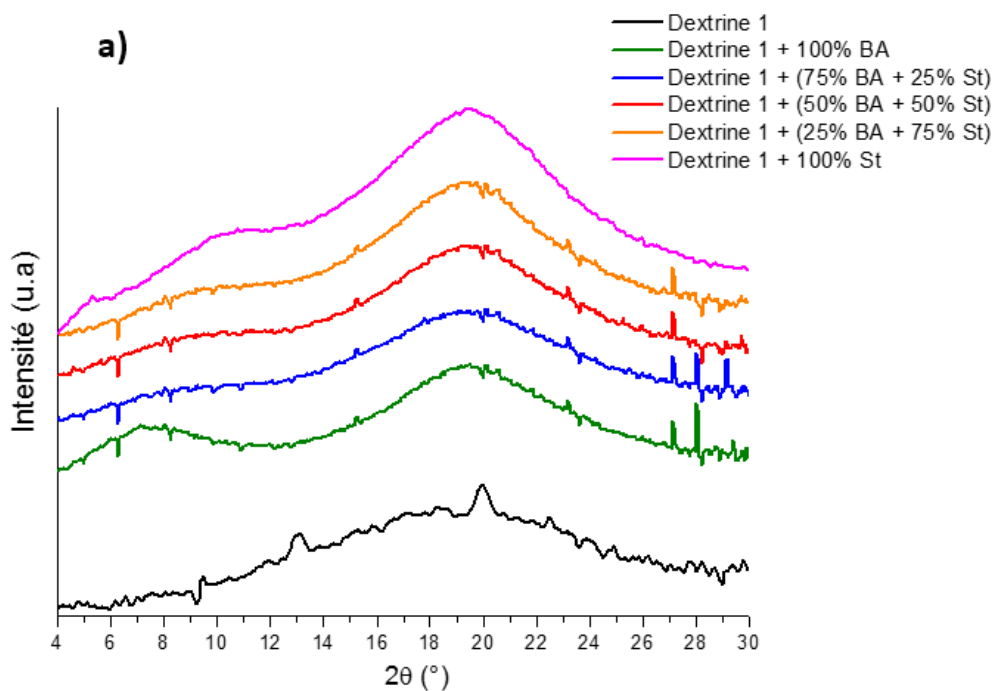
- Rapports massiques:

$$\begin{aligned} R(\text{BA}) &= \left(\frac{X_1(\text{BA})}{X_1(\text{BA}) + X_2(\text{St})} \right) \\ R(\text{St}) &= \left(\frac{X_2(\text{St})}{X_1(\text{BA}) + X_2(\text{St})} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. (C \&D)}$$

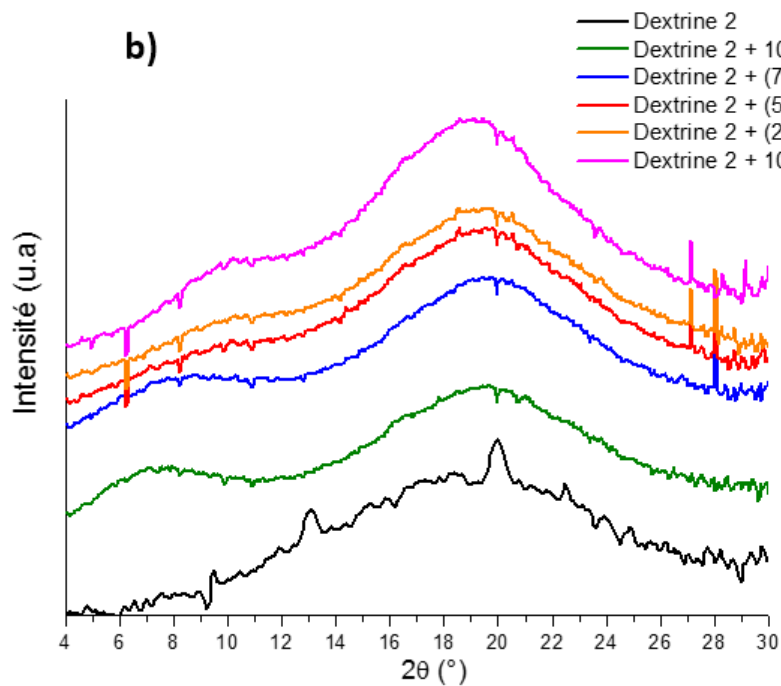
Enfin, grâce aux rapports massiques des groupements acrylate de butyle et styrène et au pourcentage de greffage global calculé d'après l'équation 2 le pourcentage de greffage des deux groupements a pu être calculé.

- Pourcentage de greffage :

$$\begin{aligned} \text{GP}_{\text{BA}} (\%) &= \left(\frac{R(\text{BA}) \times \text{GP}(\%)}{100} \right) \\ \text{GP}_{\text{St}} (\%) &= \left(\frac{R(\text{St}) \times \text{GP}(\%)}{100} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. (E \&F)}$$

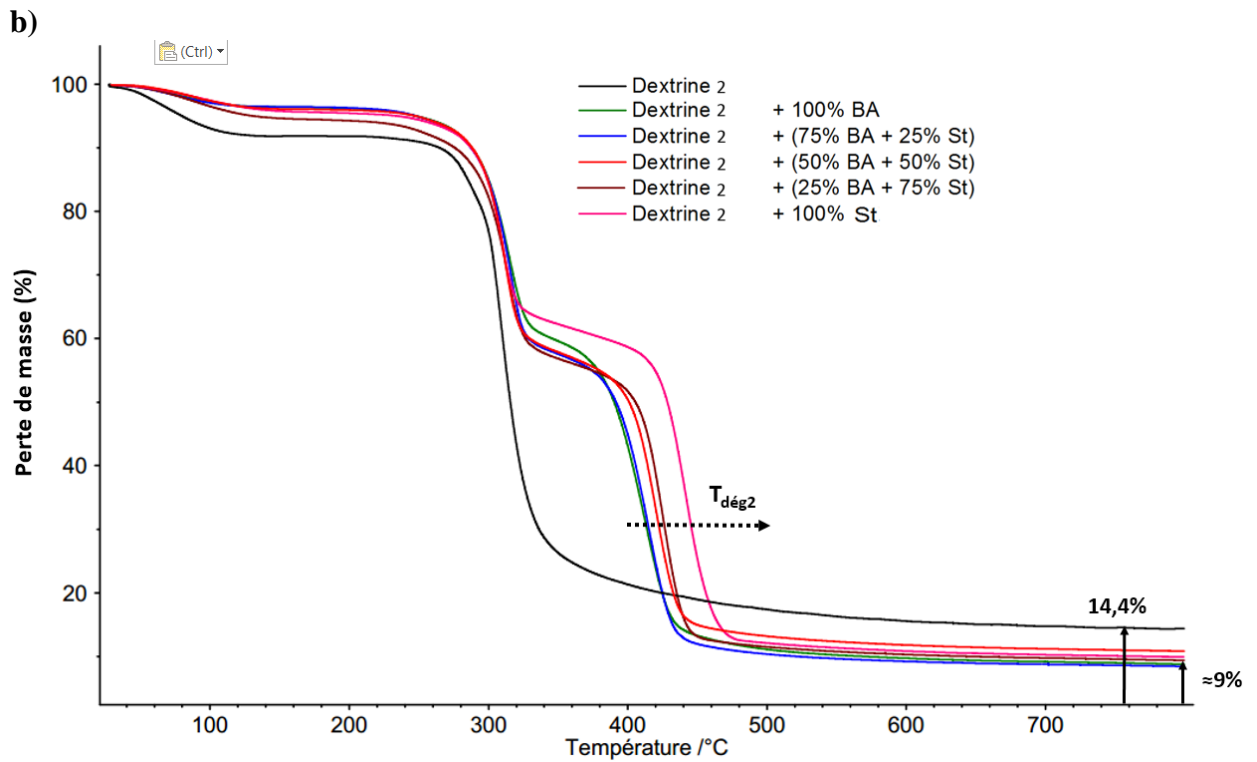
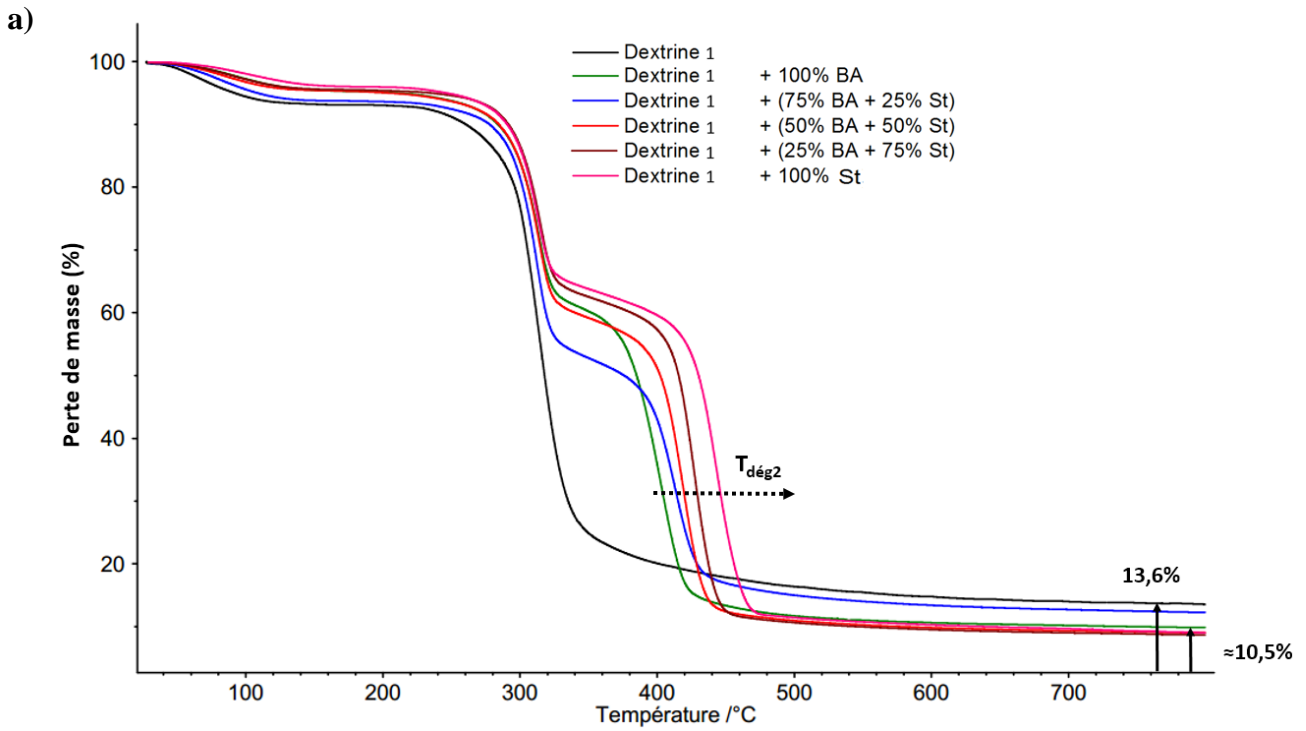
Annexe 2 : Diffractogrammes des films de dextrine après thermocompression.

a) dextrine1- greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), du polystyrène et du poly(acrylate de butyle)



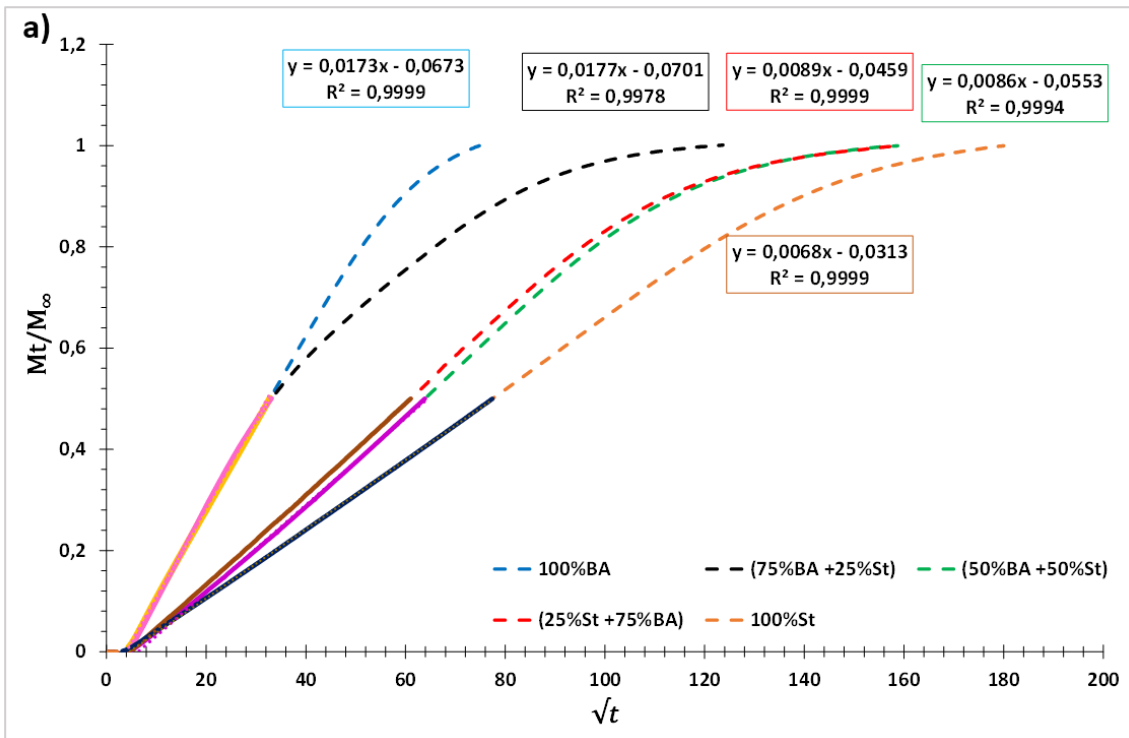
b) dextrine2-greffé-poly(acrylate de butyle-co-styrène), du polystyrène et du poly(acrylate de butyle)

Annexe 3 : Courbes ATG (sous azote)

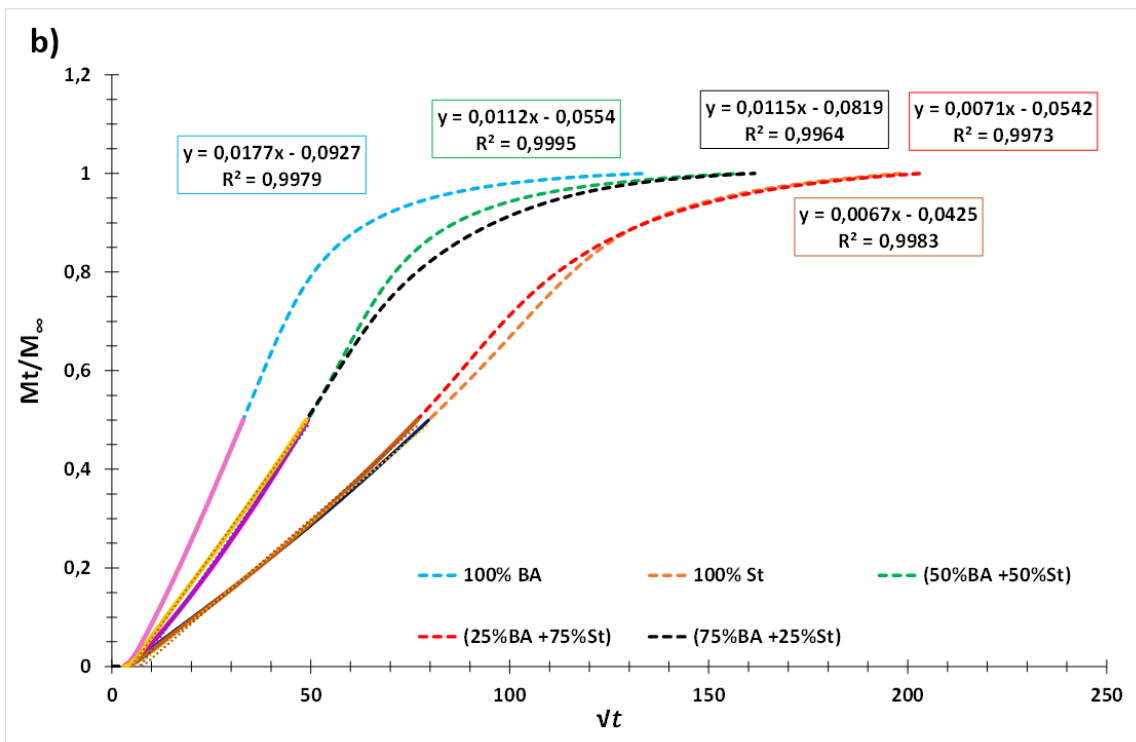


a) dextrine1-, b) dextrine2-*greffée*-(acrylate de butyle-*co*-styrène)

Annexe 4 : Courbes M_t/M_∞ en fonction de \sqrt{t} des copolymères dextrine2-greffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène)



a) 30% RH et 20°C



b) 80% RH et 20°C

Annexe 5 : Valeur de module d'Young à 20°C des échantillons dextrine2-gréffée-(acrylate de butyle-co-styrène)

Composition	E (MPa)	(ΔT chaîne greffée)	(ΔT chaîne amyliacée)
100% BA	/	64	-35
75%BA +25%St	332,4 ± 63,2	19	-35
50%BA +50% St	1139 ± 124,2	-4	-35
25%BA + 75% St	1894 ± 329,5	-39	-35
100% St	1020,7 ± 350,4	-85	-35
élastomère	≈ 7	/	/
Polystyrène	≈ 3000	/	/

Annexe 6 : Propriétés mécaniques des échantillons dextrine2-gréffée-poly(acrylate de butyle-co-styrène) sous traction uniaxiale en fonction de la température et de l'humidité relative

Composition	Conditions expérimentales (T°, RH)	ΔT chaîne greffée	T _g phase amyliacée (°C)	ϵ rupture (%)	σ max (MPa)
100%BA	20°C – 50%RH	64	55°C	1,8 ± 0,5	2,1 ± 0,4
	75°C – 0% RH	119	/	0,5 ± 0,2	1,8 ± 0,7
	75°C – 50% RH		80°C	0,7 ± 0,2	1,6 ± 0,5
75%BA +25%St	20°C – 50%RH	19	55°C	5,9± 2,2	4,5 ± 1,1
	75°C – 0% RH	74	/	1,1 ± 0,2	6,4 ± 2,3
	75°C – 50% RH		80°C	1,3 ± 0,4	2,7 ± 1,1
50%BA +50%St	20°C – 50%RH	-4	55°C	2,4 ± 0,7	17,7 ± 3,7
	75°C – 0% RH	51	/	1,3 ± 0,4	7,9 ± 2,4
	75°C – 50% RH		80°C	2,3 ± 0,4	6,5 ± 1,4

Références Bibliographiques :

¹ Duprat, F., Gallant, D. J., Guilbot, A., Mercier, C., & Robin, J. P. (1980). "L'amidon", *Les polymères végétaux*. Paris: Gauthier-Villars, 176-231.

² Colonna, P. & Mercier, C. (1984). "Macromolecular structure of wrinkled- and smooth-pea starch components", *Carbohydrate research*, vol. 126, no. 2, 233-247.

³ Thèse de Teyssandier. F. (2011). *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon*, Chapitre 1, Institut nationale des sciences appliquées de Lyon.

⁴ French, D., Whistler, R. L., & BeMiller, J. N. (1984). "Starch: Chemistry and technology". 2nd edition New York: Academic, 173.

⁵ Bagheri, R. (1999). "Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene". *Polymer international*, vol. 48, no. 12, 1257-1263.

⁶ Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S., Buléon, A. & Tran, V. (1988). "The double-helical nature of the crystalline part of A-starch", *Journal of Molecular Biology*, vol. 201, no. 2, 365-378.

⁷ Imberty, A. & Perez, S. (1988). "A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch", *Biopolymers*, vol. 27, no. 8, 1205-1221.

⁸ Hizukuri, S. (1985). "Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules", *Carbohydrate research*, vol. 141, no. 2, 295-306.

⁹ Zobel, H.F. (1988). "Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review", *Starch - Stärke*, vol. 40, no. 2, 44-50.

¹⁰ Eisenhaber, F. & Schulz, W. (1992). "Monte carlo simulation of the hydration shell of double-helical amylose: A left-handed antiparallel double helix fits best into liquid water structure", *Biopolymers*, vol. 32, no. 12, 1643-1664.

¹¹ Cheetham, N.W.H. & Tao, L. (1998). "Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: An X-ray powder diffraction study", *Carbohydrate Polymers*, vol. 36, no. 4, 277-284.

¹² Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. & Ball, S. (1998). "Starch granules: Structure and biosynthesis", *International journal of biological macromolecules*, vol. 23, no. 2, 85-112.

¹³ Jane, J. & Shen, J.J. (1993). "Internal structure of the potato starch granule revealed by chemical gelatinization", *Carbohydrate research*, vol. 247, 279-290.

¹⁴ Kasemsuwan, T., & Jane, J. (1994). "Location of amylose in normal starch granules. II. Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance". *Cereal Chemistry*, vol. 71, no. 3, 282-286.

¹⁵ Banks, W. & Greenwood, C.T. (1975). "Starch and its components". Ed. Banks et C.T. Greenwood, Edinburgh University Press.

¹⁶ Parker, R. & Ring, S.G. (2001). "Aspects of the physical chemistry of starch", *Journal of cereal science*, vol. 34, no. 1, 1-17.

-
- ¹⁷ Buléon, A., Colonna, P., & Leloup, V. (1990). "Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales". *Industries alimentaires et agricoles*, vol. 107, no. 6, 515-532.
- ¹⁸ Zeleznak, K. J., & Hosenev, R. C. (1987). "The glass transition in starch". *Cereal Chemistry*, vol. 64, no. 2, 121-124.
- ¹⁹ Donovan, J. W. (1979). "Phase transitions of the starch–water system". *Biopolymers*, vol. 18, no. 2, 263-275.
- ²⁰ Boursier, B. (2005). "Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires". *Techniques de l'ingénieur*, F 4690, 1-22
- ²¹ Ai, Y., & Jane, J. L. (2015). "Gelatinization and rheological properties of starch". *Starch-Stärke*, vol. 67, no. 3-4, p. 213-224.
- ²² Lourdin, D., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). "“Antiplasticization” in starch-glycerol films?". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63, no. 8, 1047-1053.
- ²³ Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H. & Colonna, P. (1997). "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials", *Polymer*, vol. 38, no. 21, 5401-5406.
- ²⁴ Rindlav-Westling, A., Stading, M., Hermansson, A.-. & Gatenholm, P. (1998). "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films", *Carbohydrate Polymers*, vol. 36, no. 2-3, 217-224.
- ²⁵ Gaudin, S., Lourdin, D., Forssell, P. M., & Colonna, P. (2000). "Antiplasticisation and oxygen permeability of starch–sorbitol films". *Carbohydrate polymers*, vol. 43, no. 1, 33-37.
- ²⁶ Senouci, A. & Smith, A.C. (1986). "The Extrusion Cooking of Potato Starch Material", *Starch - Stärke*, vol. 38, no. 3, 78-82.
- ²⁷ Ollett, A., Parker, R., Smith, A.C., Miles, M.J. & Morris, V.J. (1990). "Microstructural changes during the twin-screw extrusion cooking of maize grits", *Carbohydrate Polymers*, vol. 13, no. 1, 69-84.
- ²⁸ Sagar, A.D. & Merrill, E.W. (1995). "Starch fragmentation during extrusion processing", *Polymer*, vol. 36, no. 9, 1883-1886.
- ²⁹ Vergnes, B., Villemaire, J.P., Colonna, P. & Tayeb, J. (1987). "Interrelationships between thermomechanical treatment and macromolecular degradation of maize starch in a novel rheometer with preshearing", *Journal of cereal science*, vol. 5, no. 2, 189-202.
- ³⁰ Miladinov, V.D. & Hanna, M.A. (2000). "Starch esterification by reactive extrusion", *Industrial Crops and Products*, vol. 11, no. 1, 51-57.
- ³¹ Raquez, J. M., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). "Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions". *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, no. 6, 447-470.
- ³² Bizot, H., Le Bail, P., Leroux, B., Davy, J., Roger, P. & Buleon, A. (1997). "Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds", *Carbohydrate Polymers*, vol. 32, no. 1, 33-50.
- ³³ Thèse de Leroy. L. (2014). *Structure et comportements thermomécaniques de matériaux à base d'amidon*, Université de Lille.

-
- ³⁴ Aggarwal, P. & Dollimore, D. (1998). "A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch", *Thermochimica Acta*, vol. 319, no. 1-2, 17-25.
- ³⁵ Aggarwal, P., Dollimore, D. & Heon, K. (1997). "Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 50, no. 1-2, 7-17.
- ³⁶ Bryce, D.J. & Greenwood, C.T. (1963). "Aspects of the Thermal Degradation of Starch", *Starch - Stärke*, vol. 15, no. 5, 166-170.
- ³⁷ Bryce, D.J. & Greenwood, C.T. (1963). "The Thermal Degradation of Starch. Part II. The Identification by Gas Chromatography of the Minor Volatile Products produced at 300°C", *Starch - Stärke*, vol. 15, no. 8, 285-290.
- ³⁸ Bryce, D.J. & Greenwood, C.T. (1963). "The Thermal Degradation of Starch Part III. The Formation of Decomposition Products from Starch and Related Materials at Temperatures between 175°C and 400°C", *Starch - Stärke*, vol. 15, no. 10, 359-363.
- ³⁹ Bryce, D.J. & Greenwood, C.T. (1965). "The Thermal Degradation of Starch. Part IV. The Production of 1:6-Anhydroglucose from Starch and Related Materials", *Starch - Stärke*, vol. 17, no. 9, 275-278.
- ⁴⁰ Thèse de Khelfa. A. (2009). *Etude des étapes primaires de dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique*, Chapitre 2, Université Paul Verlaine de Metz.
- ⁴¹ Van Soest, J.J.G., De Wit, D., Tournois, H. & Vliegthart, J.F.G. (1994). "Retrogradation of Potato Starch as Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Starch - Stärke*, vol. 46, no. 12, 453-457.
- ⁴² Van Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., De Wit, D. & Vliegthart, J.F.G. (1996). "Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity", *Carbohydrate Polymers*, vol. 29, no. 3, 225-232.
- ⁴³ Van Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., De Wit, D. & Vliegthart, J.F.G. (1996). "Crystallinity in starch bioplastics", *Industrial Crops and Products*, vol. 5, no. 1, 11-22.
- ⁴⁴ Farhat, I.A., Blanshard, J.M.V. & Mitchell, J.R. (2000). "The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effects of storage temperature and water content", *Biopolymers*, vol. 53, no. 5, 411-422.
- ⁴⁵ Wolff, I. A., Davis, H. A., Cluskey, J. E., Gundrum, L. J., & Rist, C. E. (1951). "Preparation of films from amylose". *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 43, no. 4, 915-919.
- ⁴⁶ Zhao, W., Kloczkowski, A., Mark, J.E. & Erman, B. (1998). "Novel High-Performance Materials from Starch. 3. Influence of Degree of Substitution and Amylose/ Amylopectin Ratio on Performance", *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 3, 804-811.
- ⁴⁷ Zhang, S., Zhang, Y., Zhu, J., Wang, X., Yang, K. & Wang, Y. (2007). "Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics", *Starch/Stärke*, vol. 59, no. 6, 258-268.
- ⁴⁸ Wang, H. Y., & Huang, M. F. (2007). "Preparation, characterization and performances of biodegradable thermoplastic starch". *Polymers for advanced technologies*, vol. 18, no. 11, 910-915.
- ⁴⁹ Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B. & Mathlouthi, M. (2006). "Analysis of water binding in starch plasticized films", *Food Chemistry*, vol. 96, no. 3, 380-386.

-
- ⁵⁰ Van Soest, J.J.G. & Knooren, N. (1997). "Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, no. 7, 1411-1422.
- ⁵¹ Van Soest J.J.G. (1996). *PhD thesis Starch plastics: structure-property relationships*. University of Utrecht (Netherlands).
- ⁵² Poutanen, K., & Forssell, P. (1996). "Modification of starch properties with plasticizers". *Trends in polymer science*, vol. 4, no 4, p. 128-132.
- ⁵³ Lourdin, D., Della Valle, G., Colonna, P. & Poussin, D., (1999). "Mise en œuvre et propriétés de l'amidon". *Caoutchoucs & plastiques*, vol. 780, 39-42.
- ⁵⁴ Thèse de Schwach. E. (2004). *Etudes de systèmes multiphases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié : relation structure/propriétés approche de la compatibilisation*, Université de Reims.
- ⁵⁵ Follain, N., Joly, C., Dole, P., & Bliard, C. (2005). "Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis". *Journal of applied polymer science*, vol. 97, no. 5, 1783-1794.
- ⁵⁶ Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J. (1993). "Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film", *Journal of Food Science*, vol. 58, no. 1, 206-211.
- ⁵⁷ Hulleman, S.H.D., Janssen, F.H.P. & Feil, H. (1998). "The role of water during plasticization of native starches", *Polymer*, vol. 39, no. 10, 2043-2048.
- ⁵⁸ Thèse de Monnet. D. (2008). *Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés par sélection et / ou modifications structurales dirigées*, Université de Reims.
- ⁵⁹ Thèse de Folain. N. (2003). *Mélange miscible à base d'amidon. Relation formulation/propriétés*, Université de Reims.
- ⁶⁰ Lourdin, D., Valle, G.D. & Colonna, P. (1995). "Influence of amylose content on starch films and foams", *Carbohydrate Polymers*, vol. 27, no. 4, 261-270.
- ⁶¹ Halal, S.L.M.E., Colussi, R., Pinto, V.Z., Bartz, J., Radunz, M., Carreño, N.L.V., Dias, A.R.G. & Zavareze, E.D.R. (2015). "Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches", *Food Chemistry*, vol. 168, 247-256.
- ⁶² Lawal, O.S., Adebowale, K.O., Ogunsanwo, B.M., Barba, L.L. & Ilo, N.S. (2005). "Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: Functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties", *International journal of biological macromolecules*, vol. 35, no. 1-2, 71-79.
- ⁶³ Ačkar, D., Babić, J., Šubarić, D., Kopjar, M. & Miličević, B. (2010). "Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin", *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, no. 1, 76-82.
- ⁶⁴ Pal, J., Singhal, R.S. & Kulkarni, P.R. (2002). "Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch", *Carbohydrate Polymers*, vol. 48, no. 1, 49-53.
- ⁶⁵ Aburto, J., Thiebaud, S., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J. & Panayiotou, C. (1997). "Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene", *Carbohydrate Polymers*, vol. 34, no. 1-2, 101-112.

-
- ⁶⁶ Qu, J. & He, L. (2013). "Synthesis and properties of silane-fluoroacrylate grafted starch", *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, no. 1, 1056-1064.
- ⁶⁷ Chen, L., Qiu, X., Deng, M., Hong, Z., Luo, R., Chen, X. & Jing, X. (2005). "The starch grafted poly(l-lactide) and the physical properties of its blending composites", *Polymer*, vol. 46, no. 15, 5723-5729.
- ⁶⁸ Whistler, R.L., George Linkeorge, E. & Kazeniak, S. (1956). "Action of Alkaline Hypochlorite on Corn Starch Amylose and Methyl 4-O-Methyl-D-glucopyranosides", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 78, no. 18, 4704-4709.
- ⁶⁹ Hullinger, C. H., & Whistler, R. L. (1951). "Oxidation of amylose with hypochlorite and hypochlorous acid", *Cereal Chemistry*, vol. 28, no. 2, 153-157.
- ⁷⁰ Kuakpetoon, D. & Wang, Y. (2001). "Characterization of different starches oxidized by hypochlorite", *Starch/Stärke*, vol. 53, no. 5, 211-218.
- ⁷¹ Sánchez-Rivera, M.M., García-Suárez, F.J.L., Velázquez Del Valle, M., Gutierrez-Meraz, F. & Bello-Pérez, L.A. (2005). "Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite", *Carbohydrate Polymers*, vol. 62, no. 1, 50-56.
- ⁷² Mehlretter, C.L. (1963). "Some Landmarks in the Chemical Technology of Carbohydrate Oxidation", *Starch - Stärke*, vol. 15, no. 9, 313-319.
- ⁷³ Mehlretter, C.L. (1966). "Recent Progress in Dialdehyde Starch Technology", *Starch - Stärke*, vol. 18, no. 7, 208-213.
- ⁷⁴ Vanier, N.L., Da Rosa Zavareze, E., Pinto, V.Z., Klein, B., Botelho, F.T., Dias, A.R.G. & Elias, M.C. (2012). "Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite", *Food Chemistry*, vol. 131, no. 4, 1255-1262.
- ⁷⁵ Lack, S., Dulong, V., Picton, L., Cerf, D.L. & Condamine, E. (2007). "High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of polysaccharides crosslinked by sodium trimetaphosphate: a proposal for the reaction mechanism", *Carbohydrate research*, vol. 342, no. 7, 943-953.
- ⁷⁶ Gui-Jie, M., Peng, W., Xiang-Sheng, M., Xing, Z. & Tong, Z. (2006). "Crosslinking of corn starch with sodium trimetaphosphate in solid state by microwave irradiation", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 6, 5854-5860.
- ⁷⁷ Kim, H., Hwang, D., Kim, B., & Baik, M. (2012). "Cross-linking of corn starch with phosphorus oxychloride under ultra-high pressure", *Food Chemistry*, vol. 130, no. 4, 977-980.
- ⁷⁸ Haroon, M., Wang, L., Yu, H., Abbasi, N.M., Zain-Ul-Abdin, Saleem, M., Khan, R.U., Ullah, R.S., Chen, Q. & Wu, J. (2016). "Chemical modification of starch and its application as an adsorbent material", *RSC Advances*, vol. 6, no. 82, pp. 78264-78285.
- ⁷⁹ Shi, M., Gu, F., Wu, J., Yu, S., & Gao, Q. (2013). "Preparation, physicochemical properties, and in vitro digestibility of cross-linked resistant starch from pea starch", *Starch-Stärke*, vol. 65, no. 11-12, 947-953.
- ⁸⁰ Carmona-Garcia, R., Sanchez-Rivera, M.M., Méndez-Montealvo, G., Garza-Montoya, B. & Bello-Pérez, L.A. (2009). "Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*)", *Carbohydrate Polymers*, vol. 76, no. 1, 117-122.

-
- ⁸¹ Seker, M. & Hanna, M.A. (2005). "Cross-linking starch at various moisture contents by phosphate substitution in an extruder", *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, no. 4, 541-544.
- ⁸² Cui, D., Liu, M., Wu, L. & Bi, Y. (2009). "Synthesis of potato starch sulfate and optimization of the reaction conditions", *International journal of biological macromolecules*, vol. 44, no. 3, 294-299.
- ⁸³ Zhou, J., Ren, L., Tong, J. & Ma, Y. (2009). "Effect of surface esterification with octenyl succinic anhydride on hydrophilicity of corn starch films", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, no. 2, 940-947.
- ⁸⁴ Singh, N., Chawla, D. & Singh, J. (2004). "Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch", *Food Chemistry*, vol. 86, no. 4, 601-608.
- ⁸⁵ Yang, B.Y. & Montgomery, R. (2008). "Preparation and physical properties of starch mixed esters", *Starch/Staerke*, vol. 60, no. 3-4, 146-158.
- ⁸⁶ Radley, J. A. (1968). In : Radley JA (ed) *Starch and Its Derivatives, 4th edition. Chapman and Hall*, London, pp. 357.
- ⁸⁷ Rutenberg, M. W., & Solarek, D. (1984). "Starch derivatives: Production and uses". *Starch: Chemistry and technology*, vol. 1, 312-388.
- ⁸⁸ Croon, I., & Manley, R. S. J. (1963). "Cellulose ethers: preparation, properties, reactions and analyses". *Methods in carbohydrate chemistry*, vol. 3, 271-288.
- ⁸⁹ Entholzner, E. K., Mielke, L. L., Calatzis, A. N., Feyh, J., Hipp, R., & Hargasser, S. R. (2000). "Coagulation effects of a recently developed hydroxyethyl starch (HES 130/0.4) compared to hydroxyethyl starches with higher molecular weight". *Acta anaesthesiologica scandinavica*, vol. 44, no. 9, 1116-1121.
- ⁹⁰ Hoffmann, J. N., Vollmar, B., Laschke, M. W., Inthorn, D., Schildberg, F. W., & Menger, M. D. (2002). "Hydroxyethyl starch (130 kD), but not crystalloid volume support, improves microcirculation during normotensive endotoxemia". *Anesthesiology: The Journal of the American Society of Anesthesiologists*, vol. 97, no. 2, 460-470.
- ⁹¹ Türkan, H., Ural, A.U., Beyan, C. & Yalçın, A. (1999). "Effects of hydroxyethyl starch on blood coagulation profile", *European journal of anaesthesiology*, vol. 16, no. 3, 156-159.
- ⁹² Meshram, M.W., Patil, V.V., Mhaske, S.T. & Thorat, B.N. (2009). "Graft copolymers of starch and its application in textiles", *Carbohydrate Polymers*, vol. 75, no. 1, 71-78.
- ⁹³ Kaewtatip, K. & Tanrattanakul, V. (2008). "Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization", *Carbohydrate Polymers*, vol. 73, no. 4, 647-655.
- ⁹⁴ Chen, L., Gordon, S. H., & Imam, S. H. (2004). "Starch graft poly (methyl acrylate) loose-fill foam: Preparation, properties and degradation". *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 1, 238-244.
- ⁹⁵ Zamudio-Flores, P.B., Torres, A.V., Salgado-Delgado, R. & Bello-Pérez, L.A. (2010). "Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch and modified starch/chitosan blend films", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, no. 2, 991-998.
- ⁹⁶ Wurzburg, O. B. (1964). "Acetylation". *Methods in carbohydrate chemistry*, vol. 4, 286-288.

-
- ⁹⁷ Friese, H. & Smith, F. A. (1928). "Zur Kenntnis der Kartoffel-Stärke. (I. Mitteilung über Stärke von K. Hess und Mitarbeitern.)". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 61, no. 8, 1975-1982.
- ⁹⁸ Zhang, L., Xie, W., Zhao, X., Liu, Y. & Gao, W. (2009). "Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution", *Thermochimica Acta*, vol. 495, no. 1-2, 57-62.
- ⁹⁹ Chi, H., Xu, K., Wu, X., Chen, Q., Xue, D., Song, C., Zhang, W. & Wang, P. (2008). "Effect of acetylation on the properties of corn starch", *Food Chemistry*, vol. 106, no. 3, 923-928.
- ¹⁰⁰ Aburto, J., Thiebaud, S., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J. & Panayiotou, C. (1997). "Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene", *Carbohydrate Polymers*, vol. 34, no. 1-2, 101-112.
- ¹⁰¹ Aburto, J., Alric, I., Thiebaud, S., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J. & Panayiotou, C. (1999). "Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, no. 6, 1440-1451.
- ¹⁰² Vanmarcke, A., Leroy, L., Stoclet, G., Duchatel-Crépy, L., Lefebvre, J.-M., Joly, N. & Gaucher, V. (2017). "Influence of fatty chain length and starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch esters", *Carbohydrate Polymers*, vol. 164, 249-257.
- ¹⁰³ Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J. & Panayiotou, C. (1997). "Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, no. 4, 705-721.
- ¹⁰⁴ Liukkonen, A. (1997). "Contact angle of water on paper components: Sessile drops versus environmental scanning electron microscope measurements", *Scanning*, vol. 19, no. 6, 411-415.
- ¹⁰⁵ Winkler, H., Vorweg, W. & Rihm, R. (2014). "Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters", *Carbohydrate Polymers*, vol. 102, no. 1, 941-949.
- ¹⁰⁶ Wang, X., Gao, W., Zhang, L., Xiao, P., Yao, L., Liu, Y., Li, K. & Xie, W. (2008). "Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution", *Science in China, Series B: Chemistry*, vol. 51, no. 9, 859-865.
- ¹⁰⁷ Fringant, C., Desbrières, J. & Rinaudo, M. (1996). "Physical properties of acetylated starch-based materials: Relation with their molecular characteristics", *Polymer*, vol. 37, no. 13, 2663-2673.
- ¹⁰⁸ Fringant, C., Rinaudo, M., Foray, M.F. & Bardet, M. (1998). "Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: Two different ways to change the properties of starch acetate films", *Carbohydrate Polymers*, vol. 35, no. 1-2, 97-106.
- ¹⁰⁹ Nejad, M.H., Ganster, J. & Volkert, B. (2010). "Starch esters with improved mechanical properties through melt compounding with nanoclays", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, no. 1, 503-510.
- ¹¹⁰ Zhu, J., Li, X., Huang, C., Chen, L. & Li, L. (2013). "Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film", *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, no. 2, 874-881.
- ¹¹¹ Teramoto, N., Motoyama, T., Yosomiya, R. & Shibata, M. (2002). "Synthesis and properties of thermoplastic propyl-etherified amylose", *European Polymer Journal*, vol. 38, no. 7, 1365-1369.

-
- ¹¹² Teramoto, N., Motoyama, T., Yosomiya, R. & Shibata, M. (2003). "Synthesis, thermal properties, and biodegradability of propyl-etherified starch", *European Polymer Journal*, vol. 39, no. 2, 255-261.
- ¹¹³ Morita, H. (1956). "Characterization of Starch and Related Polysaccharides by Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 1, 64-67.
- ¹¹⁴ Aburto, J., Alric, I., Thiebaud, S., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J. & Panayiotou, C. (1999). "Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, no. 6, 1440-1451.
- ¹¹⁵ Shogren, R.L. (1992). "Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch", *Carbohydrate Polymers*, vol. 19, no. 2, 83-90.
- ¹¹⁶ Wokadala, O.C., Emmambux, N.M. & Ray, S.S. (2014). "Inducing PLA/starch compatibility through butyl-etherification of waxy and high amylose starch", *Carbohydrate Polymers*, vol. 112, 216-224.
- ¹¹⁷ Funke, U. & Lindhauer, M.G. (2001). "Effect of reaction conditions and alkyl chain lengths on the properties of hydroxyalkyl starch ethers", *Starch/Staerke*, vol. 53, no. 11, 547-554.
- ¹¹⁸ Shi, Z., Reddy, N., Shen, L., Hou, X. & Yang, Y. (2014). "Effects of monomers and homopolymer contents on the dry and wet tensile properties of starch films grafted with various methacrylates", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 62, no. 20, 4668-4676.
- ¹¹⁹ Canché-Escamilla, G., Canché-Canché, M., Duarte-Aranda, S., Cáceres-Farfán, M. & Borges-Argáez, R. (2011). "Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics", *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, no. 4, 1501-1508.
- ¹²⁰ Dennenberg, R.J., Bothast, R.J. & Abbott, T.P. (1978). "A new biodegradable plastic made from starch graft poly(methyl acrylate) copolymer", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, no. 2, 459-465.
- ¹²¹ Men, Y., Du, X., Shen, J., Wang, L. & Liu, Z. (2015). "Preparation of corn starch-g-polystyrene copolymer in ionic liquid: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate", *Carbohydrate Polymers*, vol. 121, 348-354.
- ¹²² Nikolic, V., Velickovic, S. & Popovic, A. (2014). "Biodegradation of polystyrene-graft-starch copolymers in three different types of soil", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 16, 9877-9886.
- ¹²³ Mou, J., Li, X., Wang, H., Fei, G. & Liu, Q. (2012). "Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-g-poly(styrene-butyl acrylate) surfactant-free emulsion", *Starch/Staerke*, vol. 64, no. 10, 826-834.
- ¹²⁴ Brevet : Procédé de préparation de dérivés acétylés de matière amyliacée, WO 2011/042677 A1, PCT/FR2010/052147
- ¹²⁵ Crépy, L., Chaveriat, L., Banoub, J., Martin, P. & Joly, N. (2009). "Synthesis of cellulose fatty esters as plastics-influence of the degree of substitution and the fatty chain length on mechanical properties", *ChemSusChem*, vol. 2, no. 2, 165-170.
- ¹²⁶ Thèse de Crépy. L. (2010). *Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles*, Université d'Artois.

-
- ¹²⁷ Thèse de Gilet. A. (2016). *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon*, Université d'Artois.
- ¹²⁸ Crank J. (1975). "The Mathematics of Diffusion". *Oxford University Press: Oxford*.
- ¹²⁹ Thèse de Durier. A-L. (2008). *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.
- ¹³⁰ Thèse de Marque. G. (2009). *Absorption de l'eau par les polymères*, Université de Savoie.
- ¹³¹ Baud, B., Colonna, P., Della Valle, G., & Roger, P. (1999). "Macromolecular degradation of extruded starches measured by HPSEC-MALLS ". *Biopolymer science food and non food applications. Les Colloques de l'INRA, Paris*, 217-221.
- ¹³² Maim, C. J., Mench, J. W., Kendall, D. L., & Hiatt, G. D. (1951). "Aliphatic acid esters of cellulose. Properties". *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 43, no. 3, p. 688-691.
- ¹³³ Davis, G. T., Eby, R. K., & Colson, J. P. (1970). "Thermal expansion of polyethylene unit cell: effect of lamella thickness". *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 11, 4316-4326.
- ¹³⁴ Kaner, P., Ruiz-Orta, C., Boz, E., Wagener, K.B., Tasaki, M., Tashiro, K. & Alamo, R.G. (2014). "Kinetic control of chlorine packing in crystals of a precisely substituted polyethylene. Toward advanced polyolefin materials", *Macromolecules*, vol. 47, no. 1, 236-245.
- ¹³⁵ Nils O. B. Luttschwager & Martin A. Suhm, (2014). "Stretching and folding of 2-nanometer hydrocarbon rods", *Soft Matter*, vol. 10, no. 27, 4885-4901.
- ¹³⁶ Crépy, L., Miri, V., Joly, N., Martin, P., & Lefebvre, J.-M. (2011). "Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters". *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no.4, 1812–1820.
- ¹³⁷ López-Carrasquero, F., de Ilarduya, A. M., Cárdenas, M., Carrillo, M., Arnal, M. L., Laredo, E., ... & Müller, A. J. (2003). "New comb-like poly (n-alkyl itaconate) s with crystalizable side chains". *Polymer*, vol. 44, no. 17, 4969-4979.
- ¹³⁸ Bilalov, A., Olsson, U., & Lindman, B. (2011). "DNA–lipid self-assembly: phase behavior and phase structures of a DNA–surfactant complex mixed with lecithin and water". *Soft Matter*, vol. 7, no. 2, 730-742.
- ¹³⁹ Alexandridis, P., Olsson, U., & Lindman, B. (1998). "A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil) ". *Langmuir*, vol. 14, no. 10, 2627-2638.
- ¹⁴⁰ Thèse de Meimoun. J. (2017). *Développement de résines thermoplastiques sur base amylicée par copolymérisation*, Chapitre 2, Université de Lille.
- ¹⁴¹ Nakamura, Y., & Yamago, S. (2015). "Termination mechanism in the radical polymerization of methyl methacrylate and styrene determined by the reaction of structurally well-defined polymer end radicals", *Macromolecules*, vol. 48, no. 18, 6450-6456.
- ¹⁴² Vancso, G., Snetivy, D., & Tomka, I. (1991). "Structural changes during polystyrene orientation: A study of optical birefringence and wide angle X-ray scattering", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 42, no. 5, 1351–1359.

-
- ¹⁴³ Krimm, S., & Tobolsky, A. V. (1951). "Quantitative X-Ray Studies of Order in Amorphous and Crystalline Polymers: Scattering from Various Polymers and a Study of the Glass Transition in Polystyrene and Polymethyl Methacrylate ", *Textile Research Journal*, vol. 21, no. 11, 805–822.
- ¹⁴⁴ Miller, R. L., Boyer, R. F., & Heijboer, J. (1984). "X-ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: Evidence of local order ", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 22, no. 12, 2021–2041.
- ¹⁴⁵ Floudas, G. & Stepanek, P. (1998). "Structure and dynamics of poly(n-decyl methacrylate) below and above the glass transition ", *Macromolecules*, vol. 31, no. 20, 6951-6957.
- ¹⁴⁶ Kausch, H-H., Heymans, N., Plummer. C. J., Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques* ; Traité des matériaux Tome 14, 80-82, ISBN: 2-88074-415-6.
- ¹⁴⁷ TA analysis. (1995). "DSC measurement of Polystyrene", pp. 5–8.
- ¹⁴⁸ Suvorova, A.I., Tjukova, I.S. & Trufanova, E.I. (1999). "Thermodynamic and diffusion properties of biodegradable systems based on starch and cellulose derivatives", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, vol. 7, no. 1, 35-40.
- ¹⁴⁹ Olsson, E., Hedenqvist, M.S., Johansson, C. & Järnström, L. (2013). "Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films", *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, no. 2, 765-772.
- ¹⁵⁰ Cheviron, P., Gouanvé, F. & Espuche, E. (2016). "Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films", *Journal of Membrane Science*, vol. 497, 162-171.
- ¹⁵¹ Thèse de Cheviron. P. (2015). *Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procédé de « chimie verte » : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport*, Chapitre 6, Université Claude Bernard Lyon 1.
- ¹⁵² Bhagawan, S. S., Tripathy, D. K. & De, S. K. (1987). "Effect of fillers on thermoplastic 1,2-polybutadiene rubber: Mechanical and viscoelastic properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 34, no. 4, 1581-1601.
- ¹⁵³ Brandrup, J., & E. H. (1989). *Immergut. Polymer Handbook*, 3d ed. Wiley-Interscience, New York.
- ¹⁵⁴ Van Krevelen, D. W. & Hoftyzer, J. (1972). "Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure". *Elsevier Publishing Company*, Amsterdam.
- ¹⁵⁵ "Styrene Plastics". (1957). In *Technical Data on Plastics*. U.S. Manufacturing Chemists' Association, Washington, D.C.
- ¹⁵⁶ Valette, R., Boukellal, G., Durin, A. & Agassant, J.-F. (2009). "Loi de comportement viscoélastique pour les polymères fondus linéaires poly-moléculaires, validation rhéométrique et par mesures de champs d'écoulement", 19^{ème} Congrès de Mécanique Français.
- ¹⁵⁷ López, O.V., Ninago, M.D., Lencina, M.M.S., García, M.A., Andreucetti, N.A., Ciolino, A.E. & Villar, M.A. (2015). "Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties", *Carbohydrate Polymers*, vol. 126, 83-90.

¹⁵⁸ Averous, L., Moro, L., Dole, P. & Fringant, C. (2000). "Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone", *Polymer*, vol. 41, no. 11, 4157-4167.

¹⁵⁹ Puglia, D., Tomassucci, A., & Kenny, J. M. (2003). "Processing, properties and stability of biodegradable composites based on Mater-Bi® and cellulose fibres", *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 14, no. 11-12, 749-756.

¹⁶⁰ Alvarez, V. A., & Vázquez, A. (2004). "Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites", *Polymer degradation and stability*, vol. 84, no. 1, 13-21.

¹⁶¹ Bastioli, C. (1998). "Properties and applications of mater-Bi starch-based materials", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, no. 1-3, 263-272.

¹⁶² Abraham, R., Selvin Thomas, P., Kuryan, S., Issac, J., Nandakumar, K. & Thomas, S. (2010). "Structural and mechanical properties of YBCO-polystyrene composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, no. 2, 1027-1041.