N° d'ordre: 42573

Université de Lille 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

IFMAS Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés

THÈSE DE DOCTORAT

Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano)composites à base d'amidon

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physique et Sciences des Matériaux

Par

Audrey Vanmarcke

Soutenue le 19 Décembre 2017

Devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. Eliane Espuche	Université de Lyon 1	Rapporteur
Dr. Jean-Marie Raquez	Chercheur FNRS Université Mons-Hainaut Belgique	Rapporteur
Prof. Stéphane Bruzaud	Université de Bretagne Sud	Examinateur
Dr. Marion Collinet	Manager R&D, IFMAS	Invitée
Prof. Valérie Gaucher	Université Lille 1	Directrice
Prof. Sophie Duquesne	ENSC Lille	Co-Directrice
Dr. Grégory Stoclet	Université Lille 1	Co-Encadrant

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

N° d'ordre: 42573

Université de Lille 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

IFMAS Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés

THÈSE DE DOCTORAT

Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano)composites à base d'amidon

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physique et Sciences des Matériaux

Par

Audrey Vanmarcke

Soutenue le 19 Décembre 2017

Devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. Eliane Espuche	Université de Lyon 1	Rapporteur
Dr. Jean-Marie Raquez	Chercheur FNRS Université Mons-Hainaut Belgique	Rapporteur
Prof. Stéphane Bruzaud	Université de Bretagne Sud	Examinateur
Dr. Marion Collinet	Manager R&D, IFMAS	Invitée
Prof. Valérie Gaucher	Université Lille 1	Directrice
Prof. Sophie Duquesne	ENSC Lille	Co-Directrice
Dr. Grégory Stoclet	Université Lille 1	Co-Encadrant

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Remerciements

Durant ces trois années de thèse passées entre l'UMET et IFMAS, j'ai eu la chance de rencontrer et de travailler avec un certain nombre de personnes qui ont rendu mon quotidien particulièrement agréable à vivre. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui m'ont permis, de près ou de loin, de mener à bien ce projet.

Je voudrais tout d'abord remercier Alexandre Legris de m'avoir accueillie au sein de l'UMET ainsi que Frédéric Mantisi, Jean-Marc Corpart, Antonio Mollina et François Ténégal de m'avoir accueillie au sein d'IFMAS durant ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury : Eliane Espuche et Jean-Marie Raquez de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs ainsi qu'à Stéphane Bruzaud pour avoir accepté d'en être l'examinateur.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma reconnaissance à l'égard de mes encadrants, Valérie Gaucher, Grégory Stoclet et Sophie Duquesne pour leur écoute, leur disponibilité et leurs conseils toujours très avisés. Travailler à vos côtés a été un réel plaisir, j'ai énormément appris grâce à vous trois.

Valérie, merci de m'avoir fait confiance dès le Master 2. Ton perfectionnisme m'aura toujours poussée à donner le meilleur de moi-même. Merci de t'être faite « l'avocate du diable » pour à chaque fois me forcer à questionner les résultats et également d'avoir « la tête dure » m'obligeant ainsi à argumenter et à organiser mon raisonnement. Merci également de ta patience (moi aussi j'ai la tête dure), de ton honnêteté et surtout de m'avoir fait confiance durant ces trois, et presque quatre, années. J'ai toujours pris beaucoup de plaisir à travailler avec toi, ta bonne humeur et ton dynamisme ont rendu le quotidien très agréable à vivre.

Greg, merci également de m'avoir fait confiance dès le Master 2, d'avoir toujours répondu présent et d'avoir pris le temps de suivre mon raisonnement parfois très tortueux. J'ai appris grâce à toi que l'absence de résultats est un résultat (même si jusqu'à la fin j'y aurai cru). Merci également pour ton soutien au quotidien, ainsi que pour le côté expérimental, tes nombreuses idées et ta réactivité étaient un vrai atout, surtout avec ma chance légendaire !

Sophie, merci d'avoir apporté à chacune de nos réunions un point de vue différent, cela a donné beaucoup de richesse aux discussions et une plus grande ouverture d'esprit. Merci également d'avoir toujours pris

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

le temps de m'écouter et d'avoir à chaque fois tout mis en œuvre pour que je puisse avancer dans les meilleures conditions, et cela, toujours dans la bonne humeur.

Je tiens également à remercier Marion Collinet, manager à IFMAS, tu m'as toujours fais confiance et tu as toujours répondue présente dès que je te sollicitais. Ta bonne humeur et ta bienveillance ont rendu nos échanges très agréables.

Merci à Anne-Valentine Duffrene et Dominique Mary qui ont toujours fais leur maximum pour que ma thèse se passe dans les meilleures conditions, mais également pour leur gentillesse et leur bienveillance.

Merci à Ahmed, de m'avoir formée au MEB et à la préparation d'échantillons. Merci également de ta bonne humeur, d'avoir toujours su me redonner le sourire quand il le fallait. Merci à Séverine pour les observations TEM dont la bonne humeur a rendu les séances de microscopie très agréables. Je tiens également à remercier Nicolas Copin et Marion Roussel, pour leur aide sur les manips à IFMAS. Nicolas, merci de t'être autant investi dans toutes les manips, d'avoir à chaque fois pris le temps de tout mettre en œuvre pour que tout se déroule dans les meilleures conditions. Merci également à Adeline pour son aide et sa bonne humeur. Je n'oublie pas les stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Vincent Mandin, Dominique Dizy, Cyril Basso-Boccabella et Thibault Lemoine

Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe R2Fire : Gaëlle, Fabienne, Maude, Mathilde, Séverine, Serge, Pauline, Pierre, Johan. Merci de m'avoir accueillie aussi simplement et gentiment au sein de votre équipe, j'ai passé d'excellents moments avec vous. Merci particulièrement à Ben, Roland, Tatenda, Sawsen, Morgane, Laurie, Sophie, Elodie et également aux anciens, Bertrand, Ben, Nico, Hirak pour tous les moments passés au labo et en dehors, ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans vous.

Dans la suite logique, je remercie l'ensemble du C6, en particulier Alex et Jean-François pour leur bonne humeur matinale mais également Damien de m'avoir permis de partir en recherche en Master2. Merci à mes co-bureaux et en particulier à Pierre-Marie qui a toujours gardé sa bonne humeur et a toujours fait preuve de beaucoup de patience et d'écoute à mon égard. Merci également à Adélina avec qui j'ai partagé de bons moments, et enfin aux dernières arrivées, Maroua et Marine. Merci à Julie pour son accueil lorsque j'ai débuté la thèse et pour les bons moments partagés, notamment au Depos. Merci à François pour sa gentillesse et ses pauses de 5 minutes en fin de période de rédaction qui redonnaient à la fois le sourire et la motivation.

Je remercie également l'ensemble des personnes d'IFMAS, doctorants et permanents pour tous les bons moments passés. Mes remerciements vont en particulier Chloé, qui m'a écoutée plus d'une fois me

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

plaindre, Théo pour sa gentillesse et son aide pour les quelques manips de chimie que j'ai dû faire, Axel pour sa bonne humeur quotidienne.

Au fil des années, certaines personnes ont particulièrement contribués à faire de cette thèse une bien jolie aventure.

Agnès, de collègue à amie puis coloc et co-bureau… Depuis cette fameuse formation MEB jusqu'à ce jour, quel chemin parcouru ! Petit à petit tu es devenue l'élément essentiel à mon quotidien. Présente sur tous les fronts, en toutes circonstances, tu as toujours été un vrai soutien, tu trouvais les mots justes pour me redonner de l'énergie et confiance en moi, et pour ça je ne te remercierais jamais assez. Toi aussi tu as largement gagné la « golden cup » !

Christopher, tu as été un vrai pilier pendant ces trois années de thèse, partager ce bureau avec toi (et tes plantes) a été un réel plaisir. Nos cafés matinaux, nos discussions et plus récemment, nos « thérapies flash » (courage, force et honneur !) ont fait de cette thèse une très jolie aventure. Merci Chris !!!

Broux, ta bonne humeur et tes différentes mésaventures m'ont donné le sourire au quotidien. Merci pour tous ces bons moments passés au labo mais également en dehors. Charlotte, ton dynamisme n'a d'égal que ta gentillesse, et grâce à toi j'ai pu rencontrer Guillaume (de loin, certes) ! Vous formez une bien jolie équipe tous les deux ! Merci également à Adrien pour ta gentillesse, ton humour et ton cynisme qui m'auront tellement fait rire durant ces trois années.

Gizem et Nittaya, ces quelques semaines passées dans votre bureau étaient des plus agréables ! Nittaya, ta capacité à garder le sourire dans toutes les circonstances m'épatera toujours. Gizem, cette aventure à l'ESRF n'aurait pas été la même sans toi (les ponis et les rondelles resteront à jamais gravés dans ma mémoire). Merci les filles !! Je remercie également Adi pour tous les bons moments passés au labo et en dehors.

Ces remerciements ne seraient pas complets si je ne mentionnais pas mes amis qui ont été un vrai soutien pendant ces trois années, dans les bons comme dans les mauvais moments. Je pense notamment à Coralie, amie de toujours, qui a vécu chaque instant de cette thèse avec beaucoup d'intensité, parfois plus qu'il n'en aurait fallu. Merci d'avoir été là, cette thèse est aussi un peu la tienne. Ma reconnaissance va également à Aurore pour sa patience et son amitié au quotidien. Je voudrais également remercier Quentin et Sarah pour leur écoute et leur soutien infaillible. Enfin, merci à tous les amis qui m'ont écoutée, soutenue et qui font de mon quotidien une bien jolie aventure.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Enfin, je voudrais remercier mes parents, qui ont toujours fait preuve de beaucoup de patience à mon égard et qui m'ont toujours soutenue et laissé la possibilité de suivre les chemins que je voulais emprunter. Merci à ma sœur Delphine, qui a toujours répondu présente et a trouvé les bons mots quand il le fallait, et mon frère Jérôme.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES 9

LISTE DES ABREVIATIONS 15

INTRODUCTION GENERALE 17

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 21

I) PRESENTATION DE L'AMIDON 22

I.1) L'amidon natif 22

I.1.1) Composition 22

I.1.2) Organisation granulaire 24

I.1.3) Structure cristalline 25

I.1.4) Propriétés hygrothermiques 27

I.2) L'amidon thermoplastique 28

I.2.1) Plastification de l'amidon 28

I.2.2) Comportement rhéologique 30

I.2.3) Cristallinité de l'amidon thermoplastique 32

I.2.4) Propriétés thermomécaniques 34

II) LES MELANGES DE POLYMERES 36

II.1) Généralités sur les mélanges de polymères 37

II.1.1) Aspect thermodynamique 37

II.1.2) Développement de la morphologie de mélanges incompatibles 39

II.1.3) Compatibilisation des mélanges 45

II.1.4) Evaluation de la compatibilité d'un mélange 47

II.2) Les mélanges à base d'amidon thermoplastique 48

III) STABILISATION DES MELANGES PAR AJOUT DE NANOCHARGES 52

III.1) Nanocomposites à matrice polymère 53

III.1.1) Généralités sur les nanocomposites 53

III.1.3) Nanocomposites à matrice polyoléfines 56

III.1.4) Nanocomposites à matrice TPS 58

III.2) Dispersion sélective de nanocharges 60

III.2.1) Thermodynamique de séparation de phase 60

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

III.2.2) Localisation théorique et migration des nanocharges 62
III.2.3) Paramètres influençant la localisation des nanocharges 65
III.2.4) Effet compatibilisant des nanocharges 69
IV) OBJECTIFS ET STRATEGIE DE LA THESE 74
RESUME DU CHAPITRE 75

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES MATERIAUX 77

I) MATERIAUX DE L'ETUDE 78
I.1) L'amidon 78
I.2) Les polyoléfines 78
I.3) Les nanocharges 79
II) TECHNIQUES EXPERIMENTALES 80
II.1) Mise en œuvre des matériaux 80
II.1.1) Extrusion 80
II.1.2) Thermoformage 81
II.1.3) Stockage des échantillons 81
II.2) Analyse rhéologique 81
II.3) Analyse des tensions de surface 83
II.4) Mesure de la densité 84
II.5) Analyse structurale 85
II.5.1) Diffraction des rayons X (WAXS) 85
II.5.2) Diffusion des rayons X (SAXS) 87
II.5.3) Rayonnement synchrotron 89
II.5.4) Résonance magnétique nucléaire (RMN ^{1}H) 91
II.6) Analyse morphologique 92
II.6.1) Microscopie électronique à balayage (MEB) 92
II.6.2) Microscopie électronique en transmission (MET) 93
II.7) Analyse thermique 93
II.7.1) Analyse enthalpique différentielle (AED) 93
II.7.2) Analyse thermogravimétrique (ATG) 94
II.8) Analyse mécanique 94
II.8.1) Analyse mécanique dynamique (DMA) 94

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.8.2) Essais de traction uniaxiale 95
III) CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE 95
III.1) Caractérisation de l'amidon 96
III.1.1) L'amidon natif 96
III.1.2) L'amidon thermoplastique 97
III.2) Les polyoléfines 107
III.2.1) Caractérisation des polyoléfines 107
III.2.2) Interactions entre l'EVA et le glycérol 110
III.3) Caractérisation des nanocharges 112
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 114

CHAPITRE 3 : RELATIONS ELABORATION, MORPHOLOGIE ET PROPRIETES MECANIQUES DE MELANGES A BASE D'AMIDON 115

I) ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DES MELANGES 117
I.1) Caractérisation rhéologique et interfaciale des matériaux parents 118
I.1.1) Comportement rhéologique 118
I.1.2) Tension interfaciale 121
I.2) Effet de la viscosité sur la morphologie des mélanges 122
I.2.1) Effet de la viscosité de la polyoléfine 122
I.2.2) Effet de la viscosité de la phase dispersée 124
I.2.3) Effet de la température d'extrusion 127
I.3) Effet de la vitesse de cisaillement 128
I.4) Effet de la tension interfaciale 129
I.5) Effet des proportions 133
II) EFFET DE LA POLARITE DE LA POLYOLEFINE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES MELANGES 138
II.1) Caractérisation des mélanges 138
II.1.1) Travail théorique d'adhésion 138
II.1.2) Comportement thermique 139
II.1.3) Structure des mélanges 140
II.2) Comportement mécanique des mélanges 141
II.2.1) Comportement en traction uniaxiale 141
II.2.2) Modélisation de la contrainte seuil 144

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.3) Évolution structurale induite par déformation *147*
II.3.1) Matériaux de l'étude et stratégie mise en place 147
II.3.2) Cas des matériaux parents 148
II.3.3) Cas des mélanges EVA/TPS (80/20) 155
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 161

CHAPITRE 4 : RELATIONS ELABORATION, MORPHOLOGIE ET PROPRIETES MECANIQUES DE NANOCOMPOSITES A BASE D'AMIDON 163

I) NANOCOMPOSITES A MATRICE PO ET TPS 165
I.1) Nanocomposites à matrice LLDPE *166*
I.1.1) Morphologie des nanocomposites 166
I.1.2) Effet des nanocharges sur le comportement thermique et la structure du LLDPE 167
I.1.3) Effet des nanocharges sur le comportement mécanique 170
I.2) Nanocomposites à matrice EVA70 ..... *171*
I.2.1) Morphologie des nanocomposites 171
I.2.2) Effet des nanocharges sur la transition vitreuse de l'EVA70 171
I.2.3) Effet des nanocharges sur le comportement mécanique 172
I.3) Nanocomposites à matrice TPS *173*
I.3.1) Morphologie des nanocomposites 173
I.3.2) Effet des nanocharges sur la structure et la cristallinité du TPS 175
I.3.3) Effet des nanocharges sur le comportement mécanique 176
II) DISPERSION SELECTIVE DES NANOCHARGES DANS UN MELANGE PO/TPS 177
II.1) Effet de l'affinité entre la nanocharge et les polymères *177*
II.1.1) Élaboration des nanocomposites 177
II.1.2) Paramètre de mouillabilité 178
II.1.3) Localisation des nanocharges et effet sur la morphologie 179
II.2) Etude du processus de migration des $CaCO_3^{NP}$ *185*
II.2.1) Mise en évidence d'un phénomène de migration 185
II.2.2) Paramètres influençant la migration des nanocharges 186
III) EFFET DE LA MORPHOLOGIE SUR LE COMPORTEMENT THERMOMECANIQUE DES MELANGES TRIPHASES 191
III.1) Propriétés thermiques des nanocomposites *191*
III.2) Comportement mécanique des nanocomposites *193*

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2.1) Nanocomposites à matrice 80 EVA70 193
III.2.2) Nanocomposites à matrice 80 LLDPE 194
III.2.3) Comparaison avec le modèle de Pukanszky 195
III.3) Évolution structurale induite par déformation 197
III.3.1) Influence de la localisation de la nanocharge 197
III.3.2) Influence de la nature de la matrice 199
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 201

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 203

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 207

ANNEXES 219

ANNEXE 1 : DETERMINATION DES TENSIONS DE SURFACE 220
ANNEXE 2: DETERMINATION DE LA VISCOSITE PAR RHEOMETRIE CAPILLAIRE 222
ANNEXE 3 : THERMOGRAMME DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE 224
ANNEXE 4: EVOLUTION STRUCTURALE INDUITE PAR DEFORMATION DU MELANGE 80 LLDPE 225
ANNEXE 5: EVOLUTION STRUCTURALE INDUITE PAR DEFORMATION DU TPS, DE L'EVA70 ET DU LLDPE CHARGES 230
ANNEXE 6 : EFFET DE L'AJOUT DE NANOCHARGES DE CLOISITE 30B® SUR LA MORPHOLOGIE DU MELANGE 80 EVA70 233

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

LISTE DES ABREVIATIONS

$CaCO_3$	Carbonate de calcium
EVA	Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle
LLDPE	Polyéthylène linéaire basse densité
PO	Polyoléfine
TPS	Amidon thermoplastique
VA	Groupement acétate
ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DRX	Diffraction des Rayons X
EMS	Energie Mécanique Spécifique
MEB	Microscopie Electronique en Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Small angle X-ray Scattering
WAXS	Wide angle X-ray Scattering
B	Paramètre de Pukanszky
d	Densité
E	Module d'Young
p	rapport de viscosité
C_a	Nombre capillaire
C_{acrit}	Nombre capillaire critique
L_p	Longue période
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
q	Vecteur de diffusion
W_{12}	Travail théorique d'adhésion
γ	Tension de surface
γ_d	Composante dispersive de la tension de surface
γ_p	Composante polaire de la tension de surface
γ_{12}	Tension interfaciale
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
ΔH_f	Enthalpie de fusion
δ	Déplacement chimique
ε	Taux de déformation
ε_b	Allongement à la rupture
η	Viscosité

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

η_m	Viscosité de la matrice
η_d	Viscosité de la phase dispersée
γ_d	Composante dispersive de la tension de surface
γ_p	Composante polaire de la tension de surface
γ_{12}	Tension interfaciale
σ_b	Contrainte à la rupture
σ_d	Contrainte seuil de la phase dispersée
σ_m	Contrainte seuil de la matrice
σ_{max}	Contrainte maximale
σ_y	Contrainte seuil
χ_c	Taux de cristallinité
Φ_d	Fraction volumique de la phase dispersée
Φ_m	Fraction volumique de la matrice
ω_{12}	Paramètre de mouillabilité

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

INTRODUCTION GENERALE

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

Depuis leur apparition sur le marché, la production de matières plastiques n'a cessé d'augmenter à tel point qu'elles font maintenant partie intégrante de notre quotidien. Au niveau mondial, la production de plastique s'accélère, celle-ci est en effet passée de 230 millions de tonnes en 2005 à 322 millions de tonnes en 2015 et concerne principalement le domaine du packaging et les biens de consommation (plasticseurope.org). Depuis une vingtaine d'années, la diminution des ressources pétrolières ainsi que la prise de conscience collective liée à la protection de l'environnement, ont conduit les secteurs académiques et industriels à développer une nouvelle classe de polymères plus respectueuse de l'environnement : les biopolymères. Ce terme englobe tous les polymères issus des bioressources et/ou biodégradables (ec.europa.eu). En 2016, la production de biopolymères n'est que de 4 millions de tonnes mais elle est estimée à 12 millions de tonnes en 2020, faisant du domaine des biopolymères un marché en plein essor (european-bioplastics.org ; bio-based.eu)

C'est dans ce contexte que l'Institut Français des Matériaux AgroSourcés (IFMAS), société privée spécialisée dans la chimie du végétal et des matériaux biosourcés, a été créé en 2012. Labellisé Institut pour la Transition Energétique (ITE), l'objectif d'IFMAS est de produire et d'utiliser la biomasse en vue d'applications sur le marché industriel. Les activités de recherche d'IFMAS se déclinent en trois axes : le premier vise à optimiser les bioressources, le second à synthétiser de nouveaux synthons et polymères et le troisième à formuler et à élaborer par voie plasturgique de nouveaux bioplastiques. Le projet de thèse détaillé dans ce mémoire est le fruit d'une collaboration entre IFMAS et l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET) de l'Université de Lille 1, et s'inscrit dans le troisième axe de recherche d'IFMAS.

En 2016, les mélanges à base d'amidon représentent la moitié de la production de biopolymères (european-bioplastics.org). L'abondance naturelle de l'amidon, son faible coût et la possibilité de le mettre en œuvre avec les techniques de plasturgie habituelles en font un candidat de choix pour le développement de nouveaux bioplastiques. Toutefois, il n'en demeure pas moins un matériau complexe, l'amidon natif ne trouvant en effet que très peu d'applications, son utilisation nécessite bien souvent un traitement thermomécanique préalable dans le but d'obtenir un amidon thermoplastique (TPS, Thermoplastic Starch). Cette étape de mise en œuvre supplémentaire, associée à une forte sensibilité à l'eau et à des propriétés mécaniques très souvent inférieures à leur équivalent pétro-sourcé, limitent ainsi l'utilisation du TPS seul.

Une technique couramment employée pour améliorer les propriétés de ce type de matériau consiste à mélanger l'amidon avec un polymère de commodité, typiquement une polyoléfine (PO). Différents produits de ce type ont été commercialisés, comme par exemple le Mater-Bi® de Novamont et présentent

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

un niveau de performance supérieur au TPS seul. Ainsi, l'amidon est plutôt utilisé en combinaison avec des polymères pétro-sourcés plutôt qu'en tant que polymère à part entière. Cependant, le TPS et les polyoléfines sont incompatibles conduisant à des mélanges de morphologie complexe qu'il est important de bien contrôler. Des études antérieures ont montré que le niveau de compatibilité peut varier selon le type de polymère utilisé en mélange avec le TPS, mettant en évidence le rôle de l'interface (Schwach, 2004). Toutefois pour atteindre des propriétés mécaniques optimales, une étape de compatibilisation est généralement nécessaire. De manière conventionnelle, un agent compatibilisant de type anhydride maléique est utilisé. Plus récemment l'ajout de nanocharges localisées à l'interface du mélange a été envisagé pour compatibiliser les mélanges de polymères (Baudouin et al., 2010).

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi d'améliorer la compatibilité de mélanges PO/TPS en jouant, d'une part, sur la nature de la polyoléfine, et en particularité sur sa polarité, et d'autre part, sur l'ajout de nanocharges à l'interface du mélange. Au travers de ces deux aspects, l'objectif est de moduler les propriétés de l'interface pour déterminer son rôle à la fois sur le développement de la morphologie des mélanges et sur les propriétés mécaniques résultantes.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier sera d'abord consacré à un état de l'art sur l'amidon, sa mise en œuvre et les propriétés physiques de l'amidon thermoplastique ainsi obtenu. La seconde partie de ce chapitre portera sur les mélanges à base amylacée et plus particulièrement sur le développement de la morphologie au cours de la mise en œuvre et l'impact sur les propriétés mécaniques des mélanges obtenus. Enfin la troisième partie concernera les nanocomposites. Dans cette partie un état de l'art sur les nanocomposites à matrice polyoléfine et à matrice TPS sera présenté. Également une synthèse des paramètres permettant de contrôler la localisation de nanocharges au sein d'un mélange sera présentée, l'effet qui en résulte sur la morphologie et les propriétés mécaniques seront discutés.

Les techniques expérimentales et les matériaux utilisés tout au long de cette étude seront présentés dans un second chapitre.

Le troisième chapitre aura pour objectif l'étude des mélanges PO/TPS, tout d'abord d'un point de vue morphologique afin d'évaluer le rôle de l'interface et celui d'autres paramètres, comme les conditions de mise en œuvre, sur son développement. Puis nous nous intéresserons plus particulièrement au rôle potentiel de l'interface sur les propriétés mécaniques en lien avec la morphologie des matériaux, par le biais d'essais de traction uniaxiale. Une analyse microscopique réalisée via le suivi de l'évolution structurale par diffraction et diffusion des rayons X lors d'essais de traction réalisés in situ complétera cette étude.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

Ce travail permettra entre autre de sélectionner les formulations d'intérêt dans lesquelles des nanocharges seront ajoutées pour en améliorer la compatibilité. Cette étude sera l'objet du quatrième chapitre, qui débutera par une investigation préalable sur des nanocomposites dont la matrice est composée soit de PO, soit de TPS. Des nanocharges de polarités différentes seront ensuite dispersées dans les formulations précédemment sélectionnées. L'effet de l'ajout de nanocharges sur la morphologie et le comportement mécanique sera caractérisé en fonction de leur localisation dans le mélange. Des corrélations entre l'élaboration, la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes seront ensuite proposées et discutées.

Enfin, les principaux résultats seront synthétisés dans une dernière partie où seront présentées les conclusions de ce travail ainsi que les perspectives associées.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

Ce chapitre bibliographique a pour objectif de présenter, dans un premier temps, l'amidon sous sa forme native et thermoplastique. La seconde partie concernera les mélanges à base amylacée, un accent particulier sera mis sur le développement de la morphologie durant l'élaboration et l'impact sur les propriétés mécaniques des mélanges obtenus. Enfin, la troisième partie aura pour objectif de réaliser un état de l'art sur la compatibilisation de ce type de mélanges par ajout de nanocharges. Les paramètres permettant de contrôler la localisation des nanocharges au sein d'une matrice composite seront présentés ainsi que l'effet résultant sur la morphologie et les propriétés mécaniques.

I) PRESENTATION DE L'AMIDON

À l'état natif, l'amidon se trouve sous la forme de grains dont la température de fusion est supérieure à sa température de dégradation. Pour être utilisé en tant que matériaux, l'amidon doit passer par un certain nombre de transformations rendant sa mise en œuvre par les techniques de plasturgie traditionnelles plus complexe que dans le cas des polymères synthétiques. L'objectif de cette première partie est de présenter l'amidon sous sa forme native, puis les différentes étapes de sa mise en œuvre permettant d'aboutir à un matériau thermoplastique, les propriétés thermomécaniques et structurales de l'amidon thermoplastique seront présentées dans une troisième partie.

I.1) L'amidon natif

I.1.1) Composition

L'amidon, de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$, est un polysaccharide naturel constitué d'unités glucose. Il est principalement issu du maïs, de la pomme de terre, du blé ou encore du pois. L'amidon est majoritairement composé de deux polysaccharides : l'amylose et l'amylopectine. En plus de ces deux macromolécules, on note également la présence d'une faible proportion de composants non glucidiques (1 à 2%) comme des lipides, des protéines et des minéraux. Selon l'origine botanique de l'amidon, la teneur en amylose et en amylopectine varie, comme indiqué dans le Tableau 1-1.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Tableau 1-1: Teneur en amylose et amylopectine de différents amidons

	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Blé (Schwach 2004)	26-27	73-74
Maïs (Schwach 2004)	26-28	73-72
Pomme de terre (Schwach 2004)	20-25	80-75
Pois (Ratnayake et al. 2002)	24-65	76-35

L'AMYLOSE

L'amylose est une macromolécule linéaire dans laquelle les monomères de glucose sont reliés entre eux par des liaisons α-(1,4) (Figure 1-1). En plus de ces liaisons, on retrouve une faible quantité de liaisons α-(1,6) (Buléon et al. 1998). Sa masse molaire est comprise entre 10^5 et 10^6 g/mol selon son origine botanique. La chaîne d'amylose a une structure hélicoïdale (Figure 1-2).

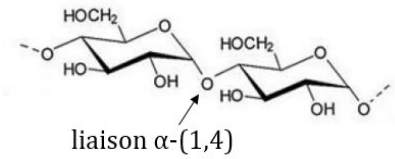


Figure 1-1: Structure de l'amylose

Figure 1-2: Schéma de la structure de l'amylose

(Melim Miguel et al. 2013)

L'AMYLOPECTINE

C'est le composant majoritaire de nombreux amidons. En plus des liaisons α(1-4), les monomères de glucose sont également reliés entre eux par des liaisons α (1-6) (5 à 6%) (Figure 1-3) conférant ainsi à la molécule d'amylopectine sa structure ramifiée, on parle alors de structure « en grappe » (Figure 1-4) (Buléon et al. 1998).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La multiplicité des branchements possibles a conduit à classer les chaînes d'amylopectine en trois catégories selon leur degré de polymérisation (DP) :

- les chaînes de type A, ou courtes (12 < DP < 20) : on les retrouve aux extrémités de la molécule d'amylopectine et elles sont reliées aux chaînes B ;
- les chaînes de type B, ou longues (30 < DP < 45) : elles supportent une ou plusieurs chaînes de type A ;
- les chaînes de type C, ou très longues : ce sont elles qui forment l'ossature de la macromolécule et portent l'extrémité réductrice. Il n'en existe qu'une par molécule.

La masse molaire de l'amylopectine varie de 10^6 à 10^9 g/mol selon l'origine botanique de l'amidon.

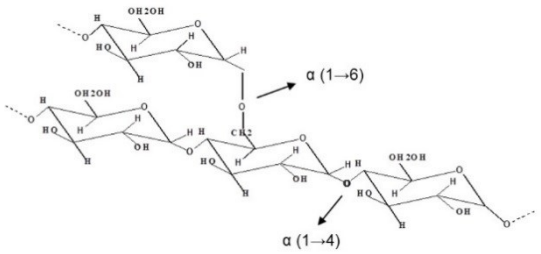


Figure 1-3: Structure de l'amylopectine

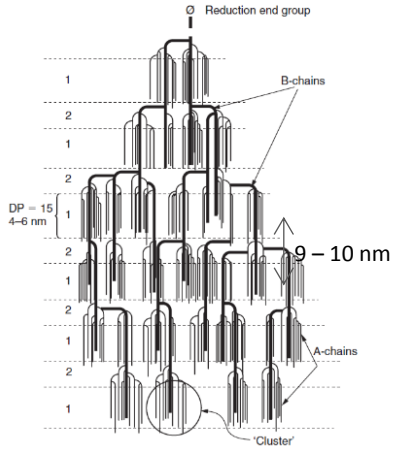


Figure 1-4: Schéma de la structure de l'amylopectine (Robin et al. 1974)

I.1.2) Organisation granulaire

À l'état natif, l'amidon se trouve sous forme de grains semi-cristallins dont la taille et la morphologie varient selon l'origine botanique. Par exemple, les grains d'amidon de maïs ont une taille comprise entre 5 et 25 microns et sont de forme polyédrique, tandis que ceux issus de la pomme de terre présentent une taille plus importante (entre 15 et 100 microns) et ont une morphologie ellipsoïdale (Buléon et al. 1998; Carvalho 2013). Les grains d'amidon sont organisés en une succession d'anneaux concentriques amorphes et semi-cristallins, centrés autour d'un point, le hile (Figure 1-5). Les anneaux amorphes sont principalement composés d'amylose et les anneaux semi-cristallins d'amylopectine (Blazek et al, 2001). La partie cristalline est assurée par les chaînes courtes d'amylopectine (type A) associées en double hélice

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

tandis que les points de branchement forment la phase amorphe, les chaînes d'amylose ont également la possibilité de participer à la phase amorphe.

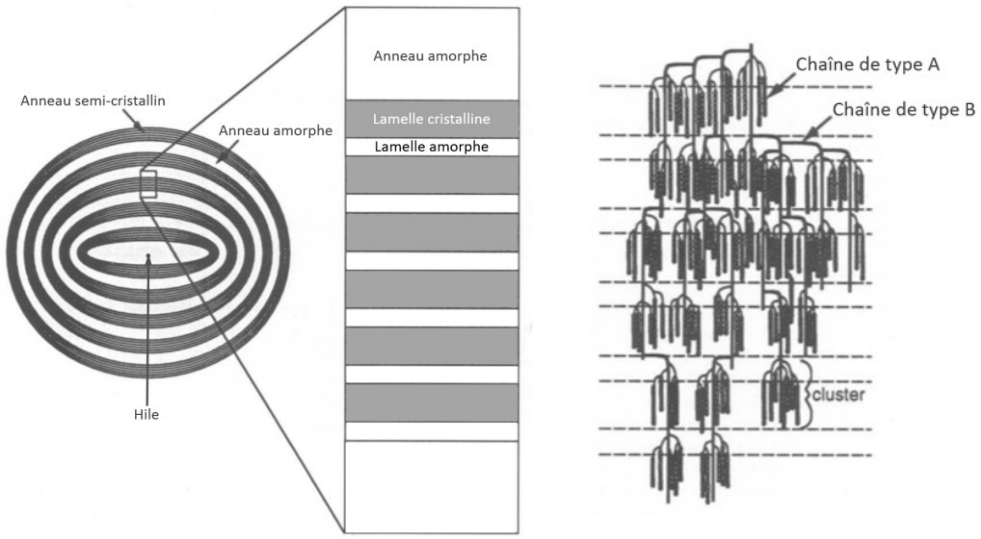


Figure 1-5: Organisation du grain d'amidon (d'après Jenkins & Donald 1995)

I.1.3) Structure cristalline

L'utilisation de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence l'existence de trois types d'arrangements cristallins selon l'origine botanique de l'amidon :

- la structure de type A est caractéristique des amidons de céréales, elle est organisée dans une maille orthorhombique de paramètres a = 2.124 nm, b = 1.172 nm, c = 1.069 nm et γ = 123° (Imberty et al. 1991) ;
- la structure de type B concerne les amidons issus des tubercules et possède une maille hexagonale de paramètres a = b = 1.85 nm et c = 1.4 nm (Imberty et al. 1991) ;
- la structure de type C est un mélange des structures cristallines de type A et B, on la retrouve dans les amidons issus de légumineuses (Imberty et al. 1991).

Les diffractogrammes de ces trois structures sont présentés dans la Figure 1-6 et la position des raies de diffraction associés dans le Tableau 1-2.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

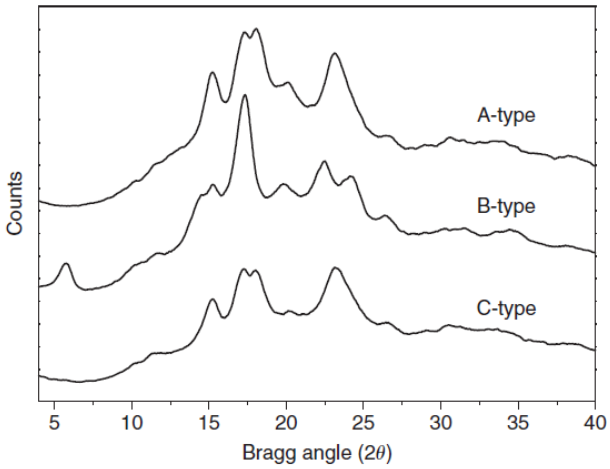


Figure 1-6: Diffractogramme des formes cristallines A, B et C (Carvalho 2008)

Tableau 1-2 Position des raies de diffraction des formes A, B et C (van Soest et al. 1996)

2θ (°)		
Type A	**Type B**	**Type C**
	5.5	
	10.8	
14.8	14.8	14.8
	17	16.8
17.7		17.6
	19.3	
	22.1	
22.6		22.6
	23.8	
26.3	26.1	
30.1		30.2
	30.9	
33.2		33.5
	34	

Dans le cas des structures A et B, les chaînes d'amylopectine s'arrangent sous la forme de doubles hélices contenant 6 unités de glucose par spire. Une des différences majeures entre ces deux structures est la quantité d'eau qu'elles peuvent contenir. En effet, la maille hexagonale de la structure de type B peut contenir 36 molécules d'eau tandis que la maille monoclinique de la forme cristalline de type A ne peut en contenir que 4 (Imberty et al. 1991). Selon l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie entre 20 et 45% (Zobel 1988).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.1.4) Propriétés hygrothermiques

La présence de trois groupements hydroxyles sur le monomère d'amidon le classe dans la catégorie des polymères très hydrophiles. Lorsque l'amidon est placé en solution, les molécules d'eau diffusent au sein du grain d'amidon à mesure que la température augmente et limitent les interactions inter-chaines, entraînant une diminution à la fois de la température de transition vitreuse et de la température de fusion. Une étude menée par Donovan et al. a ainsi montré qu'une augmentation de la teneur en eau de 28 à 38 wt.-% fait chuter la température de fusion de 120 à 90°C (Figure 1-7) (Donovan 1979).

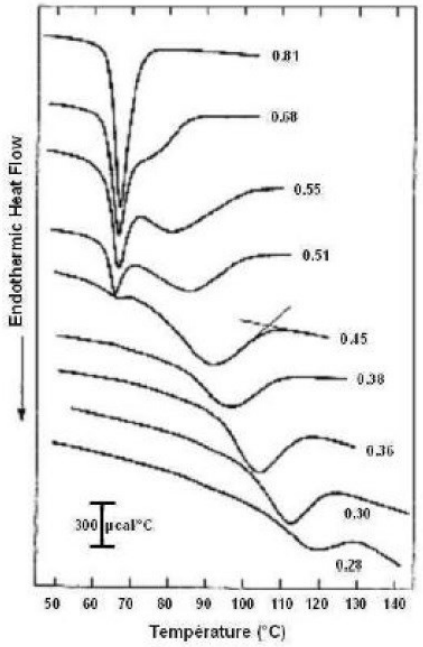


Figure 1-7: Thermogrammes DSC d'amidon de pomme de terre pour différentes teneurs en eau (Donovan 1979)

Un comportement différent a été mis en évidence lorsque le taux d'eau devient supérieur à 50 wt.-% : un endotherme situé entre 60 et 70°C est observé correspondant à la gélatinisation de l'amidon. Durant cette étape, les grains d'amidon gonflent de manière irréversible et les chaînes d'amylose diffusent hors des grains. Ce processus est accompagné par une perte progressive de la structure cristalline et granulaire et conduit à l'obtention d'une suspension translucide visqueuse, l'empois d'amidon (Figure 1-8). Au-delà de 80 wt.-% d'eau, seul l'endotherme correspondant à la gélatinisation situé à 60-70°C est observé. Au terme de cette étape, l'amidon est bien souvent amorphe, une recristallisation peut cependant survenir lors du refroidissement, c'est le phénomène de rétrogradation (Figure 1-8).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

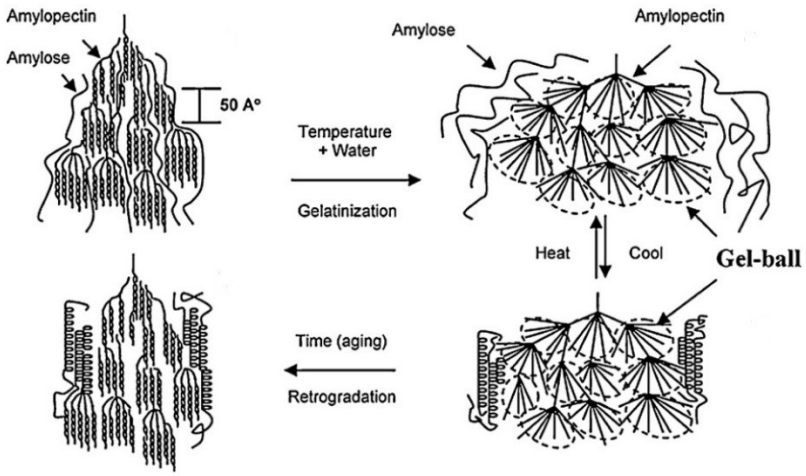


Figure 1-8: Principe de la gélatinisation et de la rétrogradation de l'amidon (Liu et al. 2009)

I.2) L'amidon thermoplastique

I.2.1) Plastification de l'amidon

Sauf sous la forme de charges, l'amidon à l'état natif ne trouve que très peu d'applications dans le domaine des matériaux. Pour être utilisé en tant que matériau, il doit être transformé en un amidon thermoplastique. Cependant l'existence d'un réseau dense de liaisons hydrogène au sein de l'amidon natif rend sa mise en œuvre plus complexe que dans le cas des polymères conventionnels, sa température de fusion étant en effet supérieure à sa température de dégradation. Ainsi, pour être mis en œuvre l'amidon doit perdre sa structure granulaire semi-cristalline au cours d'un procédé de plastification au terme duquel un amidon thermoplastique (TPS) est obtenu, c'est le principe de la plastification de l'amidon.

La plastification consiste à mélanger l'amidon avec de petites molécules hydrophiles (appelées « plastifiant ») qui vont venir s'insérer entre les chaînes du polymère de manière à rompre les liaisons hydrogène qui existent entre les chaines de glucose et à en créer de nouvelles entre ces molécules et les groupements hydrogène de l'amidon. Le réseau d'interactions intermoléculaires est ainsi diminué et la mobilité au sein du polymère augmente (Figure 1-9). Ceci entraîne une baisse de la température de transition vitreuse et de la température de fusion. L'eau est le plastifiant naturel de l'amidon mais, celle-ci étant très volatile, elle est susceptible de s'évaporer pendant le processus de mise en œuvre. C'est pour cette raison que le glycérol, moins volatile, lui est bien souvent préféré.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Il existe un nombre important de plastifiant de l'amidon et Tajuddin et al. ont montré par des mesures de viscosité que les changements structuraux survenant lors de la plastification sont différents selon la nature du plastifiant. En effet, les molécules d'eau étant plus petites que les molécules de glycérol par exemple, elles pourraient plus facilement s'insérer entre les molécules d'amylopectine et ainsi mieux déployer les chaînes que dans le cas d'une plastification avec du glycérol (Figure 1-9) (Tajuddin et al. 2011).

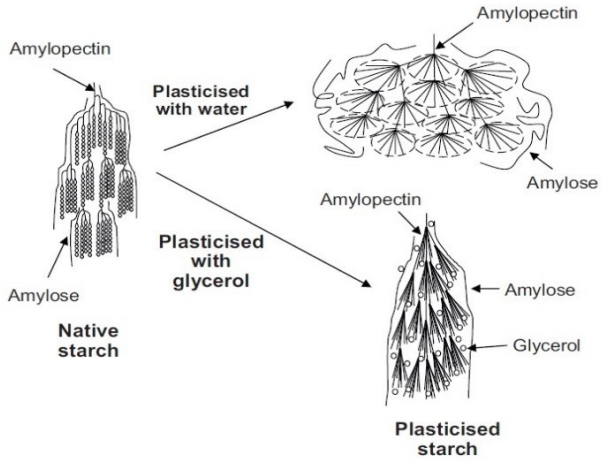


Figure 1-9: Représentation schématique de la plastification de l'amidon avec de l'eau et du glycérol (Tajuddin et al. 2011)

L'extrusion est la technique de mise en œuvre privilégiée dans l'industrie pour plastifier l'amidon car elle permet d'obtenir un matériau massif en peu de temps et de manière continue. Lors de cette étape, les grains d'amidon passent d'un état granulaire et divisé à une phase fondue homogène sous l'action d'un traitement thermomécanique. L'amidon est dans un premier temps déstructuré avec la rupture des liaisons hydrogène inter-chaînes et plastifié avec la formation de nouvelles liaisons entre les groupements OH de l'amidon et ceux du plastifiant. S'en suit la fusion de la partie cristalline pour finalement aboutir à un matériau homogène plutôt amorphe. L'énergie apportée par le traitement thermomécanique peut être quantifiée par l'énergie mécanique spécifique (EMS), exprimée en J/g (1.1):

$$\mathbf{EMS} = \frac{\mathbf{Cx\ \Omega}}{\mathbf{Q_m}} \qquad (1.1)$$

avec C le couple (N.m), Ω la vitesse de rotation des vis (rad/s) et Q_m le débit massique de l'extrudeuse (g/s). Lors de la plastification de l'amidon, l'EMS doit être suffisamment élevée pour permettre une déstructuration totale du grain d'amidon tout en étant assez basse pour limiter sa dégradation. En effet,

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

des mesures par chromatographie d'exclusion stérique et de viscosité ont montré que plus le traitement thermomécanique est intense, plus le taux de dégradation par rupture de chaînes est élevé (Colonna & Mercier 1983; Davidson et al. 1984). Plus particulièrement, Liu et al. ont montré que la dégradation touche principalement l'amylopectine dû à sa taille, à sa structure ramifiée mais également au manque de flexibilité de ses chaînes par comparaison avec l'amylose (Liu et al. 2010).

Ainsi les différentes étapes de transformation de l'amidon et sa forte sensibilité au traitement thermomécanique rendent sa mise en œuvre complexe. Une bonne connaissance du comportement rhéologique de l'amidon est donc nécessaire pour comprendre comment sa structure à l'état fondu évolue durant l'élaboration de l'amidon thermoplastique pour optimiser ses conditions de mise en œuvre.

I.2.2) Comportement rhéologique

À l'état fondu, l'amidon présente un comportement rhéofluidifiant qui peut être modélisé dans une première approche par une loi puissance (1.2):

$$\boldsymbol{\eta = K\,|\dot{\gamma}|^{m-1}} \tag{1.2}$$

où η est la viscosité, K la consistance du fluide définie comme la viscosité à 1 s^{-1}, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement et m l'indice de pseudo plasticité compris entre 0 et 1.

Le comportement rhéologique de l'amidon thermoplastique a fait l'objet de plusieurs études qui ont mis en évidence l'importance du traitement thermomécanique et du taux de plastification sur l'évolution de la viscosité (Aichholzer & Fritz 1998; Della Valle et al. 1996; Willett et al. 1997 et Padmanabhan 1993). Martin et al. ont notamment montré qu'une augmentation de l'énergie mécanique spécifique (EMS) et du taux de plastification conduit à une diminution de la viscosité et à une augmentation de l'indice de pseudo-plasticité traduisant un caractère rhéofluidifiant moins prononcé (Martin et al. 2003). Un modèle a notamment été proposé pour prendre en compte ces différents paramètres dans le comportement rhéologique de l'amidon au travers de la consistance K (1.3) :

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$K = K_0 \exp\left(\frac{E}{R}\frac{1}{T} - \alpha MC - \alpha' GC - \beta SME\right) \quad (1.3)$$

avec E l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température (K), MC et GC le taux d'eau et de glycérol, SME l'énergie mécanique spécifique (kWh/t), α, α' et β sont des constantes, les deux premières étant sans dimension alors que β est exprimé en $(kWh/t)^{-1}$.

Tajuddin et al. ont étudié simultanément l'effet de la teneur en plastifiant et du ratio glycérol/eau sur le comportement rhéologique de l'amidon thermoplastique. Ils ont montré qu'à même taux de plastifiant (70%) une augmentation du taux de glycérol accentue le caractère rhéofluidifiant de l'amidon. En effet, comme le montre la Figure 1-10, en augmentant le ratio (glycérol : eau) de (1 :4) à (3 :2), la pente de la courbe diminue fortement traduisant une diminution de l'indice de pseudo-plasticité. Ceci révèle l'accentuation du caractère rhéofluidifiant lorsque l'amidon est essentiellement plastifié avec du glycérol (Tajuddin et al. 2011).

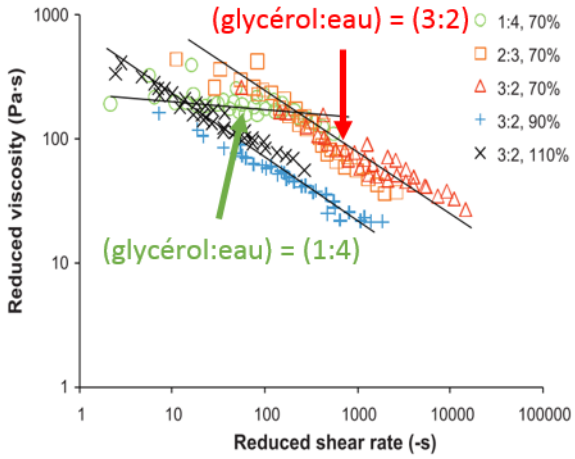


Figure 1-10: Evolution de la viscosité réduite en fonction de la vitesse de cisaillement réduite pour différents ratio (glycérol:eau) et différents taux de plastifiants (Tajuddin et al. 2011)

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.2.3) Cristallinité de l'amidon thermoplastique

En sortie d'extrudeuse, deux types de cristallinité peuvent être observés au sein des films d'amidon thermoplastiques :

- une cristallinité résiduelle dans le cas où la fusion de la structure cristalline initiale n'est pas totale ;
- une cristallinité induite par le procédé de mise en œuvre.

Une cristallinité résiduelle est observée dans le cas où le procédé de mise en œuvre n'a pas permis une fusion totale des cristaux d'amidon natif. Ceci peut se produire lorsque le taux de plastifiant ou le traitement thermomécanique appliqué n'est pas suffisant. On retrouve alors au sein du matériau résultant des traces de la structure cristalline native de l'amidon de type A, B ou C.

Le procédé de mise en œuvre peut également induire une cristallinité lorsqu'il permet une déstructuration de l'amidon natif. Dans ce cas, ce sont les chaînes d'amylose qui cristallisent en hélice simple sous trois formes différentes notées V_a, V_h et E_h (van Soest et al. 1996) (Figure 1-11 & Tableau 1-3). La structure de type V_h correspond à la forme hydratée de la structure V tandis que la structure V_a correspond à sa forme anhydre. Une étude par diffraction des rayons X a montré que la structure de type V_h existe sous une maille orthorhombique (a = 13.64Å, b = 23.7Å et c = 8.05Å) ou hexagonale (a = b = 13.65Å et c = 8.05Å) (Brisson et al. 1991). La forme V_a possède une maille orthorhombique (a = 13 Å, b = 22.5Å et c = 7.9Å), son réseau est plus contracté que celui de la forme V_h du fait qu'elle contient moins d'eau (Zobel et al. 1967; Rappenecker & Unnervtar 1981). La troisième forme de cristallinité induite par le procédé de mise en œuvre est le type E_h. Elle existe également sous une forme anhydre avec une maille hexagonale (a = b = 14.7Å) et sous une forme hydratée où elle présente une maille orthorhombique (a = 28.3 Å, b = 29.3 Å et c = 8Å) (van Soest et al. 1996).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

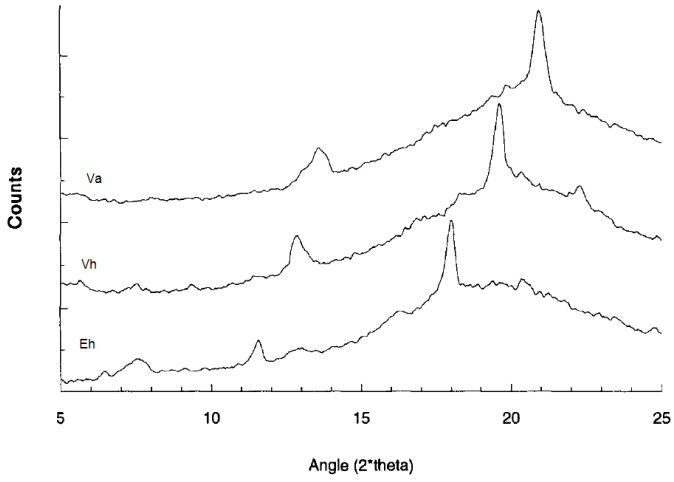


Figure 1-11: Diffractogrammes des 3 types de cristallinité induite (van Soest et al. 1996)

Tableau 1-3: Position des raies de diffraction des formes cristallines V_a, V_h et E_h (van Soest et al. 1996)

2θ (°)		
V_a	V_h	E_h
		6.9
	7.5	
7.9		
		12
	13	
13.4	13.3	
13.6		
	14.9	
15.8		
	17	
		18.4
	18.8	
19.4		
	19.8	
20.8		
	22.2	
	22.6	
	25.2	
26.3		
	28.8	

Van Soest et al. ont montré que le développement de la structure cristalline est influencé par les conditions d'extrusion. Ainsi, la forme E_h serait plutôt favorisée pour un temps d'extrusion élevé et une température supérieure à 180°C. En deçà de cette température, c'est la forme V_h qui aurait plutôt tendance à être formée. Il a également été montré qu'une augmentation de la vitesse de cisaillement et du temps de séjour entraînerait une augmentation du taux de cristallinité. Les auteurs ont associé ce phénomène à une

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

meilleure déstructuration du grain d'amidon et à une orientation des chaînes d'amylose durant l'extrusion qui favoriserait leur recristallisation (van Soest et al. 1996). En plus des conditions d'extrusion, le développement de la cristallinité induite dépend également de la composition de l'amidon. La cristallinité étant assurée par les chaînes d'amylose, celle-ci est d'autant plus importante que le taux d'amylose est élevé. Notons que dans ce cas la structure V_a serait favorisée. Enfin, dans leur étude Van Soest et al. ont également montré qu'un taux d'eau inférieur à 10 wt.-% entraînerait une cristallinité de type E_h et V_a (van Soest et al. 1996).

Une fois extrudé, la structure de l'amidon thermoplastique peut évoluer avec le temps. Des changements de forme cristalline de type V_a vers V_h, ainsi qu'une augmentation du taux de cristallinité peuvent se produire durant le stockage. Cette évolution structurale est liée au taux de plastifiant initial et aux conditions de stockage (hygrométrie et température). Van Soest & Knooren ont notamment montré que l'évolution structurale est d'autant plus rapide que le taux d'eau est important (Van Soest & Knooren 1996). À cela s'ajoute la cristallisation, plus lente, des chaînes d'amylopectine donnant lieu à l'apparition d'une forme de type B (Van Soest, et al. 1996).

I.2.4) Propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques de l'amidon thermoplastique dépendent de nombreux paramètres comme le taux de plastifiant ou encore les conditions de mise en œuvre. Comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout de plastifiant permet d'abaisser la température de transition vitreuse (Figure 1-12), influençant directement les propriétés mécaniques des films de TPS. Aussi, comme le montre la Figure 1-13, la contrainte seuil diminue lorsque le taux de glycérol augmente. Quant à l'allongement à la rupture, deux régimes peuvent être distingués selon la teneur en glycérol. Lorsque celle-ci est inférieure à 12 wt.-%, une légère diminution de l'allongement à la rupture est enregistrée et correspondrait à un phénomène d'anti-plastification. Dans leur étude, Lourdin et al. ont observé une augmentation de la relaxation β, ainsi, pour de faibles taux de glycérol, le comportement mécanique du TPS pourrait être plus fortement influencé par cette relaxation (Lourdin et al. 1996). Au-delà de 12 wt.-% de glycérol, on note une augmentation de la déformation à la rupture accompagnée d'une chute brutale de la contrainte seuil, ce qui correspond à un phénomène de plastification conventionnelle (Lourdin et al. 1997; Lourdin et al. 1996).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Ces études montrent donc que pour obtenir un film ductile, une quantité significative de plastifiant est nécessaire.

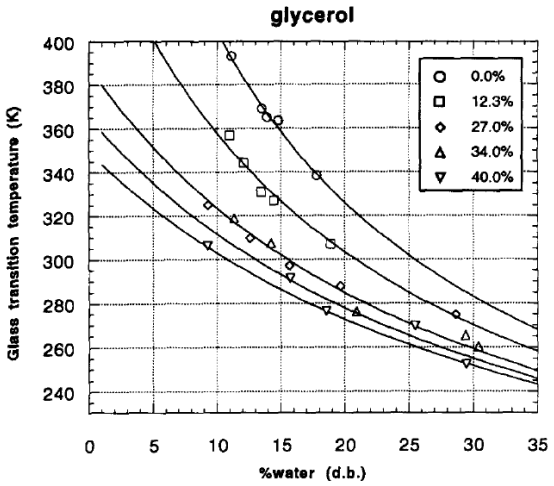


Figure 1-12: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'eau et de glycérol (Lourdin et al. 1997)

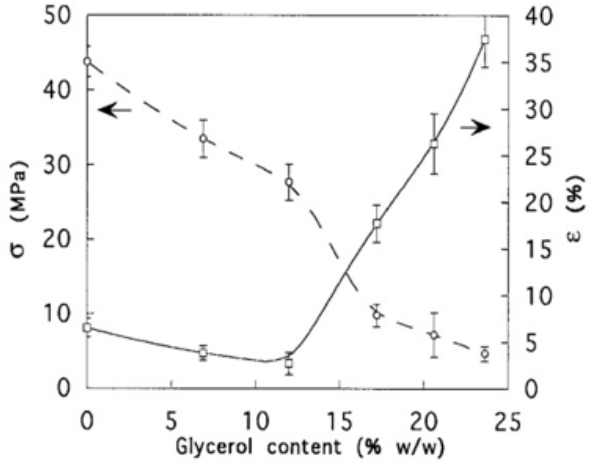


Figure 1-13 Evolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du taux de glycérol après 48h à 57% RH (Lourdin et al. 1996)

De plus, comme nous l'avons évoqué lors du paragraphe précédent, la structure cristalline de l'amidon thermoplastique évolue au cours du temps. Schmitt et al. ont étudié l'influence du vieillissement sur le comportement mécanique d'un film d'amidon plastifié avec du glycérol et ont noté une augmentation de la contrainte à la rupture σ_b et du module d'Young accompagnée d'une diminution de l'allongement à la rupture ε_b (Figure 1-14). Ces observations ont été corrélées à l'évolution de la structure cristalline du TPS. Au cours du stockage, la forme V_a laisse progressivement sa place aux formes V_h et B. Au bout de 14 jours de stockage, la forme V_h est majoritaire ; d'un point de vue mécanique, une augmentation du module d'Young de 60% accompagnée d'une baisse de 15% de ε_b est observée par rapport aux propriétés mécaniques après un jour de stockage. Le taux de forme B étant très faible (3%), cette légère augmentation de la rigidité serait donc plutôt causé par le passage de la forme V_a vers la forme V_h. À partir de 21 jours de stockage, une augmentation de E et de σ_b ainsi qu'une diminution de ε_b plus marquée est observée. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la formation d'une cristallinité de type B qui renforce le matériau (Schmitt et al. 2015). En plus de cette évolution structurale, une exsudation du glycérol peut également être observée pour des teneurs en glycérol élevées, ce qui engendre une diminution du taux de plastifiant au sein du film de TPS impactant ainsi les propriétés mécaniques du matériau.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

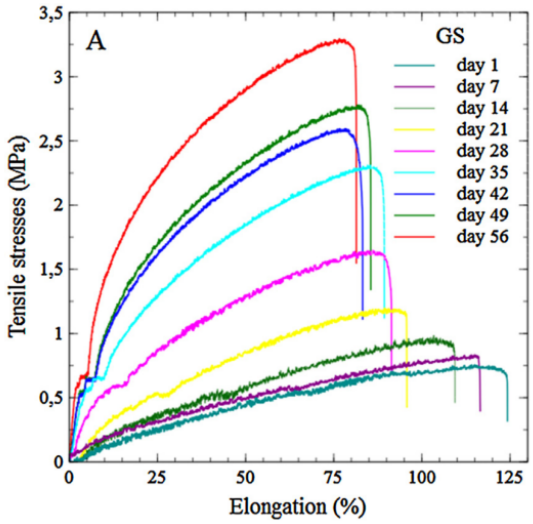


Figure 1-14: Evolution du comportement mécanique d'un film de TPS plastifié avec 24 wt.-% de glycérol en fonction du temps de stockage (Schmitt et al. 2015)

À travers cette première partie, nous avons vu qu'il était possible de transformer l'amidon natif en un polymère thermoplastique en le plastifiant, principalement avec de l'eau et du glycérol, en utilisant les procédés classiques de la plasturgie. En fonction de la composition et des conditions de mise en œuvre, il est possible d'obtenir un matériau plus ou moins ductile. Ces matériaux restent cependant instables et leurs propriétés mécaniques sont inférieures à celles des polymères issus de la pétrochimie. Une solution possible pour améliorer les performances de ces matériaux consiste à les mélanger avec un polymère synthétique afin de combiner les propriétés de chacun des constituants. Cette étude fera l'objet de la prochaine partie de ce manuscrit.

II) LES MELANGES DE POLYMERES

Mélanger des polymères est une stratégie intéressante puisqu'elle permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées à partir de produits déjà existants à moindre coût. Cependant, à quelques exceptions près, la quasi-totalité des polymères de natures chimiques différentes sont immiscibles, les causes étant principalement d'ordre thermodynamique. De fait, une attention particulière doit être portée au développement de morphologie du mélange puisque c'est elle qui gouvernera les propriétés du matériau résultant. Le chapitre suivant a donc pour objectif de présenter les causes

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

d'immiscibilité des polymères et de détailler les différents paramètres influençant la morphologie du mélange résultant et donc, par conséquent, ses propriétés.

II.1) Généralités sur les mélanges de polymères

II.1.1) Aspect thermodynamique

La miscibilité d'un mélange peut être prédite au moyen de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m. C'est une fonction d'état qui rend compte de l'état dans lequel se trouve un système composé de plusieurs constituants, définie comme suit (1.4):

$$\mathbf{\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m} \quad (1.4)$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange représentant l'énergie du système et ΔS_m l'entropie de mélange caractérisant le désordre au sein du système, T étant la température.
Pour que les deux constituants soient miscibles, deux conditions doivent être réunies : $\Delta G_m < 0$, c'est-à-dire ΔS_m élevée et/ou ΔH_m négative ou faible, mais également $\left(\frac{\partial^2 G_m(\phi)}{\partial \phi_i}\right)_{T,P} > 0$ avec Φ_i la fraction volumique du composant i, en d'autres termes, la courbure de la fonction $\Delta G_m = f(\Phi_i)$ doit être concave. Dans le cas contraire, le mélange est considéré comme instable et il y a séparation des deux phases.
L'entropie de mélange ΔS_m est liée au nombre d'arrangements possibles des deux composants. Plus les molécules qui les constituent sont petites, plus le nombre de configurations possibles est grand et, par conséquent, plus l'entropie est élevée. Cependant, dans le cas d'un mélange de polymères, la longueur des chaînes macromoléculaires restreint le nombre d'arrangements possibles. L'entropie d'un tel système est donc plus faible, ce qui diminue la possibilité d'avoir ΔG_m négative ou faible. C'est là une des causes principales de l'immiscibilité de la majorité des polymères.

Ainsi, pour que le mélange soit miscible, il est nécessaire de minimiser la valeur de ΔH_m qui rend compte de la nature endo- ou exo-thermique des interactions ; en particulier, si les deux polymères présentent des interactions favorables, celle-ci sera négative.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Flory et Huggins ont développé un modèle afin de quantifier la valeur de ΔG_m dans le cas d'un mélange de polymères A et B. Ce modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les chaînes sont isomoléculaires, le système est sans solvant et le degré de polymérisation N_a et N_b des polymères A et B est égal. ;
- les chaînes sont idéales : elles sont placées sur le réseau selon un modèle de marche aléatoire ;
- les chaînes sont réparties de manière homogène sur le réseau ;
- le système est supposé incompressible ;
- l'interaction effective entre les monomères est supposée constante. Cette hypothèse est correcte dans le cas où il n'y a que des forces de Van der Waals.

Ainsi, l'enthalpie libre d'un mélange de n_A molécules de polymère A et de n_B molécules de polymère B peut s'exprimer de la manière suivante (1.5) :

$$\Delta \mathbf{Gm} = \mathbf{kT}\left(\frac{\boldsymbol{\Phi_A}}{\mathbf{N_A}}\mathbf{ln}\,\boldsymbol{\phi_A} + \frac{\boldsymbol{\Phi_B}}{\mathbf{N_B}}\mathbf{ln}\,\boldsymbol{\phi_B} + \boldsymbol{\chi}\boldsymbol{\phi_A}\boldsymbol{\phi_B}\right) \quad (1.5)$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, Φ_i la fraction volumique du composant i, N_i son degré de polymérisation et χ le paramètre d'interaction de Flory. Le signe de χ rend compte de la stabilité du mélange. S'il est négatif ou faible, les polymères A et B présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité. Quelques valeurs de χ sont données dans le Tableau 1-4 à titre d'exemple.

Tableau 1-4: Valeurs de χ pour différents mélanges

Mélanges	χ
Polycarbonate/polystyrène (Kim & Burns 1987)	0.039 ± 0.04 à 250°C *Miscibilité partielle*
Alcool polyvinylique / polyvinylpyrolidone (Nishio et al. 1990)	-0.35 à 240°C *Miscibles*

Des polymères présentant une polarité similaire ou qui ont la possibilité d'établir des liaisons entre eux sont donc susceptibles d'être miscibles. Néanmoins, ces cas-là relèvent de l'exception, les mélanges de polymères sont dans la plupart des cas immiscibles. Un système biphasé est alors obtenu, caractérisé par un manque d'adhésion entre les phases et une morphologie grossière conduisant à des propriétés médiocres.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.1.2) Développement de la morphologie de mélanges incompatibles

L'amélioration des propriétés des mélanges immiscibles passe par le contrôle de leur morphologie. Des études ont montré que celle-ci se développe dans les premiers instants de la mise en œuvre et correspond à un équilibre entre rupture et coalescence des gouttelettes de la phase dispersée. La qualité de dispersion d'une phase dans une autre dépend à la fois des conditions de mise en œuvre, de la composition et de la nature de chaque composant.

II.1.2.1) Aspect théorique

DEFORMATION ET RUPTURE DES GOUTTELETTES

La plupart des travaux réalisés s'appuient sur ceux de Taylor qui a étudié la déformation et la rupture de gouttelettes sphériques en cisaillement simple dans le cas d'un fluide newtonien. Il a introduit deux paramètres sans dimension afin de caractériser la formation des gouttelettes (Taylor 1934) :

- le rapport de viscosité (1.6) :

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.6)$$

avec η_d la viscosité de la phase dispersée et η_m la viscosité de la matrice ;

- le nombre capillaire (1.7) qui représente le rapport des forces visqueuses qui tendent à déformer la goutte et des forces qui s'opposent à cette déformation en minimisant l'énergie de surface :

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\,\eta_m D}{2\gamma_{12}} = \frac{\dot{\gamma}\eta_m}{\frac{\gamma_{12}}{R}} \quad (1.7)$$

avec $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, γ_{12} la tension interfaciale et R le rayon de la goutte.

Durant l'élaboration, le nombre capillaire augmente, les forces visqueuses deviennent supérieures aux forces interfaciales ce qui se traduit par un étirement de la goutte. Lorsque le nombre capillaire atteint une certaine valeur, notée $Ca_{critique}$, la présence d'instabilités à l'interface provoque la rupture de la goutte principale en plusieurs de plus petite taille (Figure 1-15)

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Figure 1-15: Schématisation du phénomène de déformation et rupture d'une goutte

Une relation empirique a été développée par Wu permettant de prédire le rayon de la phase dispersée en fonction des deux grandeurs précédemment introduites par Taylor (Wu 1987) (1.8):

$$\mathbf{R} = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \mathbf{4} \left[\frac{\eta_d}{\eta_m}\right]^{\pm \mathbf{0.84}} \quad (1.8)$$

avec R le rayon de la phase dispersée, η_d et η_m la viscosité de la phase dispersée et de la matrice, γ_{12} la tension interfaciale et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement. Le signe de l'exposant dépend de la valeur du rapport de viscosité, celui-ci est positif pour p > 1 et négatif dans le cas contraire.

L'évolution du rayon de la phase dispersée en fonction du rapport de viscosité a montré que la taille de particule minimale était obtenue pour un rapport de viscosité proche de l'unité (Figure 1-16).

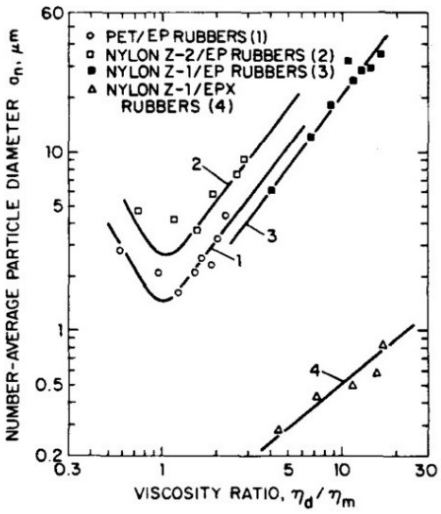


Figure 1-16: Evolution de la taille de la phase dispersée en fonction du rapport de viscosité EP = copolymères d'éthylène-propylène non réactifs ; EPX = copolymères d'éthylène-propylène réactifs ; Nylon Z-1 et Nylon Z-2 sont deux résines de Nylon 66 avec respectivement M_w = 35 et 131 kg/mol (Wu 1987)

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans le cas d'une suspension d'amidon dans une matrice de polydimethylsiloxane (PDMS), Desse et al. ont montré que l'évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité est similaire à celle d'un système newtonien, mais décalée vers des rapports de viscosité plus faibles (environ deux décades). En d'autres termes, la rupture des gouttelettes de la suspension d'amidon survient pour des rapports de viscosité proche de 0.01 contre 1 pour les systèmes étudiés par Wu (Desse et al. 2011).

Grace a montré dans le cas de fluides newtoniens en cisaillement simple, qu'un phénomène de rupture ne peut avoir lieu pour des rapports de viscosité supérieurs à 3.5 (Grace 2007). Or une dispersion de la phase minoritaire a tout de même pu être observée dans le cas de systèmes polymères mis en œuvre par extrusion possédant des rapports de viscosité supérieurs à 3.5. Ceci peut être imputé à l'existence d'un écoulement élongationnel, en plus du cisaillement simple, au sein de l'extrudeuse qui permet une déformation des gouttes pour des rapports de viscosité supérieurs à 3.5. Toutefois lorsque ce dernier est trop élevé, la dispersion de la phase dispersée se produit via un mécanisme d'érosion qui consiste en un détachement progressif de petits fragments à la surface de la goutte (Lin et al. 2003) (Figure 1-17).

Figure 1-17: Schématisation du phénomène d'érosion

PHENOMENE DE COALESCENCE

Le second phénomène impliqué dans le développement de la morphologie de mélanges immiscibles est la coalescence. Celui-ci peut être décomposé en quatre étapes (Roland & Böhm 1984) (Figure 1-18):

- les particules se rapprochent et entrent en collision ;
- la matrice entre les deux particules est progressivement drainée ;
- lorsque la matrice entre les deux particules atteint une épaisseur critique, il y a rupture de l'interface entre les deux gouttes ;
- les deux gouttelettes coalescent en une particule de plus grande taille.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

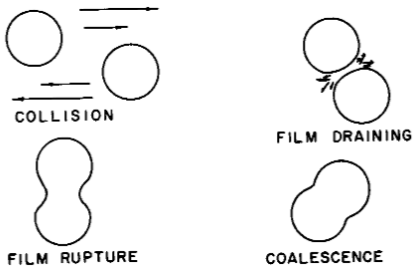


Figure 1-18: Illustration du phénomène de coalescence (Roland & Böhm 1984)

La morphologie finale d'un mélange immiscible résulte ainsi de l'équilibre entre la rupture et la coalescence des gouttes. Nous avons cependant vu, notamment au travers du modèle de Wu, que cet équilibre est dépendant des paramètres expérimentaux. De plus, il a été démontré que la morphologie se développe dans les premiers instants de la mise en œuvre, il sera donc intéressant de déterminer dans quelle mesure les paramètres expérimentaux peuvent agir sur le développement de la morphologie. C'est cet aspect qui va être développé dans la prochaine partie de ce manuscrit.

II.1.2.2) Aspect pratique

INFLUENCE DES FRACTIONS VOLUMIQUES

Bien que la composition du mélange n'ait pas d'influence sur la rupture des gouttelettes, le phénomène de coalescence est fortement influencé par ce paramètre. Différentes morphologies peuvent ainsi être obtenues selon la proportion de chaque polymère dans le mélange.

Lorsque l'une des deux phases est minoritaire, celle-ci se disperse sous la forme de nodules dans la matrice constituée par la phase majoritaire ; la taille et la forme des nodules dépendent des conditions de mise en œuvre. À mesure que la concentration de la phase minoritaire augmente, le nombre de collisions entre deux particules augmente également, ce qui favorise la coalescence des gouttelettes et aboutit à la formation de domaines de plus grandes tailles. Lorsque les proportions des deux composants sont similaires, la morphologie devient co-continue c'est-à-dire que les deux phases sont continues et sont enchevêtrées au sein du mélange (Figure 1-19). Une relation semi-empirique a été déterminée par Jordhamo et al. permettant de prédire le domaine de co-continuité selon la proportion et la viscosité des constituants (Jordhamo et al. 1986) (1.9):

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$\frac{\eta_1}{\eta_2}\frac{\phi_2}{\phi_1} = 1 \tag{1.9}$$

avec η_i et ϕ_i la viscosité et la fraction volumique de la phase i. Lorsque ce rapport est inférieur à 1, c'est la phase 1 qui est continue, dans le cas inverse c'est la phase 2 qui est continue. Ainsi, en modulant les proportions et la viscosité des deux composants il est possible d'obtenir différents types de morphologie Figure 1-19.

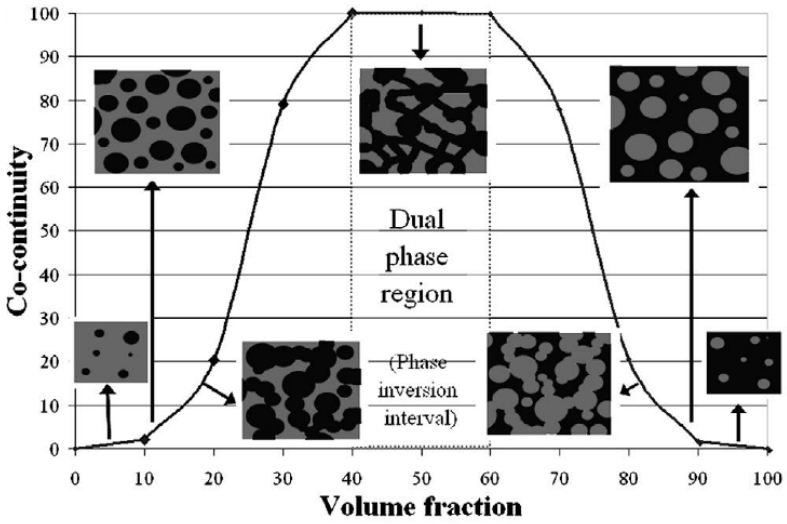


Figure 1-19: Représentation schématique de l'évolution de la morphologie dans un mélange binaire immiscible (Ronasi 2012)

INFLUENCE DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT

En ne considérant que le mécanisme de rupture des gouttes, une augmentation de la vitesse de cisaillement devrait permettre une diminution de la taille de la phase dispersée. Cependant, dans leur étude, Sundararaj & Macosko ont montré que l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la vitesse de cisaillement n'est pas monotone puisqu'elle diminue jusqu'à atteindre un minimum pour augmenter de nouveau. Ceci serait dû à une superposition des effets de coalescence et de viscoélasticité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente et la vitesse des gouttelettes est plus importante et la probabilité que deux particules se rencontrent augmente, le phénomène de coalescence devient alors plus marqué (Sundararaj & Macosko 1995).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS D'ELABORATION

Lee & Han ont étudié le développement de la morphologie pour différentes compositions dans le cas de cinq mélanges (nylon6/polyéthylène haute densité (HDPE), polyméthacrylate de méthyle/polystyrène (PS), polycarbonate/PS, PS/HDPE, PS/polypropylène) au sein d'un mélangeur interne. Ils ont notamment mis en évidence l'effet de l'écart relatif entre la température de fusion des composants et celle de mise en œuvre. Ainsi le composant qui formera la matrice sera celui qui aura la plus faible température de fusion, ou d'écoulement dans le cas de polymères amorphes. Une inversion de phase peut se produire au cours du temps si le second polymère est le composant majoritaire et / ou s'il possède une viscosité plus faible. Notons également qu'un temps d'élaboration plus long favorise la dispersion de la phase minoritaire sous la forme de particules de plus petite taille (Figure 1-20) (Lee & Han 1999).

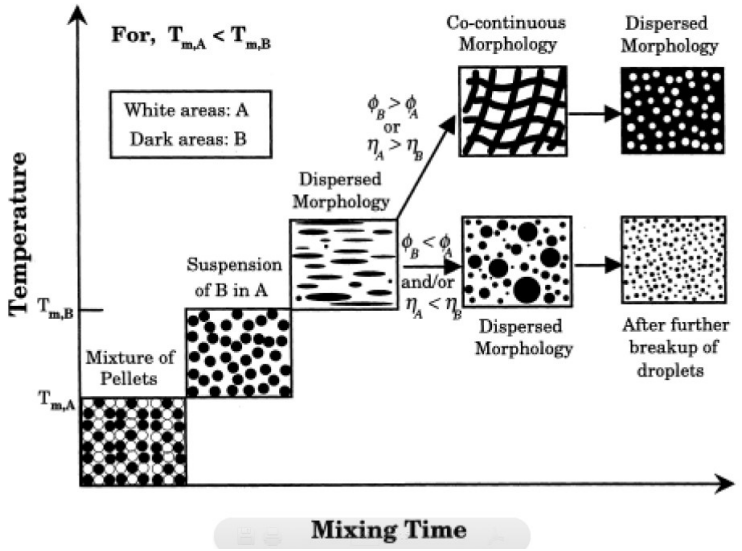


Figure 1-20: Schéma représentant l'évolution de la morphologie d'un mélange immiscible dans un mélangeur interne (Lee & Han 1999)

Une bonne connaissance de l'impact de ces paramètres expérimentaux permet d'optimiser la morphologie des mélanges immiscibles. Néanmoins, dans la plupart des cas, il est difficile d'exercer un contrôle précis sur son développement et les propriétés du mélange résultant sont bien souvent peu intéressantes. Ainsi, dans le but d'améliorer ces propriétés, un agent compatibilisant est généralement ajouté au mélange.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.1.3) Compatibilisation des mélanges

Comme nous l'avons vu précédemment, une tension interfaciale élevée donne lieu à une taille de phase dispersée importante et à une faible adhésion entre les deux phases, résultant en mélange possédant de de faibles propriétés. Le but du compatibilisant est donc de diminuer cette tension interfaciale pour faciliter la dispersion de la phase minoritaire et stabiliser la morphologie pendant les différentes étapes de mise en œuvre. D'autre part, l'ajout d'un compatibilisant permet également de créer des liaisons chimiques et/ou physiques fortes entre les deux polymères de manière à augmenter leur adhésion.

La compatibilisation consiste à ajouter un troisième composant présentant des affinités avec les deux phases ou étant capable de créer des interactions spécifiques avec chacune d'elles. Généralement, un copolymère greffé est ajouté ou l'agent compatibilisant peut être directement greffé sur l'un des polymères du mélange à compatibiliser. Par exemple, dans le cas d'un mélange TPS/PE, une faible proportion (<5wt.-%) de polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique, qui peut réagir avec les groupements OH de l'amidon, est ajouté (Oromiehie et al. 2013) . Le greffage de fonctions spécifiques sur la chaîne du polymère peut aussi se faire pendant la phase d'élaboration du mélange, on parle alors de compatibilisation in-situ : les deux polymères sont mélangés directement avec l'agent compatibilisant, l'ajout d'un initiateur va permettre d'enclencher la réaction de greffage. Des études plus récentes ont montré que l'étape de compatibilisation pouvait également être réalisée via l'ajout de nanocharges (Baudouin et al. 2010). Cette dernière technique sera détaillée dans une prochaine partie.

Différents mécanismes interviennent dans la diminution de la taille de la phase dispersée. Positionné à l'interface, le compatibilisant agit comme un surfactant et va permettre de diminuer la tension interfaciale entre les deux polymères. De plus, la présence des chaînes de copolymères du compatibilisant à l'interface induit une gêne stérique et forme une enveloppe autour des particules ce qui les empêche de coalescer (Figure 1-21).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

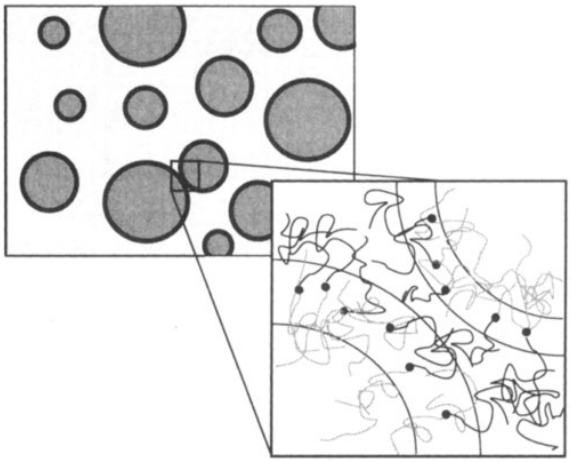


Figure 1-21: Illustration de la suppression de la coalescence par l'ajout d'un compatibilisant (Sundararaj & Macosko 1995)

Un autre mécanisme a été proposé par Milner & Xi pour expliquer la suppression de la coalescence. Le drainage du film matriciel entraîne un déplacement des copolymères hors de l'espace séparant les deux gouttelettes et crée un gradient de concentration à leur surface. Ceci va donner lieu à l'apparition de contraintes tangentielles (effet Marangoni) qui vont stabiliser l'interface et ainsi empêcher la coalescence (Milner & Xi 1996) (Figure 1-22).

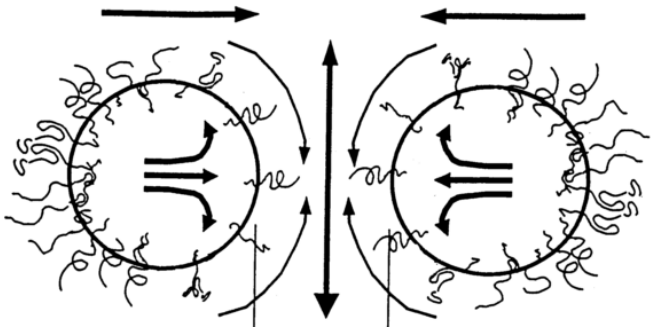


Figure 1-22: Suppression de la coalescence par l'effet Marangoni (Lyu et al. 2002)

Il est difficile de déterminer lequel de ces deux mécanismes est prépondérant dans la suppression de la coalescence, néanmoins, il a été démontré que l'ajout d'un compatibilisant permet de diminuer de manière significative la taille de la phase dispersée et de stabiliser la morphologie.

Il existe donc de nombreux paramètres qui influencent le développement de la morphologie de mélanges incompatibles. La nature des composants, leur proportion, les conditions de mise en œuvre ainsi que l'ajout d'un agent compatibilisant sont autant de facteurs qui peuvent améliorer le degré de compatibilité

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

d'un mélange. Bien qu'il n'existe pas de moyen direct d'évaluer précisément la compatibilité d'un mélange, plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature dans le but de l'estimer.

II.1.4) Evaluation de la compatibilité d'un mélange

Nous avons vu précédemment que les mélanges présentant une forte incompatibilité sont caractérisés par une tension interfaciale élevée, sa détermination peut donc être très utile pour évaluer la compatibilité de deux polymères. Celle-ci peut être calculée à partir des tensions de surface, plusieurs modèles et techniques expérimentales existent pour la mesurer, la technique la plus simple et la plus courante étant la mesure des angles de contact. La valeur de la tension interfaciale permet de calculer le travail théorique d'adhésion, représentant le travail réversible W_{12} nécessaire pour séparer les composants 1 et 2 d'un mélange (1.10) :

$$\mathbf{W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}} \quad (1.10)$$

où γ_1 et γ_2 sont les tensions de surface des composants 1 et 2, γ_{12} est la tension interfaciale.
Cette technique permet d'obtenir une bonne estimation de l'adhésion régnant au sein du mélange.

La tension de surface va avoir un effet sur l'étendue du domaine de co-continuité. Li et al. ont classé les différents mélanges binaires en trois catégories selon la qualité de leur interface (Li et al. 2002) :

- *type I, caractéristique des mélanges compatibles* : les mélanges de cette catégorie sont caractérisés par une faible tension interfaciale (< 1 $mJ.m^{-2}$). À faible concentration, la phase dispersée se présente sous la forme de fibres, puis la co-continuité est atteinte par coalescence des fibres. Le seuil de percolation de ces mélanges est très faible et leur domaine de co-continuité est très étendu ;

- *type II, caractéristique des mélanges incompatibles :* la tension interfaciale de ce type de mélanges est élevée (> 5 $mJ.m^{-2}$). En outre, ils possèdent un seuil de percolation élevé et leur domaine de co-continuité est plus étroit que pour les mélanges de type I. La structure de la phase dispersée est sphérique et c'est la coalescence de ces particules qui permet d'atteindre le domaine de co-continuité ;

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

- *type III, caractéristique des mélanges compatibilisés :* dans ce cas, la tension interfaciale est faible (≈ 1mJ.m^{-2}). Le développement de la co-continuité s'effectue par une coalescence goutte-goutte. La présence de l'agent compatibilisant à l'interface gêne la coalescence des particules, en conséquence, le seuil de percolation survient pour des concentrations en polymère plus élevées que dans le cas de mélanges de type II et le domaine de co-continuité s'étend sur une gamme de concentration plus étroite que dans les cas précédents.

L'étude de la transition vitreuse du mélange peut également fournir un indice quant à la compatibilité de deux polymères. Dans le cas où les polymères sont incompatibles, le mélange est composé de deux phases qui possèdent chacune leur propre température de transition vitreuse. Cela se traduit par la présence de deux transitions vitreuses bien distinctes comprises entre celles des polymères purs s'il existe une miscibilité partielle, ou égales à celles-ci si les deux polymères sont totalement incompatibles.

Le comportement mécanique dépend du degré d'adhésion entre les deux phases. Différents modèles ont été proposés dans la littérature permettant de relier le comportement mécanique du mélange à celui des composants et à leur fraction volumique. Parmi eux, le plus simple est la loi d'additivité qui considère la propriété du mélange étudiée comme étant celle des matériaux parents pondérée par leur fraction volumique (Thomas & George 1992) (1.11):

$$\mathbf{M} = \mathbf{M_1}\boldsymbol{\phi_1} + \mathbf{M_2}\boldsymbol{\phi_2} \quad (1.11)$$

avec Φ_i la fraction volumique du polymère i et M la grandeur mécanique étudiée.

II.2) Les mélanges à base d'amidon thermoplastique

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la forte sensibilité de l'amidon thermoplastique à l'eau ainsi que ses faibles propriétés mécaniques restreignent son champ d'applications. Mélanger l'amidon thermoplastique avec un polymère synthétique apparaît alors comme une alternative intéressante puisqu'elle résulte en un matériau combinant les propriétés de chacun des composants. L'objectif de la prochaine partie est de présenter un état de l'art concernant les mélanges à base d'amidon.

De nombreux travaux ont été menés sur les mélanges à base d'amidon avec pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques en affinant la morphologie. Ces études se concentrent autour de l'effet des paramètres expérimentaux que nous avons détaillés dans les paragraphes précédents.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans la majeure partie des cas, l'amidon est mélangé avec des polyoléfines de type polyéthylène (PE) et polypropylène (PP), ou des polyesters comme l'acide polylactique (PLA), la polycaprolactone (PCL) ou le polyester amide (PEA).

Tena-Salcido et al. ont mélangé l'amidon thermoplastique avec deux polyéthylènes de viscosité différente pour étudier l'effet du rapport de viscosité. À 32wt.-% de TPS, les auteurs ont observé une diminution de la taille de la phase dispersée lorsque la viscosité du polyéthylène augmente, c'est-à-dire quand le rapport de viscosité diminue. Les nodules ont une taille moyenne inférieure à 3 µm pour un rapport de viscosité de 0.33 alors qu'elle est de l'ordre de 30 µm lorsque le rapport de viscosité passe à 1.63 (Figure 1-23). Pour un faible rapport de viscosité (0.33), des propriétés mécaniques proches de celles du LLDPE pur sont obtenues avec 90% de l'allongement à la rupture et 80% du module d'Young. Lorsque le rapport de viscosité augmente, l'allongement à la rupture chute de moitié et le module d'Young de 30% comparativement au LLDPE (Tena-Salcido et al. 2008).

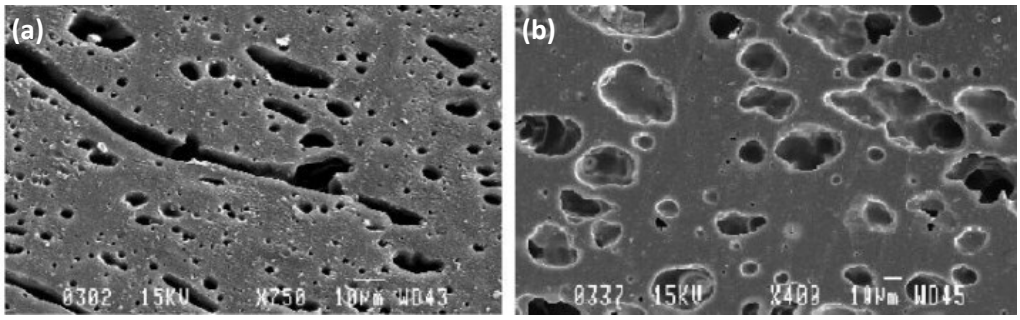


Figure 1-23: Clichés MEB de mélanges TPS/LLDPE (32/68) avec un rapport de viscosité de (a) 0.33 et (b) 1.63 (Tena-Salcido et al. 2008)

Dans le cas où l'amidon thermoplastique est la phase dispersée, une variation du rapport de viscosité peut également se faire en modifiant le taux de plastifiant (ici le glycérol): plus celui-ci est important, moins l'amidon thermoplastique est visqueux. Rodriguez et al. ont observé une meilleure dispersion des nodules de TPS dans une matrice de LLDPE ainsi qu'une diminution de leur taille lorsque le taux de glycérol passe de 29 à 36 wt.-% (F.J . Rodriguez-Gonzalez et al. 2003).

Les résultats de ces deux études ont donc plutôt tendance à montrer qu'il faut chercher à diminuer le rapport de viscosité pour affiner la morphologie, soit en augmentant la viscosité de la matrice soit en diminuant celle de la phase dispersée. D'autre part, cette étude a également montré qu'une augmentation du taux de TPS entraine une diminution des propriétés mécaniques du mélange dues à la fois aux faibles

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

propriétés mécaniques de celui-ci mais également à un phénomène de coalescence plus marqué (F.J. Rodriguez-Gonzalez et al. 2003).

Un affinement de la morphologie peut également être obtenu en optimisant les conditions de mise en œuvre. Pushpadass et al. ont en effet montré que deux extrusions successives permettaient une meilleure dispersion des nodules de LLDPE dans une matrice de TPS résultant en une amélioration des propriétés mécaniques en comparaison avec une mise en œuvre en une seule étape. Les auteurs ont associé ce phénomène à une meilleure déstructuration de l'amidon permise par les deux étapes de mise en œuvre qui entraîne une diminution de sa viscosité (Pushpadass et al. 2010). Toutefois, l'amidon étant très sensible au traitement thermomécanique, l'enchaînement de plusieurs extrusions peut causer une dégradation des chaînes macromoléculaires ainsi qu'une évaporation de l'eau et du glycérol. Rodriguez-Gonzalez et al. ont ainsi montré que l'évaporation d'une partie de l'eau et du glycérol durant la seconde extrusion réduisait la coalescence de la phase amylacée et donnait lieu à une morphologie plus stable. Selon les auteurs, l'évaporation du glycérol donnerait lieu à un matériau plus rigide et moins déformable dont le comportement se rapprocherait de celui d'un polymère partiellement réticulé qui ne coalesce pas (F. J. Rodriguez-Gonzalez et al. 2003).

Dans leurs travaux, Teyssandier et al. ont mis en évidence, dans le cas d'un mélange PA12/TPS (70 /30), qu'une augmentation de la vitesse de cisaillement permet d'affiner la dispersion des nodules de TPS et de réduire leur rayon moyen de 2 à 0.4 µm lorsque la vitesse de rotation des vis passe de 50 à 300 rpm. D'un point de vue mécanique, cela se traduit par une diminution du module d'Young et une augmentation de l'allongement à la rupture (Teyssandier et al. 2012).

Une bonne maîtrise du rapport de viscosité et des conditions de mise en œuvre permet donc d'assurer un certain contrôle de la morphologie, pouvant donner lieu, selon les proportions du mélange, à des performances mécaniques quasiment similaires à celles des matériaux parents.

D'autres études se sont portées sur la modification de l'interface. Traditionnellement, un agent compatibilisant, très souvent de l'anhydride maléique ou de l'acide citrique, est ajouté au mélange. Dans l'étude menée par Ning et al., dès l'ajout de 2 wt.-% d'acide citrique, une meilleure dispersion et un affinement de la taille de la phase dispersée du mélange LLDPE/TPS (50 /50) a pu être observé. Sans compatibilisant, une décohésion est clairement mise en évidence entre la matrice et les nodules, comme

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

repérée par les flèches sur la Figure 1-24a L'ajout de l'acide citrique permet d'augmenter l'adhésion entre les deux phases (Figure 1-24b). D'un point de vue mécanique, ceci se traduit par une augmentation de l'allongement à la rupture qui devient équivalent à celui du LLDPE vierge, accompagnée toutefois d'une baisse considérable de la contrainte seuil (environ 50%) (Ning et al. 2007).

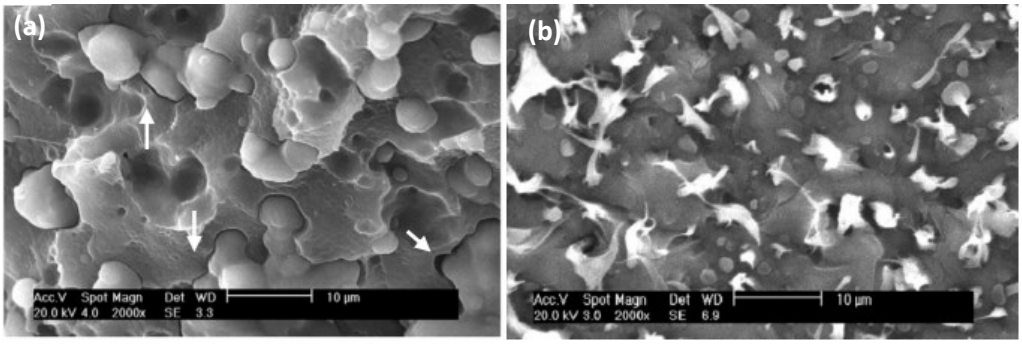


Figure 1-24: Clichés MEB d'un mélange LLDPE/TPS (50/50) (a) sans compatibilisant et (b) avec 2 wt.-% d'acide citrique Echantillons cryofracturés (Ning et al. 2007)

Prinos et al. ont, quant à eux, utilisé un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyl (EVA) pour compatibiliser un mélange de PE et de TPS, l'ajout de celui-ci a permis un affinement de la dispersion et une augmentation de l'allongement à la rupture (Prinos et al. 1998). Pour améliorer la compatibilité avec l'amidon thermoplastique, Da Roz et al. ont ajouté de l'EVA partiellement et totalement hydrolysé à un mélange EVA/TPS et ont observé une amélioration du module d'Young, suggérant une meilleure adhésion entre les deux phases. De plus, l'observation des profils de rupture a révélé l'existence d'une meilleure interface entre l'EVA et le TPS dès l'ajout de 2.5 wt.-% d'EVA hydrolysé (Da Róz et al. 2012).

D'autres stratégies ont été utilisées pour modifier l'interface sans ajouter d'agent compatibilisant. George et al. ont par exemple mélangé l'amidon thermoplastique avec un EVOH, les groupements hydroxyles de l'EVOH pouvant en effet améliorer la compatibilité avec le TPS. Les tests mécaniques ont montré qu'une augmentation du taux d'EVOH permettait d'améliorer la ductilité du matériau même si les contraintes seuil des mélanges restaient inférieures à celles des matériaux purs (George et al. 1994). L'effet de la polarité du polymère en mélange avec le TPS a été étudié par E. Schwach dans le cas de mélanges de TPS/polyesters. Des mesures d'angle de contact ont montré que le travail théorique d'adhésion augmente avec la polarité du polyester et montrant que l'amidon avait plus d'affinité avec le poly(ester) amide (PEA), qu'avec la poly(ε-caprolactone) (PCL) ou encore l'acide polylactique (PLA). Une étude morphologique a

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

mis en évidence l'existence de signes de compatibilité au sein du mélange TPS/PEA avec l'apparition du seuil de co-continuité à de plus faibles taux de polyester ainsi qu'un domaine de co-continuité plus étendu.

En résumé, ces différentes études ont montré qu'une amélioration des propriétés mécaniques des mélanges à base d'amidon thermoplastique passe par le contrôle de la morphologie. Celui-ci peut être assuré au travers des conditions de mise en œuvre et de la formulation des mélanges mais également en modifiant l'interface. En effet, l'ajout d'un agent compatibilisant permet d'améliorer la qualité de l'interface et d'augmenter ainsi l'adhésion entre les deux polymères, ce qui entraîne une hausse générale des propriétés mécaniques résultantes. Toutefois, cette technique ne permet pas une bonne compréhension du rôle de l'interface, pourtant nécessaire à l'établissement des relations entre la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes. Les travaux réalisés par E. Schwach ont montré qu'une amélioration de la qualité de l'interface était possible en augmentant la polarité du polyester mélangé avec l'amidon thermoplastique. Toutefois, la structure chimique propre à chaque polyester (PEA, PCL, PLA, etc.) va impacter de manière différente les propriétés du mélange résultant. Notons cependant que, même lorsqu'un certain contrôle de la morphologie a pu être obtenu au travers des paramètres expérimentaux, les propriétés mécaniques du mélange obtenu restent bien souvent inférieures à celles des polymères vierges, rendant nécessaire une étape de compatibilisation.
Des études plus récentes ont montré que l'ajout de nanocharges peut avoir un effet compatibilisant lorsque celles-ci sont localisées à l'interface du mélange (Baudouin et al. 2010 ; Jalali Dil & Favis 2015b). Ceci permet de s'affranchir de la présence d'un agent compatibilisant, souvent onéreux, à condition néanmoins de contrôler la dispersion et la localisation des nanocharges au sein du mélange. C'est cette approche qui va être détaillée dans la partie suivante de ce manuscrit.

III) STABILISATION DES MELANGES PAR AJOUT DE NANOCHARGES

L'intérêt d'ajouter des nanocharges dans un polymère a été mis en évidence par la société Toyota dans les années 1980 dans le cas d'une matrice composée de polyamide 6 renforcée par des nanocharges d'argiles modifiées. Les nanocomposites ainsi obtenus ont révélé une amélioration significative des propriétés mécaniques, barrière et thermiques en comparaison avec le polymère vierge pour de faibles taux de renfort. Plus tard, au début des années 2000, Lipatov & Nesterov ont montré par des arguments thermodynamiques que lorsqu'elles sont ajoutées dans un mélange, les nanocharges peuvent avoir un effet compatibilisant (Nesterov & Lipatov 1999). Les études menées par la suite ont mis en évidence un

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

affinement significatif de la morphologie et une amélioration des propriétés mécaniques lorsque des nanocharges sont placées à l'interface d'un mélange incompatible (Baudouin et al. 2010 ; Jalali Dil & Favis 2015b).

L'objectif de la prochaine partie de ce mémoire est, dans un premier temps, de présenter la structure et les propriétés mécaniques de nanocomposites dont la matrice est constituée soit d'une polyoléfine soit d'amidon thermoplastique. La dispersion sélective des nanocharges dans une matrice composite sera traitée dans la seconde partie. Nous y détaillerons l'effet des paramètres thermodynamiques et cinétiques sur la localisation des nanocharges et leur impact sur la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes.

III.1) Nanocomposites à matrice polymère

III.1.1) Généralités sur les nanocomposites

III.1.1.1) Définition

Par définition, un nanocomposite est un matériau composé d'une phase continue, la matrice, et d'une charge dont une des dimensions est inférieure à 100 nm. Initialement, l'ajout de renforts au sein d'un polymère a pour but d'améliorer un certain nombre de propriétés (mécaniques, thermiques, barrières, retard au feu etc.) à moindre coût. Dans le cas de charges micrométriques, cela se fait au détriment du poids et de la transparence du matériau. Lorsque les charges sont nanométriques, une nette amélioration de certaines propriétés du matériau est observée dès de très faibles taux de renforts (<10%) tout en préservant, dans le cas d'une matrice transparente, ses bonnes propriétés optiques lorsque les nanocharges sont dispersées de manière uniforme (Sinha Ray & Okamoto 2003 ; Alexandre & Dubois 2000). La réduction de la taille des renforts augmente leur surface spécifique, ce qui permet d'accroître de manière considérable les possibilités d'interactions entre la matrice et la nanocharge. Le facteur de forme, représentant le rapport de la longueur sur l'épaisseur (ou le diamètre dans le cas d'un tube), est utilisé pour caractériser la géométrie des nanocharges. Les propriétés du nanocomposite sont dépendantes de la nature du renfort (traitement de surface, facteur de forme) et de la matrice, mais aussi de la composition du matériau, de l'état de dispersion des nanocharges et de l'affinité entre le renfort et la matrice.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.1.1.2) Présentation des nanocharges de carbonate de calcium

Même s'il existe un grand nombre de nanocharges, il s'agit de présenter dans cette partie les propriétés des nanocharges qui seront utilisées dans cette étude : les nanocharges sphériques de carbonate de calcium.

Le carbonate de calcium, de formule chimique $CaCO_3$, fait partie des minéraux les plus répandus, il est notamment l'un des composants principal de la craie, du calcaire et du marbre. À l'état naturel, on distingue deux types de carbonate de calcium différant par leur structure cristalline : la calcite et l'aragonite. La calcite est la forme la plus répandue et possède une structure cristalline de type rhomboédrique. Non-traitée, le carbonate de calcium présente beaucoup d'impuretés chimiques, la voie de synthèse industrielle est donc préférée puisqu'elle permet d'obtenir des nanocharges de très haute pureté avec une distribution granulométrique beaucoup plus fine. Les particules ainsi obtenues sont qualifiées de carbonate de calcium précipités ou CCP (Figure 1-25). Le carbonate de calcium étant naturellement hydrophile et la plupart des polymères hydrophobes, obtenir une bonne dispersion de cette charge dans les polymères peut s'avérer être une tâche compliquée. Ainsi, un traitement de surface est bien souvent appliqué aux nanocharges pour diminuer leur caractère polaire et favoriser les interactions particules-polymère au détriment des interactions particule-particule. La plupart de ces traitements de surface consistent à enrober la surface des nanoparticules avec des acides gras. Cet enrobage peut être soit lié chimiquement à la nanocharge (greffage), soit simplement déposé à leur surface (Morel 2010). Les nanocharges de CCP sont sphériques (le facteur de forme vaut 1) et ont une taille moyenne de 70 nm environ.

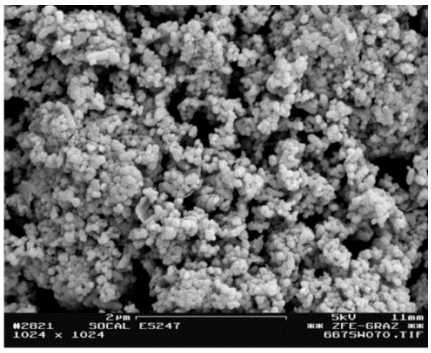


Figure 1-25: Cliché MEB des nanocharges de CCP rhomboédriques

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.1.1.3) Elaboration des nanocomposites

La mise en œuvre de nanocomposites peut être réalisée selon plusieurs voies :

- *en solution* : le polymère est placé en solution dans une suspension de nanoparticules. Cette technique est toutefois très peu utilisée dans l'industrie de par l'importante quantité de solvant nécessaire ;
- *par polymérisation in-situ* : cela consiste à polymériser les monomères directement en présence des nanocharges ;
- *par voie fondue* : cette méthode consiste à mélanger le polymère et les nanocharges à l'état fondu au moyen d'une extrudeuse ou encore d'un mélangeur interne de manière à permettre la diffusion des chaînes macromoléculaires entre les nanocharges. Cette technique, jugée moins coûteuse, est préférée aux deux autres car elle permet à la fois de produire des matériaux en plus grande quantité et de façon continue au moyen des techniques de plasturgie traditionnelles, et est également adaptable à une plus grande gamme de matériaux. De plus, l'absence de solvant pendant le procédé de mise en œuvre rend cette technique plus respectueuse de l'environnement.

III.1.1.4) Structure des nanocomposites

Au terme de l'étape de mise en œuvre, différents types de structure peuvent être obtenus selon l'état de dispersion des nanoparticules.

La structure des nanocomposites est caractérisée en termes de distribution (répartition globale des nanocharges dans la matrice homogène ou présence de nanocharges isolées) et de dispersion (bonne individualisation des nanocharges ou présence d'agglomérats). Les nanocharges peuvent donc présenter une bonne distribution mais une mauvaise dispersion (Figure 1-26a), à la fois une mauvaise distribution et une mauvaise dispersion (Figure 1-26b), une mauvaise distribution mais une bonne dispersion (Figure 1-26c) et enfin, une bonne distribution et distribution (Figure 1-26d). C'est ce dernier type de structure qui est généralement recherché.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

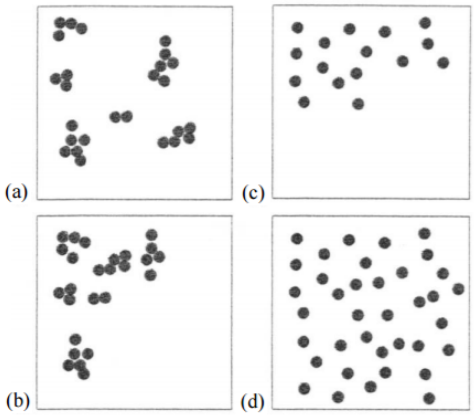


Figure 1-26: Représentation schématique des différents types de structure : (a) bonne distribution et mauvaise dispersion (b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion (c) mauvaise distribution et bonne dispersion (d) bonne distribution et bonne dispersion (Esposito 2008)

III.1.1.5) Propriétés des nanocomposites

D'un point de vue rhéologique, l'ajout de nanocharges est généralement associé à une augmentation de la viscosité. Un effet nucléant des nanocharges a également été mis en évidence, leur ajout peut donc augmenter de manière significative le taux de cristallinité de la matrice polymère (Paul & Robeson 2008). D'un point de vue mécanique, l'utilisation de renforts lamellaires est souvent préférée aux renforts sphériques lié à leur surface spécifique et à leur facteur de forme plus élevés (Paul & Robeson 2008). De manière générale, l'ajout de nanocharges permet d'augmenter la valeur du module d'Young et des contraintes seuils tandis qu'une diminution de l'allongement à la rupture est souvent constatée (Hotta & Paul 2004). L'effet de l'ajout de renforts est particulièrement visible lorsque le module d'Young et les contraintes seuil de la matrice sont faibles, comme c'est le cas par exemple des élastomères.

III.1.3) Nanocomposites à matrice polyoléfines

La Mantia et al. ont étudié l'effet de l'ajout de nanoparticules de carbonate de calcium dans une matrice de LDPE et ont montré que pour un taux de $CaCO_3$ inférieur à 2 wt.-%, aucun effet significatif tant sur le comportement rhéologique que mécanique ne pouvait être observé. Lorsque le taux de nanocharges est de 10 wt.-%, une augmentation de la viscosité et du module d'Young de 20% a été observée tandis que la contrainte maximale et l'allongement à la rupture diminuent (La Mantia et al. 2013). L'étude menée par

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Sepet et al. met en évidence l'effet limité de ces nanocharges sur la rigidité d'un nanocomposite à matrice HDPE : la hausse du module d'Young est inférieure à 10% et un effet mineur sur les contraintes seuils pour des taux de charges allant jusqu'à 15 wt.-% est observé. Par contre, une diminution drastique de la ductilité a pu être enregistrée avec une chute de l'allongement à la rupture supérieure à 40 % pour 5 wt.-% de $CaCO_3$ et supérieure à 70% quand le taux de charge atteint 15 wt.-% (Sepet et al. 2016). La mauvaise dispersion des nanocharges au sein de la matrice serait en cause, celles-ci ayant tendance à s'agglomérer pendant la mise en œuvre. La Mantia et al. ont montré que ce phénomène pouvait être atténué en augmentant le temps de séjour dans l'extrudeuse de manière à briser les agglomérats. Leur étude a également montré que l'application d'un traitement de surface pour diminuer le caractère hydrophile des nanocharges et ainsi améliorer leur dispersion dans une matrice hydrophobe a un effet limité (La Mantia et al. 2013).

Pour améliorer la dispersion de charges polaires dans une matrice de PE, d'autres alternatives ont été testées, l'une d'entre elles consiste notamment à utiliser des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) de manière à moduler la polarité de la polyoléfine en changeant le taux de groupements acétates (VA) de l'EVA. Plusieurs travaux ont été menés sur le sujet avec une matrice d'EVA dont le taux de groupements acétates varie de 9 à 40 wt.-%. Dans le cas de nanocharges lamellaires, ces études ont montré qu'une meilleure dispersion des nanocharges est obtenue lorsque le taux de groupements acétates est important résultant en une amélioration générale des propriétés mécaniques (Chaudhary et al. 2005). Dans le cas d'EVAs contenant respectivement 18 et 28 wt.-% de groupements acétates, Cui et al. ont obtenu une augmentation du module d'Young supérieure à 150 % dès l'ajout de 3 wt.-% de Cloisite 30B® (argile organo-modifiée polaire), et à 300% lorsque le taux de nanocharges passe à 7%. Les niveaux de contraintes augmentent également en fonction de la teneur en nanoparticules tandis que l'allongement à la rupture diminue (Cui et al. 2007). À partir de 28 wt.-% de groupements acétates, l'amélioration du module d'Young et de la contrainte seuil est cependant plus modérée, probablement dû au changement de structure de la matrice provoqué par l'augmentation du taux de groupements acétates. En effet, le taux de cristallinité des EVA diminue à mesure que le taux de VA augmente jusqu'à devenir nul au-delà de 40 wt.-% de VA. La température de transition vitreuse connaît un effet inverse puisque celle-ci augmente progressivement jusqu'à atteindre 20°C lorsque le matériau contient 90 wt.-% de groupements acétates. En augmentant le taux de groupements acétates, le matériau passe donc d'un état semi-cristallin à un état totalement amorphe, changeant la nature du nanocomposite résultant.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Enfin, Marini et al. ont mis en évidence l'effet de la viscosité de la matrice sur la structure des nanocomposites à base d'EVA. Ils ont montré, dans le cas de renforts lamellaires, qu'il était préférable d'utiliser une matrice peu visqueuse car celle-ci permet une plus grande mobilité des macromolécules qui peuvent plus facilement s'insérer dans l'espace inter-feuillet favorisant l'intercalation et l'exfoliation des nanocharges. Notons toutefois que la viscosité de la matrice doit être assez élevée pour que les forces de cisaillement mises en jeu durant la mise en œuvre soient suffisamment fortes pour briser les agglomérats (Marini et al. 2009). Il est cependant important de souligner que ces études ne concernent que des nanocomposites à base d'EVA dont le taux de groupements acétates est assez faible (inférieur à 40wt.-%).

III.1.4) Nanocomposites à matrice TPS

De même que pour les polyoléfines, ce sont principalement les argiles lamellaires qui sont utilisées pour renforcer l'amidon thermoplastique. Plusieurs études ont porté sur ce type de nanocomposites alors que très peu traitent du cas où les renforts sont des carbonates de calcium.

Da la même manière que pour les nanocomposites à base de polyoléfine, l'affinité entre la nanocharge et la matrice a un rôle primordial. L'utilisation de nanocharges de montmorillonite apolaires (Cloisite 10A® et Cloisite 6A®) donne lieu à la formation d'un micro-composite. La présence d'agglomérats au sein du matériau génère des contraintes internes au niveau de l'interface et conduit à une rupture prématurée du matériau (Park et al. 2002). La formation d'agglomérats lors de l'élaboration par voie fondue peut être détectée en suivant l'évolution du couple. En effet, les forces de cisaillement mises en jeu lors de l'élaboration sont plus importantes dû à la difficulté d'orienter les agglomérats. À l'inverse, une bonne dispersion des nanocharges peut être atteinte en utilisant des nanocharges polaires, principalement de la montmorillonite non modifiée (MMT-Na^+) et de la montmorillonite modifiée (Cloisite 30B®). Pour 5wt.-% de nanocharges, Park et al. ont obtenu une structure présentant un degré d'intercalation plus élevé avec la MMT-Na^+ qu'avec la Cloisite 30B®. Ceci se traduit par une augmentation de la contrainte seuil de 27% pour l'argile non modifiée, contre 7% pour la Cloisite 30B®, et par une amélioration de l'ordre de 20% de l'allongement à la rupture pour la MMT-Na^+ alors qu'elle diminue de 5 % dans le cas de la Cloisite 30B® (Park et al. 2002).

En plus de l'affinité renfort/matrice, le taux de nanocharge influence également l'état de dispersion des nanocharges. De manière générale, la présence d'une structure exfoliée est observée pour de faibles taux

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

de charges (inférieurs à 3 wt.-%). Ainsi, Aouada et al. ont en effet observé une évolution de la structure exfoliée vers une structure intercalée pour un taux de MMT-Na^+ de 3 wt.-% (Aouada et al. 2011). La même observation a été réalisée par Chivrac et al. (Chivrac et al. 2008) pour des taux de charges plus élevés (supérieurs à 10wt.-%). Müller et al. ont quant à eux observé la formation d'agglomérats résultant en une morphologie de type microcomposite pour un taux de charges supérieur à 10 wt.-% (Müller et al. 2014).

La présence de glycérol, nécessaire à la mise en œuvre de l'amidon, peut interfèrer avec le développement de la structure du nanocomposite. En effet, à 5wt.-% de glycérol une structure exfoliée a pu être observée par Tang et al. pour un taux de MMT-Na^+ de 2,5 wt.-% alors qu'au-delà de 5 wt.-% de glycérol, une intercalation des nanocharges a été observée (Tang et al. 2008). Des observations similaires ont été réalisées par Chiou et al. qui mettent en évidence la formation de liaisons hydrogène entre le glycérol et la montmorillonite (Chiou et al. 2007). Pandey & Singh se sont alors intéressés à l'effet de l'ordre d'incorporation des composants lors de l'élaboration d'un nanocomposite amidon / glycérol / montmorillonite (75/20/5) sur la structure et les propriétés mécaniques résultantes. Dans chaque cas, une intercalation des nanocharges a été observée. Le meilleur taux d'intercalation a été obtenu lorsque les nanocharges sont pré-dispersées dans l'amidon gélatinisé avant la plastification par le glycérol. Dans le cas où les nanocharges sont incorporées dans de l'amidon préalablement plastifié, les groupements OH de l'amidon seraient déjà impliqués dans la formation de liaisons hydrogène avec le glycérol, diminuant ainsi les interactions amidon-montmorillonite. En pré-dispersant les nanocharges dans le glycérol, celui-ci vient s'insérer entre les feuillets mais conduit à une augmentation de la densité d'empilement ce qui rend les feuillets plus cohésifs au lieu de faciliter leur mobilité. D'un point de vue mécanique, une amélioration de 4% du module d'Young et de 40% de la contrainte maximale est enregistrée lorsque la structure du nanocomposite présente le plus haut taux d'intercalation tandis qu'une diminution de σ_{max} comprise entre 10 à 30% est obtenue dans les autres cas (Pandey & Singh 2005).

Ces différentes études mettent en lumière l'importance de contrôler le développement de la structure des nanocomposites puisque celle-ci a un impact direct sur les propriétés mécaniques résultantes. Ainsi, une bonne affinité entre la matrice et les nanocharges est nécessaire pour individualiser et disperser les nanocharges de manière homogène au sein de la matrice. Ces études ont également montré qu'il est plus aisé d'obtenir une bonne dispersion et une bonne distribution des nanocharges lorsque le taux de renforts est inférieur à 10%. Enfin, la formulation de la matrice (viscosité et taux de glycérol dans le cas du TPS) joue également un rôle dans le développement de la structure. Une bonne maîtrise de l'ensemble de ces

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

paramètres permet d'optimiser la dispersion des nanocharges ce qui permet d'améliorer la rigidité sans pour autant altérer la ductilité du matériau.

III.2) Dispersion sélective de nanocharges

L'élaboration d'un mélange de polymères et l'ajout de nanocharges sont donc deux solutions qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques de matériaux amylacés. Plus récemment, des études ont montré qu'il était possible de contrôler l'emplacement de la nanocharge au sein d'une matrice composite (Baudouin et al. 2010 ; Jalali Dil & Favis 2015a): placée dans une des deux phases, celle-ci pourrait servir de renfort et localisée à l'interface elle pourrait avoir un effet compatibilisant (Nesterov & Lipatov 1999). Assurer le contrôle de la localisation de la nanocharge pourrait notamment permettre de compatibiliser les mélanges amidon thermoplastique / polyoléfine. L'objectif de la prochaine partie est de détailler les paramètres permettant de contrôler la localisation d'une nanocharge au sein d'une matrice composite ainsi que l'effet induit sur la morphologie et les propriétés mécaniques de ces systèmes ternaires.

III.2.1) Thermodynamique de séparation de phase

L'effet compatibilisant des nanocharges a été reporté pour la première fois dans le cas d'un mélange composé de PMMA et de PVA renforcé par des nanoparticules de silice. Pour expliquer cet effet d'un point de vue thermodynamique, Nesterov & Lipatov ont appliqué la théorie de séparation de phases de Flory-Huggins à un système ternaire composé de deux polymères A et B et d'une charge inorganique sphérique S non modifiée (Nesterov & Lipatov 1999). En considérant le terme entropique faible du fait de la taille importante des macromolécules comparé au terme enthalpique, l'enthalpie libre du mélange ΔG_m peut s'exprimer de la manière suivante (1.12):

$$\Delta \mathbf{G_m} = \mathbf{RTV}\left(\boldsymbol{\chi_{AB}\phi_A\phi_B} + \boldsymbol{\chi_{AS}\phi_A\phi_S} + \boldsymbol{\chi_{BS}\phi_B\phi_S}\right) = \mathbf{RTV}\,\boldsymbol{\chi_{A+B+S}} \qquad (1.12)$$

avec T la température, R la constante des gaz parfaits, V le volume, χ_{ij} le paramètre d'interaction entre les composants i et j, ϕ_i la fraction volumique du composant i.

En supposant qu'il existe de fortes interactions entre les polymères et la charge S permettant une adsorption de A et B à la surface de S, cela implique χ_{AS} et χ_{BS} élevés et négatifs. Dans ce cas, ΔG_m diminue, ce qui indique que le système est dans un état thermodynamique plus stable.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Nesterov & Lipatov ont ensuite comparé l'évolution du paramètre d'interaction d'un mélange non renforcé et renforcé avec des nanocharges (Figure 1-27). Rappelons que le paramètre d'interaction rend compte de la miscibilité du système, plus sa valeur est faible, plus le système est compatible. Comme le montre la Figure 1-27, le paramètre d'interaction, et donc l'enthalpie, est de manière générale plus faible dans le cas du système ternaire (trait plein) que dans le cas du système binaire (pointillés). L'ajout de nanocharges permet donc de compatibiliser ou, tout du moins, d'améliorer la compatibilité du système.

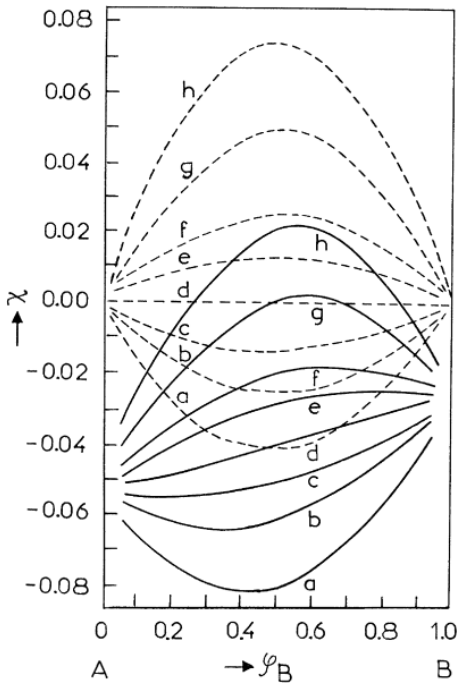


Figure 1-27: Evolution du paramètre d'interaction χ_{A+B+S}, noté χ, en fonction de la composition dans le cas d'un système binaire polymère A/polymère B (en pointillés) et d'un système ternaire polymère A/polymère B/charge S (trait plein) pour différents paramètres d'interaction χ_{AB} : (a) -0.2 (b) -0.1 (c) -0.05 (d) 0 (e) 0.05 (f) 0.1 (g) 0.2 (h) 0.3 (Nesterov & Lipatov 1999)

Le modèle de Nesterov & Lipatov n'est cependant applicable que pour des nanocharges sphériques non modifiées dont le rayon est inférieur au rayon de giration du polymère. Ginzburg a étendu ce modèle à des particules de différentes tailles présentant des interactions préférentielles avec un des deux polymères. Ses calculs ont montré que l'effet compatibilisant des nanocharges est plus prononcé lorsqu'elles sont de petite taille car cela permet d'augmenter l'entropie du système. Dans ce cas, l'effet

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

compatibilisant est d'autant plus prononcé que le taux de nanocharges est important, ce qui peut être expliqué par le remplacement des interactions polymère-polymère, défavorables, par des interactions polymère-nanocharge plus favorables (Ginzburg 2005).

III.2.2) Localisation théorique et migration des nanocharges

III.2.2.1) Paramètre de mouillabilité

Dans le cas d'un nanocomposite ternaire, la nanocharge S peut se placer soit à l'interface, soit dans l'une des deux phases. Sa position finale dans le mélange dépendra principalement de l'affinité qu'elle possède avec les phases en présence. Une méthode pour prédire sa localisation finale au sein d'un mélange composé des polymères A et B consiste à déterminer le paramètre de mouillabilité ω_{AB}, définit de la manière suivante (Figure 1-28) (1.13) :

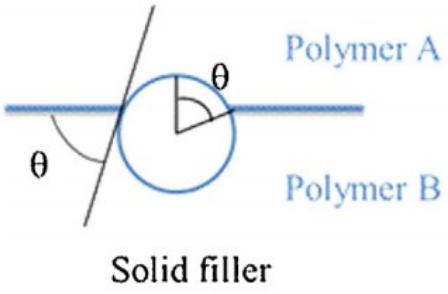


Figure 1-28: Représentation schématique de l'interface entre deux polymères A et B et une nanocharge sphérique S (A. Taguet et al. 2014)

$$\omega_{AB} = \frac{\gamma_{S-B} - \gamma_{S-A}}{\gamma_{A-B}} = \cos\theta \qquad (1.13)$$

avec γ_{i-j} les tensions interfaciales entre les composants i et j

Trois cas sont distingués selon la valeur du paramètre de mouillabilité :

- $\omega_{AB} < -1$: les nanocharges sont situées dans le polymère B ;
- $\omega_{AB} = 1$: les nanocharges sont situées à l'interface ;
- $\omega_{AB} > 1$: les nanocharges sont situées dans le polymère A.

La détermination expérimentale de ω_{AB} repose sur la détermination des tensions de surface des trois composants via la mesure d'angles de contact. Différentes méthodes peuvent être utilisées parmi lesquelles on peut citer celle de Wu et d'Owens-Wendt. Une description plus détaillée du modèle de Wu est présentée en Annexe 1. Le paramètre de mouillabilité ne constitue cependant qu'une estimation de la localisation finale des nanocharges. En effet, il peut être difficile d'obtenir, d'une part, des valeurs de

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

tensions de surface fiables dû à la rugosité de la surface, particulièrement dans le cas des nanocharges sous forme de poudre, et aux mesures d'angle de contact réalisées à température ambiante, alors que l'établissement de la morphologie se fait à l'état fondu. D'autre part, le paramètre de mouillabilité ne s'applique que dans le cas où l'équilibre thermodynamique est atteint, ce qui est rarement le cas lors d'une mise en œuvre à l'état fondu. En conséquence, la localisation de la nanocharge dans le matériau est bien souvent différente de celle prédite par le calcul. D'autres paramètres, comme les facteurs cinétiques, doivent être pris en compte pour contrôler au mieux la localisation des nanocharges.

III.2.2.1) Mécanismes de migration des nanocharges

Pour déterminer l'effet de chaque paramètre sur l'établissement de la structure du nanocomposite ternaire, il faut préalablement déterminer les mécanismes régissant la migration des nanoparticules. Généralement, la diffusion des particules est de type brownien, seulement ici la viscosité des polymères à l'état fondu est très élevée comparé à la valeur du coefficient de diffusion brownien de sorte que le mouvement des nanocharges au sein du mélange est plutôt gouverné par les forces de cisaillement.

Jalali Dil & Favis ont étudié les mécanismes de migration de nanoparticules de silice sphériques au sein d'une matrice composée de 80 vol.-% de PLA et de 20 vol.-% de LDPE. Ils ont montré que le processus de migration des nanoparticules à l'interface peut être divisé en trois étapes : migration de la particule vers l'interface, drainage du film de polymère entre la particule et l'interface puis localisation de celle-ci à l'interface (Jalali Dil & Favis 2015b) (Figure 1-29).

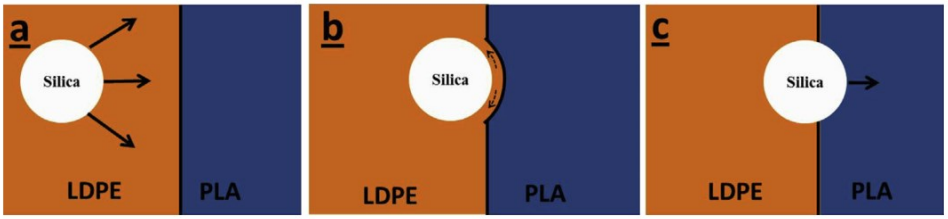


Figure 1-29: Illustration du phénomène de migration d'une nanoparticule de silice dans un mélange LDPE/PLA (Jalali Dil & Favis 2015b)

MIGRATION DE LA PARTICULE AU SEIN DE LA PHASE DISPERSEE VERS L'INTERFACE (Figure 1-29a)

Dans un premier temps, la particule doit traverser la phase dispersée et arriver à l'interface. Il a été montré que la vitesse de migration d'une nanoparticule sphérique soumise à un cisaillement est proportionnelle à $\dot{\gamma}R^2$ avec $\dot{\gamma}$ le gradient de cisaillement et R le rayon de la particule. Ainsi, les particules de plus petite taille sont supposées atteindre moins vite l'interface que les particules de taille plus importante. Jalali Dil

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

& Favis ont cependant réalisé des observations inverses suggérant que d'autres paramètres, comme la viscosité de la matrice, influe sur la migration des nanocharges (Jalali Dil & Favis 2015b).

DRAINAGE DU FILM DE POLYMERE ENTRE LA PARTICULE ET L'INTERFACE (Figure 1-29b)

À l'approche de l'interface, la nanoparticule doit drainer une mince couche de polymère située entre elle et l'interface avant de pouvoir la traverser. Le temps de drainage t_d de la nanoparticule peut être exprimé de la manière suivante (1.14) :

$$\mathbf{t_d} = \frac{\mathbf{3n^2\eta A^2}}{\mathbf{16\,F}} \left(\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\delta_c^2}} - \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\delta_0^2}} \right) \qquad (1.14)$$

avec F la force de contact entre la particule et l'interface, A la surface du film à drainer, η la viscosité du polymère, δ_C et δ_0 respectivement l'épaisseur critique pour laquelle la rupture survient et l'épaisseur initiale du film à drainer, enfin n représente le nombre d'interfaces immobiles impliquées dans le drainage du film.

D'après cette équation, le temps de drainage est proportionnel à la viscosité du polymère : plus celle-ci est importante, plus le temps de drainage sera long réduisant ainsi la probabilité pour la particule de traverser l'interface. Le second paramètre mis en évidence est la surface du film à drainer, équivalente à R^2, R étant le rayon de la particule, le temps de drainage du film est donc de l'ordre de R^4. En d'autres termes, les particules de très petite taille auront plus de facilité à traverser l'interface puisque le temps de drainage sera réduit.

Lorsque la particule approche l'interface, elle reste en contact avec celle-ci pendant un certain temps, appelé temps de contact. Si le temps de drainage du film est supérieur au temps de contact alors la particule est renvoyée vers l'intérieur de la phase polymérique et ne parvient pas à traverser l'interface. Le temps de contact peut également être défini comme l'inverse de la fréquence de collisions des nanoparticules avec l'interface. Une augmentation de la vitesse de cisaillement va entraîner une augmentation du nombre de collisions et par conséquent diminuer le temps de contact entre la particule et l'interface.

TRAVERSEE DE L'INTERFACE (Figure 1-29c)

La troisième et dernière étape du processus de migration des nanoparticules consiste à la traversée de l'interface. Cette étape, moins critique que les précédentes, est contrôlée à la fois par la thermodynamique et par la résistance appliquée par les deux phases.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2.3) Paramètres influençant la localisation des nanocharges

Les mécanismes de migration cités ci-dessus peuvent être influencés par différents paramètres expérimentaux, détaillés dans la partie suivante.

III.2.3.1) Effet du type de nanocharge

EFFET DE L'AFFINITE MATRICE / NANOCHARGE

L'influence de ce paramètre a déjà été mise en évidence dans le cas où la matrice est uniquement composée d'une polyoléfine ou d'amidon thermoplastique. Dans le cas de nanocomposites ternaires, il conditionne l'emplacement final de la nanocharge puisque celle-ci aura tendance à se placer dans la phase avec laquelle elle a le plus d'affinité afin de minimiser la tension interfaciale, comme le prédit le coefficient de mouillabilité. Elias et al. ont ainsi montré dans le cas d'un mélange PP/PS (80/20) que les nanocharges hydrophiles sont confinées dans la phase PS tandis que les silices hydrophobes sont localisées à la fois à l'interface et dans la phase PP. Notons que ces observations correspondent aux prédictions données par le coefficient de mouillabilité (Elias et al. 2007).

Cependant, dans de nombreux cas, la localisation finale ne correspond pas à celle prévue par le coefficient de mouillabilité. La migration de la nanocharge peut donc être perturbée par des facteurs externes liés notamment à la mise en œuvre et à la formulation du matériau.

EFFET DU FACTEUR DE FORME DE LA NANOCHARGE

Göldel et al. ont étudié l'effet du facteur de forme de la nanocharge dans le cas de nanotubes de carbones (CNT) et de particules sphériques de noirs de carbone (CB) pour un mélange PCL/SAN. Les clichés TEM ont montré que les CNT migrent de la phase PCL vers la phase SAN tandis que les particules sphériques restent localisées à l'interface. Les auteurs ont proposé un mécanisme de migration pour expliquer ce phénomène, le « slim-fast-mechanism » (SFM), reposant sur le fait que la traversée de l'interface est uniquement gouvernée par la courbure de celle-ci. Selon ce mécanisme, les particules possédant le facteur de forme le plus élevé, dans ce cas les CNT, ont une force motrice plus importante que les particules à plus faible facteur de forme, comme les particules sphériques (Göldel et al. 2011).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2.3.2) Effet de l'ordre d'incorporation des composants

Avec l'affinité nanocharge/matrice, l'ordre d'incorporation des différents constituants est le paramètre impactant le plus la localisation des nanocharges (Baudouin et al. 2010 ; Elias, F. Fenouillot, et al. 2008). En considérant que la nanocharge présente des interactions préférentielles avec seulement une des deux phases, trois cas peuvent être distingués :

- Pr1 : tous les composants sont ajoutés simultanément dans l'extrudeuse ou le mélangeur interne ;
- Pr2 : les nanocharges sont pré-dispersées dans la phase avec laquelle elles ont le plus d'affinité ;
- Pr3 : les nanocharges sont pré-dispersées dans la phase avec laquelle elles ont le moins d'affinité.

Jalali Dil & Favis ont montré que dans le cas d'un nanocomposite acide polylactique (PLA)/ polybutyrate adipate téréphtalate (PBAT) /SiO_2 réalisé en une seule étape (Pr1), les nanocharges sont localisées dans la phase PBAT (Figure 1-30a), ce qui correspond à la localisation prévue par le coefficient de mouillabilité. Dans le cas de la procédure Pr2, les nanocharges vont rester confinées dans la phase de pré-dispersion puisque c'est avec elle qu'elles ont le plus d'affinité (Jalali Dil & Favis 2015a). Par contre, dans le cas où les nanocharges sont pré-dispersées dans la phase avec laquelle elles ont le moins d'affinité (Pr3), celles-ci vont entamer un processus de migration vers l'interface (Figure 1-30b) (Jalali Dil & Favis 2015a) et peuvent rejoindre la phase avec laquelle elles possèdent des interactions préférentielles (Baudouin et al. 2010). Dans ce cas, l'emplacement final de la nanocharge dépendra principalement des facteurs cinétiques puisque ceux-ci peuvent ralentir, voire stopper, la migration des nanocharges et figer la morphologie dans une configuration hors-équilibre.

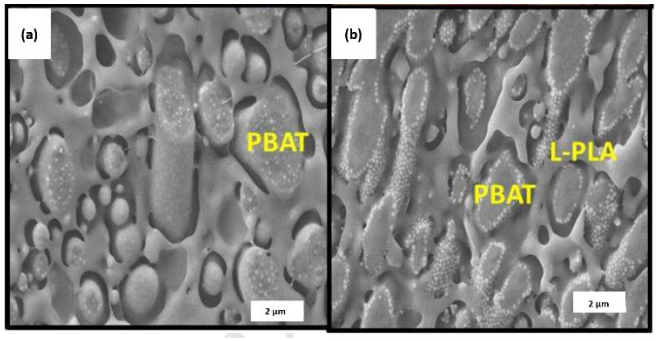


Figure 1-30: Clichés TEM de nanocomposites PLA/PBAT/SiO_2 avec les nanocharges (a) dans la phase PBAT (Pr1) (b) à l'interface (Pr2) (Jalali Dil & Favis 2015a)

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Lorsqu'une élaboration en deux étapes est réalisée, une bonne distribution et répartition des nanocharges dans la phase de pré-dispersion est requise pour optimiser la structure du nanocomposite. Jalali Dil & Favis ont observé dans le cas d'un mélange PLA/LDPE (80/20) que seules les nanocharges de silice individualisées parviennent à migrer vers la phase dispersée, les nanocharges agglomérées restent, quant à elles, dans la phase de pré-dispersion (Jalali Dil & Favis 2015b). Ceci peut s'expliquer par une augmentation du temps de drainage lorsque la taille de la particule augmente. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le temps nécessaire à une particule pour drainer la fine couche de polymère la séparant de l'interface est proportionnelle à R^4, R étant le rayon de la particule. Ainsi, la présence d'agglomérats augmente de manière significative le temps de drainage et stoppe leur processus de migration.

III.2.3.3) Effet des conditions de mise en œuvre

EFFET DU TEMPS DE SEJOUR ET DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT

En augmentant le temps de séjour, les nanocharges ont plus de temps pour effectuer leur processus de migration et ainsi atteindre leur état d'équilibre. D'autre part, une augmentation de la vitesse de cisaillement va diminuer le temps de contact entre la particule et l'interface ce qui lui laissera moins de temps pour drainer le film de polymère et traverser l'interface. De fait, augmenter la vitesse de cisaillement peut freiner, voire empêcher le processus de migration des nanoparticules.

Liebscher et al. ont toutefois montré que dans le cas d'une élaboration en deux étapes, une vitesse de cisaillement et un temps de séjour élevé permet d'améliorer l'état de dispersion dans la phase initiale, ce qui favorise par la suite la migration des nanocharges vers la phase thermodynamiquement plus stable (Liebscher et al. 2013).

EFFET DE LA TEMPERATURE DE MISE EN ŒUVRE PAR RAPPORT A LA TEMPERATURE DE FUSION DES CONSTITUANTS

En mélangeant simultanément 3wt.-% de nanocharges de silice hydrophobes dans un mélange PP/EVA en proportions (80/20), Elias et al. ont observé un confinement des nanocharges dans la phase EVA alors que la tension interfaciale serait plus faible dans la phase PP. Dans ce cas, l'écart entre la localisation théorique et expérimentale serait causé par la différence de température de fusion. En effet, l'EVA fond avant le PP, de fait les nanocharges sont d'abord encapsulées dans la phase EVA et ne parviennent pas à migrer par la suite vers la phase PP (Elias et al. 2007).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2.3.4) Effet du rapport de viscosité

Feng et al. ont étudié l'effet du rapport de viscosité en faisant varier la viscosité du PMMA dans le cas de nanocomposites PP/PMMA/noirs de carbone (CB). L'élaboration est réalisée en une étape et, d'après le coefficient de mouillabilité, les nanocharges devraient se disperser préférentiellement dans la phase PMMA. Ils ont montré que la localisation des nanocharges est similaire à celle prévue par le coefficient de mouillabilité dans le cas où la viscosité du PMMA est comparable à celle de la matrice de PP. En augmentant la viscosité du PMMA, les nanocharges sont localisées à l'interface du mélange jusqu'à être uniquement observées dans la phase PP lorsque le PMMA devient très visqueux (Figure 1-31) (Feng et al. 2003).

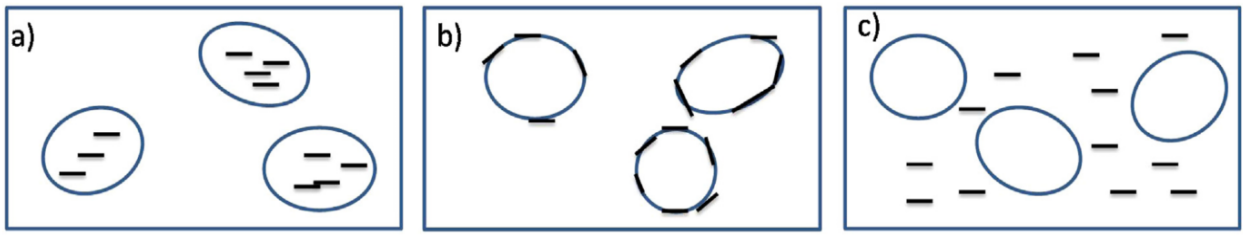


Figure 1-31: Illustration des différentes morphologies de nanocomposites PP/PMMA/CB obtenues par Feng et al. selon la viscosité du PPMA a) PMMA-1 dont la viscosité est comparable à celle du PP b) PMMA-2 de viscosité intermédiaire c) PMMA-3 de viscosité élevée (Taguet et al. 2009)

Des observations inverses ont cependant été réalisées par Plattier et al. en 2015. Leur système d'étude est composé d'un mélange PP/PCL (60/40) et de CB (17phr), les nanocharges ont été ajoutées dans le mélange pré-formé (élaboration en deux étapes) pour éviter l'incorporation des nanocharges dans la phase possédant la température de fusion la plus basse. L'observation des systèmes ternaires a montré que les nanocharges ont tendance à être localisées dans la phase la plus visqueuse indépendamment de la nature chimique des composants. Lorsque le rapport de viscosité est proche de l'unité, les nanocharges sont observées à l'interface. Le mécanisme avancé pour expliquer ces observations se base sur le fait que la traversée de l'interface par la nanocharge est conditionnée par les forces appliquées par chacun des deux polymères sur celle-ci. En considérant que la force appliquée par chaque phase est proportionnelle à sa viscosité, la phase la plus visqueuse aura plus de facilité à extraire la particule de l'interface. De fait, une migration des nanocharges vers la phase de viscosité plus élevée est observée. Lorsque les viscosités sont

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

similaires, la résultante des forces est nulle, la particule est donc stabilisée à l'interface (Plattier et al. 2015).

Bien qu'il soit difficile d'établir clairement le rôle du rapport de viscosité, il apparaît que celui-ci peut retarder ou favoriser de manière significative la migration des nanoparticules selon le système étudié.

III.2.4) Effet compatibilisant des nanocharges

III.2.4.1) Effet sur la morphologie

Au terme de la mise en œuvre, il existe trois configurations possibles pour la nanocharge : à l'interface ou dans une des deux phases.

NANOCHARGES LOCALISEES DANS LA PHASE DISPERSEE

Différents effets des nanocharges sur la morphologie de mélanges de polymères ont été reportés dans la littérature lorsque les nanocharges sont localisées dans la phase dispersée. Filippone et al. ont observé une réduction de la taille de la phase dispersée lorsque le taux de nanocharges est faible qu'ils ont attribué à une suppression de la coalescence. Lorsque le taux de nanocharge dépasse un seuil critique, l'effet inverse est observé avec une augmentation de la taille de la phase dispersée (Filippone et al. 2010). Selon Kong et al., ceci peut s'expliquer par une augmentation de la viscosité qui diminue la capacité des gouttes à se déformer et favorise leur coalescence (Kong et al. 2014). Enfin pour des taux de nanocharges élevés, celles-ci ont tendance à se regrouper et à former un réseau au sein même de la phase dispersée. En conséquence, la structure de la phase minoritaire tend vers une structure continue (Figure 1-32 a-c). Des observations similaires ont été réalisées par Nuzzo et al. (Nuzzo et al. 2014).

NANOCHARGES LOCALISEES DANS LA PHASE CONTINUE

La présence de nanoparticules dans la phase majoritaire entraîne une diminution de la taille de la phase dispersée (Figure 1-32 d-f). Khatua et al. ont, par exemple, observé une diminution de la taille de la phase dispersée composée d'EPR en ajoutant des nanocharges d'argiles dans une matrice de Nylon 6. L'évolution de la taille de la phase dispersée n'est cependant pas linéaire, celle-ci diminue quand le taux de nanocharge augmente jusqu'à atteindre un plateau (Khatua et al. 2004). Dans ce cas, deux mécanismes ont été avancés pour expliquer l'atténuation du phénomène de coalescence. Dans un premier temps, les nanocharges

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

présentes dans la matrice forment une barrière entre deux gouttes de polymère minoritaire, les empêchant ainsi de coalescer. Le second mécanisme repose sur l'augmentation de la viscosité de la matrice. La coalescence se produit lorsque le drainage de la fine couche de polymère séparant les deux gouttes est achevé. De fait, une augmentation de la viscosité de la matrice augmente le temps de drainage de cette fine couche atténuant ainsi le phénomène de coalescence.

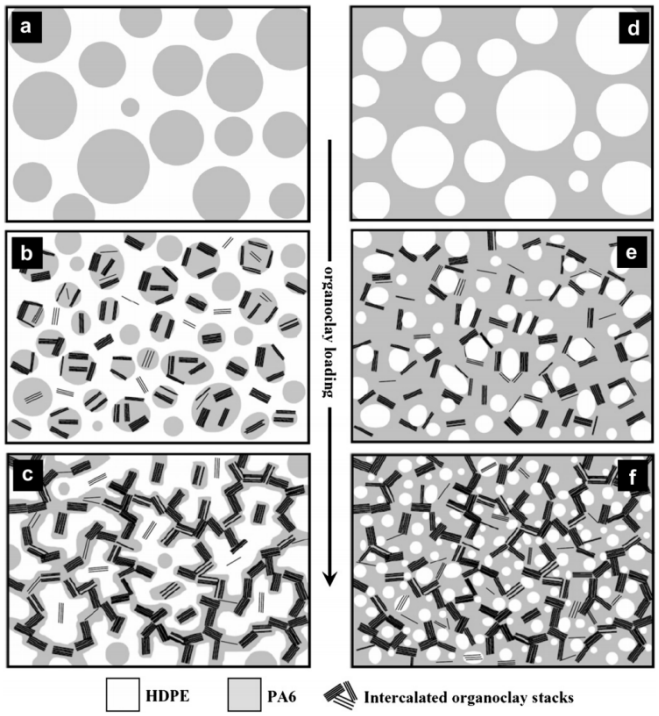


Figure 1-32: Illustration de l'évolution de la microstructure d'un mélange HDPE avec le polyamide comme phase minoritaire (a-c) ou majoritaire (d-f) suite à l'ajout de nanocharges d'argile en feuillets (Cloisite 15A®)
(Filippone et al. 2010)

NANOCHARGES LOCALISEES A L'INTERFACE

L'effet compatibilisant des nanocharges est principalement observé lorsque les nanoparticules sont localisées à l'interface du mélange. La première observation de ce phénomène a été réalisée par Gubbels qui a pré-dispersé des nanoparticules de noir de carbone dans un mélange co-continu de PE et de PS. Lors de cette étude, une suppression de la coalescence a pu être mise en évidence dès l'ajout de 1 wt.-% de nanocharges, l'effet compatibilisant maximal étant observé pour un taux de 5 wt.-% (Gubbels et al. 1998). Plus tard, Vo & Giannelis ont observé une diminution de la taille des nodules de PVDF de 240 nm à 60nm dans le cas de nanocomposites PVDF/Nylon 6 avec 5wt.-% de Cloisite 30B® (Vo & Giannelis 2007). Elias et

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

al. ont réalisé des observations similaires dans le cas d'un mélange PP/EVA (80/20) contenant 3 wt.-% de nanocharges de silice. Une diminution de la taille de la phase dispersée a pu être observée lorsque les nanocharges sont localisées à l'interface (Figure 1-33) (Elias et al. 2008). Yang et al ont, quant à eux, observé une diminution de la taille moyenne de la phase dispersée de 2.9 à 2.0 µm pour 3wt.-% de montmorillonite modifiée (Yang et al. 2010).

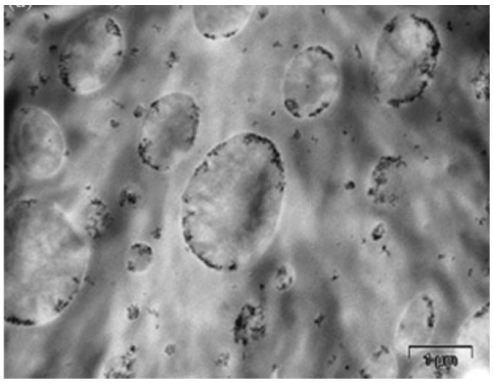


Figure 1-33: Cliché MET d'un mélange PP/EVA (80/20) avec des nanocharges de silice localisées à l'interface (Elias et al. 2008)

III.2.4.2) Mécanismes de compatibilisation

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le but de la compatibilisation est, d'une part, de diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion de la phase minoritaire et améliorer l'adhésion entre les deux phases, et d'autre part, de supprimer la coalescence.

L'existence d'interactions préférentielles entre les nanocharges et l'une des deux phases permet dans un premier temps de diminuer la tension interfaciale.
Fang et al. ont proposé différents mécanismes permettant d'expliquer l'augmentation de l'adhésion au sein du mélange avec l'ajout de nanocharges sous forme de feuillets (Fang et al. 2007). Trois cas de figure ont été distingués :

- les polymères A et B présentent tous deux des interactions avec la nanocharge et peuvent donc créer des liaisons avec les nanocharges (Figure 1-34a) ;
- il n'existe aucune interaction entre les polymères et la nanocharge (Figure 1-34b): dans ce cas les deux polymères s'intercalent entre les feuillets des nanocharges ;

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

- seul le polymère A présente des interactions préférentielles avec la nanocharge (Figure 1-34c): dans ce cas, le polymère A a la possibilité de créer des liaisons avec la nanocharge tandis que le polymère B ne peut s'intercaler entre les feuillets de nanocharges.

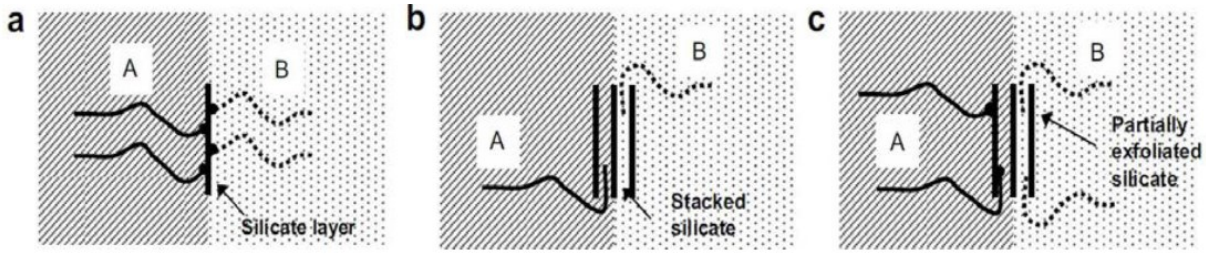


Figure 1-34: Augmentation de l'adhésion entre les polymères A et B par l'ajout de nanocharges en feuillets dans le cas où il existe (a) une forte interaction entre les polymères et la nanocharge (b) aucune interaction entre les polymères et la nanocharge (c) une interaction uniquement entre A et la nanocharge (Fang et al. 2007)

La suppression de la coalescence peut, quant à elle, s'expliquer par la présence de particules solides à l'interface formant une enveloppe de protection autour de la phase dispersée empêchant sa coalescence, comme l'ont montré Baudouin et al. dans le cas de nanotubes de carbone dispersés dans un mélange de polyamide 6 et d'éthylène acrylate (Baudouin et al. 2010) (Figure 1-35).

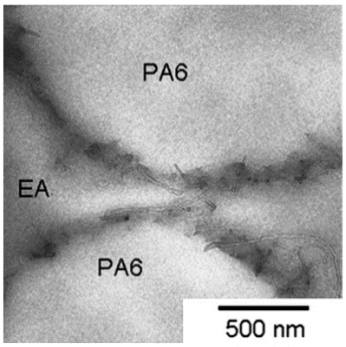


Figure 1-35: Nanotubes de carbone situés à l'interface empêchant la coalescence des deux nodules de PA6 dans une matrice EA (Baudouin et al. 2010)

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2.4.3) Effet sur les propriétés mécaniques

Bitinis et al. ont étudié les propriétés mécaniques de nanocomposites PLA/élastomère/MMT et ont pu observer différents comportements selon la nature, et donc l'emplacement, de la nanocharge. Dans un premier temps, l'absence d'affinités particulières entre les deux polymères et la MMT-Na^+ a donné lieu à la formation d'agglomérats au sein du mélange, entraînant une perte d'allongement à la rupture sans gain tant au niveau du module d'Young que de la contrainte. L'ajout de 1wt.-% de montmorillonite modifiée de type Cloisite 15A® située à l'interface du mélange permet d'améliorer l'allongement à la rupture sans modification de la rigidité. Les auteurs ont étudié plus en détail ce phénomène et ont montré en suivant l'évolution de la structure lors d'essais de tractions in-situ, que la présence de nanocharges à l'interface permet d'inhiber la formation et la propagation de vides à l'interface du mélange, responsables de la rupture, par la formation de craquelures qui autorisent de plus hauts niveaux de déformation. Cependant, à 5wt.-% de Cloisite 15A®, cet effet compatibilisant est atténué dû à la formation d'agglomérats (Bitinis et al. 2012). Enfin, lorsque les nanocharges sont situées dans la matrice, celles-ci vont jouer le rôle de renfort ce qui se traduit par une augmentation du module d'Young accompagnée d'une perte de l'allongement à la rupture (N. Bitinis et al. 2012). Jalali Dil a observé des résultats similaires dans le cas de nanocomposites PLA/PBAT/SiO_2 : lorsque les nanocharges sont dans la matrice composée de PBAT, une légère augmentation du module d'Young et des contraintes (environ 5%) est observée accompagnée d'une baisse de l'allongement à la rupture de l'ordre de 35%. Cependant, lorsque celles-ci sont placées à l'interface, une augmentation de l'allongement à la rupture de 86% par rapport au mélange seul est enregistrée tandis que le module d'Young et les contraintes chutent de moins de 10% (Jalali Dil 2015). Des résultats différents ont cependant été reportés dans d'autres études. Yang et al. ont en effet observé une augmentation du module d'Young accompagnée d'une baisse de l'allongement à la rupture en présence de nanocharges jouant le rôle de compatibilisant (Yang et al. 2010). De même, des observations similaires ont été réalisées par Tiwari & Paul pour un nanocomposite PP/PP-g-MA/PS/MMT. Dans ce cas, les nanocharges de montmorillonite localisées à la fois dans la matrice PP et à l'interface entraînant une augmentation de la rigidité de la phase PP (Tiwari & Paul 2011).

Dans le cas de nanocomposites PVDF/Nylon 6/Cloisite30B®, Vo & Giannelis ont observé une localisation des nanocharges à la fois à l'interface et dans la matrice de Nylon 6. D'un point de vue mécanique, cette double localisation se traduit à la fois par une augmentation du module d'Young (2.68 ± 0.05 GPa contre 1.90 ± 0.04 GPa pour le mélange seul) et de l'allongement à la rupture (supérieur à 110% contre moins de 60% dans le cas du mélange seul) (Vo & Giannelis 2007).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Ces études montrent que le comportement mécanique dépend fortement de la localisation de la nanocharge dans le mélange mais également des interactions préférentielles qu'elle possède avec l'une ou l'autre phase. Une modulation des propriétés mécaniques du nanocomposite résultant est donc possible à condition d'assurer un bon contrôle de la morphologie.

IV) OBJECTIFS ET STRATEGIE DE LA THESE

Cette étude bibliographique met en évidence la nécessité de contrôler la morphologie pour améliorer le comportement mécanique des mélanges de polymères et des nanocomposites. Dans le cas des mélanges, le rôle de l'interface apparaît comme déterminant puisqu'en dépit d'une bonne maîtrise des conditions de mise en œuvre et de la formulation, les propriétés mécaniques des mélanges en général et de ceux à base amylacée en particulier restent inférieures, ou tout du mieux équivalentes, à celles des polymères synthétiques. Ainsi, pour comprendre l'effet de l'interface sur les propriétés mécaniques d'un mélange amidon/polymère synthétique, des polyoléfines de polarité différente seront utilisées en mélange avec l'amidon thermoplastique afin de moduler les propriétés de l'interface.

Cette étude bibliographique a également montré qu'une étape de compatibilisation est nécessaire pour permettre une amélioration significative des propriétés mécaniques de mélanges de polymères. Cependant, au lieu d'ajouter un agent compatibilisant de type anhydride maléique, la stratégie employée dans cette étude consiste à ajouter des nanocharges et à contrôler leur dispersion dans le mélange de manière à les placer à l'interface. En effet, en faisant notamment varier l'affinité entre les nanocharges et les phases en présence, il est possible d'après l'étude bibliographique de stabiliser les nanocharges à l'interface du mélange ce qui pourrait permettre d'affiner la morphologie de nos mélanges PO/TPS. Les relations entre l'élaboration et la morphologie sont relativement bien décrites dans la littérature, toutefois l'impact sur les propriétés mécaniques n'est que très peu renseigné. Le but de cette étude est donc également d'étudier l'effet de l'ajout des nanocharges sur le comportement mécanique des nanocomposites résultants.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

RESUME DU CHAPITRE

- Une amélioration des propriétés mécaniques de mélanges de polymères à base d'amidon thermoplastique peut être atteinte en contrôlant la morphologie notamment au travers des conditions de mise en œuvre et de la formulation. Cependant celles-ci restent inférieures, ou tout du mieux équivalentes, à celles des polymères synthétiques dû à un manque d'adhésion entre les deux phases.

- Une bonne compréhension du rôle de l'interface est nécessaire pour comprendre les relations existant entre la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques.

- Le contrôle de la localisation de nanocharges au sein d'un mélange ternaire (polymère A/polymère B/nanocharge) dépend principalement de l'affinité entre la nanocharge et les phases en présence, de la procédure d'incorporation des nanocharges, et de la viscosité des polymères.

- L'ajout de nanocharges entraine une diminution de la taille de la phase dispersée. Une stabilisation des nanocharges à l'interface est favorisée en pré-dispersant les nanocharges dans la phase avec laquelle elle a le moins d'affinité.

- Le comportement mécanique dépend de la localisation des nanocharges dans le mélange. Lorsque les nanocharges sont situées à l'interface du mélange un effet compatibilisant généralement associé à une augmentation de l'allongement à la rupture sans perte de rigidité est observé. Situées dans la matrice, elles jouent le rôle de renfort ce qui se traduit par une augmentation du module d'Young et des contraintes accompagnée d'une baisse de la ductilité.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I) MATERIAUX DE L'ETUDE

I.1) L'amidon

L'amidon utilisé dans ces travaux est issu du maïs et a été fourni par l'entreprise Roquette Frères. Il est composé de 76 wt.-% d'amylopectine et 24 wt.-% d'amylose. Sa formule chimique est présentée sur la Figure 2-1.

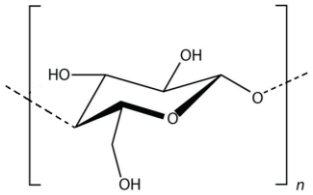


Figure 2-1: Monomère d'amidon

I.2) Les polyoléfines

Deux types de polyoléfines (LLDPE et des EVAs) ont été utilisés dans cette étude. Leurs formules sont présentées sur la Figure 2-2. Ces polymères ont été choisis en vue d'étudier l'effet de la polarité de la polyoléfine dans les mélanges PO/TPS.

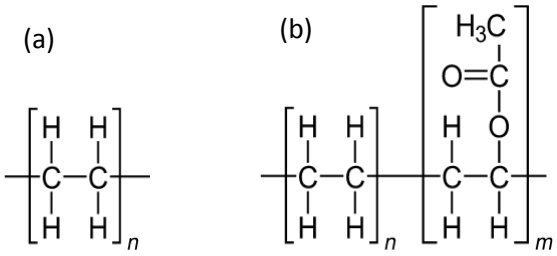


Figure 2-2: Formule chimique du LLDPE (a) et (b) de l'EVA

La polarité des EVAs varie selon le taux de groupements acétates (VA) qu'il contient : plus celui-ci est important, plus l'EVA est polaire, ce qui permet une modulation des propriétés à l'interface. Trois EVAs ont été choisis : un EVA18, un EVA70 et un EVA90 contenant respectivement 18, 70 et 90 wt.-% de groupements acétates. L'EVA18 est donc l'EVA le moins polaire, ensuite vient l'EVA70 puis l'EVA90 qui est donc la polyoléfine la plus polaire.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le LLDPE a été fournie par ExxonMobil, l'EVA18 est commercialisé par Arkema sous le grade Evatane®. L'EVA68, l'EVA70 et l'EVA90 proviennent de la société Lanxess et sont commercialisés sous le grade Levamelt®. Les caractéristiques de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1: Caractéristiques des polyoléfines (données fournisseur)

Polyoléfine	% VA (wt%)	n/m^*	MFI (g / 10min) (190°C / 2.16kg)	Densité
LLDPE	0	-	5	0.94
EVA18	17-19	14	4**	0.94
EVA68	68	4 / 3	25	1.08
EVA70	70	4 / 3	4 ± 2	1.08
EVA90	90	1 / 3	4 ± 3	1.15

*n= motif éthylène ; m = motif acétate

** valeur déterminée expérimentalement à 170°C / 7g

I.3) Les nanocharges

Au cours de cette étude, des nanocharges sphériques de carbonate de calcium ($CaCO_3$) de deux types différents commercialisées par Solvay sous l'appellation Socal® ont été sélectionnées :

- des nanocharges de $CaCO_3$ non traitées en surface donc hydrophiles (Socal 31®), notées $CaCO_3^P$;
- des nanocharges de $CaCO_3$ dont la surface a été modifiée par le greffage de 3 wt.-% d'un mélange d'acides gras dans le but de les rendre hydrophobes (Socal 312®), notées $CaCO_3^{NP}$.

La taille moyenne de ces nanocharges est de 70 nm (données fournisseur).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1) Mise en œuvre des matériaux

II.1.1) Extrusion

L'élaboration des matériaux a été réalisée au moyen d'une micro-extrudeuse DSM Xplore d'une capacité de 15cm^3. Celle-ci est composée d'une chambre contenant deux vis co-rotatives. Le(s) polymère(s) et les charges sont introduits dans la chambre à l'aide d'un piston où ils sont chauffés et cisaillés par deux vis. Une recirculation du matériau est assurée à l'aide du conduit représenté sur la Figure 2-3 ce qui permet de fixer le temps de séjour. L'évacuation du matériau se fait en actionnant un pivot permettant l'écoulement du polymère au travers d'une filière circulaire (Figure 2-3).

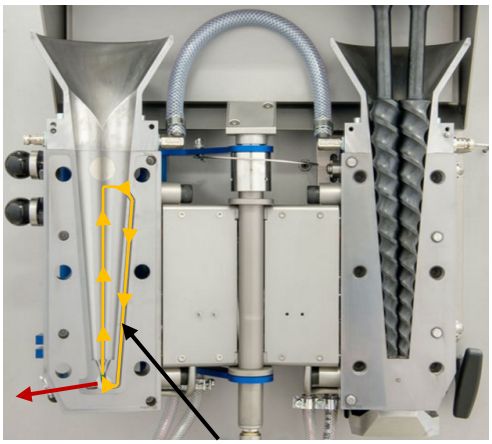


Figure 2-3: Schéma de la micro-extrudeuse

Tous les essais ont été réalisés sous azote dans le but de limiter la dégradation des matériaux lors de l'élaboration. La vitesse maximale de rotation des vis est de 250 rpm, ce qui induit une restriction de la fenêtre de processabilité. Plusieurs conditions d'extrusion ont été utilisées au cours de cette étude. La gamme de températures testée s'étend de 130°C à 160°C, la vitesse de rotation des vis a été fixée à 50, 100 et 150 rpm et le temps de séjour dans l'extrudeuse a varié de 3 à 10 minutes.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.1.2) Thermoformage

Les joncs obtenus par extrusion sont ensuite thermoformés au moyen d'une presse de marque Darragon dans le but d'obtenir des films sur lesquels les caractérisations seront réalisées. Le protocole de mise en œuvre est le suivant : les joncs sont d'abord chauffés à 145°C pendant 5 minutes à pression nulle, puis des cycles de pression allant de 0 à 150 bars sont effectués pendant 2 minutes. Le film est ensuite refroidi par circulation d'eau dans les plateaux. L'épaisseur des films obtenus varie entre 300 et 500 µm.

II.1.3) Stockage des échantillons

Les films contenant de l'amidon thermoplastique obtenus après thermoformage sont stockés à une température d'environ 21°C dans une enceinte saturée par du bromure de sodium (NaBr) pour obtenir un taux d'humidité relative RH proche de 58%. Un délai de sept jours a systématiquement été appliqué entre l'élaboration et les caractérisations thermomécaniques des matériaux contenant de l'amidon thermoplastique, une justification est donnée au dans la partie III.

II.2) Analyse rhéologique

Le comportement rhéologique des polyoléfines à 145°C et à 160°C a été étudié au moyen de deux types de rhéomètres : un rhéomètre rotatif pour des vitesses de cisaillement $\dot{\gamma}$ comprises entre 10^{-2} et 10^{1} s^{-1}, et un rhéomètre capillaire lorsque celles-ci varient entre 10^{1} et 10^{4} s^{-1}.

- Le comportement rhéologique aux faibles vitesses de cisaillement a été étudié à l'aide d'un rhéomètre rotatif ARES de TA Instruments utilisé en géométrie plan-plan. Les supports ont un diamètre de 25 mm et l'entrefer a été fixé à 1 mm.

- Lors du cisaillement, l'échantillon exerce une contrainte normale (effet Weissenberg) qui engendre des phénomènes de fracture au sein du fluide et cause la formation d'un « tourbillon » dans l'entrefer qui va se traduire par une chute brutale de la viscosité. Pour des vitesses de cisaillement élevées, le rhéomètre capillaire est donc préféré au rhéomètre rotatif. Ce dernier est composé d'un réservoir cylindrique thermorégulé où le matériau est introduit puis fondu avant d'être forcé de s'écouler au travers d'un capillaire, de dimensions connues, au moyen d'un piston dont la vitesse a préalablement été fixée. Un

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

capteur de pression situé à l'entrée du capillaire permet de mesurer la chute de pression lors du passage du polymère (Figure 2-4).

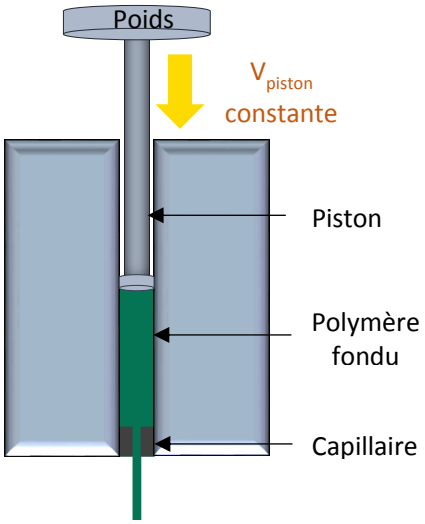


Figure 2-4: Schéma de principe du rhéomètre capillaire

La viscosité de l'échantillon analysé est ensuite déterminée grâce à la relation (2.1) après application des corrections de Bagley et Rabinowitsch, présentées en Annexe 2.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{2.1}$$

avec τ la contrainte de cisaillement réelle et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement réelle.

Les mesures effectuées au rhéomètrie capillaire ont été réalisées à l'école des Mines de Douai sur un appareil de type Rheograph 75 de la marque Goettfert. Trois capillaires de 5, 10 et 15 mm de longueur et de 0.25 mm de rayon ont été utilisés.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.3) Analyse des tensions de surface

L'interface est définie comme étant la surface de contact qui sépare deux milieux 1 et 2. Celle-ci est conditionnée par les propriétés des deux milieux et est caractérisée par une tension interfaciale γ_{12}. La détermination des tensions de surface des constituants (γ_1 et γ_2) nous permet de calculer :

- le *travail théorique d'adhésion*, noté W_{12}, qui donne une estimation de l'affinité entre les phases 1 et 2 d'un mélange (2.2) :

$$\mathbf{w_{12}} = \boldsymbol{\gamma_1} + \boldsymbol{\gamma_2} - \boldsymbol{\gamma_{12}} \tag{2.2}$$

- le *paramètre de mouillabilité* (2.3), noté ω_{12}, qui correspond à la localisation théorique des nanocharges dans une matrice composite lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$\boldsymbol{\omega_{12}} = \frac{\boldsymbol{\gamma_{nano/2}} - \boldsymbol{\gamma_{nano/1}}}{\boldsymbol{\gamma_{12}}} \tag{2.3}$$

avec $\gamma_{nano/i}$ la tension interfaciale entre la nanocharge et le polymère i.

Généralement, la détermination expérimentale des tensions de surface s'effectue par des mesures d'angles de contact via la méthode de la goutte posée (Figure 2-5).

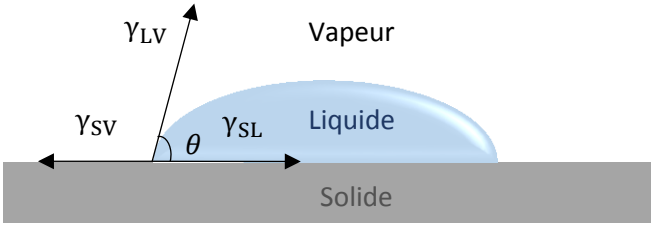


Figure 2-5: Angle de contact sur une surface solide

avec γ_{SL} la tension solide-liquide, γ_{SV} la tension solide-vapeur et γ_{LV} la tension liquide-vapeur. L'équation harmonique, préconisée pour les systèmes de faible énergie comme les polymères (Schwach 2004), a été utilisée pour déterminer la valeur de la tension interfaciale γ_{12} entre les phases 1 et 2 d'un mélange (2.4) :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\,\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\,\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \tag{2.4}$$

avec γ_i la tension interfaciale du composant i, γ_i^d sa composante dispersive et γ_i^p sa composante polaire.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées avec un goniomètre Digidrop GBX à température ambiante. Dix gouttes de liquide-test sont déposées sur la surface étudiée. Dans le cas des polymères, les mesures sont réalisées sur des films. Les nanocharges étant sous forme de poudre, celles-ci ont été mises en œuvre sous forme de pastilles au moyen d'une presse (pression de 100 bars pendant 1 à 2 minutes à température ambiante).

Deux liquides tests ont été utilisés : l'eau distillée, polaire, et le diiodométhane, apolaire. Leur tension de surface γ_{total} ainsi que les valeurs de leurs composantes polaires γ_p et dispersives γ_d sont indiquées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2: Valeur des composantes polaires et dispersives de l'eau et du diiodométhane (Schwach 2004)

	γ_p (mJ/m²)	γ_d (mJ/m²)	γ (mJ/m²)
Eau	46.8	26	72.8
Diiodométhane	2.3	48.5	50.8

II.4) Mesure de la densité

La densité de l'amidon thermoplastique a été mesurée par la méthode d'Archimède, aussi appelée double pesée. Cette méthode consiste à mesurer la masse de l'échantillon à la fois dans l'eau et dans l'éthanol. La densité d est ensuite calculée selon la relation suivante (2.5) :

$$d = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{éthanol}} d_{éthanol} \quad (2.5)$$

où m_{air} et $m_{éthanol}$ représentent respectivement la masse de l'échantillon dans l'air et dans l'éthanol, $d_{éthanol}$ correspond à la densité de l'éthanol (0.786 à 20°C).

Afin de s'assurer de la fiabilité de cette technique, les essais ont été menés dans le cas de l'EVA90 dont la densité est connue. Avec la méthode de la double pesée, la densité obtenue expérimentalement est de 1.23 ± 0.20, contre 1.15, ce qui est donc en bon accord avec la valeur donnée par le fournisseur.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.5) Analyse structurale

II.5.1) Diffraction des rayons X (WAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles, aussi appelée WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering), permet d'accéder à la structure d'un matériau à l'échelle atomique. L'échantillon étudié est exposé à un faisceau de rayons X dont la longueur d'onde est connue. La partie cristalline de l'échantillon va diffracter les rayons à des angles 2θ vérifiant la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. Ce principe est schématisé sur la Figure 2-6.

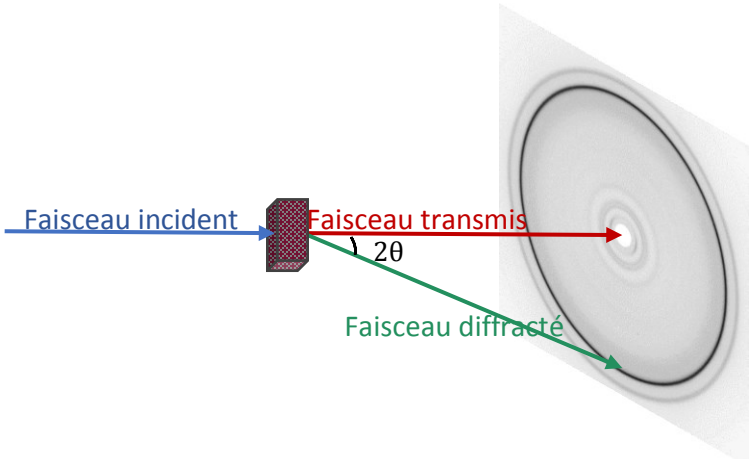


Figure 2-6: Schéma du principe de diffraction des rayons X

Les clichés de diffraction ont été réalisés en transmission sur un diffractomètre équipé d'un tube à anticathode de cuivre. La radiation utilisée est la raie K_α du cuivre (λ = 1.54 Å), la tension d'accélération est de 50 kV et l'intensité de 1 mA. Le signal diffracté a été collecté sur une caméra CCD Photonic Science. La distance échantillon-caméra a été fixée à environ 150mm pour obtenir une gamme de 2θ comprise entre 1° et 27°. Les échantillons ont été analysés dans le plan du film et le temps d'exposition a été fixé à cinq minutes.

Plusieurs corrections sont appliquées aux clichés de diffraction obtenus avant leur exploitation :

- la correction du « dark » servant à éliminer le bruit de fond de la caméra ;
- la correction du « blanc » éliminant les imperfections liées au montage (signal parasite) selon la formule suivante (2.6):

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

$$I_{corrigée} = (I_{brute} - dark) - \frac{I}{I_0}(I_{brute} - blanc) \quad (2.6)$$

I étant l'intensité mesurée avec l'échantillon et I_0 celle du faisceau à vide.

Une fois ces corrections apportées, les clichés sont intégrés radialement pour obtenir le profil d'intensité en fonction de l'angle 2θ grâce au logiciel Fit2D®. L'obtention de ces diffractogrammes nous permet, entre autre, d'identifier le type de structure cristalline via l'indexation des raies de diffraction.

Différents types de clichés de diffraction peuvent être obtenus selon la nature du polymère étudié. Si celui-ci est amorphe, un halo large et diffus est observé (Figure 2-7a). Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, de fins anneaux de diffraction sont observés en plus du halo amorphe (Figure 2-7b). Lors d'essais de traction uniaxiale, des changements structuraux s'opèrent et cela peut donner lieu à une orientation des chaînes macromoléculaires. Cela est repérable sur les clichés de diffraction par l'apparition d'arcs de cercle à la place des anneaux de diffraction (Figure 2-7c).

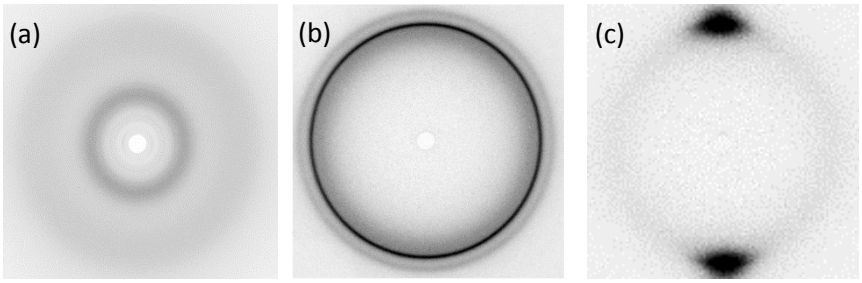


Figure 2-7: Cliché de diffraction (a) d'un polymère amorphe, (b) d'un polymère semi-cristallin et (cf) d'un polymère semi-cristallin orienté

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'orientation des macromolécules peut également être mise en évidence en réalisant une intégration azimutale, c'est-à-dire en intégrant l'intensité d'une raie selon l'angle φ (Figure 2-8b).

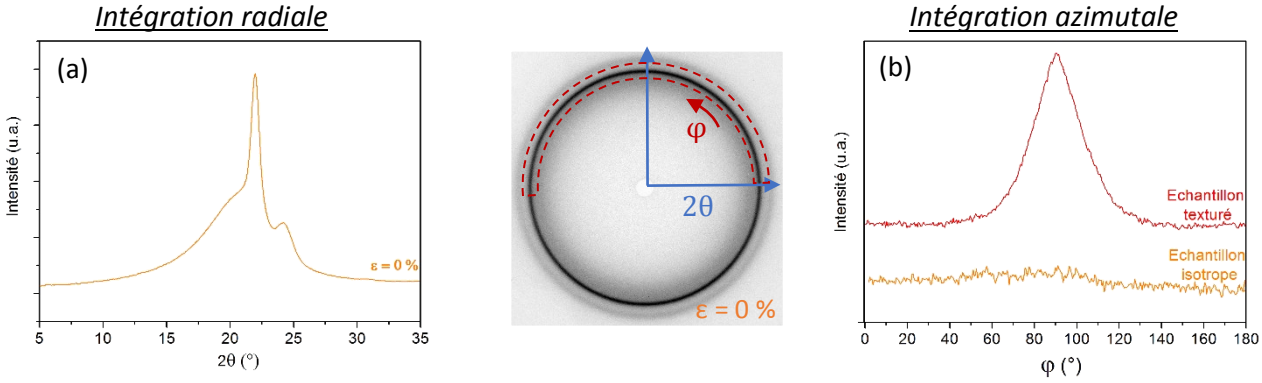


Figure 2-8: (a) Intégration radiale d'un cliché de diffraction
(b) intégration azimutale d'un cliché de diffraction texturé et isotrope

II.5.2) Diffusion des rayons X (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X Ray Scattering en anglais) permet de caractériser la structure d'un polymère à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la différence de densité électronique entre deux objets, comme par exemple entre une phase amorphe et une phase cristalline. D'un point de vue technique, le dispositif expérimental est semblable à celui de la diffraction des rayons X aux grands angles, seule la distance entre l'échantillon et le détecteur varie puisqu'elle est supérieure à un mètre dans le cas des SAXS. Pour s'affranchir des phénomènes de diffusion par l'air, une section sous vide est placée entre l'échantillon et le détecteur.

L'analyse des clichés SAXS est réalisée, dans un premier temps, en intégrant radialement l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q, définit de la manière suivante (2.7) :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad (2.7)$$

Dans le cas des polymères semi-cristallins, si une certaine régularité dans l'arrangement cristal / amorphe existe au sein du matériau, les SAXS permettent également de déterminer la longue période L_p qui correspond à l'empilement d'une lamelle cristalline L_c et d'une lamelle amorphe L_a. Pour cela, Iq^2 est représentée en fonction de q le maximum de la courbe permet alors de calculer la valeur de la longue période L_p grâce à la relation (2.8) (Figure 2-9) :

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (2.8)$$

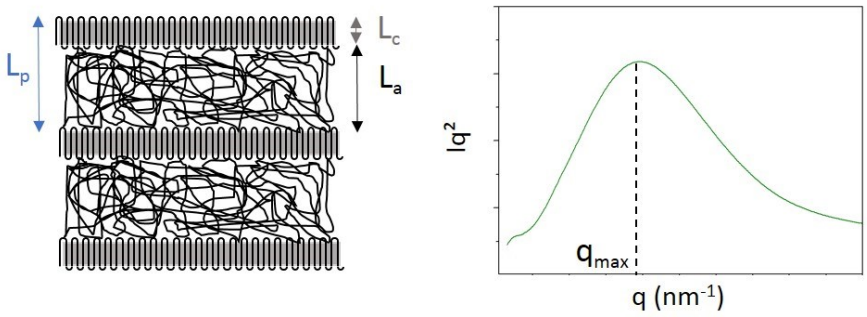


Figure 2-9: Représentation schématique de la longue période L_p

L'analyse des clichés SAXS permet également de détecter l'apparition de cavités lorsque le matériau est soumis à une déformation. En effet, l'intensité diffusée étant proportionnelle à la différence de densité électronique, l'apparition de cavités au sein du matériau donne lieu à un contraste de phase très important et est caractérisée par une diffusion centrale. L'orientation de la tâche de diffusion permet de déterminer l'orientation des cavités, les différentes configurations possibles sont schématisées sur la Figure 2-10.

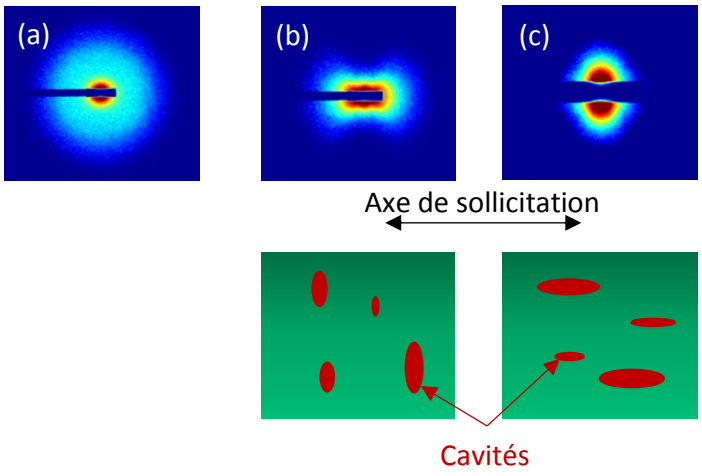


Figure 2-10: Clichés SAXS (a) d'un matériau isotrope (b) d'un matériau présentant des cavités perpendiculaires et (c) parallèles à l'axe de sollicitation

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.5.3) Rayonnement synchrotron

La lumière synchrotron est le rayonnement émis lorsque la trajectoire d'électrons se déplaçant à très haute vitesse est déviée par un champ magnétique. Dans le cadre de nos travaux, son utilisation nous a notamment permis de suivre in situ l'évolution structurale induite lors de la déformation uniaxiale de nos matériaux en diminuant le temps d'acquisition des clichés. Les expériences ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble.

Le rayonnement synchrotron est obtenu de la manière suivante : les électrons sont d'abord accélérés jusqu'à une vitesse proche de celle de la lumière dans le LINAC (LINear ACcelerator). Ils passent ensuite dans un accélérateur circulaire d'environ 300 m de diamètre, le booster synchrotron, qui va leur permettre d'atteindre leur énergie finale de 6 GeV. Une fois ce niveau d'énergie atteint, ils sont injectés dans l'anneau de stockage (environ 800m de diamètre à l'ESRF) où ils circulent pendant plusieurs heures à énergie constante (Figure 2-11). Des aimants situés à l'intérieur de l'anneau permettent de courber la trajectoire des électrons. A chaque changement de direction, un rayonnement électromagnétique est émis et va permettre d'alimenter les différentes lignes de lumière où se déroulent les expériences (44 au total pour l'ESRF). Celles-ci sont composées de trois éléments, schématisés sur la Figure 2-11 :

- *une cabine optique* où l'on retrouve les instruments d'optique permettant de donner au faisceau les caractéristiques nécessaires à l'expérience ;
- *une cabine d'expérience* qui contient le dispositif expérimental où sont positionnés l'échantillon ainsi que le détecteur ;
- *une cabine de contrôle* qui regroupe les différents éléments permettant de contrôler l'expérience et de gérer l'acquisition des données.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

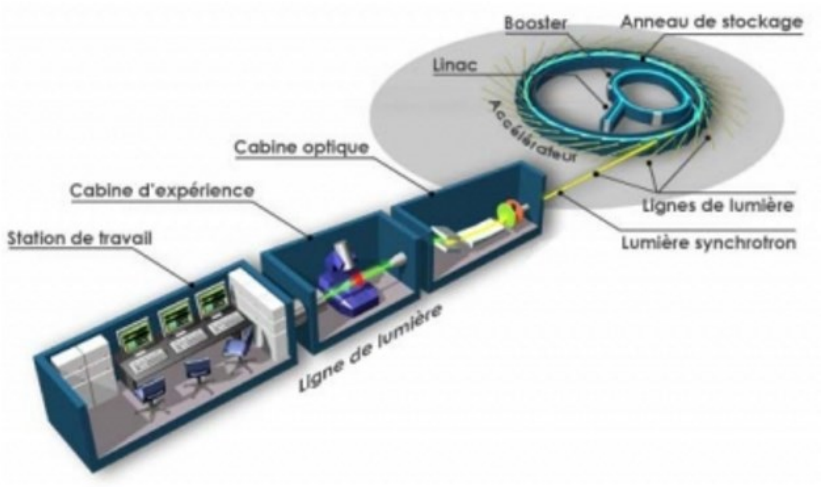


Figure 2-11: Représentation schématique d'un synchrotron

Les expériences ont été réalisés sur les lignes ID02 et D2AM/BM02 de l'ESRF. La ligne ID02 a la particularité d'enregistrer simultanément les clichés SAXS et WAXS, ce qui nous permet de caractériser la structure des matériaux à deux échelles différentes. Pour nos expériences, l'énergie a été fixée à $\lambda = 0.99$ Å, le détecteur WAXS a été positionné à une distance de 11 cm de l'échantillon et le détecteur SAXS à 193 cm. Ces conditions permettent de balayer une gamme de vecteur de diffusion de 0,03 à 33 nm^{-1}.

Les essais de traction in-situ ont été réalisés au moyen d'une machine de traction miniature développée au sein de l'UMET sur des éprouvettes en forme de sablier (12mm x 4mm). La vitesse de déformation a été fixée à 10^{-2} s^{-1}, soit comparable aux essais de traction uniaxiale réalisés au laboratoire.

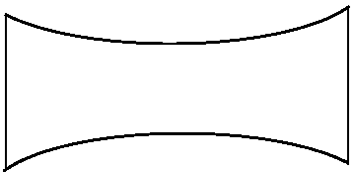


Figure 2-12: Eprouvette en forme de sablier

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.5.4) Résonance magnétique nucléaire (RMN ^{1}H)

La Résonance Magnétique Nucléaire RMN du ^{1}H est une technique très utilisée en chimie qui permet l'identification et la caractérisation de molécules organiques. Dans le cadre de cette étude, cette technique a été utilisée pour doser le taux de glycérol dans l'amidon thermoplastique.

Le principe de la RMN repose sur l'observation de transitions entre différents niveaux d'énergie et fonctionne de la manière suivante : en l'absence de champ magnétique, les spins des noyaux sont orientés de manière aléatoire, le moment magnétique total est donc nul. Lorsque le système est plongé dans un champ magnétique $\overrightarrow{B}$, les spins s'alignent dans la direction de $\overrightarrow{B}$ et l'échantillon acquiert une aimantation totale. Le principe de la RMN est de déséquilibrer ce système et de mesurer le temps qui lui est nécessaire pour revenir à son état initial. En pratique, cela est fait en appliquant une impulsion de très courte durée à la fréquence de résonance du proton, entrainant une réorientation du moment magnétique total. Lorsque cette impulsion cesse, le système retourne vers son état d'équilibre. En relaxant, le moment magnétique total induit un courant alternatif dans une bobine générant le signal RMN observé. Le spectre résultant est composé de plusieurs pics dont la multiplicité procure des informations sur l'environnement local des noyaux (symétrie, nombre de proches voisins) et l'aire, le nombre de noyaux concernés par le signal.

Les spectres RMN ont été obtenus à 25°C à l'aide d'un spectromètre Brüker Avance III 400MHz. Le signal a été calibré sur celui du DMSO-d_6 à 2.5 ppm et les acquisitions ont été effectuées entre 0 et 12 ppm. Pour réaliser les analyses par RMN, 20 mg de matière ont été dissous dans 1mL de DMSO-d_6 à 80°C pendant une heure sous agitation. Pour permettre une meilleure dissolution de l'amidon thermoplastique, celui-ci a préalablement subit une étape de cryobroyage.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.6) Analyse morphologique

II.6.1) Microscopie électronique à balayage (MEB)

PRINCIPE

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de caractériser la surface d'un échantillon au moyen d'un faisceau d'électrons. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation de deux types d'électrons :

- les électrons secondaires qui sont émis par la surface de l'échantillon et donnent des informations relatives à sa topographie ;
- les électrons rétrodiffusés qui sont émis par le noyau des atomes de l'échantillon et donnent des informations quant à la composition chimique locale. Ces derniers étant sensibles au numéro atomique, les éléments les plus lourds réémettront plus d'électrons au contact du faisceau incident se traduisant par un contraste de phase plus brillant sur le cliché.

Les échantillons analysés ont été préparés par cryofracture des films. Une fine couche de carbone a ensuite été déposée sur la surface des échantillons pour les rendre conducteurs et éviter ainsi les effets de charge. Les observations MEB ont été réalisées au moyen d'un MEB de paillasse JCM 6000 de Jeol en électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération de 10kV.

ANALYSE D'IMAGES

Au cours de l'étude morphologique, l'évolution de la taille de la phase dispersée a été quantifiée par analyse d'images des clichés MEB à l'aide du logiciel ImageJ. Le contraste obtenu avec les électrons rétrodiffusés n'étant pas suffisant pour que le logiciel puisse distinguer précisément la phase dispersée, son contour a été reporté sur une feuille de papier calque, un exemple est présenté en Figure 2-13. L'image obtenue est ensuite analysée par le logiciel permettant ainsi d'obtenir la taille de chaque particule.

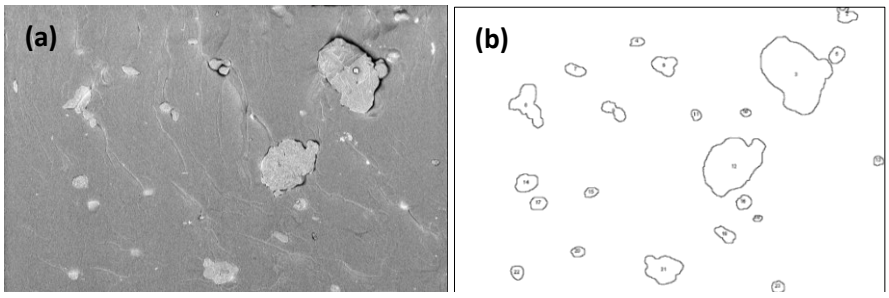


Figure 2-13: (a) Cliché MEB d'un composite en électrons rétrodiffusés et (b) contours de la phase dispersée

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.6.2) Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet une analyse morphologique et structurale du matériau à l'échelle nanométrique et atomique. Le principe du MET repose également sur l'interaction entre les électrons et la matière mais, à la différence du MEB, le faisceau d'électrons traverse un échantillon mince (environ 100 nm d'épaisseur). Le faisceau incident peut être soit diffracté par l'échantillon, donnant ainsi la figure de diffraction du matériau, soit transmis. C'est ce signal qui est utilisé pour l'imagerie, le contraste observé dépend principalement de la nature des atomes constituant l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été conduites afin de localiser les nanocharges au sein d'un mélange PO/TPS. Tous les échantillons ont été préparés par ultra microtomie à -120°C sur un appareil de marque Leica munie d'un couteau diamant. Les échantillons ont ensuite été transférés sur une grille en cuivre, puis métallisés par un fin dépôt carbone pour stabiliser l'échantillon sur la grille. Les observations ont été menées sur un MET TECNAI G2 20 (FEI) à une tension d'accélération de 200kV.

II.7) Analyse thermique

II.7.1) Analyse enthalpique différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle, ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry, permet d'observer les différents événements thermiques ayant lieu au sein d'un matériau, comme la fusion, la cristallisation ou encore la transition vitreuse, en mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence (capsule vide).

Dans ce travail, la température de transition vitreuse (T_g) a été prise à mi-hauteur du saut de capacité calorifique (C_p), les températures de fusion et de cristallisation T_f et T_c ont été relevées au maximum du pic. Le taux de cristallinité massique χ_c a été calculé à partir de la relation suivante (2.9):

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * \frac{1}{\omega_{PO}}\right) * 100 \qquad (2.9)$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion du matériau, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion d'un LLDPE supposé 100% cristallin ($\Delta H_f^0 = 293\ J/g$ (Wunderlich, 1980)) et ω_{PO} la fraction massique de polyoléfine.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les thermogrammes ont été obtenus avec une DSC Q2000 de TA Instruments calibrée à l'aide d'un échantillon d'indium de haute pureté suivant les procédures standards (T_{onset} = 156.6°C et ΔH_f = 28.45 J/g). Les essais ont été effectués sous atmosphère inerte avec des capsules haut volume hermétiques pour éviter tout départ d'eau. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à 10°C/min pour des températures allant de -80°C à 200°C.

II.7.2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre les variations de masse d'un échantillon (environ 10mg) lorsque celui-ci subit une montée en température. Les essais ont été réalisés sur un appareil de type TG209 F1 Libra de Netzsch sous atmosphère inerte. Dans chaque cas, le cycle démarre par une isotherme de 30 minutes à 25°C pour équilibrer le système, suivi d'une rampe de température à 10°C/min jusqu'à 700 °C.

II.8) Analyse mécanique

II.8.1) Analyse mécanique dynamique (DMA)

Le module d'Young des matériaux a été déterminé par analyse mécanique dynamique (DMA), cette technique étant plus précise que les essais de traction uniaxiale, notamment dans le cas d'élastomères. Lors d'un essai, le matériau est soumis à une déformation uniaxiale sinusoïdale de faible amplitude de type $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$. La réponse du matériau est elle aussi sinusoïdale, mais déphasée d'un angle δ et s'exprime de la manière suivante: $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$.

Plusieurs grandeurs peuvent ainsi être calculées :

- le module de conservation E' qui mesure l'élasticité du matériau. Il correspond à la réponse de l'échantillon en phase avec la sollicitation et est définit de la manière suivante : $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta$;
- le module de perte E'' qui est proportionnel à l'énergie dissipée par le matériau sous la forme de frottements visqueux. Il correspond à la réponse de l'échantillon déphasée de 90°, son expression est la suivante : $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta$;
- le facteur de perte visqueuse : $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les essais ont été réalisés à température ambiante, sur des éprouvettes en forme de barreau de 20 mm x 4 mm présentant une épaisseur variant entre 300 et 500 µm. La valeur donnée du module d'Young correspond à une moyenne obtenue sur 5 minutes, le taux de déformation initiale est compris entre 0,02 et 0,8% selon le matériau. Pour s'assurer de la répétabilité des résultats, chaque essai a été réalisé 5 fois.

II.8.2) Essais de traction uniaxiale

Le comportement en étirage uniaxial des matériaux a été déterminé au moyen d'une machine de traction de type Instron 4466 munie d'une cellule de capacité maximale de 100N. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante, sur des éprouvettes parallélépipédiques de 24 mm de longueur utile, 6 mm de largeur et une épaisseur pouvant varier entre 300 et 500 µm. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 14,4 mm/min soit une vitesse de déformation initiale $\dot{\varepsilon}$ de 0,01 s^{-1}. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, chaque essai a été réalisé 5 fois.

Au terme de chaque essai, l'évolution de la contrainte nominale $\sigma = \frac{F}{S_0}$ en fonction de la déformation nominale $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ est obtenue, F étant la force nécessaire pour déformer l'éprouvette, S_0 la section initiale de l'éprouvette, ΔL son allongement et L_0 sa longueur initiale. La contrainte seuil ainsi que l'allongement à la rupture sont ensuite déterminés à partir de courbes $\sigma = f(\varepsilon)$.

III) CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

Les matériaux qui ont été étudiés dans ce travail de thèse ont été caractérisés à l'aide des différentes techniques reportées ci-avant. Dans un premier temps, l'amidon sous sa forme native, c'est-à-dire sous forme de grain a été caractérisé. La seconde partie concerne son élaboration en un matériau thermoplastique et la caractérisation de ses propriétés thermomécaniques. Enfin, dans une troisième partie, les polyoléfines utilisées en mélange avec l'amidon thermoplastique seront présentées d'un point de vue structural et thermomécanique.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.1) Caractérisation de l'amidon

III.1.1) L'amidon natif

Les grains d'amidon se présentent sous la forme de polyèdres arrondis dont le diamètre moyen est de l'ordre de 10 µm (Figure 2-14). L'amidon de maïs possède une structure cristalline de type A (Figure 2-15), caractéristique des amidon provenant de céréales (van Soest et al. 1996).

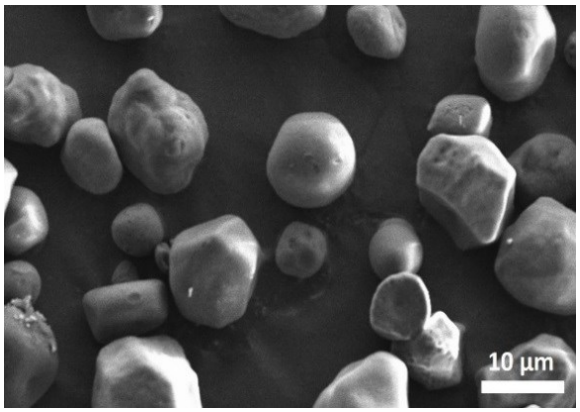


Figure 2-14: Cliché MEB de l'amidon de maïs

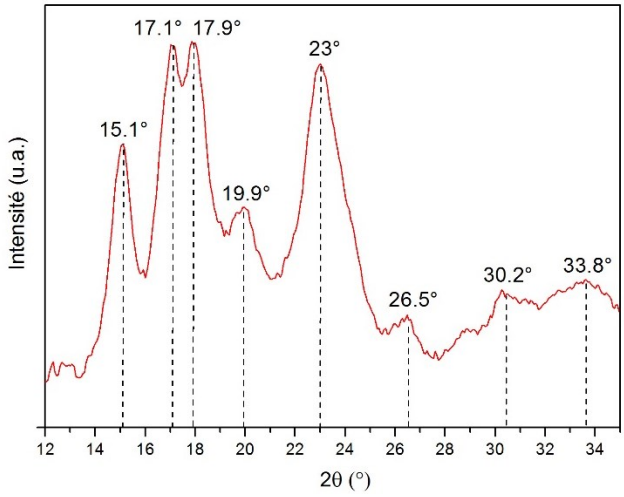


Figure 2-15: Diffractogramme de l'amidon de maïs

L'amidon étant un polymère très hydrophile, pour contrôler sa mise en œuvre, il est nécessaire de connaître le taux d'eau qu'il contient à l'état natif. Des analyses thermogravimétriques ont donc été conduites à cet effet, les résultats sont présentés sur la Figure 2-16. Deux pertes de masse sont observées. La première se situe entre 50 et 150°C et est associée à l'évaporation de l'eau. La mesure de la variation de masse indique que, dans les conditions de stockage, l'amidon natif contient 7 wt.-% d'eau. Vers 300°C, la masse chute brutalement, indiquant une dégradation des cycles glucosiques (X. Liu et al. 2013). Notons qu'à 700°C environ 15% de la masse subsiste. Ces résidus ont été identifiés comme étant du levoglucosan, du furfuran et des gaz (CO et CO_2) par Aggarwal et al. (Aggarwal et al. 1997). Sous atmosphère inerte, leur

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

dégradation survient aux alentours de 750°C , lorsque les essais sont réalisés sous oxygène, la combustion et la disparition de ces composés survient vers 500°C.

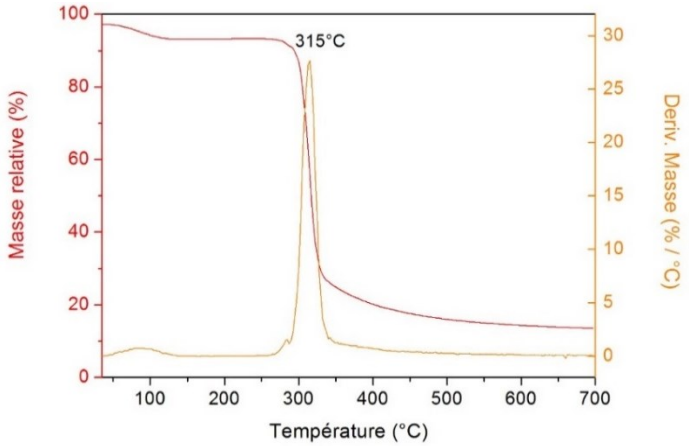


Figure 2-16: Courbes ATG de l'amidon natif

III.1.2) L'amidon thermoplastique

L'amidon natif est mélangé avec du glycérol dans le but de le plastifier et d'obtenir ainsi un matériau thermoplastique. Cette étape est réalisée par micro-extrusion. Comme nous l'avons vu précédemment, la mise en œuvre de l'amidon thermoplastique par voie plasturgique est plus complexe que celle des polymères traditionnels de par sa forte sensibilité au traitement thermomécanique et sa viscosité élevée. En effet, une diminution de la masse molaire moyenne en poids (M_w), associée à une scission des chaînes d'amylopectine (Liu et al. 2010), a été mise en évidence lorsque le traitement thermomécanique subi par l'amidon est trop important (Willett et al. 1997), engendrant une altération des propriétés finales du matériau. Il est donc nécessaire de déterminer les conditions d'extrusion permettant d'optimiser son comportement mécanique en limitant sa dégradation durant la mise en œuvre.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.1.2.1) Effet des conditions d'extrusion

L'amidon natif contenant 7 wt.-% d'eau a été mélangé avec du glycérol dans les proportions indiquées dans le Tableau 2-3. Plusieurs conditions d'extrusion ont été testées, elles sont résumées dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-3: Composition de l'amidon thermoplastique

Amidon (%b.s.)	Glycérol (%a.b.s.)	Eau (%a.b.s.)
62	31	7

%a.b.s.: pourcentage par rapport à la base sèche d'amidon

Tableau 2-4: Conditions d'extrusion de l'amidon thermoplastique

Effet de la vitesse de cisaillement	Effet de la température	Effet du temps de séjour
145°C, 5 min	100 rpm, 5 min	145°C, 100 rpm
→ 50 rpm	→ 130°C	→ 3 minutes
→ 100 rpm	→ 145°C	→ 5 minutes
→ 200 rpm	→ 160°C	→ 10 minutes

Pour la plupart des conditions d'extrusion, des joncs souples et transparents sont obtenus. Cependant, lorsque la vitesse de rotation des vis est fixée à 200 rpm, les joncs sont cassants et ont une teinte foncée, ce qui témoigne d'une dégradation importante de l'amidon. Cette condition d'extrusion sera donc écartée dans la suite de l'étude.

Les joncs sont ensuite thermocompressés dans le but d'obtenir des films. La structure de ces films a été caractérisée par diffraction des rayons X directement après l'étape de thermocompression. Ces analyses ont mis en évidence l'existence d'une structure cristalline de même type pour toutes les conditions d'extrusion (Figure 2-17) mais différente cependant de la forme native de l'amidon (Figure 2-15). Le traitement thermomécanique subit pendant la mise en œuvre permet donc une bonne déstructuration de l'amidon. La nouvelle forme cristalline présente dans les films est caractérisée par trois pics de diffractions situés à 2θ = 13.7, 18.3 et 21° et correspond à une forme cristalline de type V et serait causée par la recristallisation des chaînes d'amylose lors du refroidissement (van Soest et al. 1996). Les pics principaux situés à 2θ = 13.7 et 21° indiquent une prédominance de la structure de type V sous sa forme anhydre

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

(Va), la présence de la raie située à 2θ = 18.3° montre l'existence de la forme hydratée (Vh) (Figure 2-17). Notons que la structure cristalline des joncs et des films est similaire, indiquant que l'étape de thermoformage n'a pas d'influence sur la structure de l'amidon thermoplastique obtenu. Ainsi, dans la fenêtre de processabilité testée, les conditions d'extrusion n'ont pas d'effet significatif sur la structure résultante du TPS.

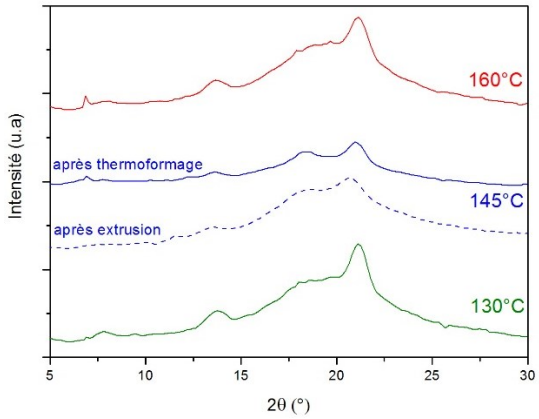


Figure 2-17: Diffractogramme des films de TPS extrudés à différentes températures

La Figure 2-18 résume les propriétés mécaniques évaluées juste après l'étape de thermoformage des différents films de TPS.

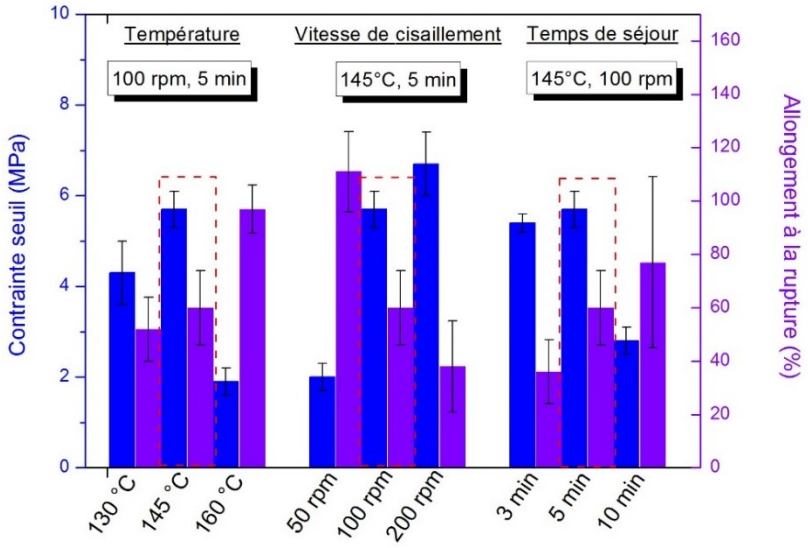


Figure 2-18: Propriétés mécaniques du TPS obtenu aux différentes conditions d'extrusion

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

Ces résultats montrent que la température d'extrusion a peu d'effet sur le comportement mécanique jusqu'à 145°C. À 160°C, une diminution de la contrainte seuil accompagnée d'une augmentation de l'allongement à la rupture est observée.
Une augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne une hausse de la contrainte seuil ainsi qu'une baisse de l'allongement à la rupture, 110 % à 50 rpm contre 40% à 200 rpm. Ceci peut être expliqué par une dégradation de l'amidon plus importante lorsque la vitesse de cisaillement augmente. L'influence du temps de séjour dans l'extrudeuse est faible lorsque celui-ci passe de 3 à 5 minutes. En revanche, pour un temps de séjour de 10 minutes, une chute de la contrainte seuil (5.7 MPa à 5 minutes contre 2.8 MPa à 10 minutes) avec une faible variation de l'allongement à la rupture est enregistrée.

L'étude du comportement mécanique montre donc des différences selon les conditions d'extrusion. Celles-ci peuvent s'expliquer par une dégradation plus ou moins importante de l'amidon, certaines conditions d'extrusion peuvent également permettre une meilleure plastification de l'amidon. Ces résultats semblent indiquer qu'extruder à 145°C pendant 5 minutes avec une vitesse de rotation des vis fixée à 100 rpm permet d'optimiser à la fois la contrainte seuil et l'allongement à la rupture. Dans la suite de ces travaux, les matériaux seront donc élaborés selon ces conditions d'extrusion.

III.1.2.2) Effet des conditions de stockage

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, après l'étape de thermocompression, les films d'amidon thermoplastique possèdent une structure de type V majoritairement présente sous sa forme anhydre (Va). L'amidon étant très hydrophile, celui-ci est susceptible d'absorber l'eau contenue dans l'air ambiant ce qui peut entraîner une réorganisation structurale lors de la phase de stockage des échantillons. Afin de déterminer si un changement a lieu, l'évolution structurale d'un film de TPS extrudé dans les conditions retenues a été suivie en fonction du temps de stockage à 58% RH par diffraction des rayons X (Figure 2-19).

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

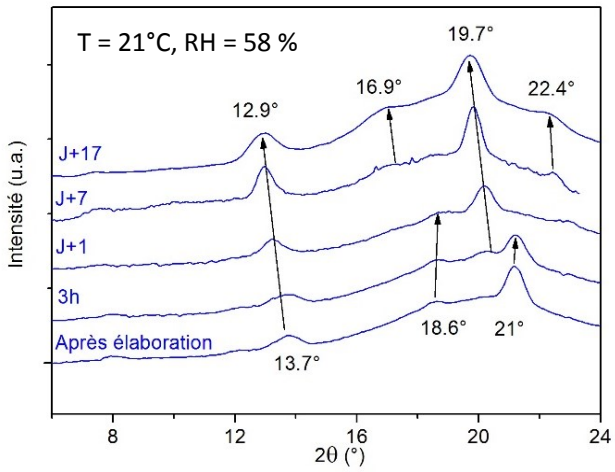


Figure 2-19: Evolution de la structure de l'amidon thermoplastique au cours du stockage

Ces diffractogrammes montrent qu'une évolution a effectivement lieu lors du stockage de l'amidon thermoplastique. En effet, dès 3 heures de stockage, la raie principale située à 21° est décalée vers des angles plus élevés et disparaît totalement après 1 jour de stockage. Une évolution similaire est observée dans le cas du pic à 18.6°. En revanche, on repère l'apparition d'une raie autour de 20.3° après 3 heures de stockage dont la position se stabilise à 19.7° dès 7 jours. Le pic initialement présent à 13.7° évolue vers des angles plus faibles et se stabilise à un angle de 12.9° après une semaine. Au bout de 7 jours, on note l'apparition de deux épaulements à 16.9° et 22.4°.

En comparant la structure à 7 et 17 jours de stockage, on ne décèle plus, ou peu, de changements structuraux. La structure formée après une semaine de stockage est donc stable. L'évolution structurale observée peut s'expliquer par une reprise en eau de l'amidon, engendrant une réorganisation de sa structure cristalline. En effet, l'indexation des raies de diffraction nous permet d'identifier la forme hydratée de la structure cristalline de type V, notée V_h (van Soest et al. 1996). La forme V_h se distingue de la structure V_a par son réseau d'amylose moins contracté que dans le cas de la forme anhydre et contient plus d'eau (Brisson et al. 1991). Une déconvolution du profil d'intensité a permis d'évaluer le taux de cristallinité à environ 6%.

Dans la suite de ce travail, un délai d'une semaine sera donc systématiquement respecté entre l'élaboration des matériaux contenant de l'amidon thermoplastique et leurs caractérisations thermomécaniques et structurales.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

Cette étude préliminaire a permis de déterminer les conditions de mise en œuvre et le temps de stabilisation de l'amidon thermoplastique. La prochaine étape de l'étude a consisté à caractériser l'amidon thermoplastique obtenu dans ces conditions.

II.1.2.3) Caractérisation de l'amidon thermoplastique optimisé

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la composition exacte de l'échantillon de TPS. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'eau au sein de l'amidon peut varier en fonction du temps et des conditions de stockage mais également en fonction de la teneur en glycérol (Schmitt et al. 2015, Lourdin et al. 1997). De plus, une exsudation du glycérol, c'est-à-dire une migration du glycérol vers la surface du film, peut également être observée durant la phase de stockage. Or les propriétés thermomécaniques dépendant directement du taux de plastifiant, il est nécessaire de déterminer le taux d'eau et de glycérol présent au sein de l'amidon thermoplastique après sa phase de stabilisation i.e. après 7 jours de stockage à 58% RH.

La quantification du taux de glycérol au sein de l'amidon thermoplastique a été réalisée par RMN ^{1}H. Le principe de la quantification est d'évaluer la quantité de glycérol à partir de l'aire d'un ou plusieurs de ses signaux. Le spectre RMN de l'amidon thermoplastique est représenté sur la Figure 2-20. Cinq signaux ont pu être associés à l'amidon et trois au glycérol (H. Liu et al. 2013), la valeur de leur déplacement chimique est reportée dans le Tableau 2-5. Le signal du glycérol observable entre 3.2 et 3.5 ppm étant confondu avec celui de l'eau, seuls ceux situés entre 4.2 et 4.5 ppm, notés G1 et G2, seront utilisés pour l'étalonnage. Les signaux notés A1, A2 et A3 seront utilisés pour repérer l'amidon, ceux-ci étant mieux définis et plus distincts.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

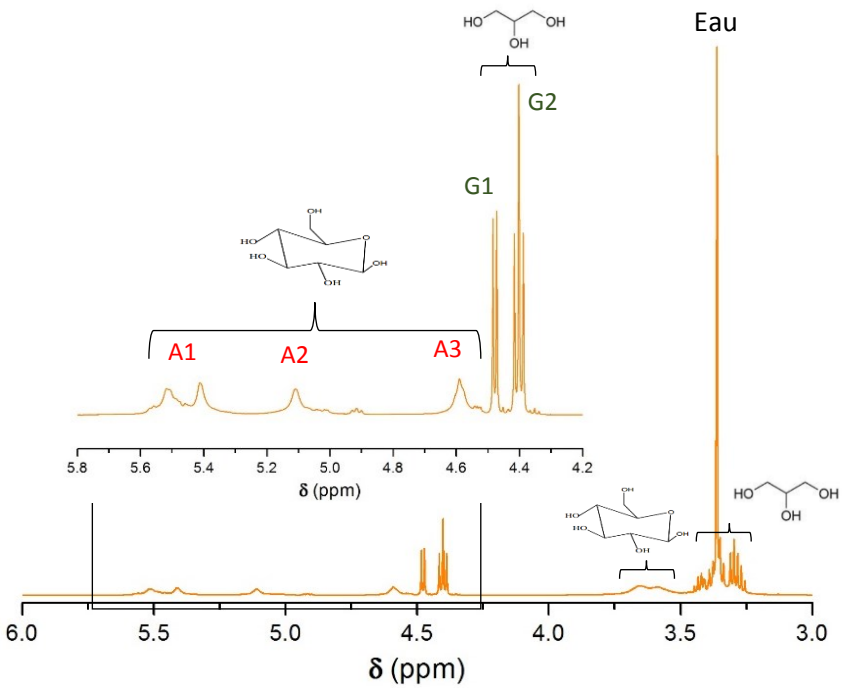


Figure 2-20: Spectre RMN ^{1}H de l'amidon thermoplastique

Tableau 2-5: Valeur du déplacement chimique δ des différents signaux

	δ (ppm)			
Amidon	5.51 / 5.40 **A1**	5.1 **A2**	4.59 **A3**	3.65 / 3.58
Glycérol	4.45 / 4.44 **G1**	4.39 / 4.38 / 4.36 **G2**		3.5 – 3.2

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Pour obtenir les droites d'étalonnage, cinq solutions contenant 20, 25, 30, 35 et 40 wt.-% de glycérol ont été spécialement préparées et analysées. L'aire des différents signaux a ensuite été intégrée et les rapports G1/Ai et G2/Ai avec i=1,2,3 ont été exprimés en fonction de la teneur en glycérol. Une régression linéaire nous permet finalement d'obtenir une droite représentative de la série. La Figure 2-21 illustre ce travail dans le cas du signal G1, le même protocole a été effectué dans le cas du signal G2. Au total, six courbes d'étalonnage ont donc été obtenues avec dans chaque cas un coefficient de corrélation compris entre 0.96 et 0.97.

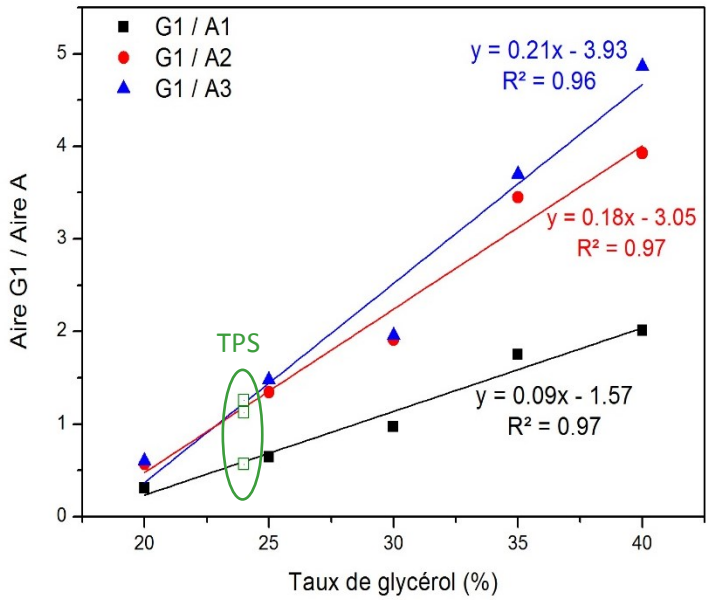


Figure 2-21: Droites d'étalonnage de la quantification par RMN 1H du glycérol pour le signal G1

En calculant les différents rapports d'aires dans le cas de l'amidon thermoplastique et en tenant compte de l'incertitude expérimentale, ces droites d'étalonnage nous permettent de déterminer un taux de glycérol proche de 25 ± 5 wt.-%.

Le taux d'eau contenu dans les films d'amidon thermoplastique a quant à lui été évalué par ATG. Ces analyses indiquent un taux d'eau d'environ 10 wt.-% après 7 jours de stockage.

Afin de caractériser les propriétés thermo-physiques du TPS (T_g, T_f) des analyses DSC ont été effectuées. Plusieurs protocoles ont été testés, néanmoins aucun d'entre eux n'a permis d'observer clairement la transition vitreuse et la fusion de la partie cristalline de l'amidon thermoplastique. Un exemple de thermogramme est présenté en Annexe 3.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En se plaçant dans des conditions bien particulières, Forssell et al. ont pu observer la transition vitreuse du TPS, dans le cas d'une plastification avec 29 wt.-% de glycérol, les auteurs ont montré que cette dernière transition ne peut être observée que pour une teneur en eau inférieure à 6 wt.-% (Forssell et al. 1997). Or, dans le cadre de cette étude, les films de TPS contiennent 10 wt.-% d'eau, ce qui pourrait expliquer le fait qu'aucune transition vitreuse n'ait pu être observée. En réalisant une première chauffe jusqu'à 150°C suivie d'un refroidissement très rapide, ce qui a permis de figer le matériau dans un état amorphe, Lourdin et al. ont pu observer la transition vitreuse d'un amidon thermoplastique plastifié avec 29 wt.-% de glycérol pour un taux d'eau évalué à 12 wt.-% aux alentours de 50°C. Ces deux études témoignent de la difficulté d'observer avec précision la transition vitreuse de l'amidon thermoplastique, celle-ci étant fortement dépendante du taux de plastifiants (Lourdin et al. 1997).

D'autres essais ont donc été réalisés en DMA, cette technique étant plus sensible que la DSC pour déterminer certaines transitions. Sur la Figure 2-22, une relaxation moléculaire a pu être observée vers -60°C. Une étude par spectroscopie diélectrique menée par Einfeldt et al. permet d'associer cette relaxation à une transition secondaire de l'amidon, celle-ci étant également observée dans le cas d'amidon plastifié uniquement avec de l'eau (Einfeldt et al. 2001). Einfeldt a observé une seconde relaxation vers 60°C qui pourrait plutôt être associée à la transition vitreuse de l'amidon. Cependant, dans notre étude, une observation précise de cette relaxation moléculaire est difficile du fait de la déshydratation du matériau survenant vers 50°C et se traduisant par une augmentation du module de conservation.

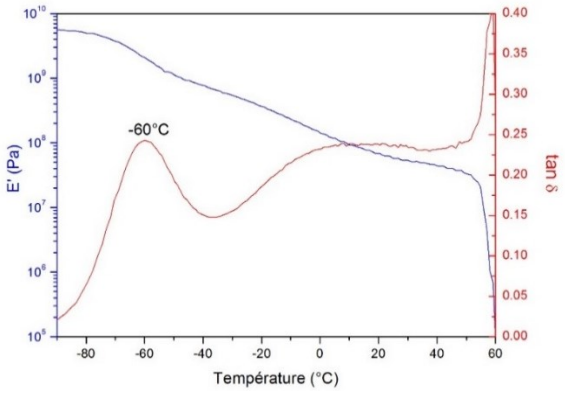


Figure 2-22: Evolution du module de conservation E' et de tan du TPS

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les propriétés mécaniques des films de TPS ont ensuite été évaluées et sont présentées sur la Figure 2-23 et dans le Tableau 2-6.

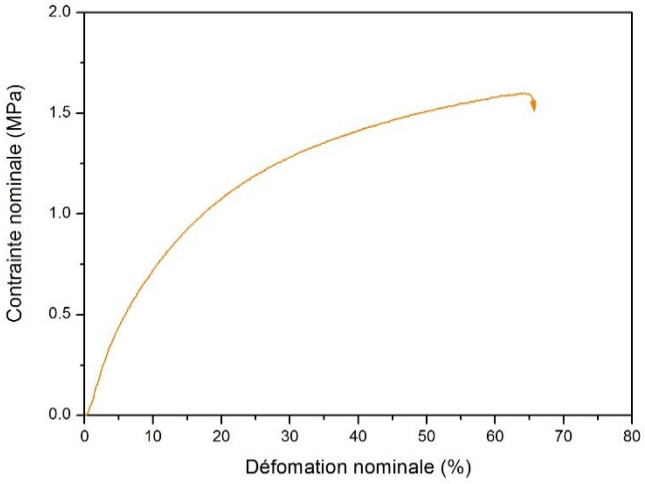


Figure 2-23: Comportement en traction uniaxiale du TPS

Tableau 2-6: Propriétés mécaniques du TPS

E* (MPa)	σ_y (MPa)	ε_b (%)
48 ± 3*	1.2 ± 0.1	65 ± 9

*Déterminé en DMA

L'amidon thermoplastique a un comportement ductile avec un allongement à la rupture de l'ordre de 60%. On peut constater le faible niveau de contrainte mis en jeu lors de l'essai de traction, la contrainte seuil étant de l'ordre de 1 MPa.

Les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique ont fait l'objet de plusieurs études. Schmitt et al., ont notamment montré que pour un amidon thermoplastique contenant 12 wt.-% d'eau et 24 wt.-% de glycérol, le module d'Young est de l'ordre de 1.5 MPa et l'allongement à la rupture proche de 115% (Schmitt et al. 2015). Dans une autre étude réalisée par Teyssandier et al., les propriétés mécaniques d'un amidon plastifié avec 30 wt.-% de glycérol sont sensiblement différentes puisque l'allongement à la rupture est d'environ 65% et le module d' Young est de 15 MPa (Teyssandier et al. 2012). Au travers de ces deux études, la variabilité des propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique est clairement mise en évidence. À taux de plastifiant comparable, le taux de déformation à la rupture peut chuter de moitié et le module d'Young peut augmenter d'un facteur 10. Il apparait donc difficile de pouvoir comparer les valeurs obtenues dans notre étude avec celle de la littérature.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les tensions de surface γ du film de TPS ont été mesurées au moyen de mesures d'angles de contact. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 2-7 avec γ^P la composante polaire et γ^D la composante dispersive. Le caractère polaire de l'amidon est mis en évidence par la valeur élevée de sa composante polaire. Pour comparaison la valeur du LLDPE, considéré hydrophobe, déterminée selon la même méthode est de 5 $mJ.m^{-2}$ seulement.

Tableau 2-7: Tensions de surface du TPS

	TPS
γ^P ($mJ.m^{-2}$)	36 ± 2
γ^D ($mJ.m^{-2}$)	32 ± 1
γ ($mJ.m^{-2}$)	68 ± 2

La densité du TPS a été déterminée par la méthode de la double pesée. Une valeur de 1.58 ± 0.28 a été déterminée. Notons que la densité d'un amidon de blé plastifié avec 35% de glycérol est de 1.34 (Schwach 2004), ce qui est en cohérence avec la valeur déterminée dans cette étude.

III.2) Les polyoléfines

III.2.1) Caractérisation des polyoléfines

Quatre polyoléfines (PO) ont été utilisées en mélange avec l'amidon thermoplastique (TPS) : un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) et trois copolymères d'éthylène et d'acétates de vinyle (EVA) contenant différents taux de groupements acétates. Cette prochaine partie a pour objectif de présenter les propriétés de ces matériaux.

Les diffractogrammes des polyoléfines mettent en évidence deux comportements (Figure 2-24). Dans le cas du LLDPE et de l'EVA18, deux raies de diffraction situées à $2\theta = 21.5°$ et 23.8° attribuées à la diffraction des plans (110) et (200) de la maille orthorhombique du polyéthylène sont observées, indiquant l'existence d'une partie cristalline de même structure. Dans le cas de l'EVA18, ce sont donc les motifs éthylène qui assurent la partie cristalline. Les diffractogrammes des EVA70 et EVA90 montrent, quant à eux un halo amorphe centré en $2\theta = 20°$, témoignant de la nature amorphe de ces deux matériaux.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

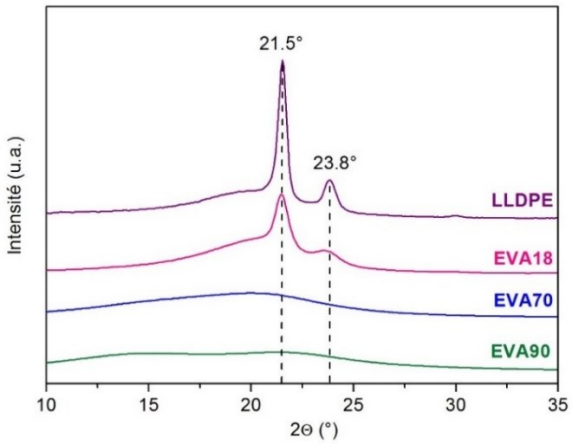


Figure 2-24: Diffractogrammes des polyoléfines

Ces résultats sont confirmés par les analyses DSC (Figure 2-25) où un endotherme associé à la fusion de la partie cristalline est observé à 122°C dans le cas du LLDPE et à 85°C pour l'EVA18. Les températures caractéristiques ainsi que les taux de cristallinité χ_c sont résumés dans le Tableau 2-8.

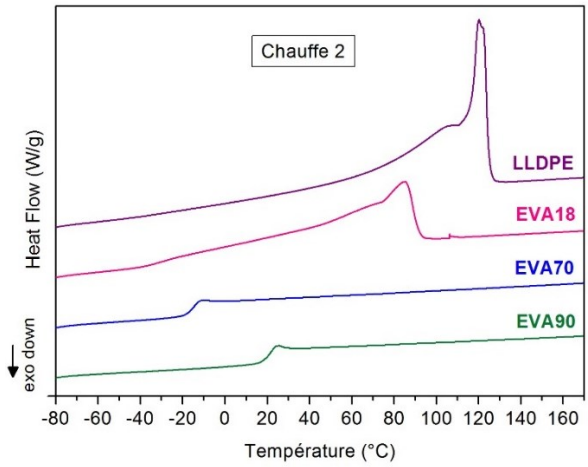


Figure 2-25: Thermogrammes des polyoléfines (10°C/min, 2ième chauffe)

Tableau 2-8: Propriétés thermiques en seconde chauffe des polyoléfines

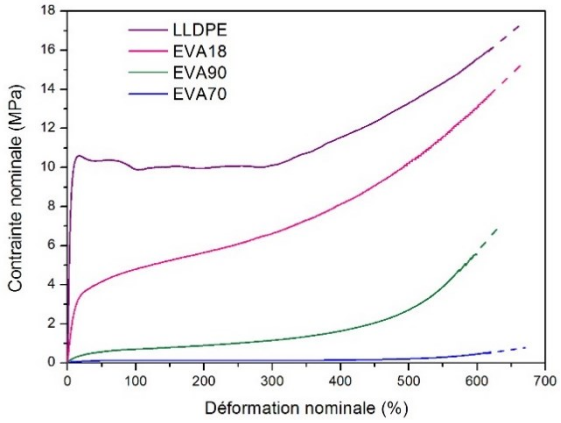
	Tf (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	χ_c (%)
LLDPE	122 ± 1	ND*	108 ± 1	36 ± 1
EVA18	85 ± 1	ND*	65 ± 1	22 ± 2
EVA70	X	-13 ± 1	X	0
EVA90	X	20 ± 2	X	0

*ND : non détectée

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le comportement en traction uniaxiale des polyoléfines est présenté sur la Figure 2-26 et dans le Tableau 2-9. Les courbes contrainte-déformation mettent en évidence le comportement ductile des quatre polyoléfines avec un allongement à la rupture supérieur à 600% dans chaque cas. Le LLDPE et l'EVA18 présentent un comportement classique de polymère semi-cristallin étiré entre T_g et T_f. L'EVA70 a le comportement caractéristique d'un polymère amorphe à l'état caoutchoutique avec un module d'Young et une contrainte seuil inférieurs à 1 MPa. L'EVA90 présente quant à lui des niveaux de contraintes légèrement plus élevés que ceux de l'EVA70 lié à sa transition vitreuse proche de la température ambiante.

Tableau 2-9: Propriétés mécaniques des polyoléfines



	Contrainte seuil (MPa)	Module d'Young (MPa)
LLDPE	9.59 ± 1.36	388 ± 41
EVA18	4.02 ±0.03	54 ±1
EVA70	0.13 ± 0.03	0.79 ± 0.02
EVA90	0.5 ± 0.06	186 ± 20

Figure 2-26: Comportement mécanique des polyoléfines

Des mesures d'angles de contact ont permis de déterminer les tensions de surface des différentes polyoléfines qui révèlent, comme attendu, une augmentation de la composante polaire avec l'augmentation du taux de groupements acétates dans l'EVA (Tableau 2-10).

Tableau 2-10: Tensions de surface des polyoléfines

	LLDPE	EVA 18	EVA70	EVA90
γ^P (mJ.m^{-2})	5 ± 2	3 ± 2	11 ± 1	18 ± 2
γ^D (mJ.m^{-2})	27 ±2	36 ±1	25 ± 1	35 ± 1
γ (mJ.m^{-2})	33 ± 1	39 ± 2	36 ± 3	55 ± 2

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2.2) Interactions entre l'EVA et le glycérol

Lors de la mise en œuvre des mélanges PO/TPS, le glycérol et l'amidon sont mélangés manuellement avant d'ajouter les granulés de polyoléfine. Les EVAs étant polaires, l'objectif de la prochaine partie est de déterminer si le glycérol utilisé pour plastifier l'amidon pourrait migrer dans la phase EVA lors de l'élaboration. L'existence potentielle d'interactions entre l'EVA et le glycérol a été étudié par Visentini et al. dans le cas d'un EVA contenant 28 wt.-% de groupements acétates mélangé à 1 wt.-% de glycérol (Visentini et al. 2015). Les auteurs ont observé une hausse du module de conservation en DMA dans le régime caoutchoutique qu'ils attribuent à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements polaires de l'EVA et le glycérol. Le mouvement des chaînes serait donc gêné par la formation d'un tel réseau entraînant une hausse du module de conservation. Cette hausse est cependant relativement faible puisqu'on note un écart maximal inférieur à 5 %. Il convient donc de déterminer si ce type de liaisons se forme également dans le cas d'EVAs contenant un taux élevé de groupements acétates et pour un taux de glycérol de l'ordre de 30 wt.-%. En plus de modifier les propriétés mécaniques de l'EVA, une affinité du glycérol avec l'EVA entrainerait une migration de ce dernier dans l'EVA, ce qui aurait pour effet de diminuer le taux de plastification de l'amidon thermoplastique.

Des matériaux contenant de l'EVA mélangé à différents taux de glycérol ont donc été extrudés selon les conditions d'élaboration précédemment déterminées. Une méthode possible pour mettre en évidence la formation de liaisons entre l'EVA et le glycérol est de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse. En effet, une modification de la T_g serait le signe d'un mélange miscible, ou partiellement miscible, entre l'EVA et le glycérol.

Les essais ont été réalisés avec l'EVA90 car il contient le plus de groupements acétates. Trois taux de glycérol ont été testés : 5, 10 et 30 wt.-% Tableau 2-11.

Tableau 2-11: Composition des mélanges EVA90/glycérol

#	EVA90 (wt.-%)	Glycérol (wt.-%)
EVA90 gly5	95	5
EVA90 gly10	90	10
EVA90 gly30	70	30

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Des analyses thermogravimétriques ont d'abord été réalisées pour déterminer l'effet du glycérol sur la stabilité thermique des EVAs (Figure 2-27).

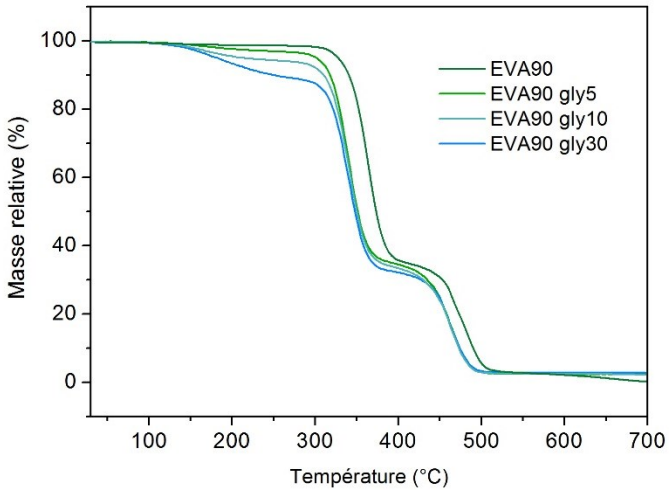


Figure 2-27: Courbes ATG de l'EVA90 avec des taux de glycérol variant de 0 à 30 wt.-%

Les résultats mettent en évidence trois étapes de dégradation. Une première perte de masse entre 100 et 280°C est observée uniquement en présence de glycérol et est donc associée à sa perte. On note ainsi une perte de masse de l'ordre de 4 et 7% lorsque l'EVA90 est mélangé avec respectivement 5 et 10% de glycérol. Par ailleurs, cette perte de masse n'est que de 12% pour le matériau extrudé avec 30% de glycérol alors qu'une valeur plutôt de l'ordre de 30% serait attendue. Cette différence peut provenir du protocole d'élaboration des matériaux. En effet, le glycérol et les granulés d'EVA sont d'abord mélangés manuellement avant d'être introduits dans la micro-extrudeuse. Dans le cas de taux de glycérol élevés, ce dernier aura tendance à adhérer aux parois du bêcher ainsi qu'à la chambre d'insertion alors que lorsque sa quantité est faible, la surface des granulés d'EVA est suffisante pour permettre son adsorption. Ainsi, seule une partie du glycérol sera introduite dans la micro-extrudeuse. Cependant, même si la quantité de glycérol au sein du matériau n'est pas similaire à la masse initiale, on retrouve une quantité non négligeable de glycérol dans chaque mélange. Les deuxième et troisième étapes de dégradation observées sur la Figure 2-27 sont associées à la dégradation de l'EVA. Le second palier de dégradation (300 à 380°C) correspond à l'élimination des groupements acétates de l'EVA. Ce processus aboutit à la formation d'un polyène (squelette carboné non-saturé) qui se dégrade entre 400 et 500°C (Rimez et al. 2008). Ces étapes de dégradation surviennent à des températures légèrement plus faibles dans le cas des mélanges contenant du glycérol ce qui pourrait être plutôt lié à une dégradation du matériau lors de l'extrusion.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La Figure 2-28 présente les thermogrammes DSC des mélanges EVA/glycérol. Aucune évolution notable de la T_g de l'EVA90 est observée que ce soit avec ou sans glycérol (Figure 2-28; Tableau 2-12), le glycérol n'a donc pas d'effet plastifiant sur l'EVA90. Ces résultats suggèrent plutôt la présence d'un mélange biphasé dans lequel le glycérol se regrouperait sous la forme de domaines au sein de la matrice EVA. À partir de cette étude, on peut donc supposer que, lors de l'élaboration, le glycérol ira préférentiellement dans la phase amylacée plutôt que dans la phase EVA.

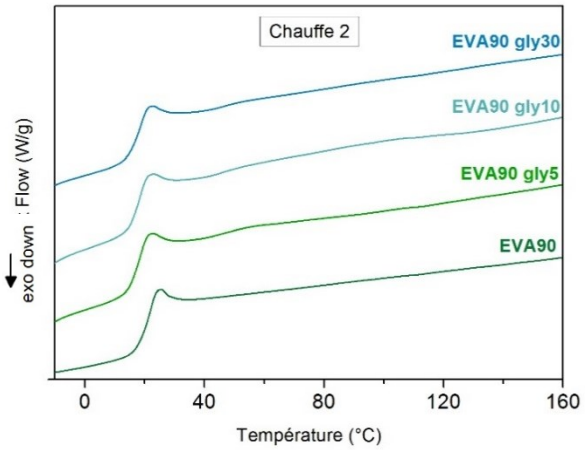


Figure 2-28: Courbes DSC de l'EVA90 avec des taux de glycérol variant de 0 à 30 wt.-%

Tableau 2-12: Tempértaure de transition vitreuse de l'EVA90 avec des taux de glycérol variant de 0 à 30 wt.-%

	Tg (°C)
EVA90	20
EVA90 gly5	17
EVA90 gly10	16
EVA90 gly30	17

III.3) Caractérisation des nanocharges

Les tensions de surface des nanocharges ont été déterminées par mesures d'angle de contact sur des pastilles réalisées selon la méthode détaillée précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-13.

Tableau 2-13: Tensions de surface des nanocharges

	$CaCO_3^P$	$CaCO_3^{NP}$
γ^P (mJ.m^{-2})	40 ±2	4 ±2
γ^D (mJ.m^{-2})	34 ±1	32 ±3
γ (mJ.m^{-2})	74 ±2	36±3

La littérature reporte une tension de surface du carbonate de calcium non traité de 70 mJ.m^{-2}et de 28 mJ.m^{-2} dans le cas des nanocharges traitées (Morel 2010). Ces résultats sont en bon accord avec le résultat

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

obtenu dans notre étude dans le cas des nanocharges $CaCO_3^P$. On note cependant un écart entre la valeur de la littérature et celle déterminée expérimentalement pour les nanocharges $CaCO_3^{NP}$ (36 ± 3 mJ.m^{-2} vs. 28 mJ.m^{-2}). Cet écart peut être dû à l'étape de compression des poudres précédant les mesures qui a pu engendrer des rugosités sur la surface du substrat et modifier ainsi les valeurs.

La structure des $CaCO_3$ est présentée sur la Figure 2-29 et est caractérisée par deux raies de diffraction situées à 2θ = 23 et 29.5°.

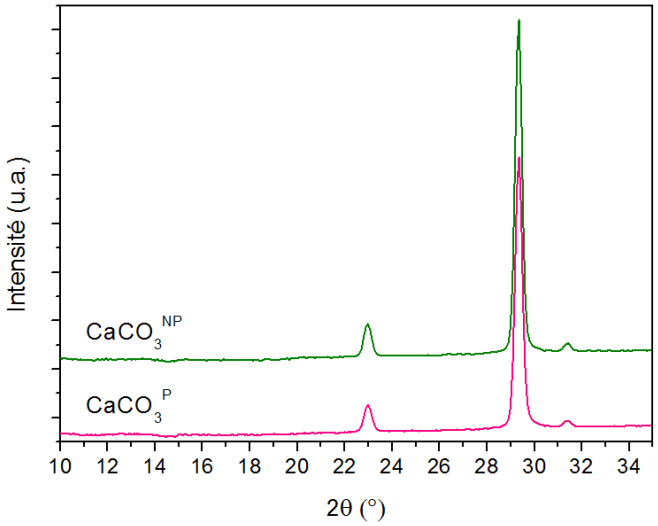


Figure 2-29: Diffractogramme des $CaCO_3$

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- Les conditions d'extrusion optimisées pour le TPS ont été déterminées: 145°C, 100 rpm, 5 min.

- Un polyéthylène et trois copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), dont la polarité varie selon le taux de groupements acétate, sont utilisés en mélange avec l'amidon thermoplastique (TPS).

- Des nanocharges sphériques de carbonate de calcium polaires et non-polaires ont été sélectionnées, notées $CaCO_3^P$ et $CaCO_3^{NP}$.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 3 : RELATIONS ELABORATION, MORPHOLOGIE ET PROPRIETES MECANIQUES DE MELANGES A BASE D'AMIDON

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des mélanges polyoléfine / amidon thermoplastique (TPS). Le TPS et la polyoléfine forment un mélange incompatible dont les propriétés vont dépendre de nombreux facteurs tels que les propriétés intrinsèques et le taux de chaque composant, leur adhésion mais également la morphologie du mélange obtenu. Matzinos et al. ont en effet montré qu'une diminution de la taille de la phase dispersée amylacée permettait d'améliorer la résistance à la traction et le module d'Young d'un mélange PE/TPS (Matzinos et al. 2001). De plus, St-Pierre et al. ont montré qu'en assurant un bon contrôle de la morphologie, de meilleures propriétés à la rupture pouvaient être atteintes dans le cas de mélanges PE/TPS (St-Pierre et al. 1997). Ces études mettent en lumière l'importance de la maîtrise de la morphologie dans l'amélioration des propriétés mécaniques de mélanges immiscibles. Généralement, un agent compatibilisant est ajouté au mélange dont le rôle est de diminuer la tension interfaciale afin de faciliter la dispersion de la phase dispersée dans la matrice, mais également de créer des liaisons chimiques et/ou physiques entre les deux phases dans le but d'améliorer l'adhésion. L'interface apparaît donc comme un paramètre clé dans l'amélioration des propriétés mécaniques de mélanges incompatibles puisqu'elle impacte à la fois la morphologie et l'adhésion entre les deux phases. Ainsi l'intérêt de ce travail est de moduler les propriétés de l'interface en modifiant la polarité de la polyoléfine de manière à déterminer dans un premier temps, son rôle sur la morphologie des mélanges PO/TPS puis, dans un second temps, son effet sur les propriétés mécaniques.

Ainsi, la première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de la morphologie des mélanges PO/TPS. En particulier, l'influence de paramètres tels que la formulation du mélange et les conditions d'élaboration sur la morphologie sera étudiée.

Dans une seconde partie, nous nous concentrerons plus particulièrement sur l'effet de l'interface sur le comportement mécanique des mélanges par le biais d'essais de traction et de caractérisations structurales par SAXS et WAXS réalisées in situ sous rayonnement synchrotron.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

I) ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DES MELANGES

L'étude bibliographique a permis de montrer l'existence de différents paramètres qui vont impacter de manière plus ou moins significative le développement de la morphologie de mélanges immiscibles, et plus particulièrement la taille des domaines de la phase dispersée. Il existe différents modèles permettant d'estimer le rayon de la phase dispersée R parmi lesquels nous pouvons citer le modèle de Wu qui la relie à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, aux viscosités de la matrice η_m et de la phase dispersée η_d ainsi qu'à la tension interfaciale γ_{12} (3.1).

$$R = \frac{\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} 4 \left[\frac{\eta_d}{\eta_m}\right]^{\pm 0.84} \quad (3.1)$$

L'objectif de la prochaine partie est donc de déterminer dans quelle mesure ces paramètres peuvent impacter le développement de la morphologie des mélanges. L'effet des proportions sera également étudié puisque de celles-ci vont dépendre le type de morphologie obtenue. Il est évident que d'autres données vont entrer en compte dans le développement de la morphologie, comme par exemple l'élasticité des polymères de départ. En effet, l'élasticité de la matrice favorise la déformation de la phase minoritaire tandis qu'une phase dispersée élastique résiste à la déformation (Mighri et al. 1998). Notons que dans le cadre de cette étude celle-ci n'a pas été prise en compte malgré son effet non négligeable, comme cela sera mis en évidence ultérieurement.

Cette étude sera réalisée dans le cas de mélanges PO / TPS (80 /20), notés 80 PO, dont le TPS a été plastifié avec 30 wt.-% de glycérol et 7 wt.-% d'eau. Les mélanges ont été mis en œuvre, sauf mention contraire, dans des conditions d'extrusion dites de référence (100 rpm, 5min et 145°C) qui ont été déterminées pour le TPS (Chapitre 2). Notons que l'élaboration du mélange a été réalisée en une seule étape en mélangeant d'abord l'amidon et le glycérol manuellement avant d'ajouter les granulés de polyoléfine, le tout étant ensuite introduit dans l'extrudeuse. Après une caractérisation des propriétés rhéologiques et des tensions interfaciales des matériaux parents, l'effet du rapport de viscosité sur la morphologie sera étudié en faisant varier la viscosité de la polyoléfine d'une part et celle de la phase dispersée d'autre part. L'effet des conditions d'élaboration sera étudié sur une gamme de vitesse de cisaillement toutefois limitée, liée aux capacités restreintes de la micro-extrudeuse. L'effet de la tension interfaciale et des proportions seront ensuite examinés.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.1) Caractérisation rhéologique et interfaciale des matériaux parents

I.1.1) Comportement rhéologique

Afin de déterminer les paramètres initiaux mis en jeu dans le modèle de Wu, le comportement rhéologique des matériaux parents a été étudié. Des mesures de viscosité à 145°C ont été réalisées sur les polyoléfines au moyen d'un rhéomètre plan-plan et d'un rhéomètre capillaire. Les mêmes essais n'ont pas pu être menés sur l'EVA18 dû à un manque de matière. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-1. La courbe du TPS est, quant à elle, issue de la littérature. En effet lors des essais réalisés en laboratoire, la montée en température a entraîné une déshydratation du TPS empêchant sa fusion. Dans une étude réalisée par Martin et al., le comportement rhéologique d'un TPS issu de l'amidon de blé élaboré selon différentes conditions d'extrusion et taux de plastifiants, a été déterminé au cours de l'extrusion puis modélisé par une loi puissance (Martin et al. 2003). La courbe présentée sur la Figure 3-1 correspond à un TPS élaboré dans les conditions les plus proches de notre étude. Il a ainsi été plastifié à 150°C avec 35% de glycérol et 10% d'eau, l'énergie mécanique spécifique (EMS), caractérisant l'intensité du traitement thermomécanique subie par le matériau lors de la mise en œuvre, est de 455 kWh/t contre 500 dans notre cas.

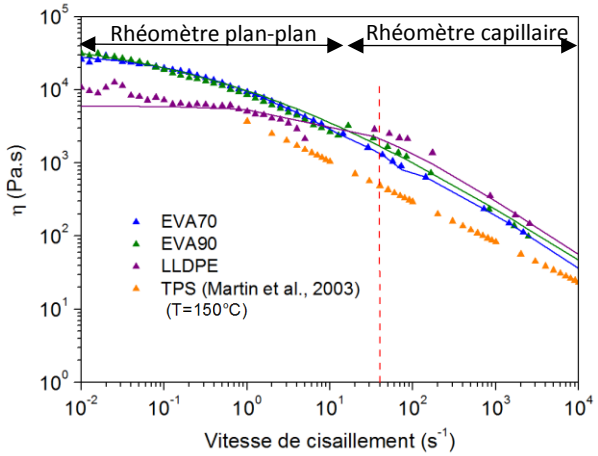


Figure 3-1: Comportement rhéologique des matériaux parents à 145°C

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le modèle de Carreau (3.2) a été utilisé pour modéliser l'évolution de la viscosité des polyoléfines en fonction de la vitesse de cisaillement :

$$\eta = \eta_0[1 + (\tau\dot{\gamma})^a]^{\frac{m-1}{a}} \quad (3.2)$$

avec η la viscosité en Pa.s, η_0 la viscosité newtonienne en Pa.s, τ le temps de relaxation en s, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement en s^{-1}, a un paramètre d'ajustement et m l'indice de pseudo-plasticité.

Les paramètres utilisés pour modéliser le comportement rhéologique des polyoléfines ainsi que le coefficient d'auto corrélation R^2 sont présentés dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1: Valeurs des paramètres du modèle de Carreau

	η_0 (Pa.s)	τ (s)	a	m	R^2
LLDPE	6000	0.05	0.70	0.25	0.890
EVA70	32206	2.35	0.55	0.30	0.996
EVA90	55000	1.00	0.30	0.25	0.988

Dans les trois cas, une bonne continuité peut être observée entre les résultats obtenus avec les deux types de rhéomètre. Les polyoléfines présentent toutes un comportement de type rhéofluidifiant, avec la présence d'un plateau newtonien plus marqué dans le cas du LLDPE que pour les EVAs comme le traduit son temps de relaxation plus faible. Nous pouvons également remarquer que l'EVA70 et l'EVA90 ont un comportement rhéologique très similaire. La valeur de la viscosité de chaque composant à 40 s^{-1}, vitesse de cisaillement lors de nos essais, est reportée dans le Tableau 3-2. Il apparaît que le LLDPE est la polyoléfine la plus visqueuse, puis vient l'EVA 90 et enfin l'EVA70, le TPS est, quant à lui, le moins visqueux.

Tableau 3-2 : Viscosité des matériaux parents à 145°C et 40s^{-1} déterminée avec les rhéomètres et la miscro-extrudeuse, l'écart relatif entre les deux valeurs est donnée entre parenthèses

	$\eta_{rhéomètre}$ (kPa.s)	$\eta_{extrudeuse}$ (kPa.s)	Ecart relatif (%)
LLDPE	2.1	1.7 ± 0.1	15
EVA18	n.d*	1.4 ± 0.1	-
EVA70	1.3	1.1 ± 0.1	15
EVA90	1.7	1.2	29
TPS	0.4**	0.8 ± 0.1	50

* non déterminée ** Martin et al. 2003

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Un logiciel développé par la société DSM Xplore permet d'enregistrer et de calculer des données rhéologiques, comme la viscosité, durant la mise en œuvre. Afin de confirmer les résultats obtenus précédemment, et d'obtenir des données pour l'EVA18 et le TPS, l'ensemble des matériaux a été extrudé dans les conditions d'élaboration de référence (Figure 3-2).

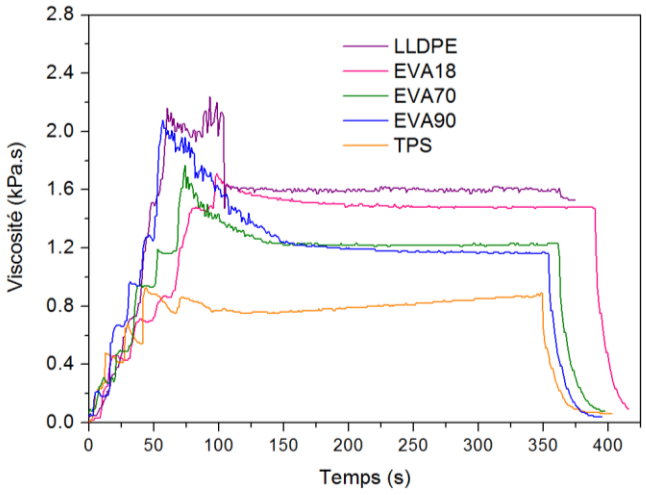


Figure 3-2: Courbes de viscosité enregistrées lors de la mise en œuvre par micro-extrusion

Nous pouvons constater que la viscosité des composants suit le même classement et sont du même ordre de grandeur que les mesures réalisées avec les rhéomètres, ce qui procure une certaine fiabilité aux valeurs enregistrées lors de l'extrusion. La valeur de la viscosité des matériaux obtenue au plateau est reportée dans la seconde colonne du Tableau 3-2. Les valeurs déterminées avec la micro-extrudeuse sont systématiquement plus faibles (entre 20 et 40%) que celles obtenues avec les rhéomètres. La viscosité calculée lors de l'extrusion est déduite de la valeur du couple qui dépend elle-même du taux de remplissage de la chambre de la micro-extrudeuse. À partir des valeurs de densité, la masse de polymère à introduire pour obtenir un taux de remplissage similaire a été calculée. Toutefois, la valeur du couple étant très sensible au taux de remplissage de la chambre, des variations peuvent survenir entre les différents matériaux et expliquer les écarts observés entre les valeurs obtenues avec les rhéomètres et la micro-extrudeuse, ceci malgré des précautions prises pour à chaque fois se placer dans des conditions expérimentales similaires. Dans le cas du TPS, la viscosité mesurée lors de l'extrusion est de 50% supérieure à celle donnée par la littérature. Ceci peut être expliqué par une température d'extrusion et un taux de plastifiant plus faible que celui utilisé dans l'étude de Martin et al., donnant lieu à un TPS plus visqueux.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les mesures données par la micro-extrudeuse permettent donc d'obtenir la viscosité de l'ensemble des matériaux dans les conditions expérimentales de l'étude. Bien que les valeurs obtenues avec les rhéomètres soient plus fiables, une cohérence dans les résultats existe entre les deux techniques et, de ce fait, ce seront les valeurs de viscosité déterminées par la micro-extrudeuse qui seront utilisées dans la suite de l'étude.

I.1.2) Tension interfaciale

Afin d'évaluer l'impact des propriétés de l'interface sur le développement de la morphologie, quatre polyoléfines de polarités différentes ont été utilisées : un LLDPE et trois EVAs contenant 18, 70 et 90 wt% de groupements acétates (Tableau 3-3). La valeur de la tension interfaciale entre les TPS et les différentes polyoléfines est présentée dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3: Valeur des tensions interfaciales entre le TPS et les polyoléfines

Polyoléfine	Tension interfaciale γ_{12} ($mJ.m^{-2}$)
LLDPE	29
EVA18	23
EVA70	14
EVA90	6

Comme attendu, une diminution de la tension interfaciale est observée lorsque la polarité de la polyoléfine augmente, passant de 29 $mJ.m^{-2}$ pour le LLDPE à 6 $mJ.m^{-2}$ pour l'EVA90. L'utilisation d'une polyoléfine plus polaire devrait permettre une modulation des propriétés de l'interface, même si, selon la classification établie par Li, la valeur de la tension interfaciale reste élevée et caractéristique de mélanges incompatibles (> 5$mJ.m^{-2}$) (Li et al. 2002).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.2) Effet de la viscosité sur la morphologie des mélanges

Plusieurs études se sont intéressées au rôle du rapport de viscosité dans le développement de la morphologie de mélanges immiscibles, sa valeur étant à priori directement liée à la taille de la phase dispersée (Favis & Chalifoux 1987). En effet, si celui-ci est trop élevé, aucune rupture de gouttelettes ne peut avoir lieu et en résulte une morphologie grossière. Selon Wu, un rapport de viscosité proche de l'unité permettrait d'obtenir une phase dispersée de faible diamètre (Wu 1987). D'autres études réalisées dans le cas de mélanges contenant de l'amidon thermoplastique ont néanmoins montré qu'un rapport de viscosité inférieur à 1 donnerait lieu à une réduction de la taille de la phase dispersée (Tena-Salcido et al. 2008).

L'objectif de la partie suivante est donc de déterminer l'impact du rapport de viscosité en faisant varier d'une part la viscosité de la matrice constituée de polyoléfine et, d'autre part, celle du TPS au travers du taux de glycérol.

I.2.1) Effet de la viscosité de la polyoléfine

Le rapport de viscosité a dans un premier temps été modifié en faisant varier la viscosité de la polyoléfine. Pour cela, l'amidon thermoplastique a été mélangé avec deux EVAs, l'EVA68 et l'EVA70, contenant le même taux de groupements acétates (70 wt.-%) mais possédant une viscosité plus faible (0.7 kPa.s contre 1.1 kPa.s). Ainsi, à 40 s^{-1}, cela permet une variation de la viscosité de l'ordre de 35% tout en s'affranchissant d'une modification de la polarité de la PO. Malgré la variation de la viscosité, le modèle de Wu prévoit un rayon de phase dispersée de l'ordre de 2 µm dans les deux cas, en considérant que l'EVA68 et l'EVA70 possèdent une tension de surface similaire, de l'ordre de 14 $mJ.m^{-2}$. Ainsi, la variation de viscosité impliquée dans cette étude ne semble pas suffisante pour impacter la morphologie des mélanges.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La morphologie des mélanges 80 EVA70 et 80 EVA68 est présentée sur la Figure 3-3a et la Figure 3-3b respectivement.

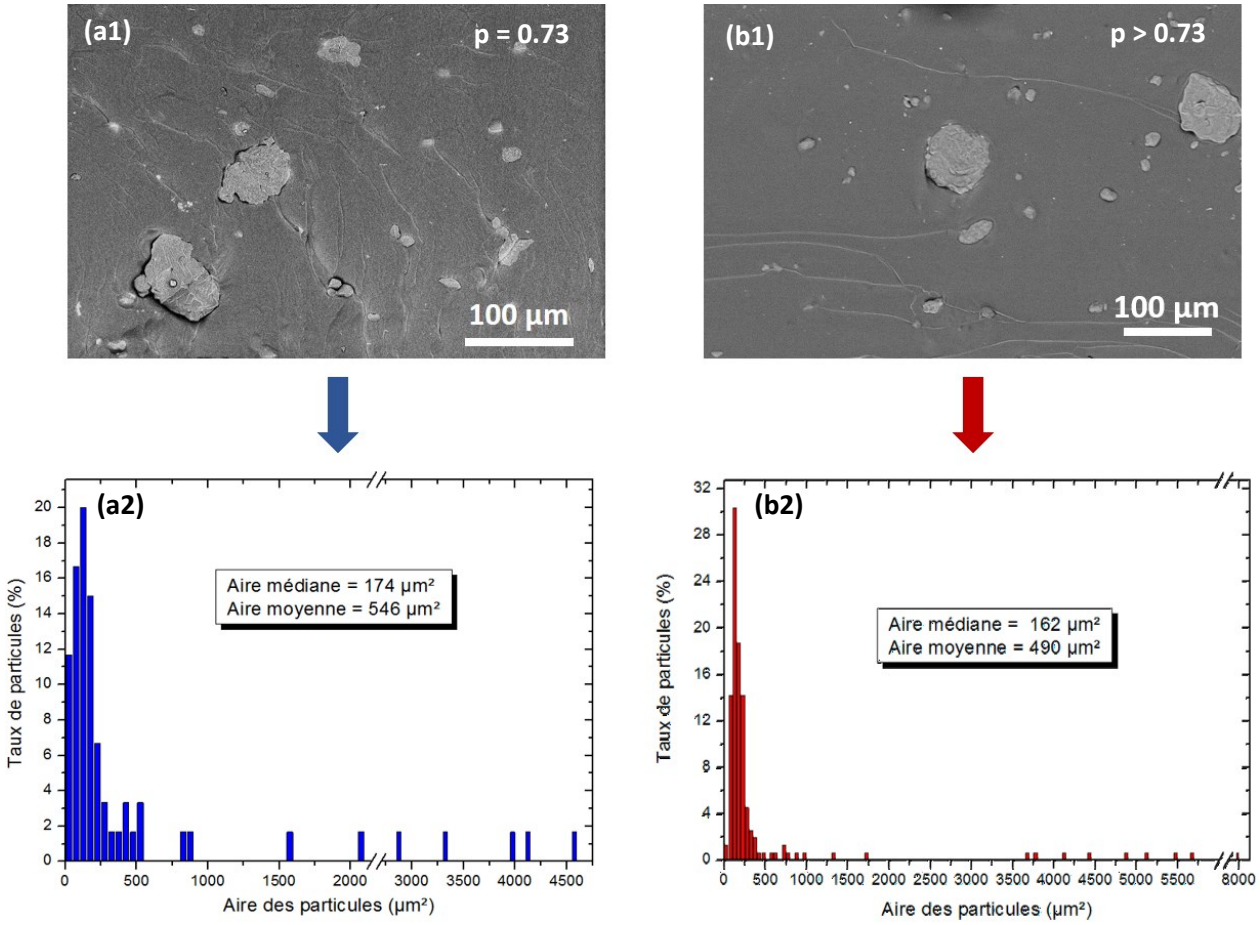


Figure 3-3: Cliché MEB et répartition de l'aire des particules du mélange (a) 80 EVA70 et (b) 80 EVA68

Dans les deux cas, la morphologie des mélanges est similaire avec des domaines de TPS de forme sphérique dont la taille varie de quelques microns jusqu'à la centaine de microns. Une analyse d'image a permis de quantifier l'aire des particules de TPS dans chaque mélange et montre que, dans les deux cas, la moitié des particules ont une aire d'environ 170 µm², donnant un rayon de l'ordre de 7 µm (Figure 3-3c et Figure 3-3d). Une variation du rapport de viscosité de l'ordre de 35% n'est donc pas suffisante pour impacter de manière significative le développement de la morphologie, ce qui est plutôt en cohérence avec les prévisions données par le modèle de Wu. Toutefois, nous pouvons constater que le rayon de la phase dispersée calculé par le modèle de Wu est nettement plus faible que celui observé expérimentalement. Outre les incertitudes sur les mesures de viscosité, d'autres paramètres non pris en compte dans le modèle

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

de Wu, tels que l'élasticité des composants, en particulier celle de l'amidon (Della-Valle et al. 1998), pourraient jouer un rôle important dans le développement de la morphologie de ces mélanges.

I.2.2) Effet de la viscosité de la phase dispersée

Une modification du rapport de viscosité a ensuite été réalisée en faisant varier la viscosité de la phase dispersée en fixant la matrice PO (EVA90). Pour cela, le taux de glycérol utilisé pour plastifier l'amidon a été abaissé à 20 wt.-%, au lieu des 30 wt.-% de référence. La composition de la phase amylacée plastifiée aux différents taux de glycérol est donnée dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4: Composition de la phase amylacée plastifiée à différents taux de glycérol

	Glycérol (wt.-%)	Eau (wt.-%)	Amidon (wt.-%)
TPS 20gly	20	7	73
TPS 30gly	30	7	63

La viscosité du TPS 20gly n'a pas pu être obtenue dû à une augmentation trop importante de la viscosité liée à la plus faible teneur en glycérol. Nous pouvons toutefois raisonnablement considérer que la viscosité du TPS 20gly est nettement supérieure à celle de l'EVA90, donnant un rapport de viscosité supérieur à l'unité contrairement à celui du mélange réalisé avec le TPS30gly (Tableau 3-5). D'après le modèle de Wu, la phase amylacée dans le mélange 80 EVA90 30gly devrait avoir un rayon inférieur à celui de la phase dispersée dans le mélange 80 EVA90 20gly (Tableau 3-5).

Tableau 3-5: Rapports de viscosité des mélanges 80 EVA90 30gly et 80 EVA90 20gly

	$p = \eta_d/\eta_m$	R_{wu} (µm)
80 EVA90 30gly	0.67 ± 0.1	0.70
80 EVA90 20gly	> 1	> 0.70

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les clichés MEB des mélanges 80 EVA90 30gly et 80 EVA90 20gly, ainsi que l'analyse d'image correspondante, est présentée sur la Figure 3-4a et la Figure 3-4b.

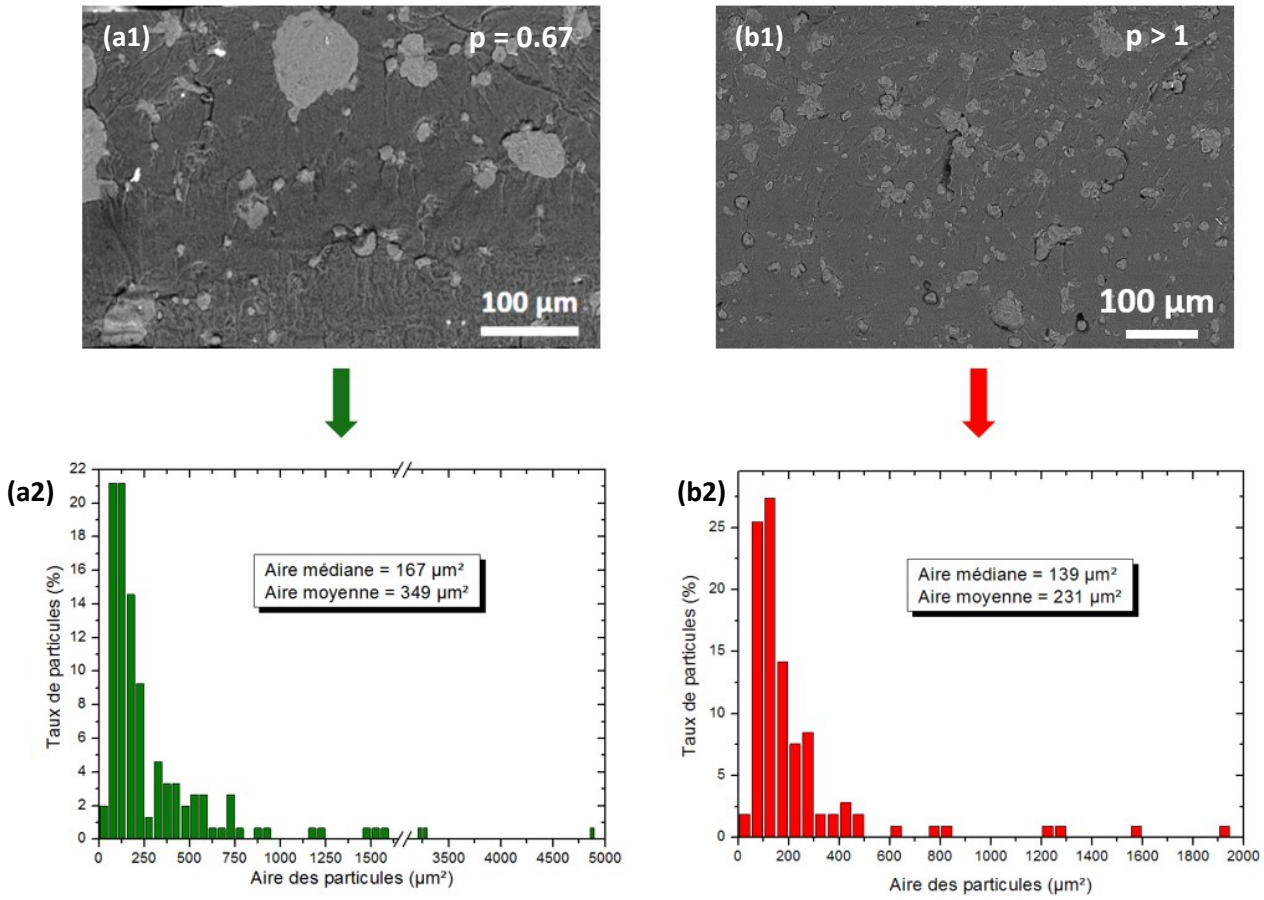


Figure 3-4: Cliché MEB er répartition des domaines de TPS en fonction de leur aire du mélange (a) 80 EVA90 30gly et (b) 80 EVA90 20gly

Contrairement à ce que prévoit le modèle de Wu, le cliché MEB du mélange 80 EVA90 20gly (Figure 3-4b1) montre des domaines de TPS de plus petite taille en comparaison avec le mélange 80 EVA90 30gly (Figure 3-4a1). En effet, l'aire médiane des domaines de TPS diminue d'environ 20% lorsque le taux de glycérol est de 20 wt.-%, et ceux-ci sont également de taille plus homogène (Figure 3-4a2 et Figure 3-4b2). Une observation plus précise du mélange 80 EVA90 20gly est présentée sur la Figure 3-5.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

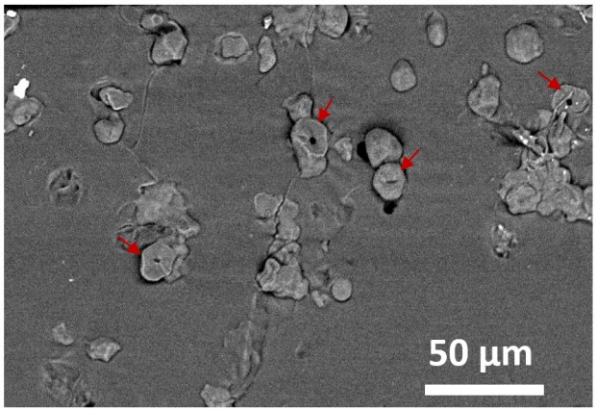


Figure 3-5: Cliché MEB du mélange 80 EVA90 20gly

Ce cliché révèle la présence de grains d'amidon non déstructurés, repérés par des flèches rouges sur la Figure 3-5. Rappelons que le but de la plastification est de diminuer la température de fusion de l'amidon, de fait, celle-ci se produit à une température plus élevée lorsque l'amidon est plastifié avec 20 wt.-% de glycérol qu'avec 30 wt.-%. Selon Van Soest et al., le pic de fusion d'un TPS issu de la pomme de terre plastifié avec 20 wt.-% de glycérol et 13 wt.-% d'eau, ce qui est proche des conditions de plastification du TPS 20gly, est de 145°C. Par contre, cette étude situe le pic de fusion d'un TPS plastifié avec 49 wt.-% de glycérol et 9 wt.-% d'eau (équivalent au taux de plastification du TPS 30gly) à 109°C (Van Soest, Bezemer, et al. 1996). Ainsi, l'ensemble de ces éléments tend plutôt à suggérer que l'affinement de la morphologie du mélange 80 EVA90 20 gly serait causé par une fusion partielle des grains qui, dans ce cas, ne coalescent pas. Pour s'affranchir de ce problème, une solution consisterait à augmenter le taux de glycérol. Or l'amidon étant déjà plastifié avec 30 wt.-% de glycérol et 7 wt.-% d'eau, une augmentation supplémentaire de la teneur en plastifiant pourrait entraîner une démixtion entre le glycérol et l'amidon aux conséquences néfastes pour le matériau. L'absence d'adéquation avec le modèle de Wu pour le mélange 80 EVA90 20gly pourrait donc s'expliquer par une fusion partielle des grains d'amidon. Dans le cas du mélange 80 EVA90 30gly, le rayon de la phase dispersée calculé à partir du modèle de Wu est nettement inférieur à celui observé expérimentalement qui, comme précédemment, montre que d'autres paramètres sont à considérer pour prédire le rayon de la phase dispersée.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.2.3) Effet de la température d'extrusion

Une modification de la température d'extrusion permet de faire varier les viscosités de la matrice et de la phase dispersée. L'étude préliminaire réalisée sur le TPS n'ayant pas montré de signes de dégradation du TPS à 160°C, il a été choisi d'augmenter la température d'élaboration de 145 à 160°C, tout en gardant les autres conditions d'élaboration de référence fixes.
La morphologie du mélange extrudé à 160°C, noté 80 EVA90 160°C, est présentée la Figure 3-6 et celui mis en œuvre à 145°C, sur la Figure 3-4a1.

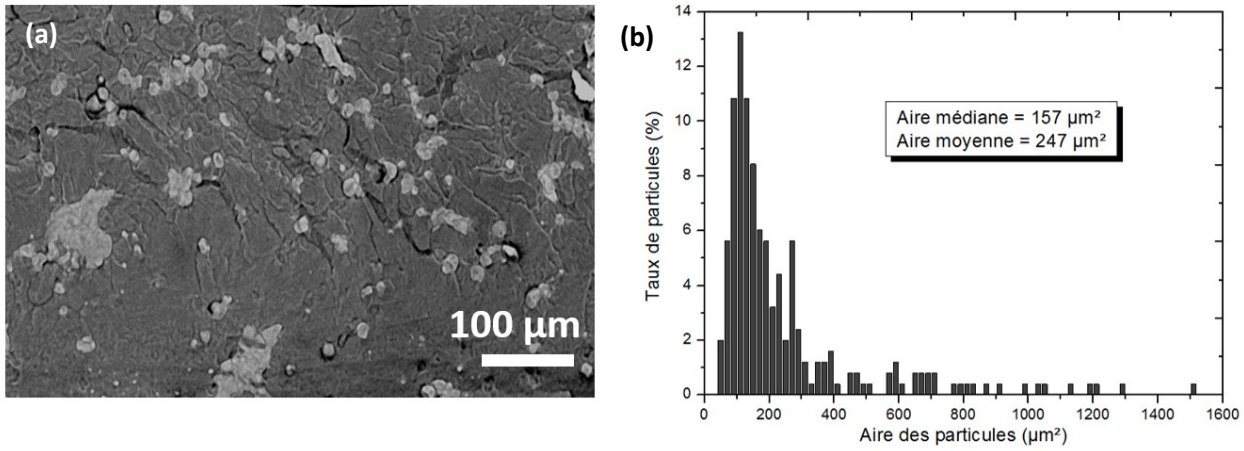


Figure 3-6: (a) Cliché MEB du mélange 80 EVA90 160°C et (b) répartition des domaines de TPS en fonction de leur aire

Comme il a été observé pour le mélange élaboré à 145°C (Figure 3-4a1), la morphologie du mélange 80 EVA90 à 160°C est plutôt grossière avec des domaines de TPS dont le diamètre est compris entre la dizaine et la centaine de microns. L'analyse d'image donne une aire médiane de 157 µm², ce qui est similaire à ce qui a été observé lorsque le mélange est extrudé à 145°C, néanmoins l'aire moyenne chute d'environ 30% en augmentant la température d'extrusion ce qui traduit une taille de phase dispersée plus homogène (Figure 3-6). Notons par ailleurs que l'EMS subit par le mélange extrudé à 160°C est équivalente à celle du mélange extrudé à 145°C (de l'ordre de 600 kWh/t). L'EMS influant sur le niveau de déstructuration de l'amidon, on peut considérer dans le cas présent que la variation de température n'est pas suffisante pour impacter de manière significative le comportement de l'amidon durant la mise en œuvre. L'utilisation d'une température d'extrusion supérieure à 160°C risquant d'entraîner une dégradation du matériau, il apparaît que, dans la gamme limitée, la température n'est pas un paramètre prépondérant dans le développement de la morphologie.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Ainsi, dans la gamme étudiée, les viscosités de la polyoléfine et de la phase dispersée n'ont pas d'influence significative sur la morphologie obtenue : dans chaque cas des nodules de TPS de l'ordre de 150 µm² sont dispersés dans la matrice de PO.

I.3) Effet de la vitesse de cisaillement

D'après le modèle de Wu, une vitesse de cisaillement plus élevée devrait permettre une réduction de la taille de la phase dispersée (Wu 1987). Notons toutefois que Sundararaj & Macosko. ont rapporté l'effet inverse (Sundararaj & Macosko 1996). L'objectif ici est de déterminer si un taux de cisaillement plus élevé permet une meilleure dispersion de la phase TPS au sein de la matrice d'EVA90.
La vitesse de rotation des vis a été fixée à 150 rpm donnant une vitesse de cisaillement de 65 s^{-1}, contre 40 s^{-1} à 100 rpm, le temps de séjour ainsi que la température d'extrusion restent inchangés par rapport aux conditions de référence. La composition de la phase amylacée est reportée dans le Tableau 3-6, les clichés MEB et l'analyse d'image correspondante des mélanges extrudés à 100 et 150 rpm sont présentés sur la Figure 3-7.

Tableau 3-6: Composition et conditions de mise en œuvre du mélange 80 EVA90 150rpm

Glycérol (wt.-%)	Eau (wt.-%)	Amidon (wt.-%)
30	20	50

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

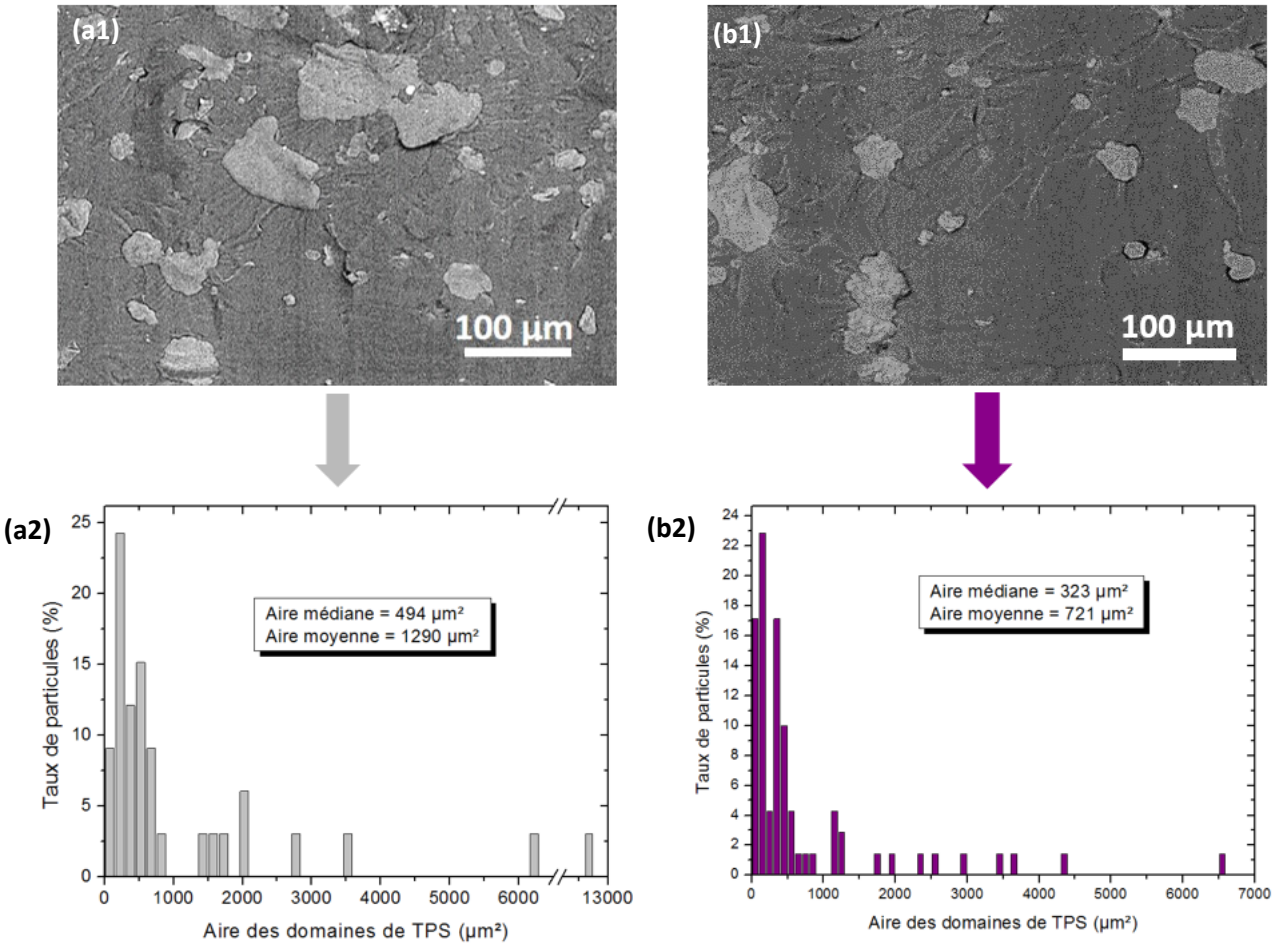


Figure 3-7: Cliché MEB et analyse d'image des mélanges (a) 80 EVA90 100rpm et (b) 80 EVA90 150rpm

Une augmentation de la vitesse de cisaillement à 150 rpm permet de réduire de 35% l'aire médiane des domaines de TPS ainsi que le nombre de particules de grande taille (Figure 3-7). Dans le cas présent, un cisaillement plus intense permet une meilleure rupture ainsi qu'une meilleure dispersion de la phase minoritaire, comme le prévoit le modèle de Wu.

I.4) Effet de la tension interfaciale

Pour étudier l'effet de la tension interfaciale, le TPS a été mélangé avec quatre polyoléfines de polarité différente selon les conditions d'élaboration de référence : le LLDPE, l'EVA18, l'EVA70 et l'EVA90. Ainsi, d'après le modèle de Wu, une tension interfaciale faible, comme c'est le cas entre le TPS et l'EVA90, devrait favoriser la rupture des gouttelettes et donner lieu à une phase dispersée de plus petite taille.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans les études précédentes, nous avons montré que la morphologie des mélanges 80 EVA70 et 80 EVA90, (rappelée sur la Figure 3-8) est similaire, contrairement au modèle de Wu qui prévoit une diminution du rayon de la phase dispersée lorsque la polarité augmente. De plus, le rayon de la phase dispersée déterminé expérimentalement est nettement supérieur à celui prévu par le modèle de Wu.

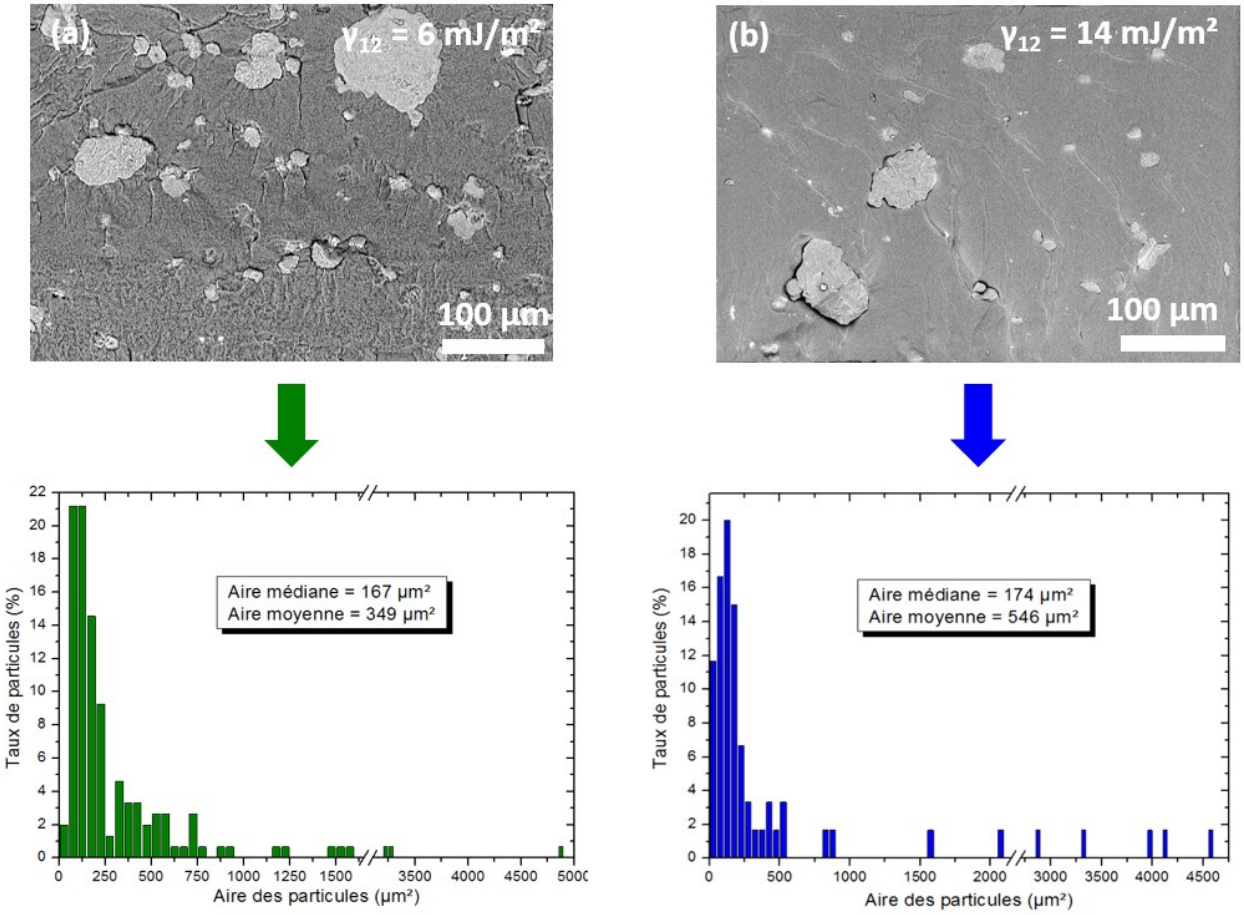


Figure 3-8: Clichés MEB et répartition des domaines de TPS en fonction de leur aire des mélanges (a) 80 EVA90 et (b) 80 EVA70

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La morphologie des mélanges 80 LLDPE et 80 EVA18 ainsi que l'analyse d'image correspondant est présentée sur la Figure 3-9a et la Figure 3-9b.

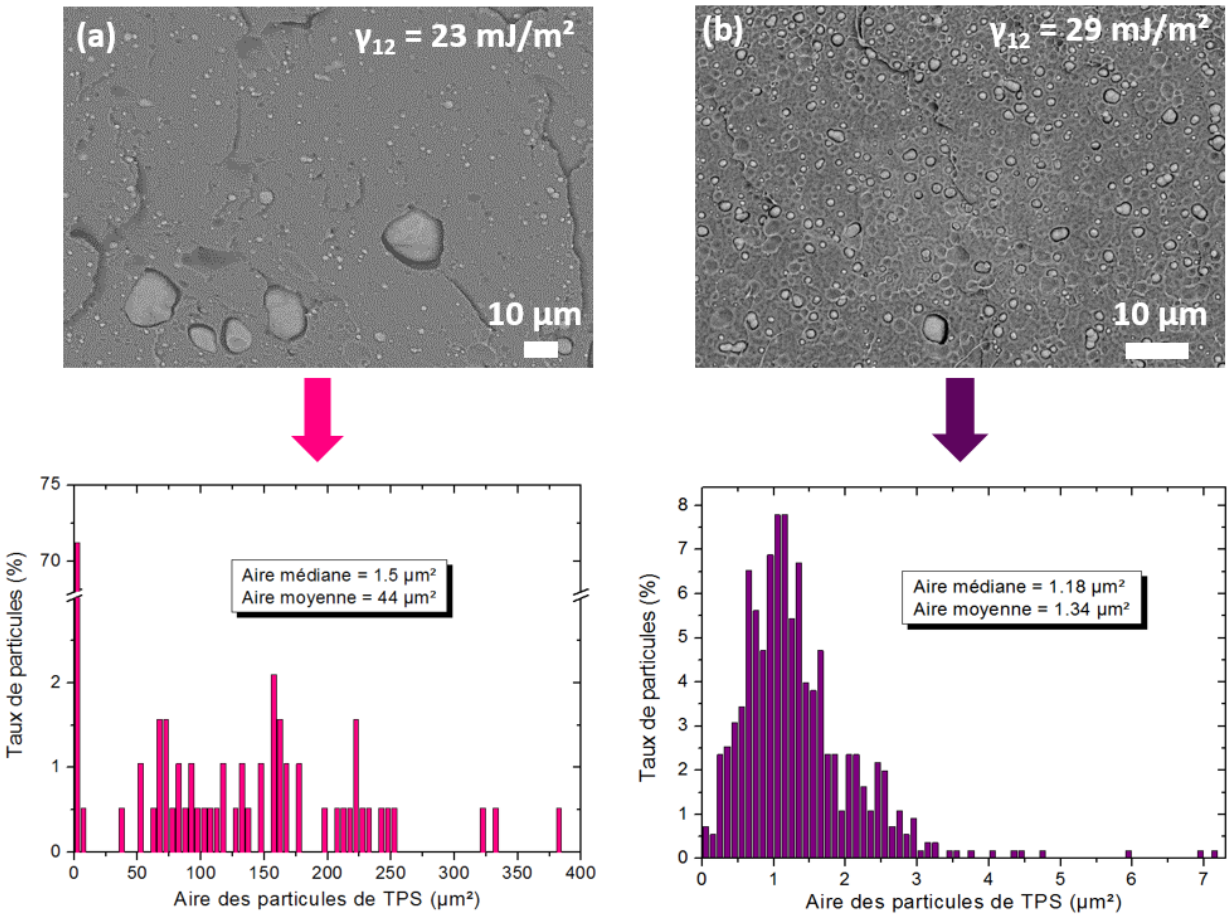


Figure 3-9: Clichés MEB et répartition des domaines de TPS en fonction de leur aire des mélanges (a) 80 EVA18 et (b) 80 LLDPE

Dans les deux cas, la taille de la phase dispersée est nettement plus faible avec une aire médiane de 1.2 et 1.5 µm² pour les mélanges 80 LLDPE et 80 EVA18. La comparaison entre l'aire médiane et l'aire moyenne nous indique que la taille des nodules est plus homogène dans le cas du mélange 80 LLDPE que dans le cas du mélange 80 EVA18.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La comparaison entre les résultats prévus par le modèle de Wu et expérimentaux sont résumés dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7: Rayon théorique R_{Wu} et expérimental R_{exp} de la phase dispersée et rapport de viscosité p des différents mélanges

	R_{Wu} (µm)	R_{exp} (µm)	p
80 LLDPE	3.21	0.61	0.47 ± 0.1
80 EVA18	2.61	0.69	0.57 ± 0.1
80 EVA70	1.66	7.44	0.73 ± 0.1
80 EVA90	0.70	6.65	0.67± 0.1

Ainsi, les observations expérimentales tendent à contredire le modèle de Wu puisque la morphologie la plus fine est obtenue avec la polyoléfine la moins polaire. Notons également que l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est particulièrement élevé pour les mélanges à base d'EVA70 et d'EVA90.

Cette évolution peut toutefois être mise en lien avec le rapport de viscosité des mélanges. En effet, le mélange 80 LLDPE possède le rapport de viscosité le plus faible et la morphologie la plus fine. En revanche, le mélange 80 EVA70 est celui qui présente le rapport de viscosité le plus élevé et la morphologie la plus grossière. Ces résultats suggèrent plutôt que c'est le rapport de viscosité qui est le paramètre prédominant, et que celui-ci doit être assez faible pour affiner de manière significative la morphologie. Des observations similaires ont été réalisées par Tena-Salcido et al. où une taille minimale de phase dispersée amylacée avait été obtenue pour un rapport de viscosité de 0.33 (Tena-Salcido et al. 2008). Dans ce cas, l'utilisation d'une matrice de viscosité supérieure permet de faciliter la rupture des gouttelettes et ainsi d'obtenir une dispersion plus fine.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.5) Effet des proportions

La proportion de chaque composant au sein du mélange est également un paramètre pouvant influencer le développement de la morphologie. De plus, le type de morphologie obtenu peut également être un indicateur du degré de compatibilité entre les deux phases. Dans leur étude, Li et al. ont en effet montré qu'un faible seuil de percolation associé à un domaine de co-continuité étendu dénotait une certaine compatibilité entre les deux composants.

Pour étudier l'effet des proportions, trois formulations contenant 20, 50 et 80 wt% de polyoléfine, notées respectivement 20 PO, 50 PO et 80 PO ont été élaborées selon les conditions de référence (Tableau 3-8). La part de chaque composant a également été exprimée en fonction de la fraction volumique Φ qu'il occupe dans le mélange en tenant compte de densités des deux composants.

Tableau 3-8: Composition des différents mélanges

Dénomination	PO (wt.-%)	Amidon (wt.-%)	Glycérol (wt.-%)	Eau (wt.-%)
20 PO	20 (30)*	52.2	23.9	3.9
50 PO	50 (60)*	32.3	15	2.7
80 PO	80 (85)*	12.9	6.1	1

* fraction volumique de la PO dans le mélange

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La morphologie des mélanges en fonction du type et du taux de polyoléfine est présentée sur la Figure 3-10.

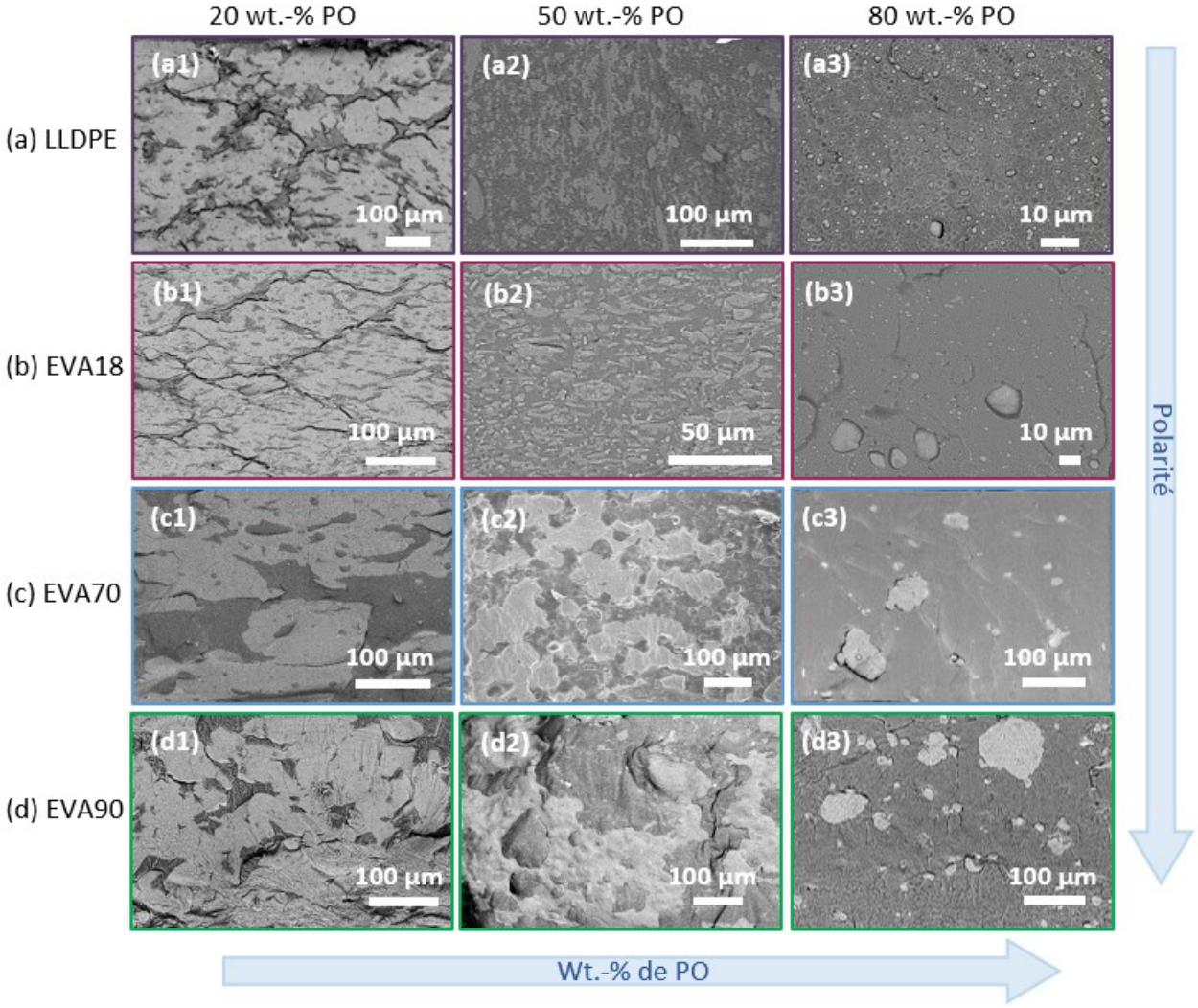


Figure 3-10: Clichés MEB des mélanges à base (a) de LLDPE (b) d'EVA18 (c) d'EVA70 et (d) d'EVA90

Nous pouvons tout d'abord remarquer une grande diversité des morphologies obtenues selon le type de polyoléfine et sa proportion dans le mélange.

À 20 wt.-% de PO, la morphologie est similaire pour les quatre mélanges. Le TPS forme la matrice dans laquelle la polyoléfine se disperse sous la forme de domaines allongés de taille hétérogène. La matrice TPS possède une viscosité inférieure à celle des polyoléfines donnant lieu à un rapport de viscosité supérieur à l'unité pour les quatre mélanges. L'obtention d'une structure étirée peut être obtenue lorsque les forces de cisaillement qui tendent à déformer les gouttes sont supérieures à la tension interfaciale qui cherche à

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

conserver une forme sphérique. Notons que le diamètre des filaments est plus faible dans le cas des mélanges 20 LLDPE et 20 EVA18, particulièrement dans ce dernier cas, la phase amylacée montre un certain taux de continuité au sein de matrice.

À 50wt.-% de PO (Figure 3-10a2, b2, c2, d2), deux morphologies différentes peuvent être distinguées selon le type de polyoléfine. Pour les mélanges 50 LLDPE et 50 EVA18, la polyoléfine forme la matrice et le TPS la phase dispersée, celle-ci se présentant sous la forme de domaines allongés de taille différente. Notons que ceux-ci sont plus petits lorsque le TPS est mélangé avec l'EVA18 qu'avec le LLDPE. Un autre type de morphologie est observé dans le cas des mélanges 50 EVA70 et 50 EVA90 (Figure 3-10c2, d2) dans lequel la polyoléfine et le TPS semblent s'arranger sous la forme de deux phases co-continues. L'observation de la morphologie du mélange 50 EVA90 après extraction de la phase EVA révèle en effet une continuité partielle des deux phases (Figure 3-11).

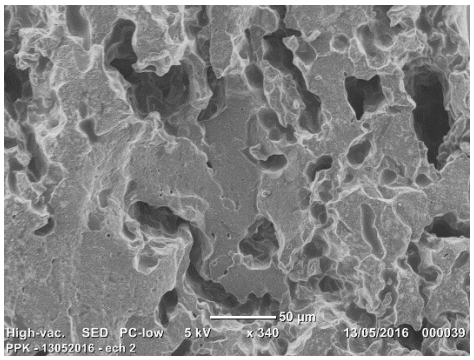


Figure 3-11 : Cliché MEB du mélange 50 EVA90 après extraction de la phase EVA

Ce type de morphologie est généralement observé pour une gamme de composition avoisinant le point d'inversion de phase. Selon Willemse et al., pour qu'une morphologie co-continue se développe il faut qu'à plus faible concentration, la phase minoritaire soit de forme allongée, comme c'est le cas à 20 wt.-% de PO (Willemse et al. 1998). La structure co-continue se développe ensuite par coalescence de la phase minoritaire aux points de rencontre et subsiste tant qu'aucune rupture des filaments ne se produit, c'est-à-dire tant que leur épaisseur est suffisamment importante pour résister aux contraintes générées localement par l'interface. De fait une tension interfaciale faible permet de stabiliser ce type de structure sur une plus large gamme de composition (Li et al. 2002).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Ainsi, dans le cas des mélanges élaborés avec le LLDPE et l'EVA18, l'inversion de phase survient entre 20 et 50 wt.-% de PO et le domaine de co-continuité n'est pas observé. Avec l'EVA70 et l'EVA90, l'inversion de phase survient également entre 20 et 50 wt.-% de PO, toutefois les mélanges 50 PO montrent une co-continuité partielle suggérant l'existence d'un domaine de co-continuité plus étendu. Ceci est tout à fait en accord avec les valeurs des tensions interfaciales (Li et al. 2002).

À 80 wt.-% de PO (Figure 3-10a3, b3, c3, d3), le même type de morphologie est obtenu pour chaque formulation où la polyoléfine forme la matrice et le TPS la phase dispersée. La phase dispersée est de taille minimale lorsqu'elle est mélangée avec le LLDPE et maximale avec l'EVA70 et l'EVA90 comme vu précédemment. Ces observations ont été corrélées à la viscosité relative des composants où l'utilisation d'une matrice plus visqueuse que la phase dispersée, comme c'est le cas pour le LLDPE, faciliterait la rupture et la dispersion de la phase minoritaire.

Cette étude a ainsi mis en évidence deux évolutions morphologiques différentes selon le type de polyoléfine. Les mélanges élaborés avec le LLDPE et l'EVA18 sont caractérisés par un domaine de co-continuité moins étendu et la viscosité plus élevée des PO donne une taille de phase dispersée plus petite lorsqu'elle constitue la matrice. Une représentation schématique est donnée sur la Figure 3-12.

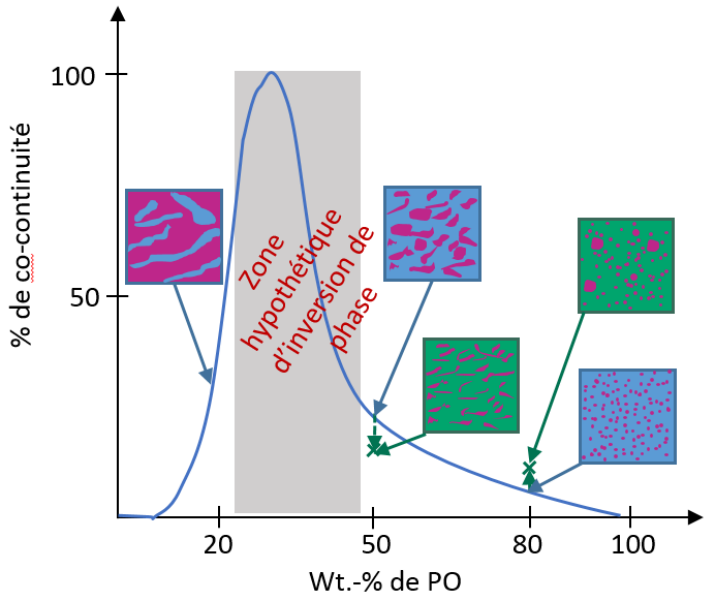


Figure 3-12: Représentation schématique de l'évolution de la morphologie des mélanges à base de LLDPE (bleu) et d'EVA18 (vert) en fonction de la fraction massique de polyoléfine.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les mélanges élaborés avec l'EVA70 et l'EVA90 sont quant à eux caractérisés par une région de co-continuité plus étendue et, dans le cas des mélanges 80PO, une taille de phase dispersée plus importante. Une représentation schématique de l'évolution de la morphologie de ces mélanges est proposée sur la Figure 3-13.

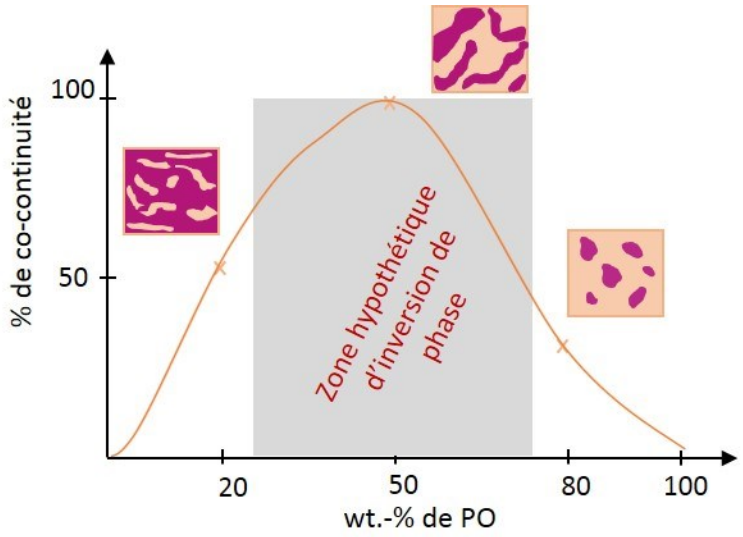


Figure 3-13: Représentation schématique de l'évolution de la morphologie des mélanges à base de d'EVA70 et d'EVA90 en fonction de la fraction massique de polyoléfine.

Ainsi, cette étude a montré qu'un faible rapport de viscosité (inférieur à 1) permet une réduction significative de la taille de la phase dispersée et qu'une diminution de la tension interfaciale permet d'obtenir une morphologie co-continue sur une plus large gamme de composition.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II) EFFET DE LA POLARITE DE LA POLYOLEFINE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES MELANGES

Le but est maintenant d'étudier l'effet de la polarité sur le comportement mécanique. Rappelons que selon l'hypothèse de départ, une polyoléfine de polarité plus élevée devrait avoir une meilleure affinité avec le TPS. L'amélioration de l'adhésion entre les deux composants devrait donner lieu à de meilleures propriétés mécaniques (étirabilité notamment)

Dans un premier temps, nous ferons une brève description du comportement thermique et structural des mélanges. Puis l'effet de la polarité de la polyoléfine sur le comportement mécanique sera étudié à deux échelles différentes. Tout d'abord d'un point de vue macroscopique avec l'étude du comportement en traction uniaxiale, puis du point de vue de la structure, avec le suivi de l'évolution structurale in situ des mélanges lors d'une sollicitation mécanique.

II.1) Caractérisation des mélanges

II.1.1) Travail théorique d'adhésion

À partir de la tension interfaciale nous pouvons calculer le travail théorique d'adhésion W_{12}. Celui-ci représente la force nécessaire pour séparer les deux phases du mélange. Sa détermination ne constitue pas en soi une preuve de mesure de la compatibilité du système mais plutôt une estimation de l'adhésion. Nous pouvons observer sur la Figure 3-14 que le travail théorique d'adhésion augmente avec la polarité de la polyoléfine. Ainsi, comme attendu, l'adhésion serait meilleure entre le TPS et l'EVA90 qu'au sein d'un mélange contenant du LLDPE.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

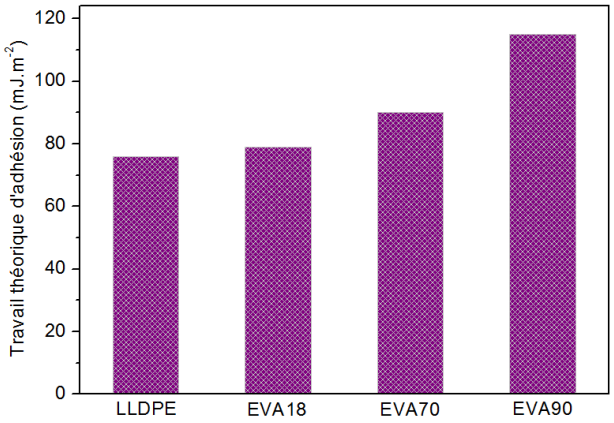


Figure 3-14: Travail théorique d'adhésion entre le TPS et les différentes polyoléfines

II.1.2) Comportement thermique

Des analyses de DSC ont été menées sur les mélanges dans le but d'observer une éventuelle modification du comportement thermique des polyoléfines causée par l'ajout de TPS (Figure 3-15). Rappelons que, dans le cas du TPS, ni la transition vitreuse ni la fusion de la partie cristalline n'ont pu être observées par DSC (Chapitre 2).

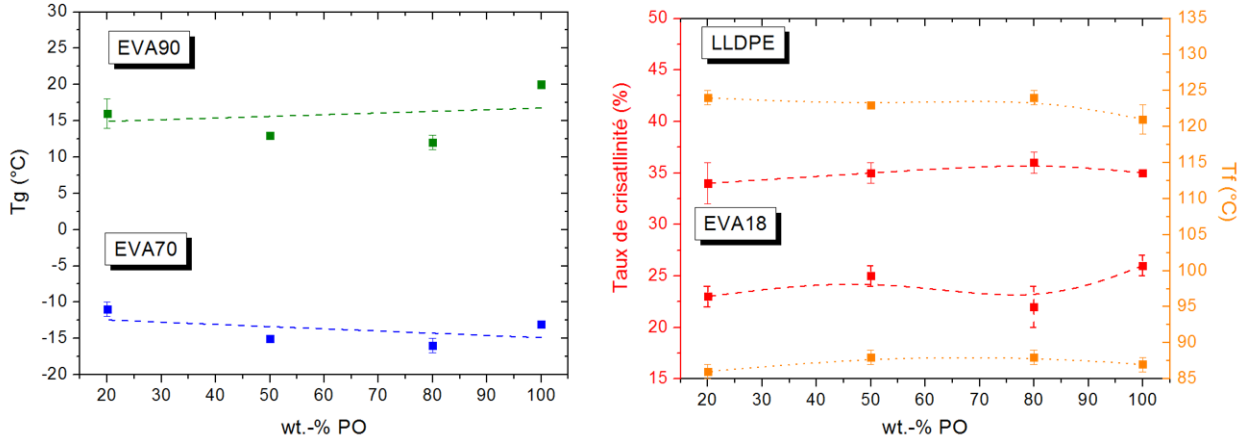


Figure 3-15: (a) Taux de cristallinité et température de fusion des mélanges LLDPE/ TPS et EVA18/TPS
(b) Température de transition vitreuse des mélanges EVA90/TPS et EVA70/TPS

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Aucune évolution majeure de la température de transition vitreuse de la phase PO dans les mélanges EVA70/TPS et EVA90/TPS en fonction du taux de polyoléfine n'est observée (Figure 3-15a). La présence d'une seule Tg à la même température que celle de la polyoléfine, caractérisée par un saut de Cp similaire (rapporté à la masse de la PO) traduit le caractère immiscible de la polyoléfine et du TPS sur l'ensemble de la gamme étudiée. Dans le cas du LLDPE et de l'EVA18, la T_g des mélanges n'a pu être observée, celle-ci se trouvant à une température nettement inférieure à celle pouvant être atteinte par notre dispositif expérimental. De plus, aucune évolution de la température de fusion ni du taux de cristallinité n'a lieu avec l'ajout de TPS (Figure 3-15b).

II.1.3) Structure des mélanges

Sachant que le type de structure cristalline peut influencer les propriétés mécaniques, l'objectif de cette partie est de déterminer si le TPS cristallise sous la même forme dans le mélange que lorsqu'il est seul. Par souci de clarté, seule la structure des mélanges à base d'EVA70 est présentée ici (Figure 3-16), mais des résultats similaires ont été obtenus pour les trois autres polyoléfines.

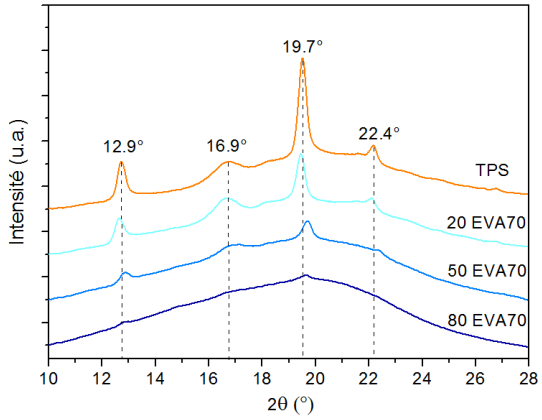


Figure 3-16: Structure des mélanges EVA70/TPS

Les quatre raies de diffraction caractéristiques de la structure de type V de l'amidon thermoplastique sont observées dans les mélanges. Notons cependant que dans le cas du mélange contenant 80 wt.-% d'EVA70, seul un léger épaulement peut être observé à 2θ = 19.7°, les autres raies de diffraction du TPS étant masquées par le halo amorphe. Ainsi, la cristallinité du TPS semble se développer de la même manière lorsqu'il est seul ou en mélange avec les polyoléfines.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.2) Comportement mécanique des mélanges

II.2.1) Comportement en traction uniaxiale

Le comportement en traction uniaxiale des mélanges à base de LLDPE et d'EVA18 est présenté sur la Figure 3-17 et dans le Tableau 3-9.

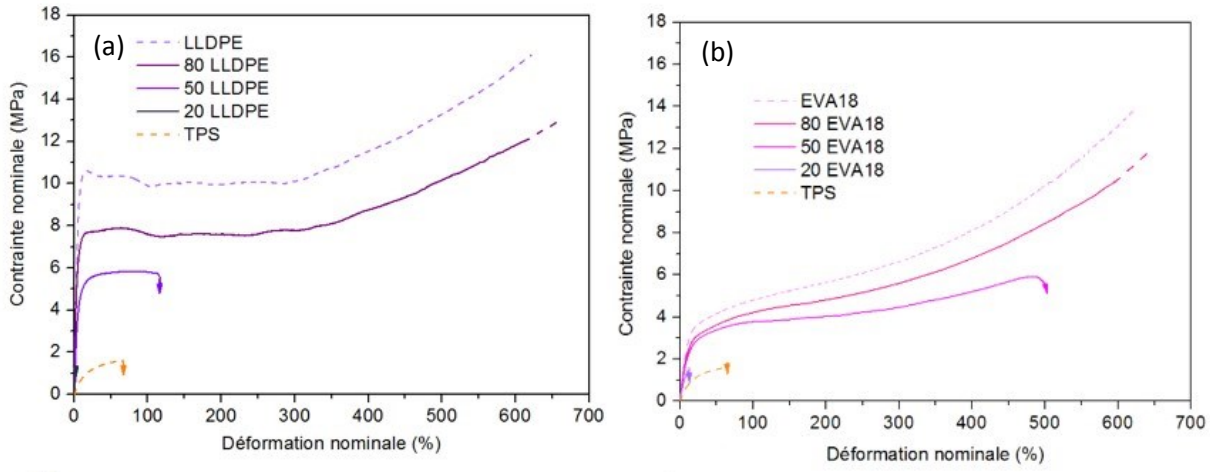


Figure 3-17: Comportement mécanique des mélanges (a) LLDPE/TPS (b) EVA18/TPS

Tableau 3-9: Contrainte seuil et allongement à la rupture des mélanges (a) LLDPE/TPS et (b) EVA18/TPS

(a)	σ_Y (MPa)		ε_b (%)
LLDPE	9.60 ± 1.40		> 600
80 LLDPE	7.70 ± 0.30	-20%*	> 600
50 LLDPE	5.40 ± 0.20	-44%*	115 ± 38
20 LLDPE	0.90 ± 0.46	-81%*	*fragile*
TPS	1.22 ± 0.07		65 ± 9

(b)	σ_Y (MPa)		ε_b (%)
EVA18	4.01 ± 0.03		> 600
80 EVA18	1.46 ± 0.36	-23%*	> 600
50 EVA18	2.88 ± 0.10	-28%*	488 ± 53
20 EVA18	3.11 ± 0.40	-64%*	*fragile*
TPS	1.22 ± 0.07		65 ± 9

* Ecart calculé par rapport à la contrainte seuil de la polyoléfine

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'observation des courbes de traction des matériaux parents (en pointillés) nous montre que les niveaux de contrainte mis en jeu sont plus faibles dans le cas du TPS, celui-ci représente donc la phase souple du mélange et, par ailleurs, que l'allongement à la rupture des polyoléfines est nettement supérieur à celui du TPS. Concernant les mélanges (en trait plein), nous pouvons constater que leur comportement mécanique est intermédiaire à celui des matériaux parents. Dans les deux cas, l'ajout de TPS entraîne à la fois une diminution de l'allongement à la rupture, ce qui a déjà été reporté dans la littérature (Mortazavi et al. 2013), ainsi qu'une baisse de la contrainte seuil.

Dans le cas LLDPE/TPS, pour les mélanges 80 LLDPE et 50 LLDPE, la contrainte seuil est proportionnelle à la fraction volumique de PO. Au niveau de l'allongement à la rupture, celui-ci est supérieur à 600% dans le cas du mélange 80 LLDPE puis il chute brutalement à 100% pour le mélange 50 LLDPE ce qui peut être lié à une morphologie plus grossière dans le cas du 50 LLDPE comparé au 80 LLDPE (Figure 3-10). Concernant le mélange 20 LLDPE, le matériau présente un comportement fragile et une diminution plus marquée de σ_y qui peut être imputé à l'inversion de phase puisque le TPS forme dans ce cas la matrice. Aussi, pour les formulations 20 PO et 80 PO, c'est la matrice qui contrôle le comportement mécanique des mélanges.

Concernant les mélanges élaborés avec l'EVA18, la diminution de σ_y et ε_b est moins prononcée que dans le cas des mélanges avec le LLDPE. Là encore, l'allongement à la rupture est supérieur à 600% dans le cas du mélange 80 EVA18. Il diminue à 500% pour le mélange 50 EVA18 ce qui est nettement supérieur à ce qui a été observé pour la formulation à base de LLDPE. Puis, lorsque l'EVA18 est la phase minoritaire, soit à 20 wt.-% de PO, le mélange a un comportement fragile, comme c'est le cas pour les mélanges à base de LLDPE.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La Figure 3-18 représente le comportement en traction uniaxiale dans le cas des mélanges à base d'EVA70 et d'EVA90, les grandeurs extraites de ces courbes sont présentées dans le Tableau 3-10.

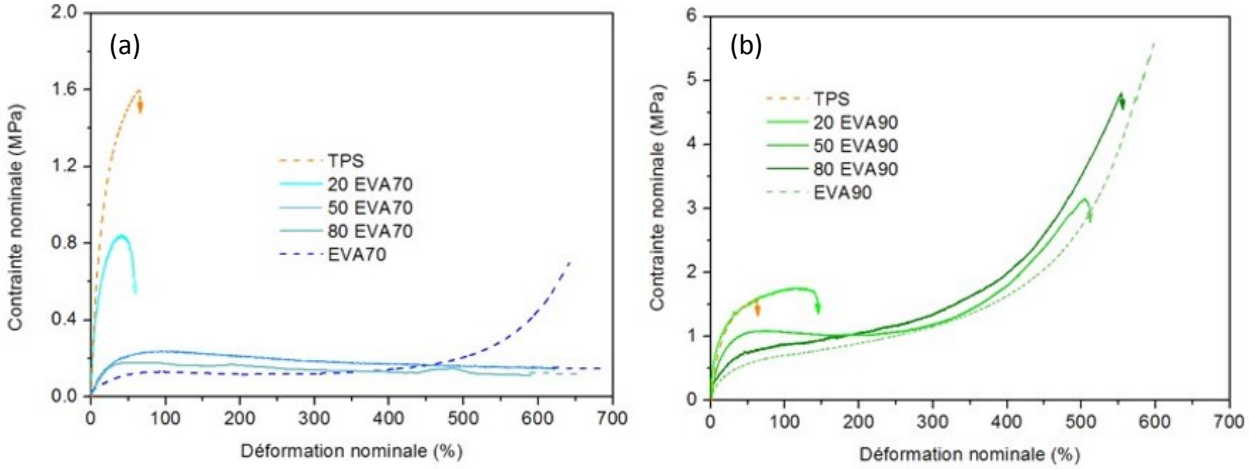


Figure 3-18: Courbes de traction des mélanges (a) EVA70/TPS et (b) EVA90/TPS

Tableau 3-10: Contrainte seuil et allongement à la rupture des mélanges (a) EVA70/TPS et (b) EVA90/TPS

(a)	σ_Y (MPa)	ε_b (%)
EVA70	0.13 ± 0.03	> 600
80 EVA70	0.17 ± 0.02 -86%*	> 600
50 EVA70	0.21 ± 0.03 -83%*	> 600
20 EVA70	0.84 ± 0.03 -31%*	*fragile*
TPS	1.22 ± 0.07	65 ± 9

(b)	σ_Y (MPa)	ε_b (%)
EVA90	0.50 ± 0.06	> 600
80 EVA90	0.72 ± 0.08 -41%*	143 ± 39
50 EVA90	1.09 ± 0.09 -11%*	503 ± 48
20 EVA90	1.33 ± 0.32 +9%*	550 ± 40
TPS	1.22 ± 0.07	65 ± 9

* Ecart calculé par rapport à la contrainte seuil du TPS

À nouveau, les courbes de traction des mélanges (en trait plein) sont situées entre les courbes des matériaux parents, indiquant que les propriétés mécaniques des mélanges sont intermédiaires. Les courbes des matériaux parents montrent que la phase amylacée joue cette fois-ci le rôle de la phase rigide dans les mélanges, les contraintes du TPS étant plus importantes que celles pour les deux EVAs. De fait, la contrainte seuil des mélanges est systématiquement supérieure à celle des polyoléfines et augmente avec le taux de TPS. De façon générale, l'ajout de TPS entraîne une diminution de ε_b.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Concernant les mélanges à base d'EVA70, la contrainte seuil est proportionnelle à la fraction volumique de la phase rigide (c'est-à-dire le TPS) pour les mélanges contenant 80 et 20 wt.-% de PO. Par contre, à 50 wt.-%, σ_y est nettement inférieure à celle du TPS modulée par sa fraction volumique. Pour les mélanges 80 EVA70 et 50 EVA70, l'allongement à la rupture excède 600% mais aucun stade de durcissement ne peut être observé comme c'est le cas dans la polyoléfine vierge. Lorsque le TPS devient majoritaire, la déformation à la rupture est plutôt guidée par la phase amylacée.

Pour les mélanges EVA90/TPS, lorsque l'EVA90 forme la matrice, soit à 80 et 50 wt.-% de PO, la contrainte seuil est nettement supérieure à celle de la phase rigide modulée par sa fraction volumique dans le mélange. Puis, à 20 wt.-% de PO, soit pour une matrice constituée de TPS, σ_y devient légèrement supérieure à celle du TPS (de l'ordre de 10%). Notons, dans le cas du mélange 20 EVA90, une amélioration de l'allongement à la rupture en comparaison avec les autres polyoléfines. Ainsi, l'augmentation de ε_b avec la fraction volumique d'EVA90 dans le mélange laisse suggérer qu'un meilleur transfert de contrainte existe entre les deux phases. En effet, le TPS se déformant peu ($\varepsilon_b \approx 60\%$), si les deux phases répondent à la sollicitation mécanique, cela peut engendrer une rupture du mélange à un taux intermédiaire à celui des polymères de départ.

Ainsi, l'étude du comportement en traction uniaxiale a montré que la valeur de la contrainte seuil est gouvernée par la phase majoritaire. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'allongement à la rupture, sauf dans le cas de l'EVA90 pour lequel un comportement intermédiaire a été observé. Ce dernier élément nous a amené à émettre l'hypothèse selon laquelle un meilleur transfert de contrainte puisse exister entre la matrice et la phase dispersée suggérant ainsi l'existence d'une meilleure adhésion.

II.2.2) Modélisation de la contrainte seuil

Afin d'obtenir des informations supplémentaires quant à l'adhésion au sein des mélanges, l'évolution de la contrainte seuil a été comparée à celle prévue par différents modèles selon la qualité de l'interface. La loi des mélanges, ou loi d'additivité, est l'une des plus simples. Dans ce cas, la propriété du mélange étudiée est considérée comme étant celle des matériaux parents pondérée par leur fraction volumique. Ce modèle ne prend pas en compte la morphologie du mélange, et, devant la diversité des morphologies observées, ceci peut permettre une comparaison globale des mélanges.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'existence d'une bonne adhésion est prise en compte dans différents modèles dont celui de Kunori. Ce modèle existe sous plusieurs formes, celle utilisée ici (3.3) décrit le cas où la rupture se propage à l'interface. Notons que dans le cas où la rupture a lieu dans la matrice, le modèle de Kunori prend la même expression que la loi des mélanges (Joseph & Thomas 2002).

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - \phi_d)^{2/3} + \sigma_d \phi_d^{2/3} \quad (3.3)$$

avec σ la contrainte seuil et Φ la fraction volumique, les indices c, m et d se réfèrent respectivement au mélange, à la matrice et à la phase dispersée.

Le troisième modèle utilisé dans cette étude est un modèle semi-empirique développé par Pukanszky qui permet d'évaluer la qualité de l'interface au travers d'un paramètre ajustable B, plus ce dernier est élevé, meilleure est l'adhésion entre les deux phases (3.4) (Turcsányi et al. 1988) :

$$\sigma_c = \frac{1-\phi_d}{1+2.5\phi_d} \sigma_m \exp(B\phi_d) \quad (3.4)$$

La valeur minimale de B est de 0 et traduit le cas où il n'existe aucune adhésion au sein du mélange.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

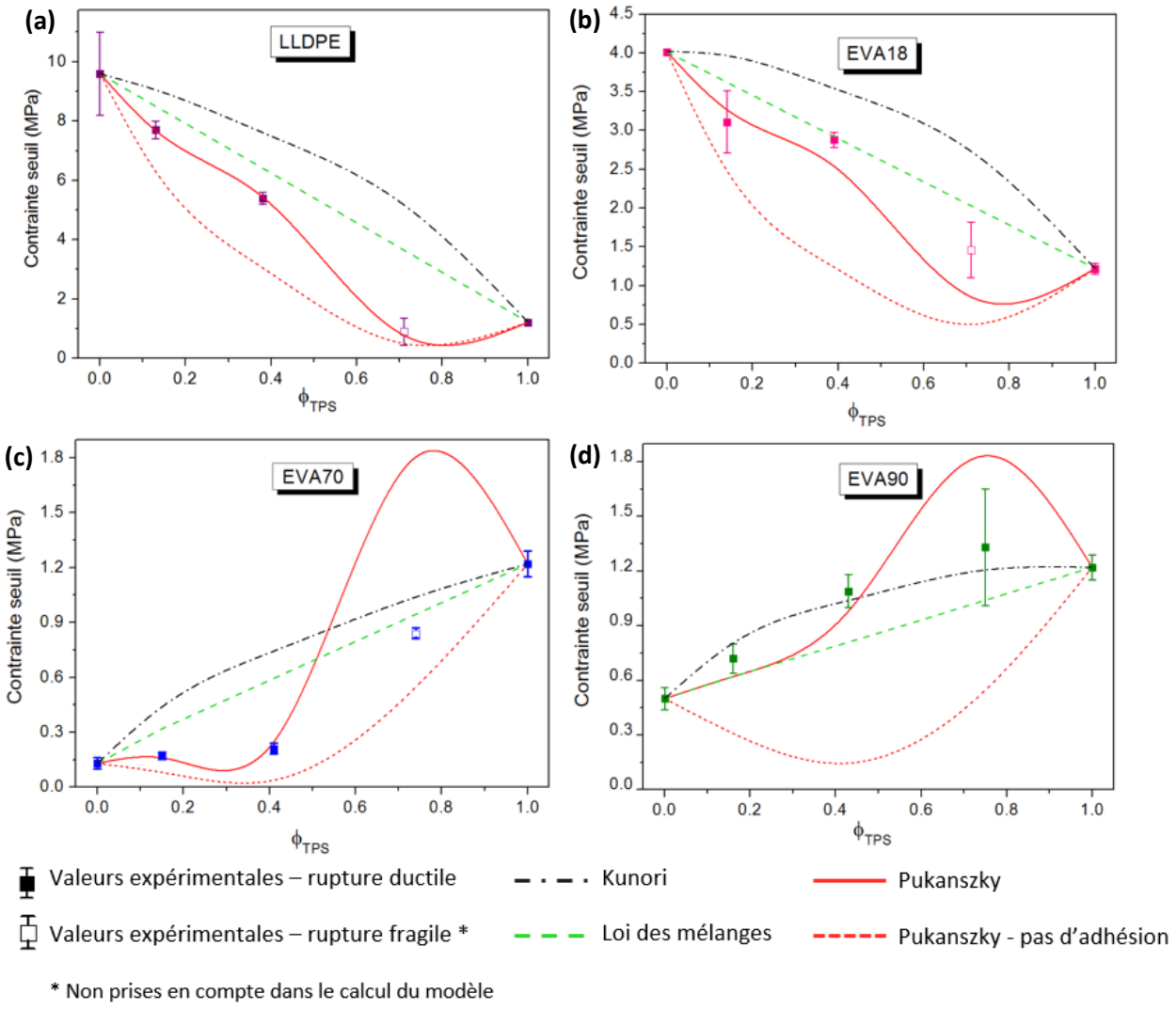


Figure 3-19: Evolution de la contrainte seuil comparativement à différents modèles pour les mélanges élaborés avec (a) le LLDPE (b) l'EVA18 (c) l'EVA70 et (d) l'EVA90

L'observation de ces courbes nous montre que, dans le cas des mélanges élaborés avec le LLDPE, l'EVA18 et l'EVA70, les valeurs expérimentales sont toutes inférieures à la loi d'additivité et au modèle de Kunori modélisant une bonne interface. Par contre, lorsque le TPS est mélangé avec l'EVA90, la contrainte seuil mesurée est supérieure à la loi d'additivité et suit plutôt un modèle de Kunori modélisant une bonne interface. Concernant le modèle de Pukanszky, ce dernier permet une assez bonne description de l'évolution de σ_y, la valeur de B est donnée dans le Tableau 3-11.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 3-11: Valeur du paramètre de porosité de Pukanszky pour les quatre polyoléfines

Polyoléfine	B*
LLDPE	1.52
EVA18	1.84
EVA70	4.59
EVA90	4.65

*la valeur de B correspond à une moyenne obtenue sur les formulations présentant une rupture ductile

Une augmentation de la valeur de B lorsque la polarité de la polyoléfine augmente est ainsi constatée, ce qui suggère l'existence d'une meilleure interface lorsque le TPS est mélangé avec une polyoléfine de polarité plus élevée.

II.3) Évolution structurale induite par déformation

L'utilisation du rayonnement synchrotron nous a permis de réaliser des mesures simultanées de SAXS et WAXS lors d'essais de traction réalisés in situ et ainsi déceler d'éventuels signes de décohésion au sein du mélange ou, si l'interface permet un bon transfert de contraintes, une déformation des deux phases. Ces essais ont été réalisés à l'ESRF de Grenoble sur la ligne ID02.

II.3.1) Matériaux de l'étude et stratégie mise en place

Afin de s'affranchir de l'effet de la morphologie et de tout risque d'exsudation du TPS, les essais ont été conduits pour des formulations PO/TPS (80 /20) qui possèdent toutes une morphologie de type matrice/phase dispersée. L'étude du comportement mécanique suggère une meilleure adhésion lorsque la polarité de la polyoléfine augmente, l'étude qui suit a donc été réalisée dans le cas des mélanges 80 EVA18 et 80 EVA70 afin de déterminer comment cela se manifeste sur la structure. Notons que les essais ont également été réalisés dans le cas du mélange 80 LLDPE, toutefois, l'existence d'un phénomène de cavitation au sein du LLDPE empêche une bonne observation des signes de décohésion (les résultats sont présentés en Annexe 4).

Comme il a été mentionné précédemment, s'il existe une bonne adhésion entre les deux composants, lorsque le mélange est soumis à une sollicitation uniaxiale la contrainte pourrait être transmise de la

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

matrice EVA à la phase TPS. Dans ce cas, les deux composants participent à la réponse mécanique du mélange et cela devrait se traduire par une déformation de la phase TPS. Dans ce cas, une orientation des macromolécules de TPS dans le sens de traction pourrait être observée par WAXS. L'enregistrement simultané des clichés SAXS nous permettra d'étudier à la fois l'évolution de la longue période du TPS caractérisant la régularité de l'empilement amorphe/cristal, et de mettre en évidence d'éventuels signes de décohésion au sein du mélange.

Toutefois avant d'étudier le comportement des mélanges, il est nécessaire de déterminer au préalable l'évolution structurale des polymères de départ.

II.3.2) Cas des matériaux parents

II.3.2.1) L'amidon thermoplastique

L'analyse des clichés WAXS pour le TPS déformé jusqu'à 70% à l'ambiante est présentée sur la Figure 3-20

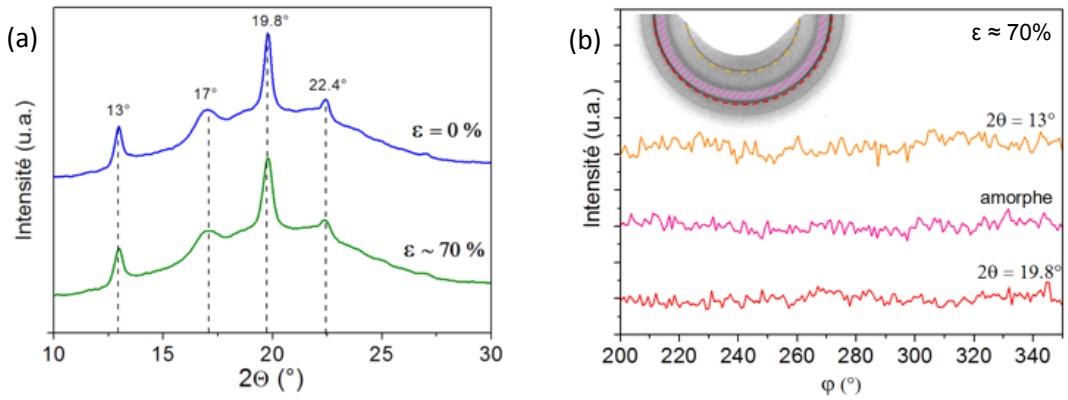


Figure 3-20: (a) Intégration radiale du cliché de diffraction du TPS a l'état initial et à 70% de déformation (b) Intégration azimutale de l'amorphe et des raies cristallines situées à 2θ = 13 et 19.8° du cliché de diffraction du TPS à 70% de déformation

L'intégration radiale des clichés WAXS (Figure 3-20a) ne met pas en évidence de changement de structure cristalline durant l'essai de traction : le même type de structure V_h est retrouvé sans perte de cristallinité. Afin de déceler une éventuelle orientation des macromolécules de l'amidon, une intégration azimutale de la phase amorphe ainsi que des raies de diffraction située à 2θ = 13 et 19.8° a été réalisée sur le cliché de diffraction à 70% de déformation (Figure 3-20b). Dans chaque cas, le profil d'intensité est constant tout

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

au long de la zone d'intégration témoignant de l'isotropie du matériau. Les phases amorphe et cristalline ne présentent donc aucun signe d'orientation à la fin de l'essai de traction, ce qui peut suggérer une relaxation des chaînes macromoléculaires pendant l'étirage.

Les clichés SAXS enregistrés au cours de l'essai de traction sont présentés sur la Figure 3-21.

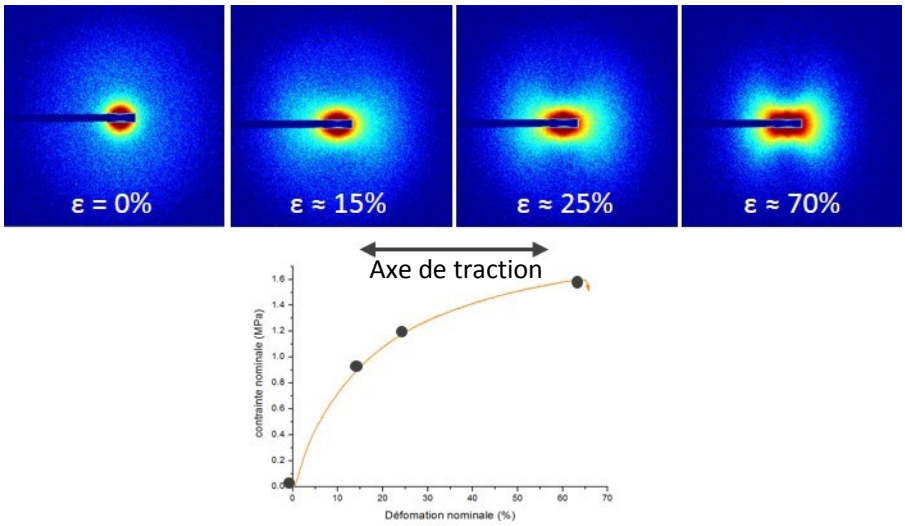


Figure 3-21: Clichés SAXS du TPS et courbe de traction associée

À l'état initial, la figure montre une diffusion centrale isotrope et un anneau de faible intensité caractéristique de la longue période. Une intensification de la tâche de diffusion centrale au niveau des pôles est observée indiquant la formation de cavités perpendiculaires à l'axe de traction et ceux dès les premiers stades de déformation (15%). Avec l'augmentation de la déformation, une intensification de la diffusion centrale au niveau des pôles est observée.

Les clichés SAXS ont ensuite été intégrés afin de suivre l'évolution de la longue période L_p au cours de l'essai, le résultat est présenté sur la Figure 3-22.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

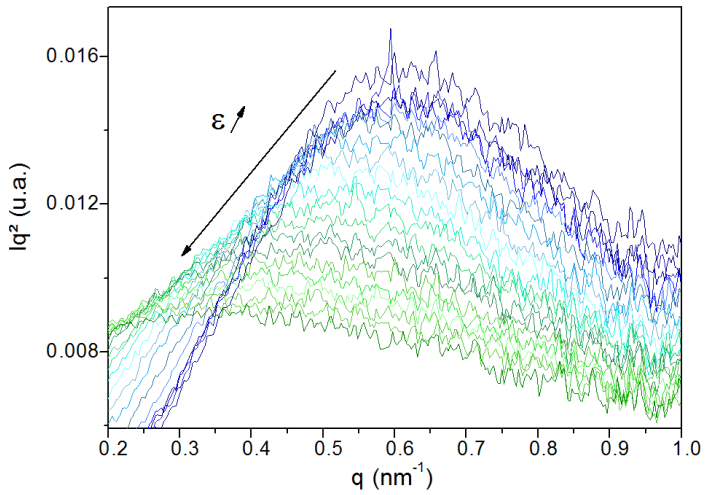


Figure 3-22: Evolution de la longue période du TPS

Initialement, le matériau présente une longue période de l'ordre de 10 nm et, avec l'augmentation de la déformation, l'intensité du pic diminue jusqu'à devenir quasi nulle à la fin de l'essai ce qui indique une perte de la régularité de l'enchaînement cristal/amorphe, le taux de cristallinité étant constant. Simultanément, le maximum de la courbe est décalé vers des vecteurs d'onde plus faibles, traduisant une augmentation de L_p ce qui peut s'expliquer par une déformation de la phase amorphe.

Les analyses menées par SAXS et WAXS nous indiquent donc que la déformation du TPS est plutôt assurée par la phase amorphe accompagnée de la création de cavités perpendiculaires au sens de traction. Une représentation schématique des mécanismes de déformation du TPS est proposée sur la Figure 3-23.

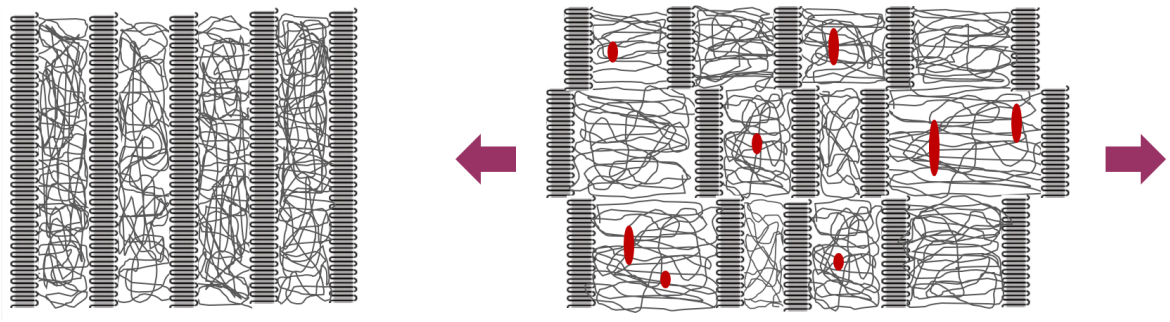


Figure 3-23: Représentation schématique des mécanismes de déformation du TPS

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.3.2.2) Les polyoléfines : EVA18 et EVA70

CAS DE L'EVA18

L'évolution de la structure cristalline de l'EVA18 au cours de l'étirage est présentée sur la Figure 3-24a.

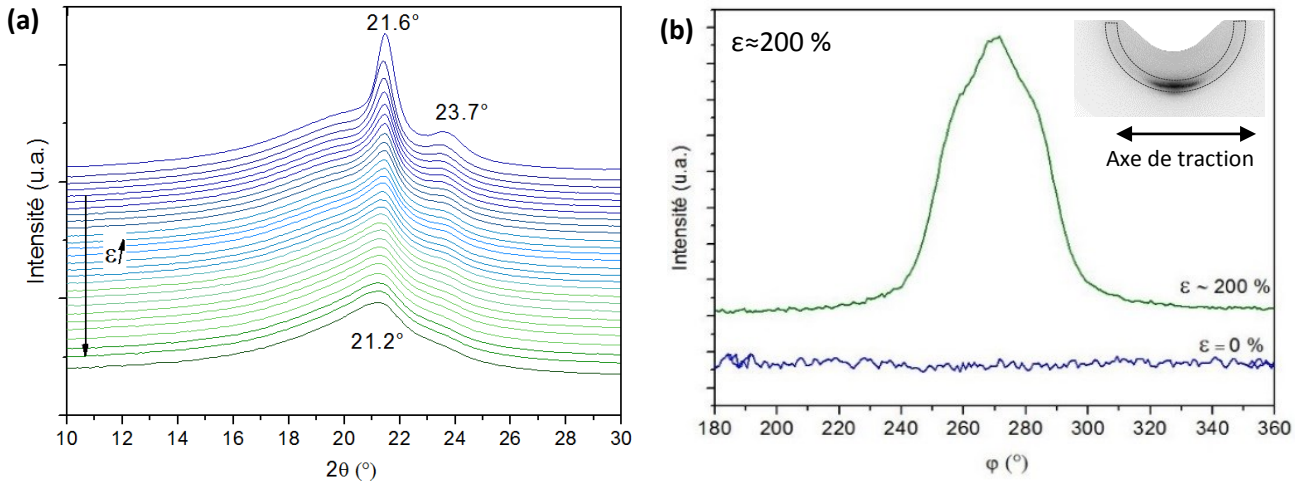


Figure 3-24: (a) Évolution de la structure cristalline de l'EVA18 à 20°C
(b) intégration azimutale du cliché WAXS à l'état initial et à 200% de déformation

À l'état initial, deux raies de diffraction situées à 2θ = 21.6° et 23.7° associées aux plans de diffraction (110) et (200) de la maille orthorhombique des cristaux sont observées. Au cours de l'essai, l'intensité de ces deux raies diminue tandis que la largeur à mi-hauteur augmente indiquant une perte de cristallinité et une diminution de la taille des cristaux. De plus la raie située à 2θ = 21.6° est progressivement décalée vers un angle de Bragg légèrement plus faible pour atteindre une valeur de 2θ = 21.2° à 200% de déformation qui peut révéler la présence de défauts de plasticité engendrés dans la phase cristalline. La phase cristalline de l'EVA18 étant assurée par la cristallisation des motifs éthylène, l'évolution de sa structure présente des caractéristiques similaires à celle du polyéthylène. Pour ce dernier, ces changements structuraux ont été attribués à un phénomène de fusion-recristallisation induite au cours de l'étirage (Humbert et al. 2012). L'intégration azimutale du cliché WAXS à 2θ = 21.2° à 200% de déformation met en évidence une orientation des chaînes macromoléculaires des cristaux dans le sens de traction (Figure 3-24b).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'évolution de la longue période est présentée sur la Figure 3-25.

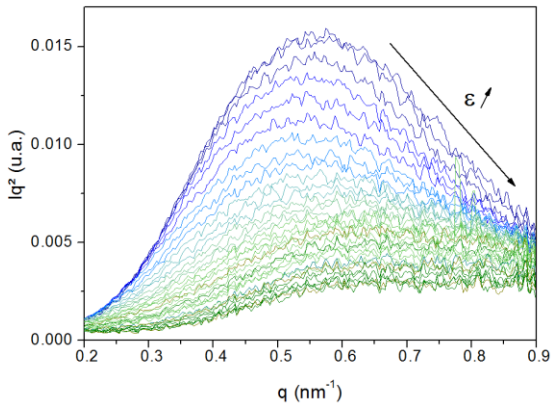


Figure 3-25: Evolution de la longue période de l'EVA18

Une longue période de l'ordre de 11 nm est mesurée à l'état initial (Figure 3-25). Au cours de l'essai, l'intensité de la courbe diminue tandis que la largeur à mi-hauteur augmente qui peut être dû à une diminution de la cristallinité ainsi qu'à une perte progressive de l'arrangement régulier cristal/amorphe au sein du matériau. Simultanément, la position du maximum de la courbe est décalée vers des vecteurs d'onde légèrement plus élevés donnant lieu à une faible diminution de la longue période dont la valeur est de l'ordre de 10 nm à la fin de l'essai. Ces observations peuvent être associées au phénomène de déstructuration/restructuration des cristaux d'éthylène observé en WAXS (Figure 3-24a).

Les clichés de diffusion enregistrés au cours de l'essai sont présentés sur la

Figure 3-26.

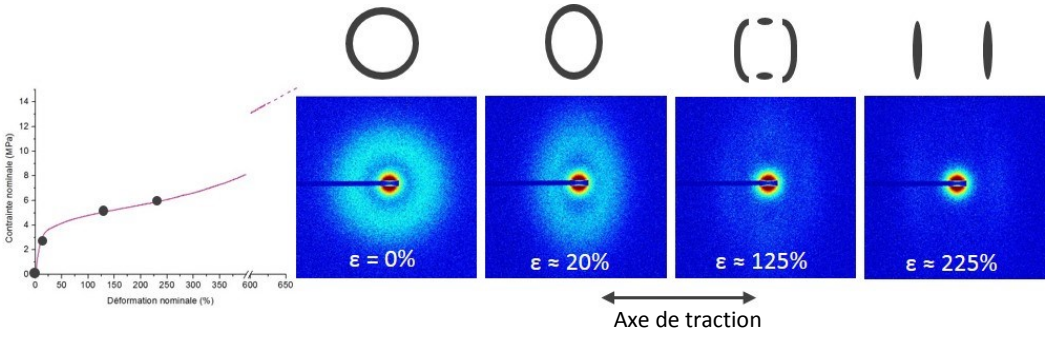


Figure 3-26: Clichés SAXS de l'EVA18 et courbe de traction associée

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

À l'état initial un anneau isotrope est observé, témoignant de l'uniformité de l'arrangement cristal/amorphe au sein du matériau. Dès les premiers stades de la déformation (ε ≈ 20%), cet anneau de diffusion prend une forme ovale indiquant que les lamelles ne sont pas sollicitées de la même manière selon leur orientation par rapport à l'axe de traction. En effet, les lamelles équatoriales subissent une contrainte locale de traction, induisant une augmentation de L_p, tandis que celles situées aux pôles sont dans une situation de compression (L_p diminue), comme schématisé sur la Figure 3-27.

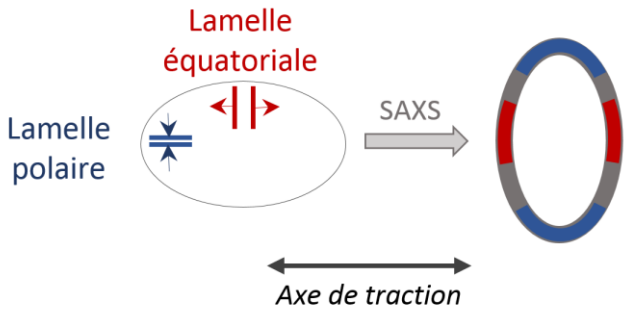


Figure 3-27: Schéma expliquant l'ovalisation de l'anneau de diffusion lors d'une sollicitation uniaxiale

Au cours de l'essai, outre la diminution de l'intensité du signal de la longue période comme précédemment rapporté, une ovalisation de la diffusion dans la région polaire est observée, indiquant une orientation des cristaux telle que leur normale soit parallèle au sens de traction. Concernant la diffusion centrale, aucune évolution au cours de l'essai n'est enregistrée ce qui signifie qu'aucune cavité ne se forme durant la sollicitation mécanique.

CAS DE L'EVA70

Rappelons que l'EVA70 est amorphe avec une T_g de l'ordre de -20°C. En WAXS, malgré un taux de déformation élevée, aucune orientation n'a été mise en évidence ce qui peut être lié à un phénomène de relaxation macromoléculaire au cours de l'étirage. Les clichés SAXS du matériau non déformé et déformé à un taux de 185% ne montrent aucune évolution de la figure de diffusion indiquant qu'aucun phénomène de cavitation ne se produit (Figure 3-28).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

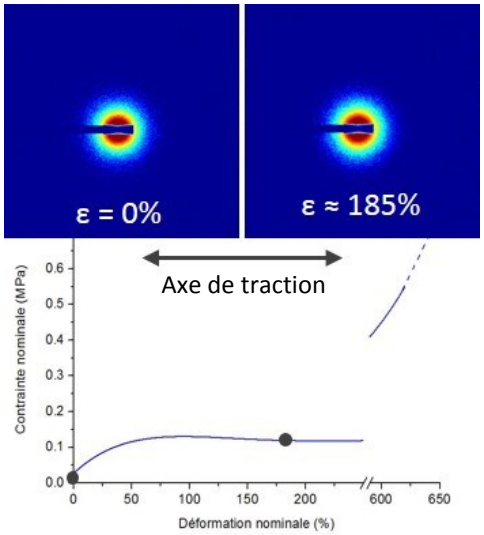


Figure 3-28: Clichés SAXS de l'EVA70 et courbe de traction associée

Ainsi, pour résumer, l'étude menée in situ par SAXS et WAXS a montré les élèments suivants:

- pour le TPS, une déformation de la phase amorphe ainsi que la formation de cavités perpendiculairement à l'axe de sollicitation ont été observées ;
- pour les EVAs, aucun phénomène de cavitation n'est observé.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.3.3) Cas des mélanges EVA/TPS (80/20)

II.3.3.1) Mélange 80 EVA18

L'évolution de la structure du mélange EVA18/TPS (80/20) est présentée sur la Figure 3-29a.

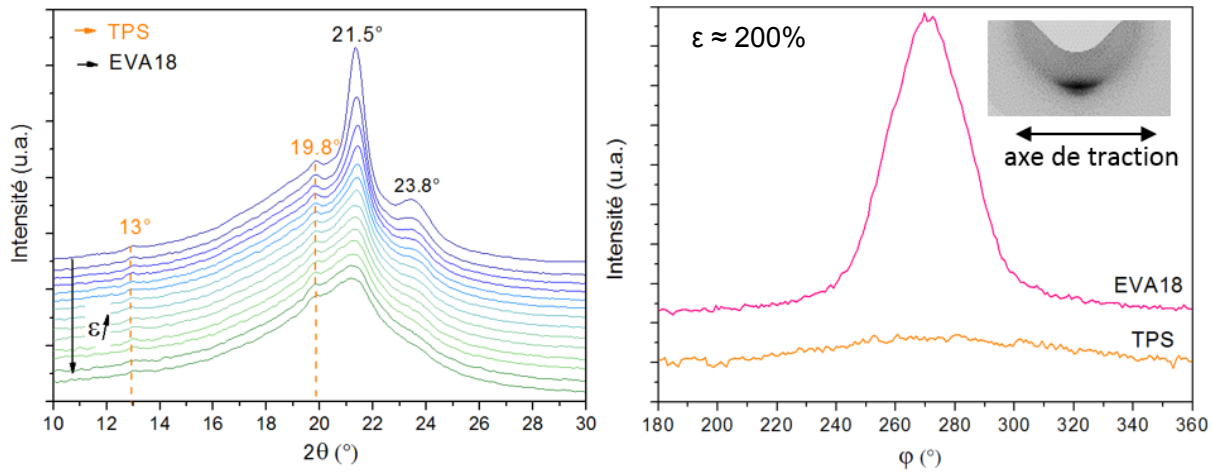


Figure 3-29: (a) Evolution de la structure cristalline du mélange 80 EVA18

(b) Intégration azimutale des raies de diffraction de l'EVA18 (2θ = 21.3°) et du TPS (2θ =13°) du mélange 80 EVA18

L'intensité des raies de diffraction caractéristiques de l'EVA18, situées à 2θ = 21.5° et 23.8°, diminue au cours de l'étirage (Figure 3-29a). Simultanément, un déplacement de la raie principale vers un 2θ plus faible est observé, comme il a été reporté dans le cas de l'EVA18 (Figure 3-24a). Les raies de diffraction situées à 2θ = 13° et 19.8° sont attribuées à la phase amylacée, leur évolution ne montrent pas de modification tant au niveau de la structure que du taux de cristallinité.

L'intégration azimutale des raies du TPS (2θ = 13°) et de l'EVA18 (2θ = 21.3°) a été réalisée sur le cliché obtenu à un taux de déformation de l'ordre de 200% (Figure 3-29b). Une orientation des cristaux d'EVA18 dans le sens de traction est observée tandis que l'intensité de la raie de diffraction du TPS est constante. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas des matériaux parents.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les clichés SAXS du mélange sont présentés sur la Figure 3-30.

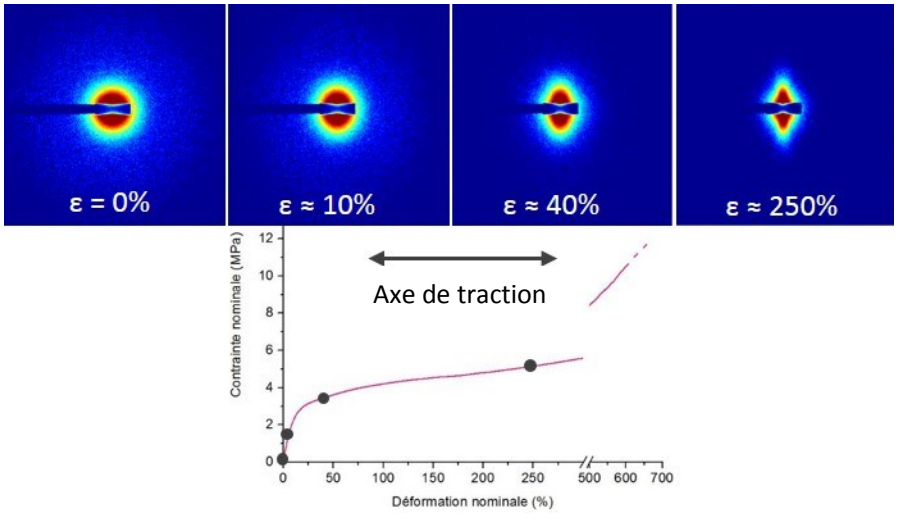


Figure 3-30: Clichés SAXS du mélange 80 EVA18 et courbe de traction associée

Un comportement différent de celui des matériaux parents est observé, rappelons en effet que la figure de diffusion centrale de l'EVA18 reste isotrope et que celle du TPS indique l'apparition de cavités perpendiculaires au sens de traction. Dans le cas du mélange, dès que la déformation plastique s'initie (ε ≈ 10%), une ovalisation de la tâche de diffusion centrale dans la diffusion équatoriale peut être observée ce qui traduit l'apparition de cavités orientées parallèlement au sens de traction. Au fur et à mesure de l'essai, ce phénomène s'accentue comme le montre l'intensification de la diffusion centrale au niveau de l'équateur sur les clichés à 40 et 250% de déformation. Ces cavités peuvent être le signe d'une décohésion entre les deux phases qui se propage à l'ensemble de l'interface avec l'augmentation de la déformation, comme schématisé sur la Figure 3-31.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

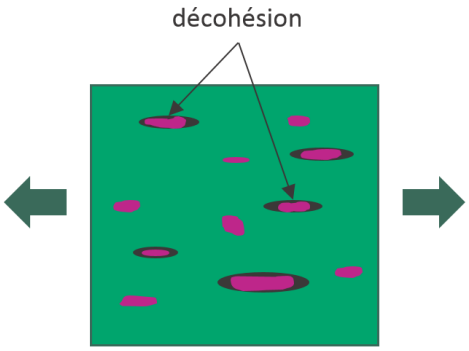


Figure 3-31: Représentation schématique des cavités au sein du mélange

Une image MEB réalisée sur un échantillon déformé à un taux de l'ordre de 600% semble confirmer ce scénario (Figure 3-32).

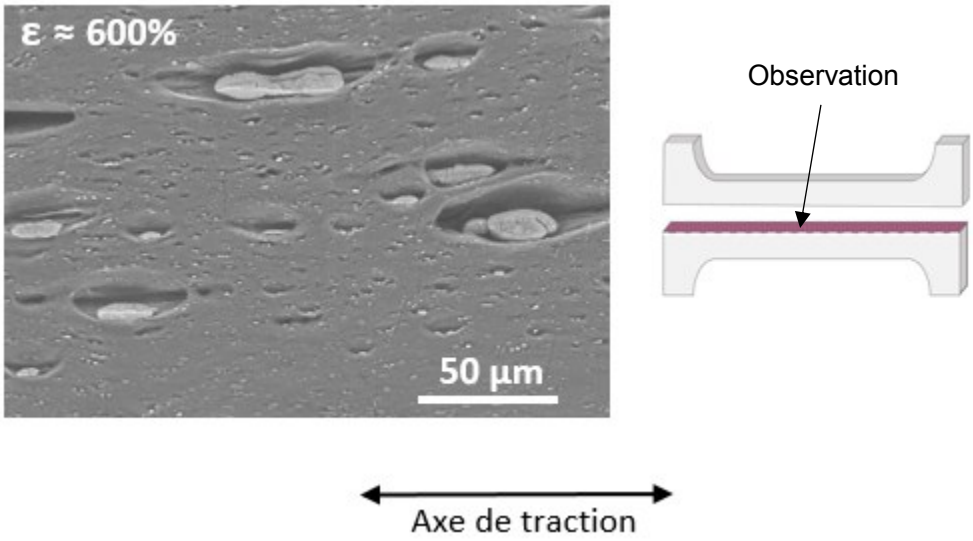


Figure 3-32: Cliché MEB du mélange 80 EVA18 déformé, observation réalisée sur la tranche de l'échantillon

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'évolution de la longue période est présentée sur la Figure 3-33.

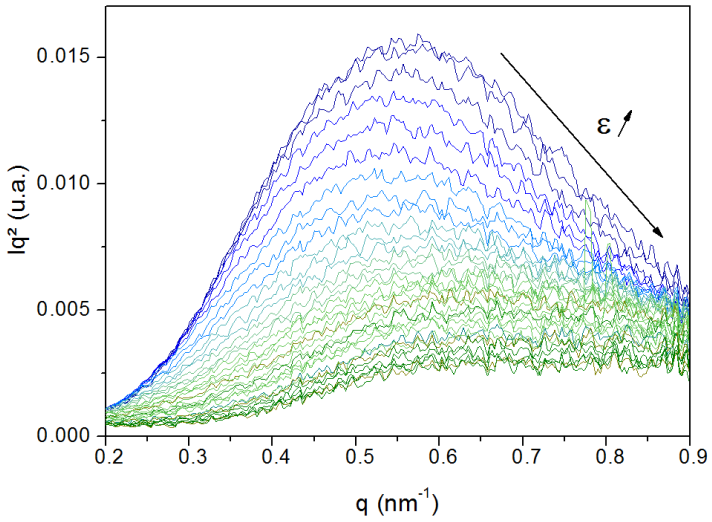


Figure 3-33: Evolution de la longue période du mélange 80 EVA18

L'intensité du maximum de la courbe diminue au cours de l'étirage, indiquant une perte de la régularité amorphe/cristal. Des observations similaires ont été réalisées dans le cas des matériaux parents, la chute de l'intensité pourrait être causée par la perte de cristallinité de l'EVA18.

II.3.3.2) Mélange 80 EVA70

Les mêmes analyses ont été conduites dans le cas du mélange EVA70/TPS (80/20).

D'un point de vue de la structure (Figure 3-34a), l'intensité du halo amorphe de l'EVA70 masque les raies cristallines du TPS, aussi, aucune modification ne peut être mise en évidence. De la même manière que pour les matériaux parents, l'intégration azimutale du maximum du halo amorphe (non présentée ici) ne met pas en évidence de signe d'orientation.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

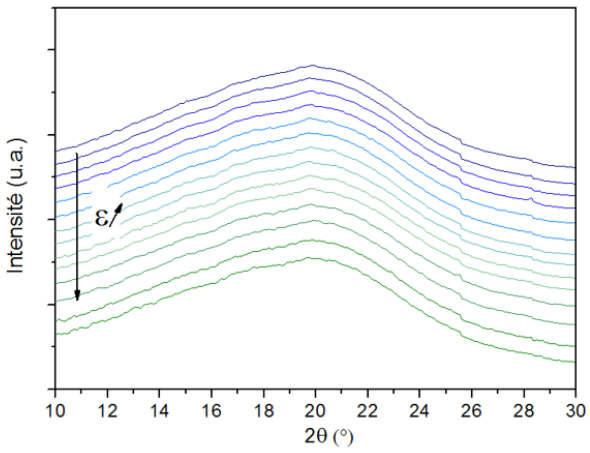


Figure 3-34: Évolution de la structure cristalline du mélange 80 EVA70

L'évolution des clichés SAXS durant l'essai de traction est présentée sur la Figure 3-35.

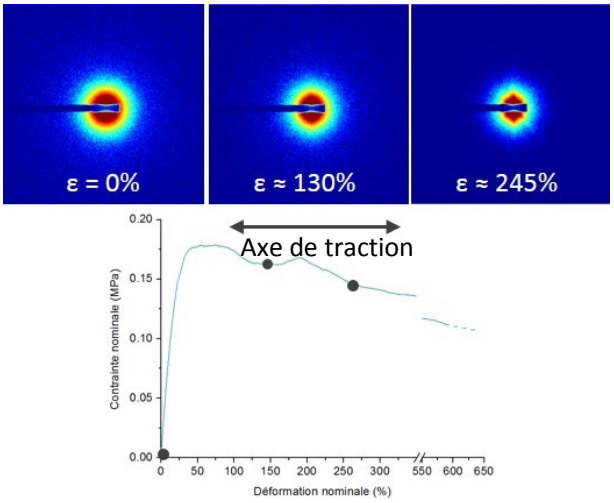


Figure 3-35: Clichés SAXS du mélange 80 EVA70 et courbe de traction associée

De la même manière que pour le mélange contenant 80 wt.-% d'EVA18, la tâche de diffusion centrale tend à s'ovaliser perpendiculairement à l'axe de traction, traduisant l'apparition de cavités. Celles-ci apparaissent pour un taux de déformation de l'ordre de 130% , alors qu'il n'est que de 10% dans le cas du mélange 80 EVA18. De plus, ce phénomène est nettement moins marqué dans le cas du mélange 80 EVA70, comme le montre le cliché à 245% de déformation.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'intégration de ces clichés a permis de détecter la présence d'une longue période dont l'évolution est présentée sur la Figure 3-36.

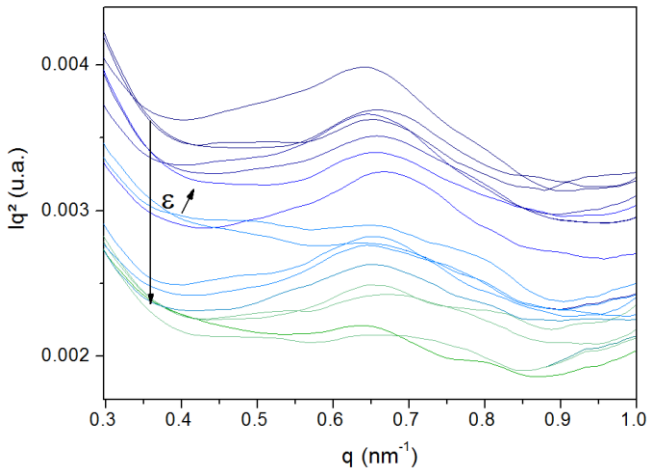


Figure 3-36: Evolution de la longue période du mélange 80 EVA70

L'EVA70 étant amorphe, la longue période observée ici, de l'ordre de 9.5 nm, peut être associée au TPS. Le maximum de la courbe du mélange est peu intense et nettement moins bien défini que dans le cas du TPS seul (Figure 3-22) dû à la faible teneur en TPS dans le mélange (20 wt.-%). Au cours de l'essai, l'intensité du maximum diminue progressivement jusqu'à devenir nul, ceci indique une perte de la régularité amorphe/cristal, comme c'est le cas pour le TPS seul.

En résumé, des signes de décohésion ont été observés pour les deux mélanges, cependant, ces derniers surviennent à des taux de déformation nettement plus élevés dans le cas du mélange 80 EVA70 (130% contre 10%) confirmant l'existence d'une meilleure adhésion lorsque le TPS est mélangé avec la polyoléfine la plus polaire.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- L'étude morphologique a mis en évidence l'importance du rapport de viscosité qui doit être très inférieur à l'unité pour permettre un affinement significatif de la morphologie.

- L'effet de la polarité de la polyoléfine sur le domaine de co-continuité a été montré, celui-ci est d'autant plus étendu que la tension interfaciale est faible.

- D'un point de vue mécanique, les courbes de traction des quatre types de mélanges présentent des propriétés en traction intermédiaires à celles des matériaux parents. La modélisation de la contrainte seuil a montré une amélioration de l'adhésion avec le TPS pour les polyoléfines les plus polaires.

- L'évolution structurale induite par déformation des mélanges 80 EVA18 et 80 EVA70 a été suivie par SAXS et WAXS. Ces essais ont montré que les premiers signes de décohésion surviennent pour des taux de déformation plus élevés lorsque le TPS est mélangé à la polyoléfine la plus polaire, confirmant l'existence d'une meilleure adhésion au sein de ces mélanges.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Chapitre 4 : RELATIONS ELABORATION, MORPHOLOGIE ET PROPRIETES MECANIQUES DE NANOCOMPOSITES A BASE D'AMIDON

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Dans le chapitre précédent nous avons montré que l'utilisation d'une polyoléfine de polarité plus élevée permet d'améliorer la qualité de l'interface, mais d'une manière peu prononcée. Une étape de compatibilisation est donc nécessaire pour améliorer de façon notable les propriétés mécaniques de ces systèmes. De façon générale, le rôle d'un agent compatibilisant est de créer des liaisons chimiques et/ou physiques avec les deux polymères permettant de diminuer la tension interfaciale et d'améliorer l'adhésion. Traditionnellement, un agent de type anhydride maléique est ajouté au mélange PO/TPS (Aurélie Taguet et al. 2014). Des études plus récentes ont montré que cette étape de compatibilisation pouvait être également réalisée via l'ajout de nanocharges, à condition de contrôler leur emplacement au sein du composite. En effet, Baudouin et al. ont observé un affinement de la morphologie d'un mélange polyamide/ copolymère d'éthylène acrylate (26-30 wt.-% de méthyle acrylate) avec la présence de nanotubes de carbone à l'interface (Baudouin et al. 2010). Jalali Dil & Favis ont montré que la présence de silice à l'interface d'un mélange acide polylactique /polybutyrate permettait une légère amélioration du module d'Young et des niveaux de contrainte (Jalali Dil & Favis 2015b).

L'objectif de ce chapitre est donc d'ajouter des nanocharges dans les mélanges PO/TPS (80/20) précédemment étudiés et d'analyser l'influence de différents facteurs sur leur localisation (phase amylacée, PO, interface) dans le but ultime de pouvoir placer ces nanocharges à l'interface PO/TPS et ainsi obtenir un effet compatibilisant. Plus particulièrement, ce travail sera réalisé d'une part dans le cas d'une matrice contenant 80 wt.-% d'EVA70, l'existence d'une meilleure adhésion avec le TPS ayant été mise en évidence dans le chapitre précédent, et, d'autre part, pour une matrice composée de 80 wt.-% de LLDPE, polyoléfine apolaire qui présente une plus faible adhésion avec le TPS.

Dans une première partie, nous nous attacherons à caractériser la dispersion des nanocharges dans une matrice composée uniquement de polyoléfine ou d'amidon thermoplastique, et d'en étudier l'impact sur le comportement thermomécanique. Les deuxième et troisième parties concerneront l'étude des nanocomposites TPS/polyoléfine/nanocharge. L'objectif de la seconde partie est de déterminer les paramètres opératoires permettant de localiser les nanocharges à l'interface des mélanges PO/TPS. L'effet des conditions d'élaboration et de la viscosité des polymères sur le contrôle de la localisation des nanocharges dans le mélange sera étudié, un accent particulier sera porté sur l'influence de l'affinité nanocharge/polymères. Une fois cette étape réalisée, nous étudierons l'effet de l'emplacement de la nanocharge dans le mélange sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. Cette étude sera d'abord réalisée d'un point de vue macroscopique au moyen d'essais de traction, puis d'un point de vue microscopique, avec des caractérisations structurales par SAXS et WAXS réalisées sous déformation in situ.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I) NANOCOMPOSITES A MATRICE PO ET TPS

Cette première partie est consacrée à l'étude des nanocomposites dans le cas d'une matrice composée uniquement de LLDPE, d'EVA70 et de TPS. Comme précisé dans le chapitre 2, deux types de nanocharges ont été utilisés :

- des nanocharges sphériques de carbonate de calcium polaires qui seront par la suite notées $CaCO_3^P$;
- des nanocharges sphériques de carbonate de calcium rendues apolaires via l'application d'un enrobage constitué de 3 wt.-% d'acides gras, notées $CaCO_3^{NP}$.

Les caractéristiques de ces nanocharges sont décrites dans le Chapitre 2. Selon la nature du renfort utilisé, l'affinité nanocharge/matrice varie et peut donner lieu à un degré de dispersion plus ou moins bon. Or, une mauvaise répartition des nanocharges peut affaiblir les propriétés mécaniques du matériau résultant et, par la suite, dans le cas des nanocomposites ternaires, impacter le processus de migration des nanocharges (La Mantia et al. 2013 ; Jalali Dil & Favis 2015). Il apparaît donc nécessaire de caractériser dans un premier temps l'état de dispersion des nanocharges dans les matériaux parents et d'étudier l'effet de leur ajout sur les propriétés thermomécaniques.

Différents nanocomposites ont été élaborés selon les conditions d'extrusion de référence (100 rpm, 5 minutes, 145°C). Les caractéristiques des matériaux étudiés sont résumées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1: Caractéristiques des nanocomposites étudiés (X représente la matrice composée soit de LLLDPE, d'EVA70 ou de TPS)

Dénomination	Caractéristiques
X* $5CaCO_3^P$	Ajout de 5 wt.-% de nanocharges de carbonate de calcium polaires (non traitées)
X* $5CaCO_3^{NP}$	Ajout de 5 wt.-% de nanocharges de carbonate de calcium rendues apolaires via l'application d'un traitement de surface

* X représente la matrice composée de LLDPE, d'EVA70 ou de TPS.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La première partie de ce chapitre sera dédiée à la caractérisation des nanocomposites à matrice LLDPE, la seconde le cas où la matrice est composée d'EVA70 et la troisième, l'étude des nanocomposites à base de TPS.

I.1) Nanocomposites à matrice LLDPE

I.1.1) Morphologie des nanocomposites

Les clichés MEB des nanocomposites à matrice LLDPE sont présentés sur la Figure 4-1.

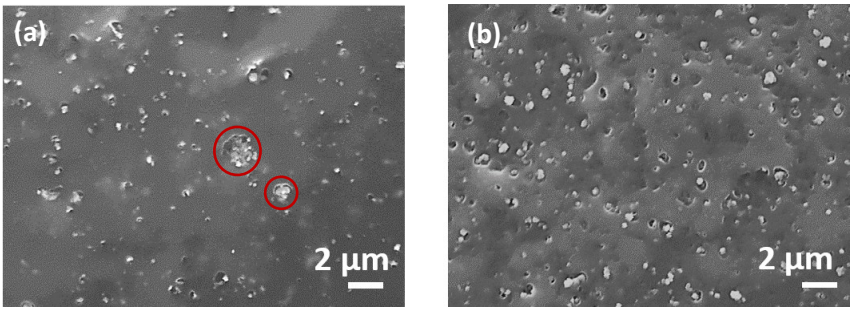


Figure 4-1: Clichés MEB des nanocomposites (a) LLDPE 5$CaCO_3^P$ et (b) LLDPE 5$CaCO_3^{NP}$

Les Figure 4-1a et Figure 4-1b montrent que les $CaCO_3$ se regroupent sous la forme d'agrégats et également dans certain cas, d'agglomérats. En effet, dans le cas des $CaCO_3^P$, la présence d'agglomérats de quelques microns peut être observée (Figure 4-1a) tandis que lorsque les nanocharges ont subi un traitement de surface, elles se répartissent de manière plus homogène au sein de la matrice (Figure 4-1b). Ceci est en accord avec les observations faites dans la littérature, le traitement de surface ayant pour objectif de diminuer le caractère polaire des nanoparticules ce qui diminue la tension interfaciale particule/matrice et permet de faciliter leur dispersion dans la matrice apolaire de LLDPE (Zuiderduin et al. 2002).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.1.2) Effet des nanocharges sur le comportement thermique et la structure du LLDPE

Différents comportements sont reportés dans la littérature quant à l'effet de nanocharges sur les propriétés thermiques du LLDPE. Certaines études ont montré que l'ajout de nanocharges avait un effet nucléant qui se traduisait par une augmentation de la température de cristallisation lors du refroidissement. Gopakumar et al. ont d'ailleurs montré que celui-ci s'accompagnait d'une hausse du taux de cristallinité dans le cas de nanocharges de type montmorillonite (Gopakumar et al. 2002). Di Lorenzo et al. ont quant à eux observé une légère hausse du taux de cristallinité et de la température de fusion avec l'ajout de $CaCO_3$ dans le LLDPE tandis que l'effet inverse est observé lorsque les nanocharges ont tendance à s'agglomérer, mettant ainsi en évidence l'influence de l'état de dispersion (Di Lorenzo et al. 2002).

Il apparaît donc nécessaire de déterminer dans notre cas l'effet de l'ajout des $CaCO_3$ sur le comportement thermique du LLDPE. Une modification de la cristallinité peut en effet avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques des nanocomposites.

Les thermogrammes obtenus lors du refroidissement et en seconde chauffe des différents matériaux LLDPA/nanocharges sont présentés sur la Figure 4-2, les propriétés thermiques extraites de ces thermogrammes sont rapportées dans le Tableau 4-2.

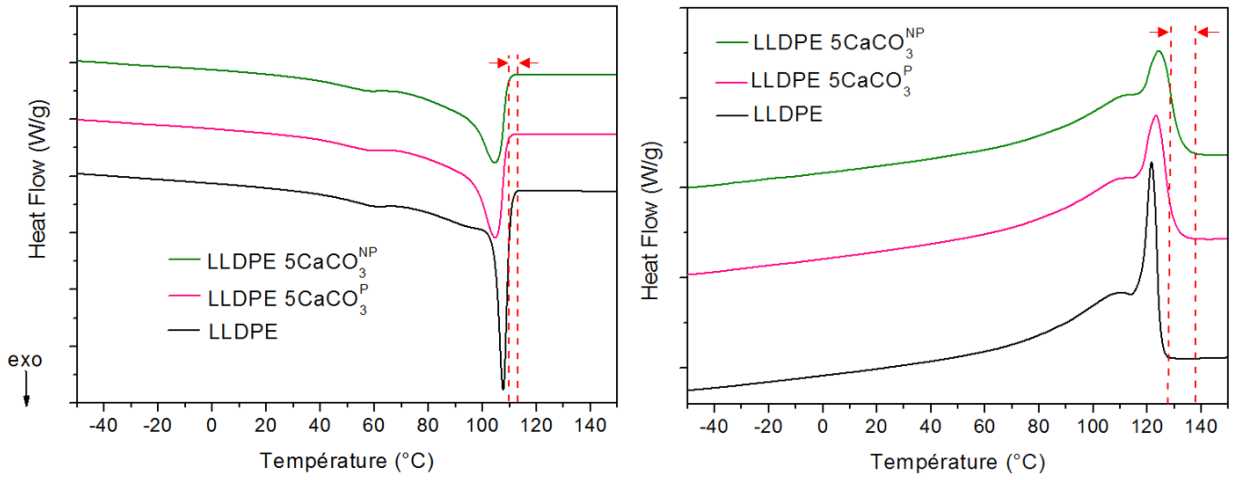


Figure 4-2: Thermogrammes DSC du LLDPE et des nanocomposites associés (a) lors du refroidissement et (b) en seconde chauffe

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4-2: Températures de cristallisation T_c, de fusion T_f et taux de cristallinité χ_c du LLDPE et des nanocomposites associés

	T_c (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)
LLDPE	108 ± 0.5	122 ± 0.5	36 ± 1
LLDPE 5$CaCO_3^P$	105.0 ± 0.5	123.0 ± 0.5	37 ± 1
LLDPE 5$CaCO_3^{NP}$	105.0± 0.5	124.0 ± 0.5	36 ± 1

Lors du refroidissement, une légère diminution de la température de cristallisation des nanocomposites de l'ordre de 2°C est observée (Tableau 4-2 ; Figure 4-2a), indiquant que les nanocharges ont plutôt tendance à ralentir la cristallisation. Le pic exothermique associé à la cristallisation est plus large (Figure 4-2a), les enthalpies de cristallisation étant similaires, ceci suggère plutôt la formation de cristaux plus hétérogènes. Le comportement en seconde chauffe (Figure 4-2b) montre que, bien que la fusion débute à la même température, celle-ci est plus étendue dans le cas des nanocomposites que dans le cas du LLDPE seul suggèrant que les cristaux formés sont légèrement plus gros et/ou plus stables avec l'ajout de nanocharges, quelle que soit leur polarité. Notons également que le taux de cristallinité n'est pas influencé par la présence de nanocharges.

La structure des nanocomposites ainsi que du LLDPE a ensuite été analysée par WAXS (Figure 4-3). Les deux raies de diffraction caractéristiques du LLDPE situées à 2θ=21.5 et 23.7°, associées à la diffraction des plans (110) et (200), sont observées pour l'ensemble des nanocomposites, la structure du LLDPE n'est donc pas impactée par la présence des nanocharges.D'autre part, seules les raies de diffraction situées à 2θ=22.7 et 29° des $CaCO_3$ sont observées, celle située à 2θ=31.1° est masquée par l'intensité du signal du LLDPE.

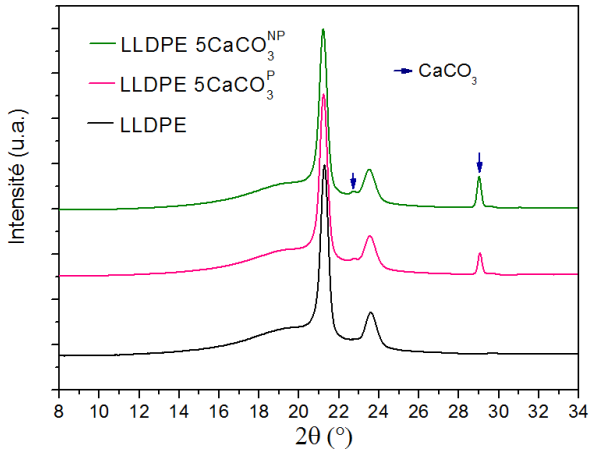


Figure 4-3: Structure du LLDPE et des nanocomposites associés

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La Figure 4-4 représente $Iq^2 = f(q)$ pour les nanocomposites et le LLDPE. Notons que ces essais ont été réalisés sur des films d'épaisseurs comparables et, pour s'affranchir d'un éventuel effet de l'épaisseur, les courbes ont par la suite été normalisées.

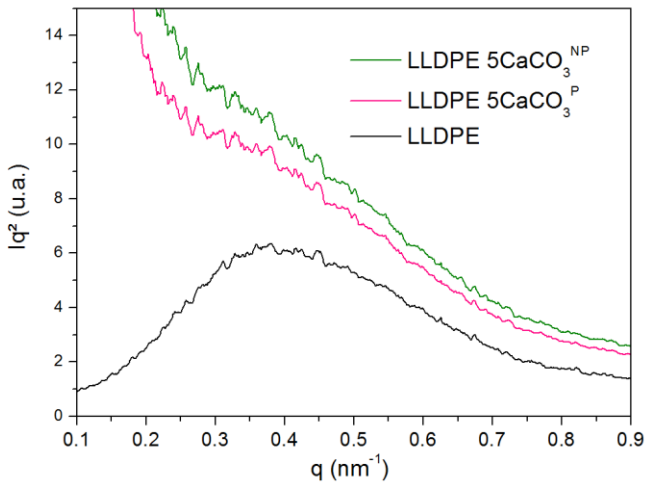


Figure 4-4: Longue période du LLDPE et des nanocomposites associés

Sans nanocharges, la taille moyenne d'un bloc amorphe/cristal au sein du LLDPE est de l'ordre de 16 nm. Aves l'ajout de nanocharges, l'existence d'une longue période n'est plus mise en évidence. Celle-ci peut soit avoir disparu, auquel cas cela suggérerait une répartition plutôt homogéne des nanocharges au sein de la matrice, les lamelles amorphes et les lamelles cristallines n'auraient plus la possibilité de former des empilements réguliers induisant une perte du signal SAXS. Une autre hypothèse est que, le signal des $CaCO_3$ aux faibles q étant très intense, ce dernier pourrait masquer celui de la longue période.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.1.3) Effet des nanocharges sur le comportement mécanique

Le comportement en traction uniaxiale du LLDPE et des nanocomposites associés est présenté sur la Figure 4-5 et le Tableau 4-3.

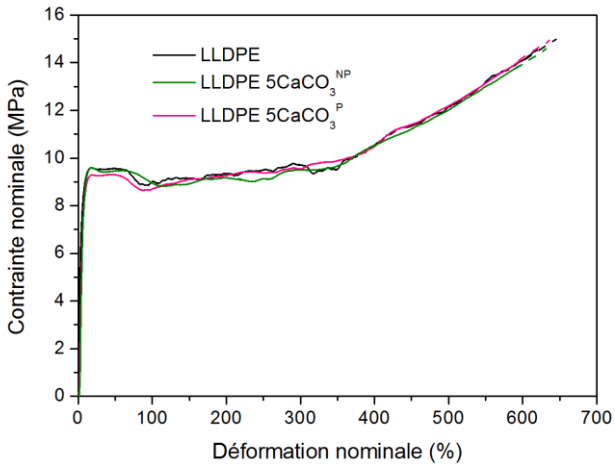


Figure 4-5: Comportement en traction uniaxiale du LLDPE et des nanocomposites associés

Tableau 4-3: Contrainte seuil du LLDPE et des nancomposites associés

	σ_y (MPa)
LLDPE	9.6 ± 1.4
LLDPE 5CaCO$_3^P$	9.3 ± 0.1
LLDPE 5CaCO$_3^{NP}$	9.6 ± 0.1

Ces courbes ne montrent aucune modification du comportement du LLDPE suite à l'ajout de nanocharges. La valeur de la contrainte seuil est en effet similaire à celle de la polyoléfine non chargée. Notons que l'augmentation maximale de la contrainte enregistrée par Sepet et al. dans le cas d'un nanocomposite HDPE/$CaCO_3$ est observée pour 1 wt.-% de nanocharges et n'est que de 5%, l'effet des $CaCO_3$ sur la contrainte seuil semble donc peu significatif (Sepet et al. 2016). Concernant l'allongement à la rupture, aucune modification n'est observée en présence de nanocharges, celui-ci est dans chaque cas supérieur à 600%.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.2) Nanocomposites à matrice EVA70

Le même travail a été réalisé dans le cas d'une matrice composée d'EVA70.

I.2.1) Morphologie des nanocomposites

Les clichés MEB des nanocomposites contenant les $CaCO_3$ sont présentés sur la Figure 4-6.

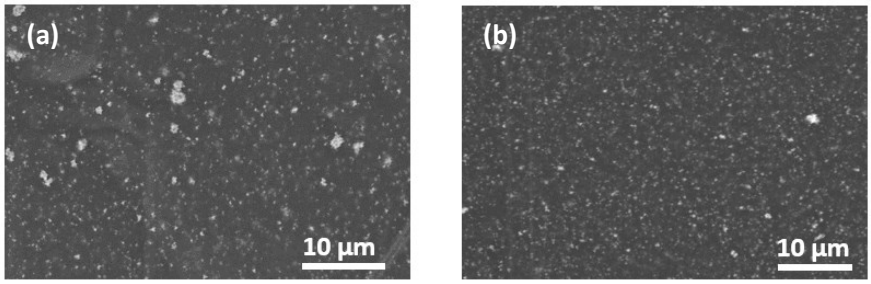


Figure 4-6: Clichés MEB des nanocomposites (a) EVA70 $5CaCO_3^P$ et (b) EVA70 $5CaCO_3^{NP}$

Quelle que soit la polarité de la charge, des agrégats sont observés, toutefois la dispersion est plus homogène et le nombre d'agglomérats diminue lorsque leur surface a préalablement été traitée (Figure 4-6b). Ces observations sont en accord avec la littérature, le traitement de surface des nanocharges ayant pour conséquence de diminuer les interactions entre charges et faciliter leur dispersion durant la mise en œuvre.

I.2.2) Effet des nanocharges sur la transition vitreuse de l'EVA70

Dans le cas d'un matériau amorphe, l'ajout de renforts rigides peut limiter les mouvements des macromolécules et engendrer une augmentation de la T_g. Celle-ci peut être d'autant plus prononcée que l'adhésion entre la matrice et la nanocharges est forte ou lorsque celles-ci sont dispersées de manière homogène (Di Lorenzo et al. 2002). Notons toutefois que l'augmentation de la T_g relative à l'ajout de nanocharges est faible (inférieure à 10°C) et, dans la mesure où la transition vitreuse de l'EVA70 se produit vers -15°C, cela n'aura pas d'influence sur le comportement à température ambiante mais peut être un indicateur quant à l'état de dispersion des nanocharges et au degré d'affinité matrice/renfort.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le comportement thermique de l'EVA70 et des nanocomposites associés est présenté sur la Figure 4-7.

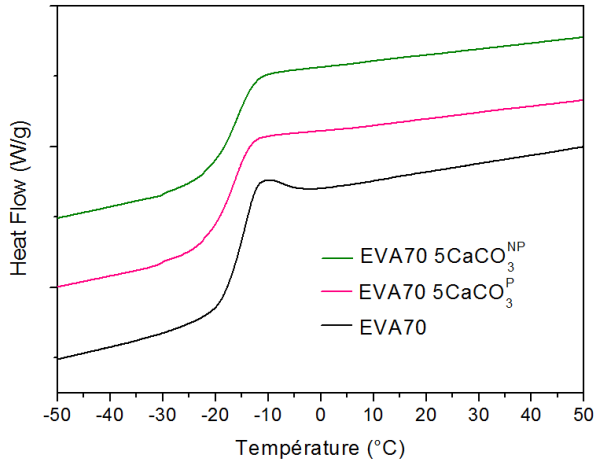


Figure 4-7: Thermogrammes DSC de l'EVA70 et des nanocomposites associés

La transition vitreuse des nanocomposites survient dans chaque cas aux environs de -16°C, comme observé pour l'EVA70 seul. L'ajout de nanocharges n'a donc, dans notre cas, aucun effet sur le comportement thermique de l'EVA70.

I.2.3) Effet des nanocharges sur le comportement mécanique

L'effet des nanocharges sur le comportement en traction uniaxiale est présenté sur la Figure 4-8 et le Tableau 4-4 .

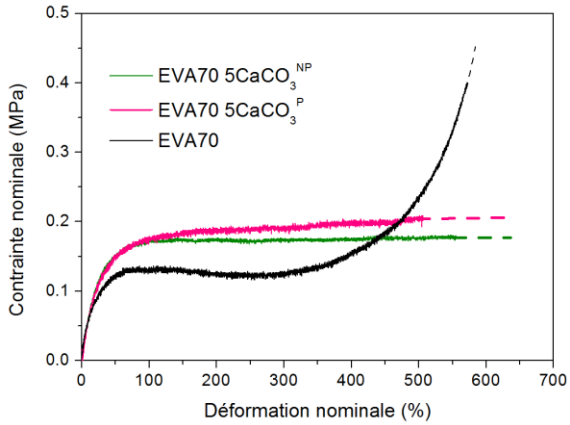


Figure 4-8: Comportement en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice EVA70, la courbe de l'EVA70 est présentée à titre de référence

Tableau 4-4: Contrainte seuil des nanocomposite à matrice EVA70 et l'écart relatif par rapport à la contrainte seuil de l'EVA70 pur

	σ_y (MPa)
EVA70	0.13 ± 0.03
EVA70 $5CaCO_3^P$	0.17 ± 0.02 +31%
EVA70 $5CaCO_3^{NP}$	0.17 ± 0.01 +31%

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Avec l'ajout de nanocharges, quelle que soit leur polarité, une augmentation de la contrainte seuil est observée ainsi qu'une suppression du stade de durcissement pour des taux de déformation élevés. Une hypothèse pourrait être que les $CaCO_3$ perturberaient le réseau macromoléculaire en diminuant la quantité d'enchevêtrements du matériau. Concernant l'allongement à la rupture, aucune modification apparente n'est enregistrée, celui-ci est supérieur à 600% dans tous les cas.

I.3) Nanocomposites à matrice TPS

Après avoir étudié les nanocomposites dont la matrice est une polyoléfine, l'état de dispersion ainsi que les propriétés thermomécaniques des nanocomposites à base de TPS seront analysés. Pour rappel, l'amidon est plastifié à hauteur de 30 wt.-% de glycérol et contient 7 wt.-% d'eau dans les conditions ambiantes.

I.3.1) Morphologie des nanocomposites

La dispersion de nanocharges dans une matrice TPS requiert une étude plus approfondie que dans les cas précédents. En effet, le TPS étant composé d'amidon, de glycérol et d'eau, le nombre d'interactions possibles avec les nanocharges est ainsi multiplié. Afin d'éclaircir ce point, trois protocoles d'élaboration ont été testés :

- **PrTPS1** : les nanocharges sont ajoutées à un mélange amidon/glycérol en cours d'extrusion;
- **PrTPS2** : l'amidon et le glycérol sont d'abord mélangés manuellement puis les nanocharges sont ajoutées. La préparation amidon/glycérol/$CaCO_3$ est ensuite extrudée;
- **PrTPS3** : les nanocharges sont préalablement dispersées dans le glycérol, puis l'amidon y est ajouté. La préparation glycérol/$CaCO_3$ est ensuite extrudée.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La morphologie des nanocomposites à base des $CaCO_3^P$ élaborés selon les différents protocoles est présentée sur la Figure 4-9 :

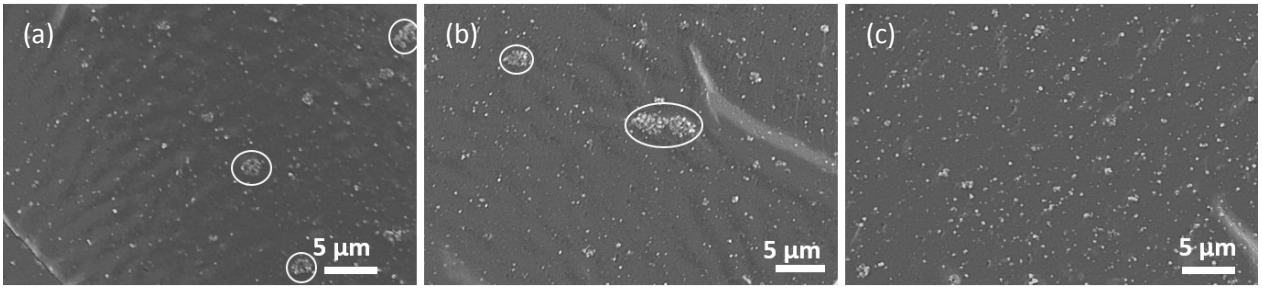


Figure 4-9: Clichés MEB des nanocomposites TPS $5CaCO_3^P$ élaborés selon le protocole (a) PrTPS1 (b) PrTPS2 et (c) PrTPS3

Dans chaque cas, les nanocharges se présentent sous la forme d'agrégats. De plus, dans le cas des protocoles PrTPS1 et PrTPS2 (Figure 4-9a et b), des agglomérats se sont formés tandis qu'une pré-dispersion des nanocharges dans le glycérol (PrTPS3) semble limiter leur formation (Figure 4-9c). Nous pouvons supposer que, dans ce cas, l'étape de pré-dispersion dans le glycérol permet de mieux séparer les nanocharges avant d'incorporer l'amidon et ainsi empêcher la formation d'agglomérats.

Dans le cas des $CaCO_3^{NP}$, une bonne dispersion a été obtenue avec chaque protocole. Ainsi, le traitement de surface des nanoparticules semble faciliter leur dispersion, même dans une matrice apolaire. Le cliché MEB du nanocomposite élaboré selon la procédure PrTPS3 est présenté à titre d'exemple sur la Figure 4-10a.

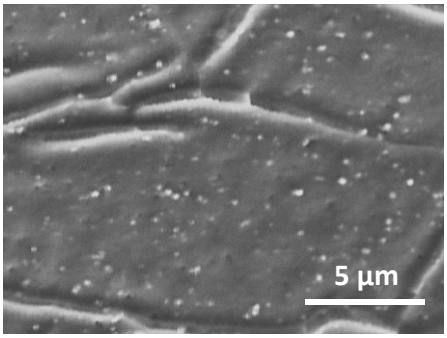


Figure 4-10: Cliché MEB du nanocomposite TPS $5CaCO_3^{NP}$ élaboré selon la procédure PrTPS3

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

I.3.2) Effet des nanocharges sur la structure et la cristallinité du TPS

La structure du TPS et des nanocomposites associés est présentée sur la Figure 4-11.

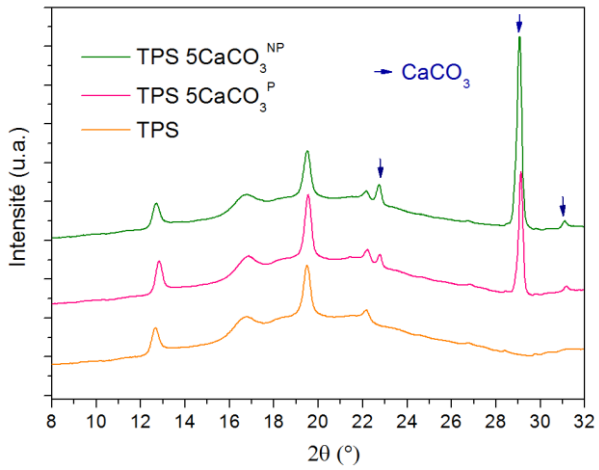


Figure 4-11: Diffractogramme du TPS et des nanocomposites associés

Le signal caractéristique de la structure V_h avec les raies de diffraction situées à 2θ = 12.9, 16.9, 19.6 et 22.3° est retrouvé au sein de chaque nanocomposite, les raies de diffraction des $CaCO_3$ sont observées à 2θ = 22.7, 29 et 31°. La présence de nanocharges ne modifie donc pas le type de structure formée, de même, aucune modification du taux de cristallinité n'est mise en évidence.

La longue période du TPS et des nanocomposites associés est présentée sur la Figure 4-12.

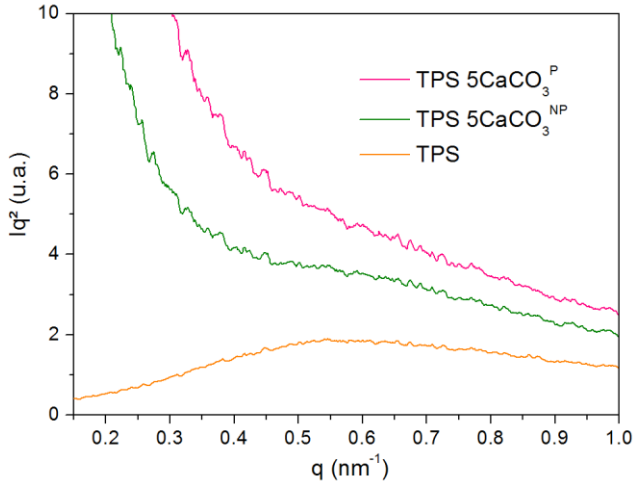


Figure 4-12: Longue période du TPS et des nanocomposites associés

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Sans ajout de nanocharges, le TPS possède une longue période de 10.8 nm, en ajoutant 5 wt.-% de $CaCO_3$, plus aucune longue période n'est décelée. Là encore, cela pourrait être dû au signal très intense des nanocharges qui masquerait celui de la longue période du TPS, ou les nanocharges pourraient également gêner l'arrangement régulier amorphe/cristal du TPS ce qui aurait pour conséquence une perte du signal de la longue période.

I.3.3) Effet des nanocharges sur le comportement mécanique

Le comportement en traction uniaxiale des nanocomposites à base TPS est reporté sur la Figure 4-13 et dans le Tableau 4-5. Contrairement au cas des PO, l'ajout de $CaCO_3$ au TPS entraîne une diminution à la fois de la contrainte seuil et de l'allongement à la rupture, particulièrement avec les $CaCO_3^{NP}$.

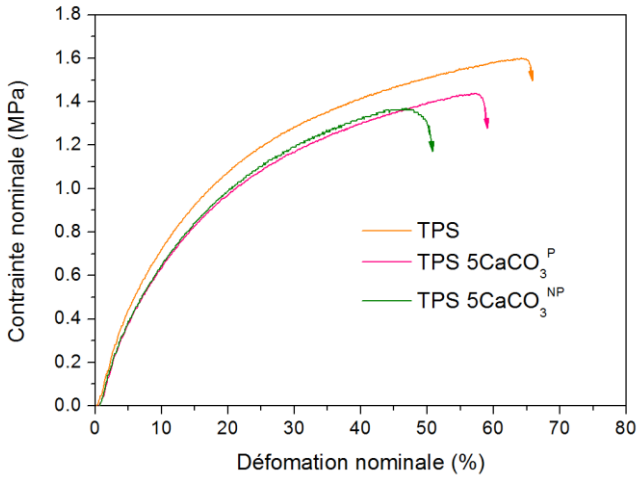


Figure 4-13: Comportement en traction uniaxiale des nanocomposites à matrice TPS, la courbe du TPS est présentée à titre de référence

Tableau 4-5: Contrainte seuil et allongement à la rupture du TPS et des nanocomposites associés

	σ_y (MPa)	ε_b (%)
TPS	1.19 ± 0.01	65 ± 9
TPS $5CaCO_3^P$	0.99 ± 0.06 -17%	58 ± 6 -11%
TPS $5CaCO_3^{NP}$	0.94 ± 0.05 -21%	44 ± 7 -32%

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En résumé, cette étude préalable a montré que :

- le traitement de surface des nanocharges $CaCO_3$ semble faciliter leur dispersion au sein de la matrice ;
- l'ajout de $CaCO_3$ n'a pas d'effet sur le comportement mécanique du LLDPE, leur présence entraîne une augmentation de la contrainte seuil de l'EVA70 tandis qu'elle la diminue dans le cas du TPS.

II) DISPERSION SELECTIVE DES NANOCHARGES DANS UN MELANGE PO/TPS

Les résultats obtenus notamment dans le cas du mélange contenant 80 wt.-% d'EVA70 ont montré que pour améliorer de manière significative les propriétés mécaniques des mélanges une étape de compatibilisation était nécessaire. Cette étape peut être réalisée en ajoutant des nanocharges à l'interface du mélange, ce qui nécessite de contrôler leur dispersion au sein du matériau biphasé. À l'équilibre thermodynamique, la nanocharge sera préférentiellement localisée dans la phase avec laquelle elle a le plus d'affinité. Or, ceci ne correspond pas toujours aux observations expérimentales puisque l'équilibre thermodynamique n'est pas nécessairement atteint lors de la mise en œuvre. Des facteurs cinétiques liés notamment à la viscosité des polymères et aux conditions de mise en œuvre peuvent freiner, ou au contraire favoriser la migration des nanocharges d'une phase vers l'autre.
Cette partie a donc pour objectif de discuter l'effet de ces différents paramètres sur la localisation de la nanocharge au sein d'un mélange contenant 80 wt.-% de polyoléfine, l'objectif étant de déterminer les conditions opératoires permettant de placer les nanocharges à l'interface. Un intérêt particulier sera porté sur l'effet de l'affinité nanocharge/polymère puisque c'est elle qui influence la localisation de la nanocharge à l'équilibre (Elias et al. 2007).

II.1) Effet de l'affinité entre la nanocharge et les polymères

II.1.1) Élaboration des nanocomposites

Afin d'étudier l'effet de l'affinité entre la matrice et les nanocharges, les nanoparticules de $CaCO_3$ traitées et non-traitées seront dispersées dans deux systèmes : le premier est composé d'un mélange EVA70/TPS et le second d'un mélange LLDPE/TPS en proportions (80/20). Dans le premier cas, la polyoléfine est polaire

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

tandis qu'elle est apolaire dans le second cas. La composition des mélanges est détaillée dans le Tableau 4-6

Tableau 4-6: Composition des nanocomposites à matrice EVA70/TPS et LLDPE/TPS en proportion 80/20

PO (wt.-%)	Amidon (wt.-%)	Glycérol (wt.-%)	Eau (wt.-%)	$CaCO_3$ (wt.-%*)
80	10.8	5.4	3.8	5

* par rapport à la masse totale du mélange

L'extrusion du nanocomposite a été réalisée selon le protocole suivant: l'amidon a été pré-dispersé dans le glycérol avant d'ajouter les granulés de polyoléfine et les nanocharges, le tout étant ensuite extrudé dans les conditions de référence (100 rpm, 5 min, 145°C). En mélangeant l'ensemble des ingrédients simultanément, Jalali Dil & Favis ont observé dans le cas d'un nanocomposite PLA/PBAT/SiO_2 une localisation des nanocharges dans la phase avec laquelle elles ont le plus d'affinité (Jalali Dil & Favis 2015a). Ainsi, ce type de procédure peut permettre aux nanocharges de se placer directement dans la phase prévue par le paramètre de mouillabilité.

II.1.2) Paramètre de mouillabilité

Le paramètre de mouillabilité ω (4.1) permet de prédire la localisation d'une nanocharge dans un mélange lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$\omega = \frac{\gamma_{nano/TPS} - \gamma_{nano/PO}}{\gamma_{PO/TPS}} \quad (4.1)$$

avec $\gamma_{i/j}$, la tension interfaciale entre les composants i et j.

Trois cas sont distingués :

- ω < -1 : la nanocharge sera préférentiellement dans la phase TPS ;
- -1 < ω < 1 : la nanocharge sera préférentiellement localisée à l'interface ;
- ω > 1 : la nanocharge sera préférentiellement dans la phase PO.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le Tableau 4-7 donne la valeur du paramètre de mouillabilité ainsi que la localisation théorique de la nanocharge pour les quatre nanocomposites.

Tableau 4-7: Valeur du paramètre de mouillabilité des $CaCO_3$ selon la nature de la matrice et localisation de la charge

	$CaCO_3^P$	$CaCO_3^{NP}$
80 LLDPE	-1.16 TPS	1.05 LLDPE et interface
80 EVA70	-1.24 TPS	1.52 EVA70

Ainsi, selon ces valeurs, les nanocharges polaires seraient préférentiellement localisées dans la phase TPS, indépendamment de la nature de la polyoléfine, tandis que les nanocharges apolaires auraient plutôt tendance à se positionner dans la phase PO, voire à l'interface dans le cas du LLDPE. Il est toutefois important de souligner que ces valeurs sont proches du domaine [1 ;-1] qui délimite la zone où la nanocharge serait plutôt localisée à l'interface. Les nanocharges ne semblent pas à priori pas avoir d'affinité très marquée pour une phase ou l'autre.

II.1.3) Localisation des nanocharges et effet sur la morphologie

La morphologie des nanocomposites a été observée par MET afin de visualiser précisément la localisation des nanocharges dans la matrice, puis par MEB pour étudier leur effet sur la taille de la phase dispersée et sa répartition dans la matrice.

II.1.3.1) Nanocharges CaCO3P

Les clichés MET correspondant aux mélanges 80 LLDPE 5$CaCO_3^P$ et 80 EVA70 5$CaCO_3^P$ sont présentés sur la Figure 4-14.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

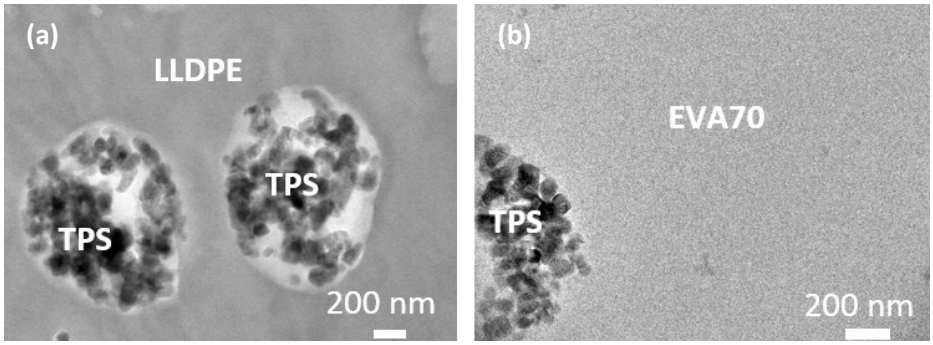


Figure 4-14: Clichés TEM des nanocomposites (a) 80 LLDPE $5CaCO_3^P$ et (b) 80 EVA70 $5CaCO_3^P$

Dans les deux cas, les nanocharges sont localisées dans la phase TPS, ce qui est en accord avec la prédiction issue du calcul du coefficient de mouillabilité.

L'effet sur la taille et la répartition de la phase TPS a ensuite été évalué via des observations MEB, le résultat obtenu dans le cas du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^P$ est présenté sur la Figure 4-15.

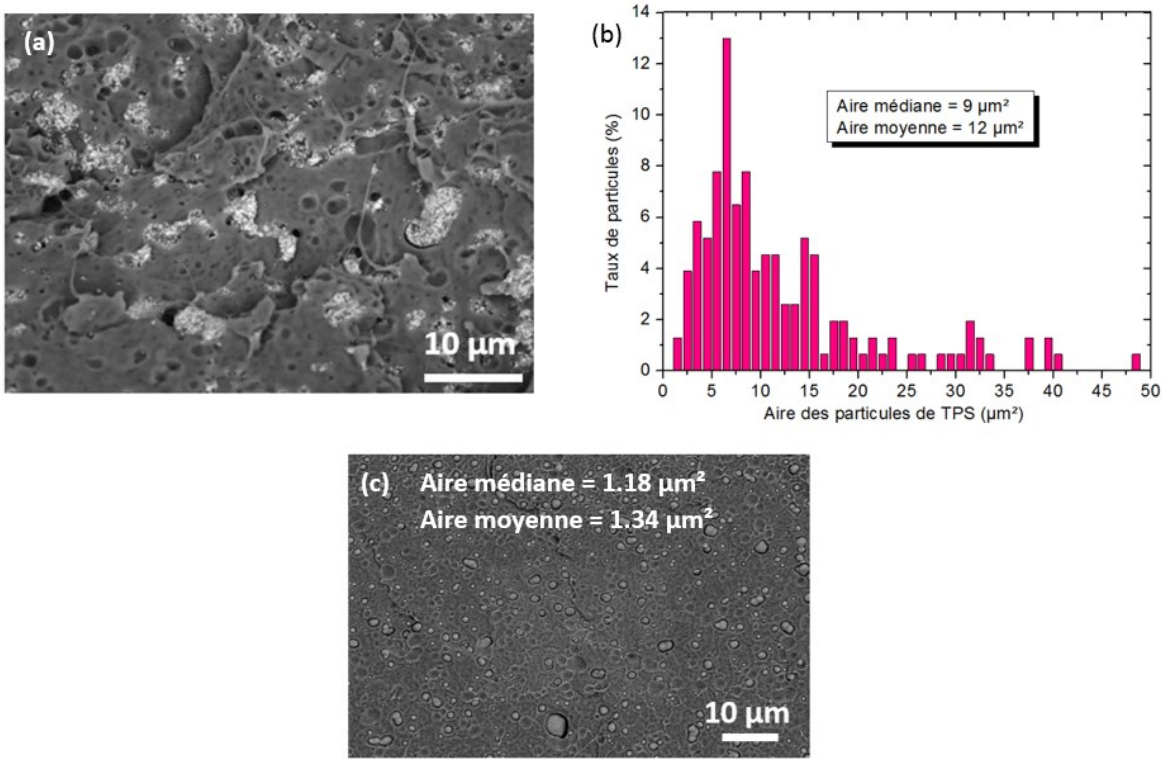


Figure 4-15: (a) Cliché MEB et (b) répartition de l'aire des domaines de TPS du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^P$; (c) cliché MEB du mélange 80 LLDPE non chargé

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le cliché MEB confirme que les nanocharges sont plutôt confinées au sein de la phase TPS, aucune d'entre elles ne semble avoir migré vers la phase PO (Figure 4-15a). Une augmentation de la taille de la phase dispersée est observée en comparaison avec le mélange non chargé (Figure 4-15c), l'analyse d'image donne en effet une aire médiane de l'ordre de 9 µm² contre 2 µm² dans le cas du mélange 80 LLDPE (Figure 4-15b et c). De plus, l'ajout de nanocharges donne lieu à une perte de la sphéricité de la phase dispersée indiquant que le TPS n'a pas relaxé contrairement au mélange 80 LLDPE (Figure 4-15a et c).

Un comportement différent est observé dans le cas du nanocomposite 80 EVA70 5$CaCO_3^P$ (Figure 4-16). En effet, comme le montre les images ci-dessous, l'ajout des $CaCO_3^P$ tend à affiner la morphologie avec une diminution de 60% de la taille de la phase dispersée par rapport au mélange non chargé (Figure 4-16). Contrairement au cas précédent, les nanocharges ne sont pas réparties de manière homogène au sein de la phase TPS, elles sont plutôt situées aux abords de la phase dispersée. Une faible proportion de nanocharges est également observée dans la matrice ce qui pourrait être dû à une meilleure affinité entre les $CaCO_3^P$ et l'EVA70 (Figure 4-16a et c).

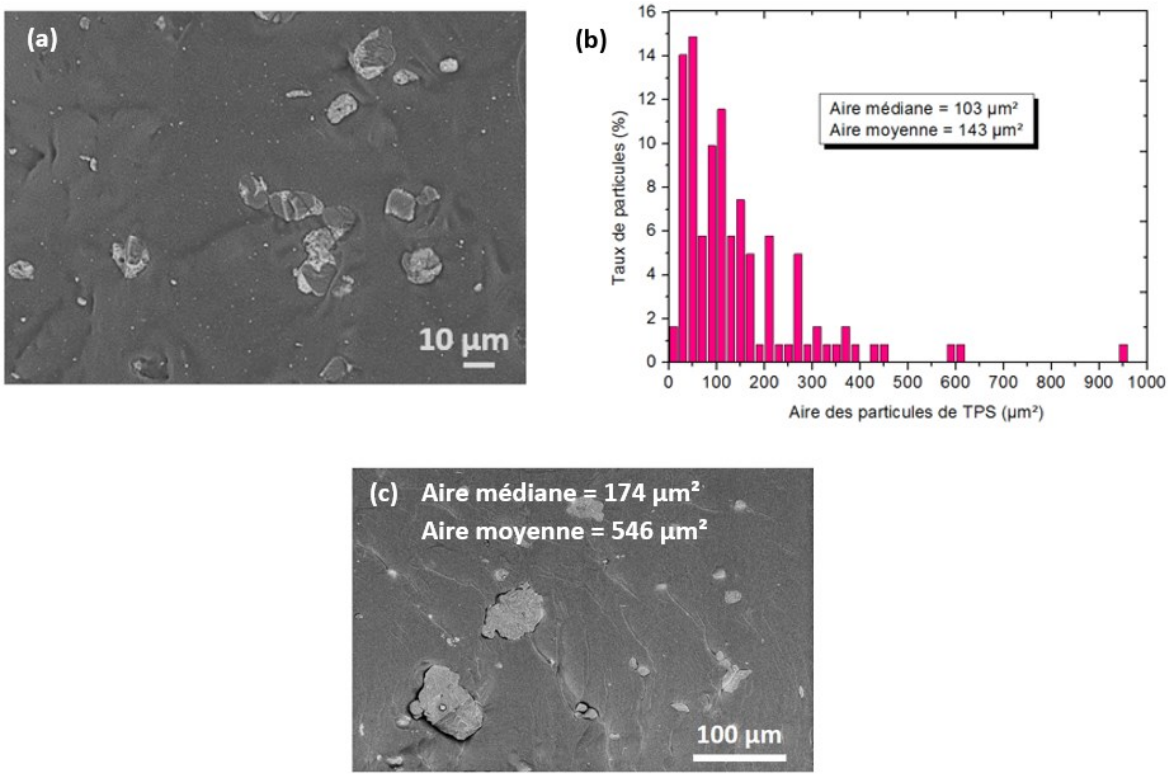


Figure 4-16: (a) Cliché MEB et (b) répartition de l'aire des domaines de TPS du nanocomposite 80 EVA70 5$CaCO_3^P$; (c) cliché MEB du mélange 80 EVA70 non chargé

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

II.1.3.2) Nanocharges $CaCO_3^{NP}$

Les nanocharges non polaires $CaCO_3^{NP}$ ont été dispersées dans les matrices 80 LLDPE et 80 EVA70. Pour le LLDPE, le paramètre de mouillabilité prévoit une localisation des nanocharges soit dans la phase PO, soit à l'interface (ω_{LLDPE} = 1.05). Dans le cas de l'EVA70, on s'attend plutôt à une migration des nanocharges dans la phase PO (ω_{EVA70} = 1.52). Les clichés MET sont présentés sur la Figure 4-17.

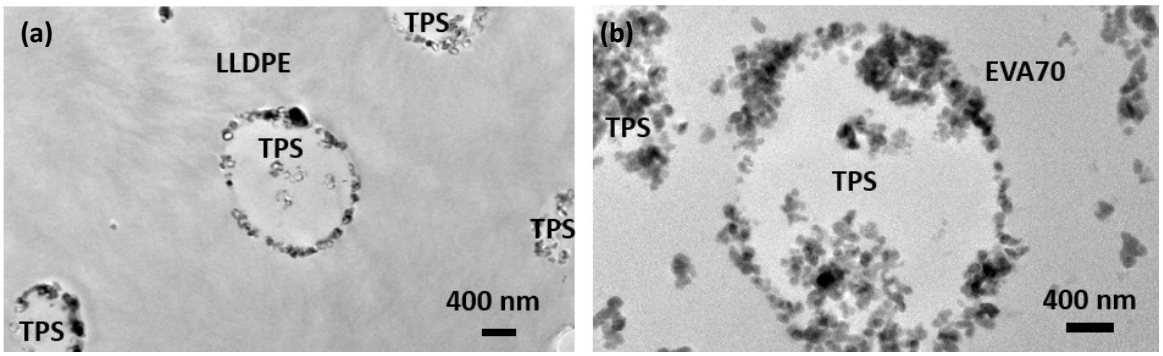


Figure 4-17: Clichés TEM des nanocomposites (a) 80 LLDPE $5CaCO_3^{NP}$ et (b) 80 EVA70 $5CaCO_3^{NP}$

Les deux clichés montrent la présence de nanocharges à l'interface du mélange quelle que soit la polarité de la polyoléfine. Celles-ci sont particulièrement bien localisées à l'interface du mélange 80 LLDPE tandis que leur répartition est plus hétérogène dans la matrice 80 EVA70 où l'interface semble saturée. Dans ce cas, des nanocharges sont également observées aussi bien dans la phase TPS que dans la phase EVA70.
La morphologie du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^{NP}$ est présentée sur la Figure 4-18.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

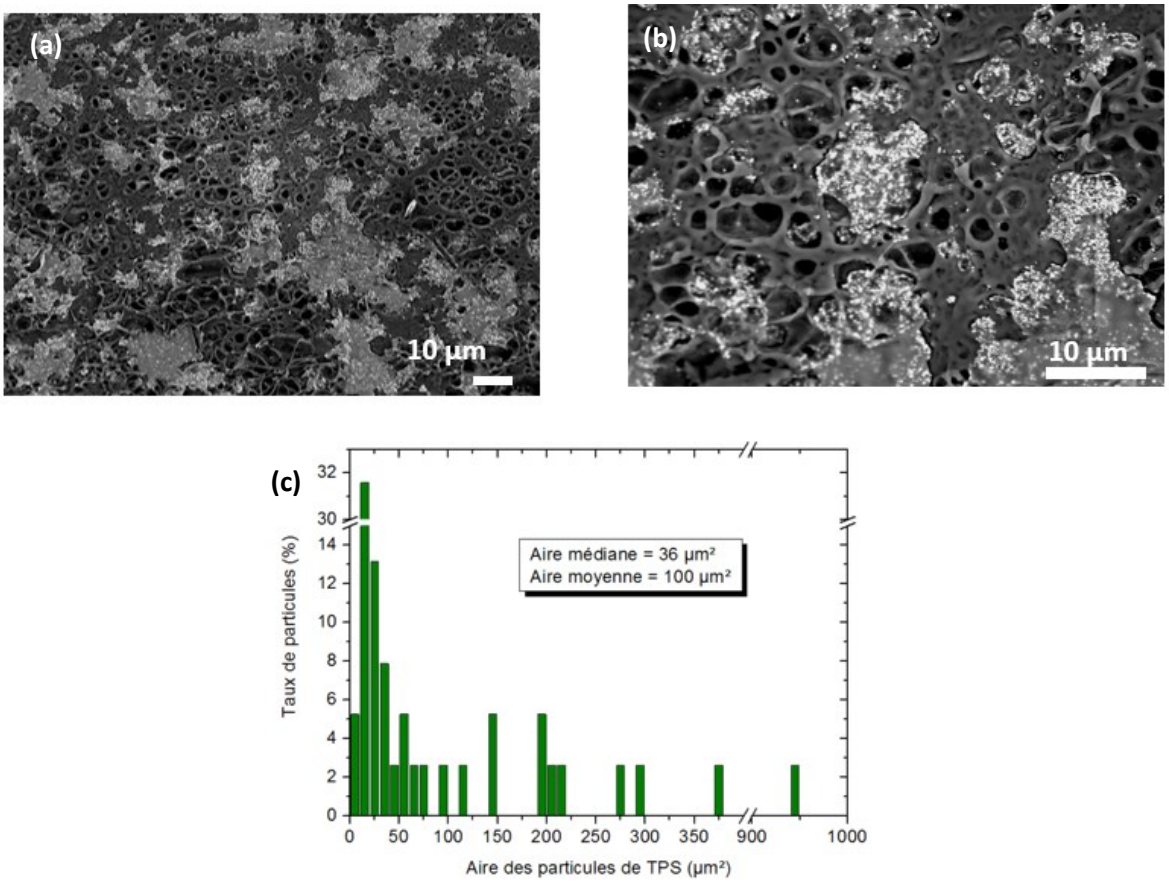


Figure 4-18: (a) et (b) Clichés MEB du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^{NP}$ et (c) répartition de l'aire des domaines de TPS

Ces clichés MEB montrent une très nette augmentation de la taille de la phase dispersée comparativement au mélange non chargé (Figure 4-18a et c) avec une hausse de 400% de l'aire médiane (Figure 4-18b). À noter que la phase dispersée n'est plus sphérique suggérant là encore qu'elle n'a pas eu le temps de relaxer. La Figure 4-18b révèle la présence de nanocharges dans la phase TPS alors que d'après le paramètre de mouillabilité elles devraient plutôt se trouver dans la phase PO et à l'interface. Ceci suggère que l'équilibre n'est pas atteint.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Le même travail a été réalisé dans le cas du nanocomposite 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$ (Figure 4-19).

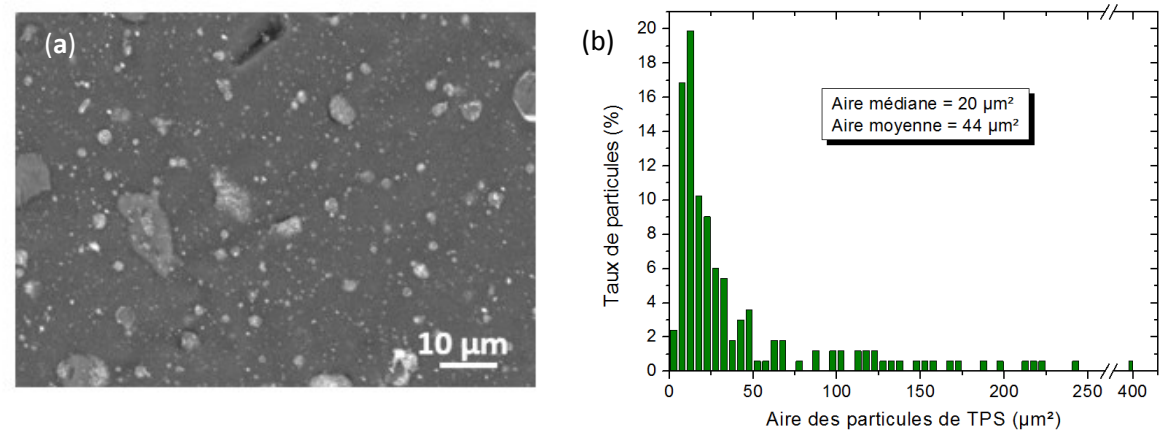


Figure 4-19: (a) Cliché MEB et (b) répartition de l'aire des domaines de TPS du nanocomposite 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$

Ces images montrent une nette diminution de la taille de la phase dispersée par rapport au mélange 80 EVA70. De plus, l'écart entre l'aire médiane et l'aire moyenne est plus faible, indiquant une plus grande homogénéité de la taille de la phase dispersée (Figure 4-19b). Un affinement significatif de la morphologie peut ainsi être observé lorsque les nanocharges sont placées à l'interface du mélange 80 EVA70, ce qui pourrait être dû à un effet compatibilisant. L'observation du cliché MEB révèle également la présence de nanocharges à la fois dans la matrice EVA70 et dans la phase TPS (Figure 4-19a), ce qui est plutôt inattendu puisque le paramètre de mouillabilité prévoit une localisation dans la phase EVA. Ceci suggère là encore que l'équilibre n'est pas atteint.

II.1.3.3) Bilan sur l'affinité nanocharge/matrice

Deux effets différents ont ainsi été mis en évidence selon la nature de la matrice : un affinement de la morphologie lorsque le nanocomposite est élaboré avec l'EVA70 et une augmentation de la taille de la phase dispersée lorsque la matrice est à base de LLDPE. Ces deux effets sont particulièrement marqués avec les nanocharges non polaires qui sont localisées préférentiellement à l'interface du mélange et dans la phase TPS. La diversité des effets observés met en évidence la complexité du rôle des nanocharges sur la morphologie.

Dans la littérature, différentes explications sont avancées concernant l'effet des nanocharges sur la morphologie. Lorsqu'elles sont à l'interface, elles peuvent agir comme compatibilisant en réduisant la

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

tension interfaciale et en supprimant la coalescence. Toutefois dans certains cas, elles peuvent stabilisent la phase dispersée durant sa déformation, l'empêchant de relaxer et de se rompre (Jalali Dil et al. 2016), ou encore, si le phénomène de déformation et de rupture a lieu, favoriser sa coalescence (Thareja et al. 2010). La présence de nanocharges à l'interface peut donc soit augmenter, soit diminuer la taille de la phase dispersée. Dans le cas où elles sont situées dans la phase dispersée, les nanocharges peuvent modifier les propriétés viscoélastiques et diminuer la capacité de la phase dispersée à se déformer (Kong et al. 2014).

Il apparaît difficile avec les élèments actuels d'avancer une explication claire quant à l'effet des nanocharges sur la morphologie, toutefois, l'affinement de la morphologie du mélange 80 EVA70 avec les nanocharges à l'interface suggère un effet compatibilisant. Notons également que dans les cas des $CaCO_3^{NP}$, la localisation théorique n'est pas en totale adéquation avec les observations expérimentales suggérant que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Les nanocharges sont en effet majoritairement localisées dans la phase TPS en dépit d'une affinité plus prononcée pour les PO et l'interface. Une optimisation des conditions d'élaboration peut permettre aux nanocharges de migrer vers leur phase d'équilibre.

II.2) Etude du processus de migration des $CaCO_3^{NP}$

Dans la partie suivante, sauf indication contraire, toutes les études ont été réalisées sur le nanocomposite 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$ dont la composition est rappelée dans le Tableau 4-6.

II.2.1) Mise en évidence d'un phénomène de migration

Pour mieux comprendre les paramètres contrôlant la localisation des $CaCO_3^{NP}$ au sein du mélange 80 EVA70, la procédure d'incorporation des nanocharges a été modifiée afin de mettre en évidence l'existence d'un éventuel processus de migration d'une phase à l'autre.

Pour cela, l'élaboration du nanocomposite a été réalisée de la manière suivante : les nanocharges sont pré-dispersées dans le TPS au moyen d'une première extrusion en utilisant la procédure PrTPS3, puis l'EVA70 est ajouté au nanocomposite lors d'une deuxième extrusion. Dans les deux cas, les extrusions sont réalisées dans des conditions expérimentales de référence (145°C, 100 rpm et 5 minutes).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La morphologie du nanocomposite résultant est présentée sur la Figure 4-20.

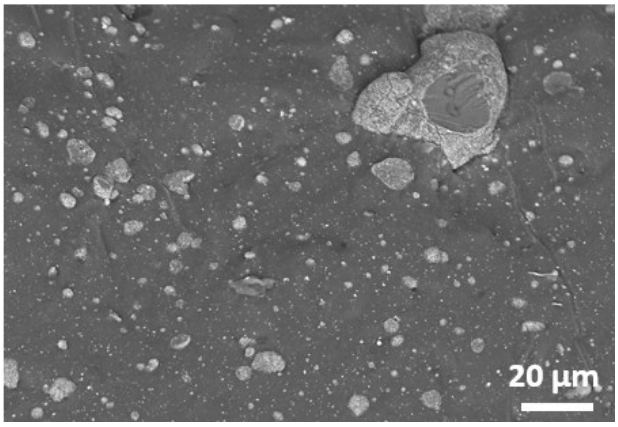


Figure 4-20: Cliché MEB du nanocomposites 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$ élaboré en deux étapes

Bien que la majorité des nanocharges soit localisées dans la phase TPS, une partie d'entre elles est observée dans la phase EVA, mettant en évidence l'existence d'un phénomène de migration des nanocharges de la phase TPS vers la phase EVA70. Ce résultat pouvait être attendu puisque selon le paramètre de mouillabilité les nanocharges seraient plutôt localisées dans la phase EVA à l'équilibre thermodynamique.

À noter que ce cliché montre que la taille des plus gros domaines de TPS augmente par rapport à une élaboration du nanocomposite en une seule étape (Figure 4-19a) ; des observations similaires ont été réalisées dans le cas d'une pré-dispersion des nanocharges dans la phase EVA70. Aussi, dans la suite de l'étude, les nanocomposites seront toujours élaborés en une étape afin d'optimiser la dispersion de la phase TPS.

II.2.2) Paramètres influençant la migration des nanocharges

II.2.2.1) Effet des conditions d'extrusion

Comme il a été mentionné dans la synthèse bibliographique, un certain contrôle de l'emplacement des nanocharges au sein d'une matrice composite peut également être atteint avec une bonne maîtrise des conditions d'extrusion des matériaux. L'objectif de la prochaine partie est donc d'en étudier l'effet sur la morphologie des nanocomposites 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$. Notons que les nanocharges ont été pré-mélangées

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

avec le glycérol avant d'ajouter l'amidon (PrTPS3) puis les granulés d'EVA70. Le tout a ensuite été extrudé selon les conditions de référence.

EFFET DE LA TEMPERATURE D'EXTRUSION

Deux températures d'extrusion ont été testées : 145 et 160°C. Le temps de séjour et la vitesse de rotation des vis sont fixés à 5 minutes et 100 rpm. La morphologie des nanocomposites résultant est présentée sur la Figure 4-21.

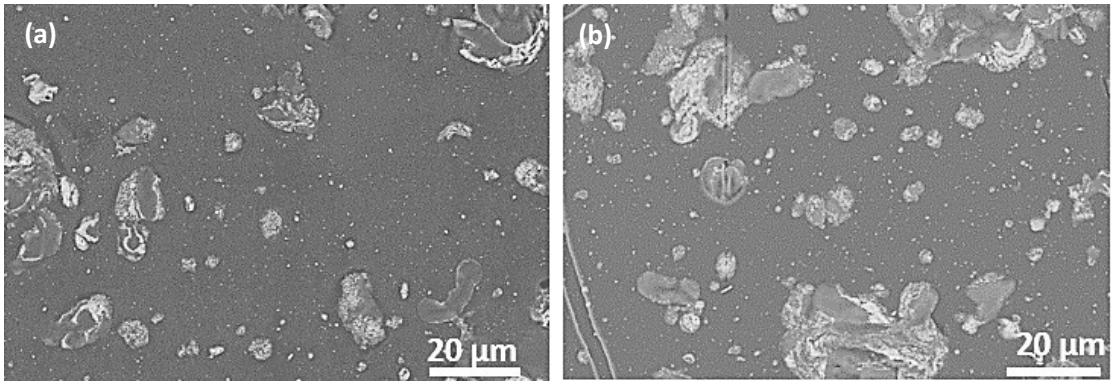


Figure 4-21: Clichés MEB des nanocomposites 80 EVA70 5caCO_3^{NP} élaborés à (a) 145°C et (b) 160°C

Sur la gamme de température étudiée, ces clichés ne mettent pas clairement en évidence un effet de la température sur le processus de migration des nanocharges : dans les deux cas, celles-ci sont principalement localisées dans la phase TPS. Toutefois, une augmentation de la taille de la phase dispersée est observée lorsque la température d'extrusion est de 160°C (Figure 4-21c). Rappelons que dans le cas des mélanges extrudés à 160°C, une meilleure répartition des domaines de TPS au sein de la matrice avait été observée sans effet significatif sur leur taille. Une modification des propriétés viscoélastiques du TPS liée à la présence de nanocharges peut être à l'origine de ce comportement différent. En effet, les nanocharges tendent à augmenter la viscosité de la phase dispersée, ce qui diminue sa capacité à se déformer et à se rompre donnant une taille de phase dispersée plus grande comparativement au mélange non chargé.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

EFFET DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT

Deux effets contradictoires sont reportés dans la littérature concernant la vitesse de cisaillement. Son augmentation peut en effet soit faciliter la migration des nanocharges vers leur phase d'équilibre (Hong et al. 2008) soit la freiner en diminuant son temps de contact avec l'interface (Jalali Dil & Favis 2015a). Pour déterminer le rôle de la vitesse de cisaillement dans notre étude, les nanocomposites ont été élaborés avec des vitesses de rotation des vis fixées à 50, 100 et 150 rpm, leur morphologie est présentée sur la Figure 4-22.

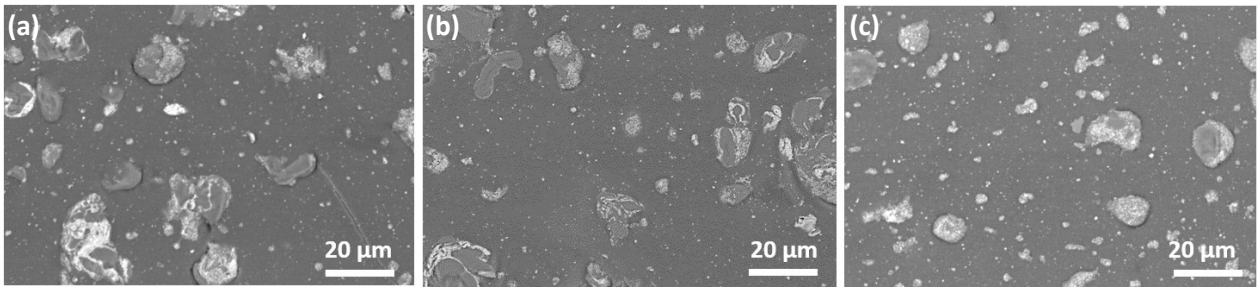


Figure 4-22: Clichés MEB des nanocomposites 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$ extrudés à (a) 50 rpm, (b) 100 rpm et (c) 150 rpm

Il apparaît difficile à la simple observation de ces clichés de quantifier le taux de nanocharges dans la phase dispersée selon la vitesse de cisaillement, celle-ci ne semble donc pas être un paramètre pré-dominant dans le processus de migration des nanocharges. Toutefois, ces images montrent une légère diminution de la taille de la phase dispersée pour une vitesse des vis de 150 rpm (Figure 4-22c). Des résultats similaires avaient été obtenus lors de l'étude sur les mélanges PO/TPS sans nanocharge pour lesquels l'augmentation du taux de cisaillement permettait une meilleure rupture ainsi qu'une meilleure dispersion de la phase minoritaire (Chapitre 3).

EFFET DU TEMPS DE SEJOUR

Le dernier paramètre important à fixer lors de l'extrusion de matériaux est le temps de séjour dans l'extrudeuse. Son augmentation pourrait permettre aux nanocharges d'atteindre leur état d'équilibre et migrer ainsi vers la phase avec laquelle elles ont le plus d'affinité, c'est-à-dire la phase EVA70. Ici, le temps de séjour a été fixé à 3, 5 et 7 minutes, la vitesse de cisaillement à 100 rpm et la température à 145°C. La morphologie des trois nanocomposites résultant est présentée sur la Figure 4-23.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

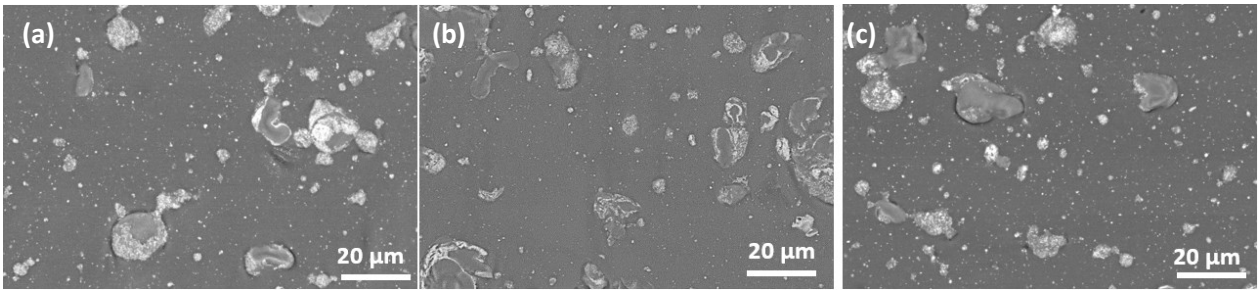


Figure 4-23: Clichés MEB des nanocomposites extrudés pendant (a) 3 min (b) 5 min et (c) 7 min

Les clichés montrent peu de différences entre eux, tant au niveau de la localisation des nanocharges qu'au niveau de la taille de la phase dispersée. Dans la gamme testée, le temps de séjour n'est donc pas un paramètre prédominant quant à la morphologie des mélanges obtenus.

Ainsi, dans la fenêtre de processabilité de cette étude, les conditions d'extrusion n'ont pas d'effet majeur sur le phénomène de migration des nanocharges, dans chaque cas celles-ci sont majoritairement dans la phase TPS, soit dans une configuration hors-équilibre. L'effet de la viscosité est souvent décrit comme un facteur cinétique pouvant freiner ou au contraire faciliter la migration des nanocharges vers leur phase d'équilibre. Notons également que selon Feng et al. le polymère le moins visqueux peut avoir tendance à encapsuler les nanocharges (Feng et al. 2003), mettant ainsi en exergue le rôle de la viscosité.

II.2.2) Effet de la viscosité

Pour mettre en évidence l'effet de la viscosité de la matrice, une autre polyoléfine, l'EVA68, contenant le même taux de groupements acétates que l'EVA70 mais possédant une viscosité plus faible (de l'ordre de celle du TPS) a été utilisée. À noter que le nanocomposite, noté 80 EVA68 5$CaCO_3^{NP}$, a été élaboré en pré-dispersant les nanocharges dans le glycérol dans des proportions PO/TPS (80/20) et selon les conditions d'extrusion de référence (100rpm, 5min, 145°C).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La morphologie des nanocomposites 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$ et 80 EVA68 5$CaCO_3^{NP}$ est présentée sur la Figure 4-24.

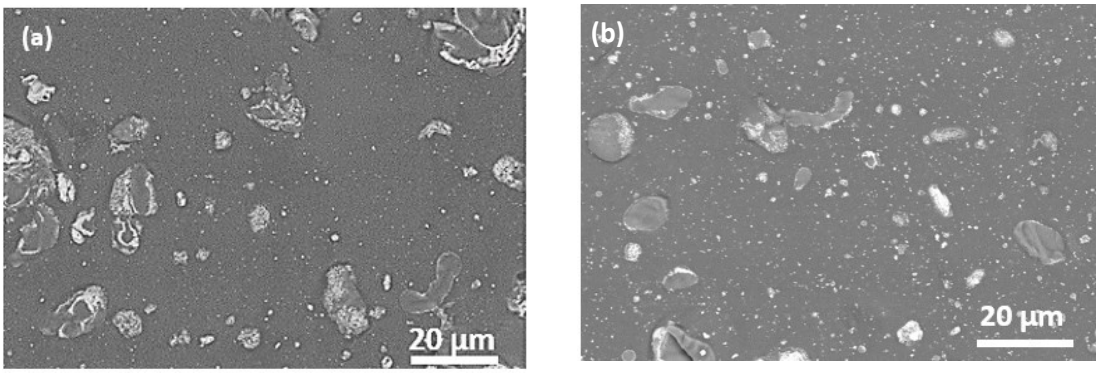


Figure 4-24: Clichés MEB des nanocomposites (a) 80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$ et (b) 80 EVA68 5$CaCO_3^{NP}$

Ces clichés MEB montrent un nombre plus important de $CaCO_3^{NP}$ dans la phase EVA68 en comparaison avec le nanocomposite élaboré avec l'EVA70 (Figure 4-24a). De plus, les nanoparticules dans la phase amylacée se situent principalement en périphérie de celle-ci, indiquant un processus de migration plus avancé. Ainsi, l'utilisation d'une polyoléfine de plus faible viscosité facilite la migration des nanocharges vers la phase d'équilibre. Toutefois, cela ne semble pas avoir d'impact sur la taille de la phase dispersée.

Ainsi, pour résumer, cette étude a montré les éléments suivants:

- les nanocharges entament un processus de migration lors de la mise en œuvre ;
- les nanocharges sont préférentiellement localisée dans la phase TPS en dépit parfois d'une meilleure affinité avec la phase PO, ce qui pourrait indiquer un attrait particulier pour la phase de plus faible viscosité ;
- l'utilisation d'une polyoléfine de plus faible viscosité facilite la migration des nanocharges vers leur phase d'équilibre ;
- la taille de la phase dispersée augmente avec la température d'extrusion, alors qu'un effet inverse avait été observé dans le cas d'un mélange non chargé. Ceci met en évidence une modification du comportement viscoélastique du TPS lié à l'ajout de nanocharges.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III) Effet de la Morphologie sur le comportement thermomecanique des melanges triphases

L'étude morphologique a révélé la présence de nanocharges à l'interface qui ont, dans certains cas, donné lieu à un affinement de la morphologie suggérant l'existence d'un effet compatibilisant des nanocharges. L'objectif est maintenant de déterminer si la présence de nanocharges à l'interface permet une meilleure adhésion entre le TPS et la PO. Les nanocomposites présentant les nanocharges majoritairement dans la phase TPS seront également étudiés pour permettre une meilleure compréhension du rôle des nanocharges localisées à l'interface. En effet, dans ce cas, l'adhésion entre le TPS et la PO est supposée plus faible et aucun effet compatibilisant n'est attendu.

Les propriétés thermiques des nanocomposites seront d'abord présentées puis, dans une seconde partie, leur comportement en traction uniaxiale sera étudié. Enfin, comme dans le cas des mélanges, le suivi de l'évolution structurale des nanocomposites induite par déformation sera présenté afin d'évaluer l'adhésion entre les deux phases.

III.1) Propriétés thermiques des nanocomposites

Le comportement thermique des nanocomposites à base de LLDPE est reporté sur la Figure 4-25 et le Tableau 4-8, les propriétés thermiques du mélange 80 LLDPE sont données à titre de comparaison.

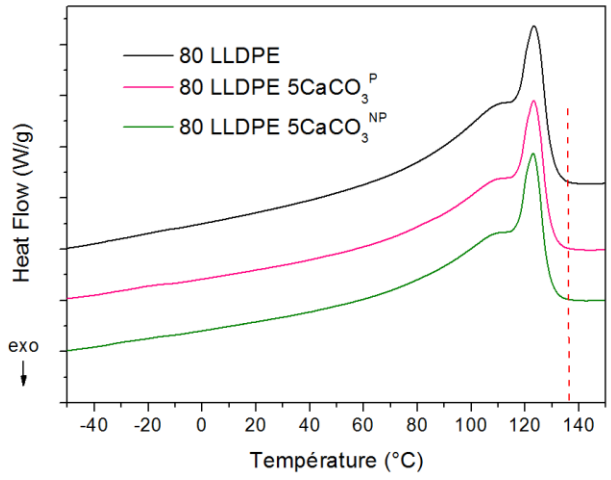


Figure 4-25: Thermogrammes DSC du mélange 80 LLDPE et des nanocomposites associés

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4-8: Propriétés thermiques des nanocomposites à matrice 80 LLDPE

	T_c (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)
80 LLDPE	104.0 ± 2.0	123.0 ± 1.6	43 ± 1
80 LLDPE 5$CaCO_3^P$	105.0 ± 0.5	123.0± 0.5	41± 1
80 LLDPE 5$CaCO_3^{NP}$	105.0 ± 0.5	123.0 ± 0.5	39 ± 1

Ces résultats nous montrent que l'ajout de nanocharges ne modifie ni la température de fusion ni celle de cristallisation des matériaux, celles-ci étant toujours autour de 104 et de 123°C respectivement. D'autre part, l'ajout de nanocharges n'induit pas de variation significative de la cristallinité. Rappelons que dans le cas du LLDPE seul, la présence de nanocharges donne lieu à la formation de cristaux légèrement plus gros et/ou plus stables (Figure 4-2). Dans le cas présent, l'allure du pic de fusion des nanocomposites est similaire à celle du mélange non chargé indiquant que la présence de nanocharges ne gêne pas le développement des cristaux. Ces observations sont cohérentes avec le fait que les nanocharges se situent soit à l'interface soit dans la phase TPS.

Intéressons-nous maintenant au cas des nanocomposites dont la matrice est composée de 80 wt.-% d'EVA70. La température de transition vitreuse des nanocomposites est présentée dans le Tableau 4-9. Aucune évolution de la T_g n'est enregistrée suite à l'ajout des nanocharges, celle-ci se situe toujours vers -15°C.

Tableau 4-9: Températures de transition vitreuse des nanocomposites à matrice 80 EVA70

	T_g (°C)
80 EVA70	-16
80 EVA70 5$CaCO_3^P$	-17
80 EVA70 5$CaCO_3^{NP}$	-17

D'un point de vue de la morphologie cristalline, comme il a été observé dans le cas des matériaux parents chargés (Figure 4-4 et Figure 4-12), l'existence d'une longue période en présence de $CaCO_3$ au sein des mélanges 80 LLDPE et 80 EVA70 n'a pas pu être mise en évidence.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.2) Comportement mécanique des nanocomposites

III.2.1) Nanocomposites à matrice 80 EVA70

Un affinement de la morphologie du mélange 80 EVA70 a été observé avec les $CaCO_3$, particulièrement lorsque celles-ci sont placées à l'interface, suggérant un effet compatibilisant. L'objectif est donc de déterminer si cela a un impact sur le comportement en traction uniaxiale des matériaux.

Les courbes de déformations des nanocomposites 80 EVA70 5CaCO3^{P} et 80 EVA70 5CaCO3^{NP} sont présentés sur la Figure 4-26 et dans le Tableau 4-10.

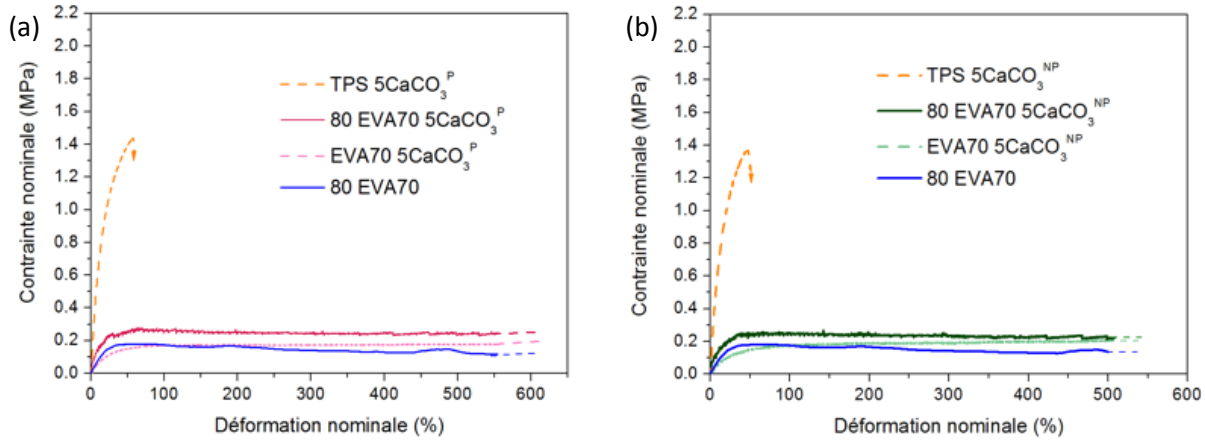


Figure 4-26: Comportement en traction des nanocomposites à base d'EVA70 et contenant (a) les $CaCO_3^{P}$ et (b) les $CaCO_3^{NP}$

Tableau 4-10: Contrainte seuil et allongement à la rupture des nanocomposites à matrice 80 EVA70 et du mélange 80 EVA70 ; l'écart par rapport aux valeurs obtenues pour le mélange 80 EVA70 est indiqué en rouge

	σ_y (MPa)	ε_b (%)
80 EVA70	0.17 ± 0.02	> 600
80 EVA70 5CaCO$_3^{P}$	0.25 ± 0.02 + 47%	> 600
80 EVA70 5CaCO$_3^{NP}$	0.25 ± 0.02 + 47%	> 600

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

L'observation de ces courbes nous indique que les mélanges chargés (trait plein rose et trait plein vert) possèdent un comportement mécanique intermédiaire à celui des matériaux parents (pointillés). Toutefois, comme le montre le Tableau 4-10, une augmentation des niveaux de contrainte est enregistrée par rapport au mélange non chargé (trait plein bleu). En effet, une hausse de σ_y de l'ordre de 50% est enregistrée sans modification apparente de l'allongement à la rupture. Le comportement en traction uniaxiale est donc similaire quelle que soit la nature de la nanocharge, ce qui laisse supposer que l'amélioration de σ_y est plutôt liée à la simple présence des nanocharges que par leur localisation dans le mélange.

III.2.2) Nanocomposites à matrice 80 LLDPE

Le comportement en traction uniaxiale des nanocomposites dont la matrice est constituée du mélange 80 LLDPE est présenté sur la Figure 4-27 et dans le Tableau 4-11.

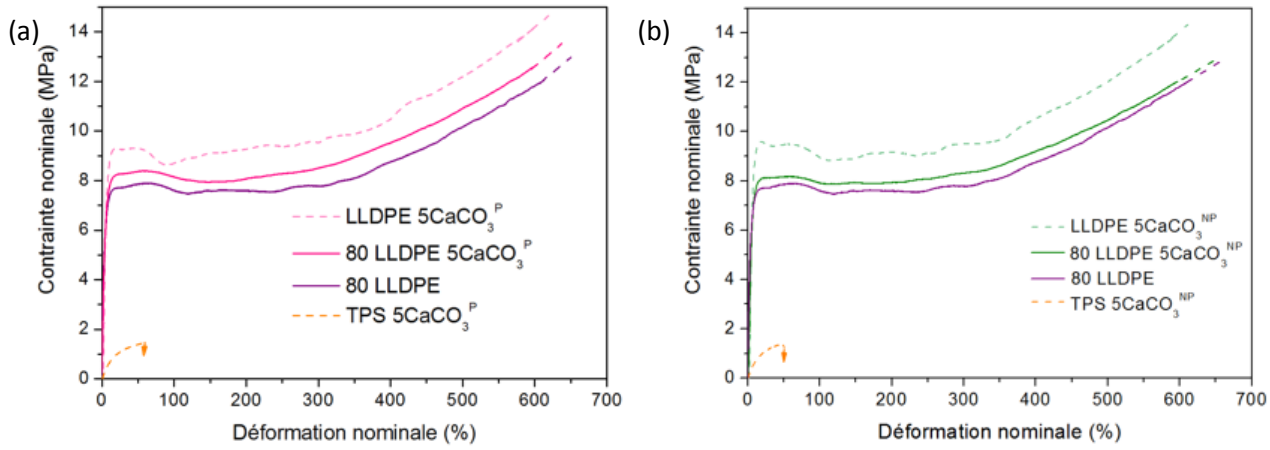


Figure 4-27: Comportement en traction uniaxiale des nanocomposites à base de LLDPE contenant (a) les $CaCO_3^P$ et (b) les $CaCO_3^{NP}$

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Tableau 4-11: Contrainte seuil et allongement à la rupture des nanocomposites à matrice 80 LLDPE et du mélange 80 LLDPE. L'écart par rapport aux valeurs obtenues pour le mélange 80 LLDPE est indiqué en rouge.

	σ_y (MPa)	ε_b (%)
80 LLDPE	7.7 ± 0.1	> 600
80 LLDPE 5$CaCO_3^P$	8.2 ± 0.1 + 6%	> 600
80 LLDPE 5$CaCO_3^{NP}$	8 ± 0.1 + 4%	> 600

Comme il a été observé précédemment, les nanocomposites (trait plein rose et trait plein vert) ont un comportement intermédiaire à celui des matériaux parents chargés (en pointillés) et des niveaux de contrainte supérieurs à ceux du mélange non chargé (trait plein violet). Une légère augmentation de la contrainte seuil de l'ordre de 5 % est enregistrée (Tableau 4-11). Rappelons que, dans ce cas, l'ajout de nanocharges avait donné lieu à une augmentation de la taille de phase dispersée. Ainsi, malgré une morphologie plus grossière, l'ajout de nanocharges permet une légère amélioration de la valeur de σ_y, indépendamment de la nature de la charge, sans perte apparente au niveau de l'allongement à la rupture.

Les valeurs de σ_y et ε_b pour l'ensemble des nanocomposites à matrice 80 LLDPE sont résumées dans le Tableau 4-11.

III.2.3) Comparaison avec le modèle de Pukanszky

De manière générale, une augmentation de la valeur de la contrainte seuil est observée avec l'ajout de nanocharges. Cette augmentation est significative dans le cas de l'EVA70 et est plus limitée dans le cas du LLDPE. Pour obtenir plus d'informations quant à l'effet des nanocharges sur la qualité de l'interface, les valeurs expérimentales des contraintes seuil ont été comparées au modèle de Pukanszky, détaillé dans le chapitre 3.

Concernant les nanocomposites à matrice 80 EVA70, la présence de nanocharges dans la phase EVA a été observée. Toutefois, 5 wt.-% de $CaCO_3$ dispersées dans 80 wt.-% de PO équivaut à une phase EVA chargée à hauteur de 6.25 wt.-% si on considère que toutes les nanocharges sont situées dans la phase PO. Ainsi, sachant que les nanocharges sont principalement localisées dans la phase amylacée et à l'interface, il paraît raisonnable de prendre la contrainte seuil de l'EVA non chargé. Le paramètre du modèle de Pukanszky a alors été calculé et une nette augmentation de sa valeur est observée traduisant une

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

meilleure adhésion entre les deux phases, ce qui montre le caractère compatibilisant des nanocharges (Tableau 4-12).

Tableau 4-12: Paramètre de Pukanszky B et de porosité a des nanocomposites à matrice 80 EVA70

	Modèle de Pukanszky	
	B	**Indication sur l'adhésion**
80 EVA70	4.57	B = 0 : pas d'adhésion ; une augmentation de B indique une meilleure adhésion
80 EVA70 5$CaCO_3$	7.57	

Lorsque la matrice est constituée de 80 wt.-% de LLDPE, la majorité des nanocharges se trouve dans le TPS ou à l'interface, la contrainte seuil de la phase PO du nanocomposite est donc celle du LLDPE non chargé. Une légère augmentation de B est ainsi observée par rapport au mélange non chargé, ce qui tend à indiquer que l'adhésion dans ce cas est meilleure en présence de nanocharges (Tableau 4-13)..

Tableau 4-13: Paramètre de Pukanszky des nanocomposites à matrice 80 LLDPE

	Modèle de Pukanszky	
	B	**Indication sur l'adhésion**
80 LLDPE	1.54	B = 0 : pas d'adhésion Une augmentation de B indique une meilleure adhésion
80 LLDPE 5$CaCO_3^P$	2.02	
80 LLDPE 5$CaCO_3^{NP}$	1.83	

Ainsi, selon ces résultats, l'ajout de nanocharges semble améliorer la qualité de l'interface, principalement dans le cas d'une matrice 80 EVA70. Toutefois, ces observations ont été réalisées que la nanocharge soit localisée dans la phase TPS ou à l'interface, mettant ainsi en évidence le fait qu'une compatibilisation par ajout de nanocharges ne nécessite pas uniquement de contrôler la dispersion pour les placer à l'interface. Dans le but de permettre une meilleure compréhension de l'effet de la localisation des nanocharges, l'évolution structurale induite par déformation a été suivie in situ simultanément par SAXS et WAXS.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

III.3) Évolution structurale induite par déformation

La stratégie mise en place lors de cette étude est similaire à celle développée lors du chapitre 3. L'objectif est d'observer une éventuelle déformation de la phase TPS lorsque le nanocomposite est sollicité mécaniquement. Si une telle déformation est observée, cela signifierait qu'il existe un transfert de contrainte entre la phase TPS et la phase PO. De plus, les SAXS nous permettront également de suivre l'apparition de signes de décohésion au sein du matériau pour ainsi évaluer la qualité de l'interface. Ces essais ont été réalisés à l'ESRF de Grenoble, sur la ligne D2AM.

L'évolution structurale induite par déformation des matériaux parents chargés est présentée en Annexe 6 et a donné les conclusions suivantes :

- l'évolution de la structure cristalline du TPS et du LLDPE est similaire à celle des matériaux non chargés ;
- Dans le cas des nanocomposites à base de TPS ou d'EVA70, la formation de cavités durant l'essai n'a pas été mise en évidence, concernant le LLDPE chargé, un phénomène de cavitation a été observé, celui-ci est toutefois moins marqué que dans le cas du LLDPE seul. Ceci pourrait être causé par l'intensité élevée du signal des nanocharges, sphériques, qui masquerait celui des cavités dans le cas où celles-ci se formeraient.

L'objectif est maintenant de réaliser la même étude dans le cas des matériaux triphasés.

III.3.1) Influence de la localisation de la nanocharge

Dans le cas des nanocomposites à base EVA70, les $CaCO_3^{P}$ se placent principalement dans la phase TPS tandis qu'une partie des $CaCO_3^{NP}$ sont localisées à l'interface du mélange, donnant lieu à un affinement significatif de la morphologie. L'objectif ici est de déterminer si la présence de nanocharges à l'interface du mélange permet d'améliorer l'adhésion entre le TPS et l'EVA70.

La structure cristalline des deux nanocomposites évolue de la même manière, indépendamment de la localisation de la nanocharge, comme le montre la Figure 4-28.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

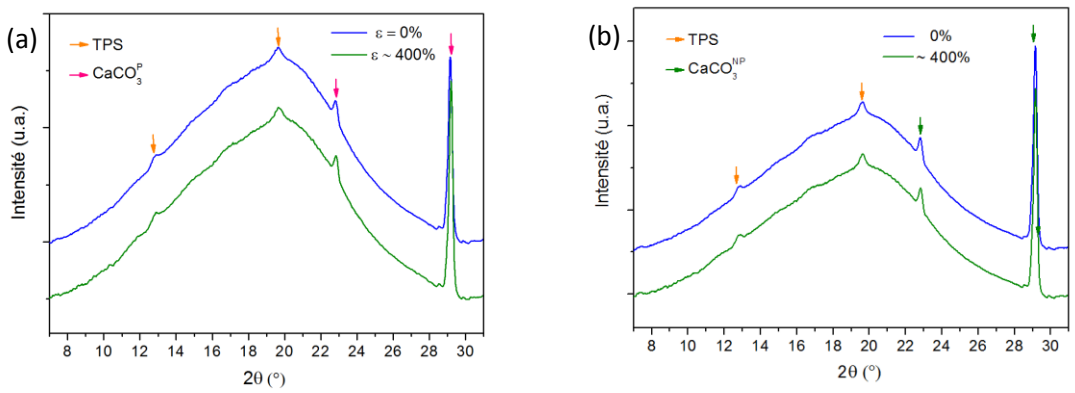


Figure 4-28: Diffractogrammes à l'état initial et à 400% de déformation des nanocomposites (a) 80 EVA70 $5CaCO_3^P$ et (b) 80 EVA70 $5CaCO_3^{NP}$

Les raies de diffraction situées à 2θ = 13 et 19.6° sont associées à la présence de TPS et celles situées à 2θ= 22.8 et 31.2° aux $CaCO_3^P$. Les diffractogrammes à l'état initial et à l'état final sont similaires, indiquant que la déformation n'a induit aucun changement structural ni perte de cristallinité.

Les clichés SAXS des deux nanocomposites à l'état initial et à 400% de déformation sont présentés sur la Figure 4-29.

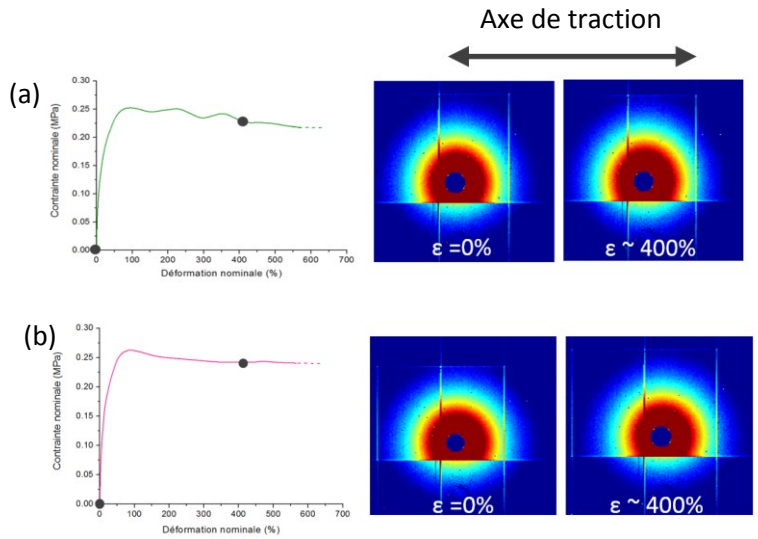


Figure 4-29: Clichés à l'état initial et à 400% de déformation des nanocomposites à matrice 80 EVA70 (a) avec les $CaCO_3^{NP}$ à l'interface et (b) avec les $CaCO_3^P$dans la phase TPS

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Dans les deux cas, la figure de diffusion n'évolue pas au cours de l'essai, celle-ci reste isotrope même à 400% de déformation. Néanmoins, comme montré précédemment, la diffusion par les nanocharges étant très intense, celle-ci pourrait masquer la présence éventuelle de cavités et ainsi empêcher une observation des signes de décohésion.

III.3.2) Influence de la nature de la matrice

Les $CaCO_3^{NP}$ ayant également été observées à l'interface dans le cas du mélange 80 LLDPE, l'évolution de sa structure a également été suivie par SAXS et WAXS afin d'étudier l'influence de la nature de la matrice sur les phénomènes de déformation.

L'évolution de la structure cristalline du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^{NP}$ est présentée sur la Figure 4-30.

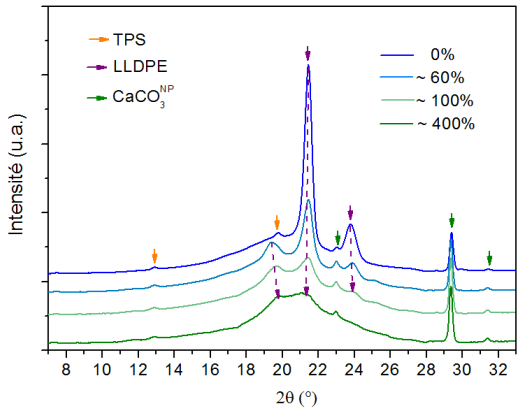


Figure 4-30: Évolution de la structure cristalline du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^{NP}$

Le signal du TPS est repérable grâce aux deux raies de difraction situées à 2θ = 13 et 19.6 ° et les $CaCO_3$ avec les raies de diffraction présentes à 2θ = 23, 29.5 et 31.5°. L'évolution structurale du nanocomposite est similaire à celle du mélange 80 LLDPE non chargé (Annexe 4), à l'exception des signaux supplémentaires liés à la présence de nanocharge. Ainsi, les nanocharges situées à l'interface du mélange n'influencent pas l'évolution de la structure cristalline.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Les clichés SAXS enregistrés durant l'essai de traction sont présentés sur la Figure 4-31.

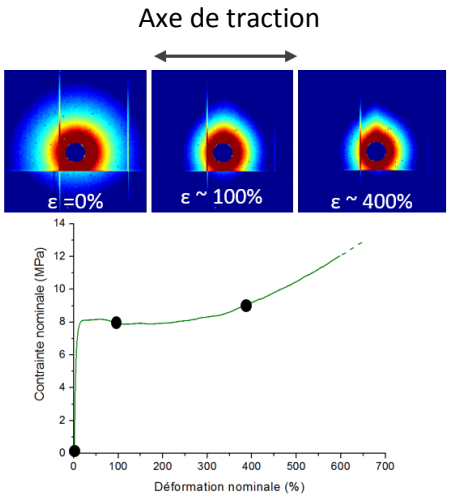


Figure 4-31: Évolution des clichés SAXS lors de l'essai de traction du nanocomposite 80 LLDPE $5CaCO_3^{NP}$

À l'état initial, le cliché de diffusion est isotrope puis celui-ci s'ovalise au cours de l'essai, comme le montrent les clichés pris à 100 et 400% de déformation, indiquant la formation de cavités. Ce phénomène de cavitation est également observé pour le matériau 80 LLDPE non chargé aux mêmes taux de déformation, la présence de nanocharges ne semble donc pas modifier le comportement du matériau.

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une meilleure adhésion liée à la présence de nanocharges à l'interface. L'analyse SAXS ne s'est pas avérée adaptée à l'étude des phénomènes de décohésion dans les nanocomposites lié au signal intense des nanocharges. Toutefois, cela signifie également que s'il existe de la décohésion au sein du matériau, celle-ci n'est pas assez importante pour être observée. Ainsi, si aucun effet compatibilisant des nanocharges n'a pu être observé, celles-ci ne semblent pas avoir l'effet inverse et accentuer le phénomène de décohésion.

En conclusion, ces essais n'ont pas permis de mettre clairement en évidence une quelconque amélioration de l'adhésion au sein du matériau, sans toutefois, montrer une dégradation de l'interface avec la présence de nanocharges.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

CONCLUSIONS DU CHAPITRE

- Selon l'affinité nanocharge/polymère, les nanocharges ont été observées soit dans la phase TPS, soit à l'interface.

- Dans le cas des nanocomposites à matrice 80 EVA70 un affinement de la morphologie a été observé, particulièrement lorsque les nanocharges sont situées à l'interface, suggérant un effet compatibilisant. L'effet inverse est observé lorsque la matrice est constituée du mélange 80 LLDPE.

- L'existence d'un processus de migration des nanocharges a été observée, celui-ci semble être facilité en utilisant une polyoléfine de plus faible viscosité. Dans la gamme testée, aucun effet des conditions de mise en œuvre sur la localisation des nanocharges n'a été observé. Toutefois un effet sur la morphologie du mélange a été mis en évidence : une augmentation de la température d'extrusion accentue le phénomène de coalescence tandis qu'une augmentation de la vitesse de cisaillement semble favoriser la déformation et la rupture de la phase dispersée.

- Une amélioration des propriétés mécaniques a été observée avec la présence de nanocharges, particulièrement dans le cas du mélange 80 EVA70. Toutefois, aucun effet de la localisation des nanocharges n'a pu clairement être mis en évidence.

- Due à l'intensité du signal des nanocharges, l'analyse structurale par SAXS ne s'est pas avérée adaptée pour mettre en évidence un phénomène de décohésion, comme dans le cas des mélanges. Toutefois, aucune altération de l'interface n'a été observée.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier les relations entre l'élaboration et la morphologie de mélanges PO/TPS pour ensuite les corréler avec les propriétés mécaniques résultantes. Un accent particulier a été mis sur le rôle de l'interface puisqu'elle impacte à la fois le développement de la morphologie et l'adhésion entre les deux composants. Toutefois, une amélioration significative des propriétés mécaniques rend nécessaire le passage par une étape de compatibilisation, celle-ci pouvant être réalisée via l'ajout de nanocharges placées à l'interface du mélange. Le second objectif de ce travail a donc été de contrôler la localisation des nanocharges au sein de mélanges en jouant notamment sur l'affinité nanocharge/polymères, puis d'examiner l'effet obtenu sur la morphologie du mélange et les propriétés mécaniques résultantes.

La première étape de cette étude a été consacrée à l'étude des mélanges PO/TPS. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux paramètres influençant le développement de la morphologie. Le rôle prédominant du rapport de viscosité a ainsi été mis en évidence : pour affiner de manière significative la morphologie celui-ci doit en effet être très inférieur à l'unité, contrairement à ce qui est préconisé par le modèle de Wu. Aucun effet significatif des conditions de mise en œuvre sur la morphologie n'a pu être mis en évidence, lié à une gamme étudiée limitée à la fois par les capacités de la micro extrudeuse utilisée et par la sensibilité de l'amidon au traitement thermomécanique. L'utilisation de quatre polyoléfines de polarité différentes a permis une modulation des propriétés de l'interface. Son effet sur la morphologie s'est traduit par un domaine de co-continuité d'autant plus étendu que la tension interfaciale est faible. Toutefois, les viscosités des polyoléfines étant différentes, il est apparu difficile de dissocier de manière très précise l'effet de la viscosité et de la tension interfaciale. L'étude du comportement en traction uniaxiale a révélé des propriétés mécaniques intermédiaires pour l'ensemble des mélanges testés. En comparant l'évolution de la contrainte seuil des mélanges avec celle prévue par différents modèles de la littérature considérant d'une part une bonne et d'autre part une mauvaise interface, nous avons mis en évidence l'existence d'une meilleure adhésion au sein des mélanges élaborés avec les polyoléfines de polarité plus élevée. Ces observations ont été confirmées par le suivi structural réalisé in situ par SAXS et WAXS lors d'une sollicitation mécanique où les premiers signes de décohésion ont été observés pour des taux de déformation plus élevés lorsque la polarité de la polyoléfine augmente.

Par la suite, des nanocharges de $CaCO_3$ de polarité différente ont été ajoutées dans les mélanges contenant 80 wt.-% d'EVA 70 et 80 wt.-% de LLDPE avec l'objectif de les placer à l'interface en vue d'une compatibilisation. Selon l'affinité entre la nanocharge et les polymères, les $CaCO_3$ ont été observées soit

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

dans la phase TPS soit à l'interface, en dépit parfois d'interactions préférentielles avec la matrice PO. L'existence d'un phénomène de migration des nanocharges d'une phase vers l'autre, a par la suite été démontrée, cette migration pouvant être facilitée ou freinée selon la viscosité de la polyoléfine (barrière cinétique). Dans la gamme restreinte de l'étude, une variation des conditions de mise en œuvre n'a pas permis de faciliter la migration des $CaCO_3$ vers leur phase d'équilibre. Toutefois, en augmentant la température d'extrusion, il a été montré que la taille de la phase dispersée augmentait. Cet effet a été attribué à un phénomène de coalescence plus prononcé lorsque la température de mise en œuvre augmente. D'autre part, il a été mis en évidence qu'une vitesse de cisaillement plus élevée facilite les mécanismes de déformation et de rupture de la phase dispersée. L'étude morphologique a montré un affinement très marqué de la morphologie des nanocomposites élaborés avec le mélange 80 EVA70 alors que celle-ci devient plus grossière lorsque les nanocharges sont ajoutées à une matrice constituée de 80 wt.-% de LLDPE. Ces deux comportements opposés mettent en avant l'effet complexe des nanocharges sur la morphologie. L'analyse du comportement mécanique a montré une nette amélioration des propriétés en traction uniaxiale du mélange 80 EVA70 en présence de nanocharges, confirmant l'effet compatibilisant de ces dernières. Toutefois, des résultats similaires ont été obtenus lorsque les $CaCO_3$ sont situées dans la phase TPS ou à l'interface. Ceci met en évidence le fait qu'une compatibilisation par ajout de nanocharges ne nécessite pas uniquement de contrôler la dispersion pour les placer à l'interface du mélange, il faut également prendre en compte les propriétés intrinsèques de chaque composant.

Cette étude a donc permis de déterminer l'effet de différents paramètres liés à l'élaboration des mélanges, sur leur morphologie dans le but d'établir des corrélations avec les propriétés mécaniques de ces matériaux. Toutefois, des limites sont apparues au cours de l'étude. En effet, la gamme de matériaux testée n'a pas permis une dissociation totale du rôle de la tension interfaciale et de la viscosité. L'utilisation de polyoléfines possédant une énergie de surface différente avec une viscosité similaire, et inversement, permettrait une analyse plus approfondie de ces deux effets. Il a également été montré que le rôle de l'élasticité pouvait avoir une influence dans l'établissement de la morphologie, ainsi une bonne connaissance de ces propriétés dans le cas des matériaux parents apporterait des informations complémentaires à cette étude. D'autre part l'effet des conditions de mise en œuvre n'a pu être étudié que sur une gamme restreinte dû à la sensibilité de l'amidon au traitement thermomécanique, mais également aux capacités limitées de la micro-extrudeuse. Le passage sur une extrudeuse de plus gros volume permettrait donc une variation plus significative des conditions d'extrusion et donc une meilleure compréhension de leur effet. L'utilisation d'un amidon modifié, de type acétylé par exemple, pourrait aussi

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thèse de Audrey Vanmarcke, Lille 1, 2017

être envisagée pour diminuer sa sensibilité à l'eau et ainsi résulter en un matériau plus stable. Une autre solution serait d'utiliser un autre couple de polymères, moins complexes, et possédant une polarité proche. À titre d'exemple, nous pouvons citer la polycaprolactone (PCL), le polybutyléne succinate (PBS) ou encore l'acide polylactique (PLA) qui ont tous trois l'avantage d'être biodégradables et polaires. Concernant l'aspect compatibilisation par nanocharges, une meilleure compréhension du phénomène de migration des nanoparticules pourrait être atteinte en réalisant un échantillonnage plus important durant la mise en œuvre ce qui permettrait de suivre de manière plus précise l'évolution de la localisation des nanocharges. De plus, l'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles s'est révélée inadaptée pour évaluer la qualité de l'interface dans le cas des nanocomposites dû à l'intensité du signal de diffusion des $CaCO_3$. En comparaison, les nanocharges organiques, de type nanocristaux de cellulose, possèdent un signal de diffusion peu marqué, ce qui permettrait l'utilisation de cette technique pour sonder de manière précise la qualité de l'interface des nanocomposites, comme il a été réalisé dans le cas des mélanges et apporterait une part de biodégradabilité supplémentaire.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

Adams, W.W., Yang, D. & Thomas, E.L., 1986. Direct visualization of microstructural deformation processes in polyethylene. *Journal of Materials Science*, 21(7), pp.2239–2253.

Aggarwal, P., Dollimore, D. & Heon, K., 1997. Comparative thermal analysis of two biopolymers, starch and cellulose. *Journal of Thermal Analysis*, 50, pp.7–17.

Aichholzer, W. & Fritz, H.G., 1998. Rheological Characterization of Thermoplastic Starch Materials. *Starch/Stärke*, 50(2–3), pp.77–83.

Alexandre, M. & Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28(1), pp.1–63.

Aouada, F.A., Mattoso, L.H.C. & Longo, E., 2011. New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch – montmorillonite nanocomposites. *Industrial Crops & Products*, 34(3), pp.1502–1508.

Balta-Calleja, F.J. & Peterlin, A., 1969. Plastic deformation of polypropylene - Part 2 The influence of temperature and draw-ratio on the axial long period. *Journal of Materials Science*, 4(8), pp.722–729.

Baudouin, A.C., Devaux, J. & Bailly, C., 2010. Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene-acrylate copolymer. *Polymer*, 51(6), pp.1341–1354.

Bitinis, N. et al., 2012. Deformation mechanisms in polylactic acid/natural rubber/organoclay bionanocomposites as revealed by synchrotron X-ray scattering. *Soft Matter*, 8(34), p.8990.

Bitinis, N. et al., 2012. Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid/natural rubber blend bionanocomposites. *Composites Science and Technology*, 72(2), pp.305–313.

Brisson, J., Chanzy, H. & Winter, W.T., 1991. The crystal and molecular structure of VH amylose by electron diffraction analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 13, pp.31–39.

Buléon, A. et al., 1998. Starch granules : structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, pp.85–112.

Butler, M.F., Donald, A.M. & Ryan, A.J., 1998. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation -- II . Cold drawing of linear polyethylene. *Polymer*, 39(1), pp.39–52.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Carvalho, A.J.F., 2008. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, pp. 129–152.

Chaudhary, D.S. et al., 2005. Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites. , 433, pp.187–195.

Chiou, B. Sen et al., 2007. Extruded starch-nanoclay nanocomposites: Effects of glycerol and nanoclay concentration. *Polymer Engineering and Science*, 47(11), pp.1898–1904.

Chivrac, F. et al., 2008. New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites. *Biomacromolecules*, 9(3), pp.896–900.

Colonna, P. & Mercier, C., 1983. Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. *Carbohydrate Polymers*, 3(2), pp.87–108.

Cui, L., Ma, X. & Paul, D.R., 2007. Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene/methacrylic acid copolymers and organoclays. *Polymer*, 48(4), pp.1047–1057.

Davidson, V.J. et al., 1984. A Model for Mechanical Degradation of Wheat Starch in a Single-Screw Extruder. *Journal of Food Science*, 49(4), pp.1154–1157.

Della-Valle, G. et al., 1998. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology*, 42(3), p.507.

Desse, M. et al., 2011. Droplet deformation and break-up under shear: Hydrocolloid solution vs. suspension of starch granules. *Food Hydrocolloids*, 25(3), pp.495–502.

Donovan, J.W., 1979. Phase transitions of the starch–water system. *Biopolymers*, 18(2), pp.263–275.

Einfeldt, J. et al., 2001. Dielectric spectroscopic analysis of wet and well dried starches in comparison with other polysaccharides. *Polymer*, 42(16), pp.7049–7062.

Elias, L., Fenouillot, F., et al., 2008. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension. *Polymer*, 49(20), pp.4378–4385.

Elias, L., Fenouillot, F., et al., 2008. Migration of Nanosilica Particles in Polymer Blends. *Joural of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, pp.1976–1983.

Elias, L. et al., 2007. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer*, 48(20), pp.6029–6040. A

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Esposito, A., 2008. *Visualisation de l'écoulement dans un système vis/fourreau. Suivi en ligne du mélange polymère/nanocharges.* INSA Lyon.

Fang, Z., Xu, Y. & Tong, L., 2007. Effect of Clay on the Morphology of Binary Blends of Polyamide 6 With High Density Polyethylene and HDPE-graft-Acrylic Acid. *Polymer Engineering & Science*, 47, pp.551–559.

Favis, B.D. & Chalifoux, J.P., 1987. The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends During Processing. *Polymer Engineering and Science*, 27(20), pp.1591–1600.

Feng, J., Chan, C.-M. & Li, J.-X., 2003. A Method To Control the Dispersion of Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend. *Polymer Engineering and Science*, 43(5), pp.1058–1063.

Filippone, G. et al., 2010. Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends - Effect of filler content and polymer matrix composition. *Polymer*, 51(17), pp.3956–3965.

Forssell, P.M. et al., 1997. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 34(1997), pp.275–282.

George, E.R., Sullivan, T.M. & Park, E.H., 1994. Thermoplastic Starch Blends With a Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol). Processability and Physical Properties. , 34(1), pp.17–23.

Ginzburg, V. V, 2005. Influence of Nanoparticles on Miscibility of Polymer Blends. A Simple Theory. , pp.2362–2367.

Göldel, A. et al., 2011. Shape- dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing. *Macromolecules*, 44, pp.6094–6102.

Gopakumar, T.G. et al., 2002. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43(20), pp.5483–5491.

Grace, H.P., 2007. Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers As Dispersion Devices in Such Systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3–6), pp.225–277.

Gubbels, F. et al., 1998. Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends. *Chemistry of Materials*, 10(7), pp.1227–1235.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Hong, J.S. et al., 2008. Shear-Induced Migration of Nanoclay During Morphology Evolution of PBT / PS Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, pp.565–575.

Hotta, S. & Paul, D.R., 2004. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, 45(22), pp.7639–7654.

Humbert, S. et al., 2012. Memory effect of the molecular topology of lamellar polyethylene on the strain-induced fibrillar structure. *European Polymer Journal*, 48(6), pp.1093–1100.

Imberty, A. et al., 1991. Recent Advances in Knowledge of Starch Structure. *Starch - Stärke*, 43(10), pp.375–384.

Jalali Dil, E., 2015. *Localization of solid and nano-inclusions in heterophase bioplastic blends*. Montréal.

Jalali Dil, E. & Favis, B.D., 2015a. Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer (United Kingdom)*, 76, pp.295–306.

Jalali Dil, E. & Favis, B.D., 2015b. Localization of micro and nano- silica particles in a high interfacial tension poly(lactic acid)/low density polyethylene system. *Polymer*, 77, pp.156–166.

Jalali Dil, E., Virgilio, N. & Favis, B.D., 2016. The effect of the interfacial assembly of nano-silica in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends on morphology, rheology and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 85, pp.635–646.

Jenkins, P.J. & Donald, A.M., 1995. The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6), pp.315–321.

Jordhamo, G.M., Manson, J.A. & Sperling, L.H., 1986. Phase Continuity and Inversion in Polymer Blends and Simultaneous Interpenetrating Networks. *Polymer Engineering and Science*, 26(8), pp.517–524.

Joseph, S. & Thomas, S., 2002. Modeling of tensile moduli in polystyrene/ polybutadiene blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(8), pp.755–764.

Khatua, B.B. et al., 2004. Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene- *r an* -propylene) Rubber Blends. *Macromolecules*, 37(7), pp.2454–2459.

Kim, W.N. & Burns, C.M., 1987. Thermal Behavior , Morphology , and the Determination of the Flory-Huggins Interaction Parameter of Polycarbonate-Polystyrene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 34, pp.945–967.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Kong, M. et al., 2014. Flow-induced morphological instability in nanosilica-filled polyamide 6/polystyrene blends. *Polymer (United Kingdom)*, 55(16), pp.4348–4357.

Lee, J.K. & Han, C.D., 1999. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer*, 40, pp.6277–6296.

Li, J., Ma, P.L. & Favis, B.D., 2002. The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends. *Macromolecules*, 35(6), pp.2005–2016.

Liebscher, M. et al., 2013. A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN. *Polymer (United Kingdom)*, 54(21), pp.5875–5882.

Lin, B. et al., 2003. Under Simple Shear in High Viscosity Ratio Systems. *Polymer Engineering and Science*, 43(4), pp.891–904.

Liu, H. et al., 2013. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch – chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), pp.588–597.

Liu, H. et al., 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), pp.1348–1368.

Liu, W.-C., Halley, P.J. & Gilbert, R.G., 2010. Mechanism of Degradation of Starch, a Highly Branched Polymer, during Extrusion. *Macromolecules*, 43(6), pp.2855–2864.

Liu, X. et al., 2013. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. *Starch - Stärke*, 65(1–2), pp.48–60.

Di Lorenzo, M., Errico, M. & Avella, M., 2002. Thermal and morphological characterization of poly (ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 7, pp.2351–2358.

Lourdin, D. et al., 1997. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38(21), pp.5401–5406.

Lourdin, D., Bizot, H. & Colonna, P., 1996. "' Antiplasticization '" in Starch – Glycerol Films ? *Journal of Applied Polymer Science*, 63(8), pp.1047–1053.

Lyu, S. et al., 2002. Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. *Macromolecules*, 35(20), pp.7845–7855.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

La Mantia, F.P. et al., 2013. Rheological and mechanical behavior of LDPE/calcium carbonate nanocomposites and microcomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4), pp.2544–2552.

Marini, J., Cristina, M. & Lotti, C., 2009. Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA / organoclay nanocomposites. *Polymer Advanced Technologies*, 21, pp.408–417.

Martin, O., Averous, L. & Della Valle, G., 2003. In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing. *Carbohydrate Polymers*, 53(2), pp.169–182.

Matzinos, P. et al., 2001. Processing and characterization of LDPE/starch products. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(14), pp.2548–2557.

Melim Miguel, A.S. et al., 2013. Enzymes in Bakery: Current and Future Trends. In *Enzymes in Bakery: Current and Future Trends*. INTECH Open Access Publisher, pp. 287–321.

Mighri, F., Carreau, P.J. & Ajji, A., 1998. Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow. *Journal of Rheology*, 42(6), p.1477.

Milner, S.T. & Xi, H., 1996. How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers. *Journal of Rheology*, 40(4), pp.663–687.

Morel, F., 2010. *Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité : influence du traitement de surface et du procédé*. Lyon I.

Mortazavi, S., Ghasemi, I. & Oromiehie, A., 2013. Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch. *Polymer Testing*, 32(3), pp.482–491.

Müller, P., Kapin, É. & Fekete, E., 2014. Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 113, pp.569–576.

Nesterov, A.E. & Lipatov, Y.S., 1999. Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures. *Polymer*, 40(5), pp.1347–1349.

Ning, W. et al., 2007. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), pp.446–453.

Nishio, Y., Haratani, T. & Takahashi, T., 1990. Miscibility and Orientation Behavior of Poly(vinyl alcohol) / Poly(vinyl pyrrolidone) Blends. *Journal of Polymer Science*, 28, pp.355–376.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Nuzzo, A. et al., 2014. Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends - A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes. *Polymer (United Kingdom)*, 55(19), pp.4908–4919.

Oromiehie, a. R., Lari, T.T. & Rabiee, a., 2013. Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(2), pp.1128–1134.

Padmanabhan, M., 1993. Effect of Extrusion Processing History on the Rheology of Corn Meal. *Journal of Foog Engineering*, 18, pp.335–349.

Pandey, J.K. & Singh, R.P., 2005. Green nanocomposites from renewable resources: Effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch. *Starch/Staerke*, 57(1), pp.8–15.

Park, H.-M. et al., 2002. Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, pp.553–558.

Paul, D.R. & Robeson, L.M., 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), pp.3187–3204.

Plattier, J. et al., 2015. Viscosity-induced filler localisation in immiscible polymer blends. *Polymer (United Kingdom)*, 59, pp.260–269.

Prinos, J. et al., 1998. Preparation and Characterization of LDPE/Starch Blends Containing Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer as Compatibilizer. *Polymer Engineering & Science*, 38(6), pp.954–964.

Pushpadass, H.A., Bhandari, P. & Hanna, M.A., 2010. Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. *Carbohydrate Polymers*, 82(4), pp.1082–1089.

Rappenecker, G. & Unnervtar, F., 1981. Detailed refinement of the crystal structure of Vh-amylose. *Carbohydrate Research*, 89, pp.11–19.

Ratnayake, W.S., Hoover, R. & Warkentin, T., 2002. Pea Starch: Composition, Structure and Properties — A Review. *Starch - Stärke*, 54(6), pp.217–234.

Rimez, B. et al., 2008. The thermal degradation of poly (vinyl acetate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate),Part I : Experimental study of the degradation mechanism. *Polymer Degradation and Stability*, 93, pp.800–810.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Robin, J.P. et al., 1974. Lintnerized Starches. Gel Friltration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from Prolonged Acid Treatment. *Cereal Chemistry*, 51, pp.389–406.

Rodriguez-Gonzalez, F.J. et al., 2003. Influence of melt drawing on the morphology of one- and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends. *Advances in Polymer Technology*, 22(4), pp.297–305.

Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A. & Favis, B.D., 2003. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44(5), pp.1517–1526.

Roland, C.M. & Böhm, G.G.A., 1984. Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22(1), pp.79–93.

Ronasi, S., 2012. *Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et poly(acide lactique) et de leur compatibilisation*. Université de Lorraine.

Da Róz, a L. et al., 2012. Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. *Carbohydrate polymers*, 90(1), pp.34–40.

Schmitt, H. et al., 2015. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. *Carbohydrate polymers*, 115, pp.364–72.

Schwach, E., 2004. *Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure-propriétés Approche de la compatibilisation*. Reims - Champagne Ardenne.

Séguéla, R., 2007. Plasticity of semi-crystalline polymers: Crystal slip versus melting-recrystallization. *E-Polymers*, (32), pp.1–20.

Sepet, H., Tarakcioglu, N. & Misra, R., 2016. Determination of the mechanical, thermal and physical properties of nano-CaCO3 filled high-density polyethylene nanocomposites produced in an industrial scale. *Journal of Composite Materials*, pp.1–12.

Sinha Ray, S. & Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(11), pp.1539–1641.

van Soest, J.J.G. et al., 1996. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5, pp.11–22.

Van Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., et al., 1996. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 29(3), pp.225–

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

232.

Van Soest, J.J.G., Bezemer, R.C., et al., 1996. Influence of glycerol on the melting of potato starch. *Industrial Crops and Products*, 5(1), pp.1–9.

Van Soest, J.J.G. & Knooren, N., 1996. Influence of Glycerol and Water Content on the Structure and Properties of Extruded Starch Plastic Sheets during Aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, pp.1411–1422.

St-Pierre, N. et al., 1997. Processing and characterization of thermoplastic starch / polyethylene blends. *Polymer*, 38(3), pp.647–655.

Sundararaj, U. & Macosko, C.W., 1995. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends : The Effects of Concentration and Compatibilizationf. *Macromolecules*, 28(8), pp.2647–2657.

Taguet, A. et al., 2014. Toughening mechanisms in interfacially modified HDPE/thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 114, pp.222–229.

Taguet, A., Cassagnau, P. & Lopez-Cuesta, J.-M., 2014. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 39(8), pp.1526–1563.

Taguet, A., Huneault, M. a. & Favis, B.D., 2009. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer*, 50(24), pp.5733–5743.

Tajuddin, S. et al., 2011. Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), pp.914–919.

Tang, X., Alavi, S. & Herald, T.J., 2008. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch – clay nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 74, pp.552–558.

Taylor, G.I., 1934. The Formation of Emulsions in Definable Fields of FLow. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 146, pp.501–523.

Tena-Salcido, C.S. et al., 2008. Effect of Morphology on the Biodegradation of Thermoplastic Starch in LDPE/TPS Blends. *Polymer Bulletin*, 60(5), pp.677–688.

Teyssandier, F. et al., 2012. Morphology and mechanical properties of PA12/plasticized starch blends prepared by high-shear extrusion. *Materials Chemistry and Physics*, 133, pp.913–923.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Thareja, P., Moritz, K. & Velankar, S.S., 2010. Interfacially active particles in droplet / matrix blends of model immiscible homopolymers : Particles can increase or decrease drop size. *Rheologica Acta*, 49, pp.285–298.

Thomas, S. & George, A., 1992. Dynamic mechanical properties thermoplastic elastomers from blends of polypropylene with copolymers of ethylene with vinyl acetate. *European Polymer Journal*, 28(I), pp.1451–1458.

Tiwari, R.R. & Paul, D.R., 2011. Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends. *Polymer*, 52(4), pp.1141–1154.

Turcsányi, B., Pukánszky, B. & Tüdõs, F., 1988. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters*, 7(2), pp.160–162.

Della Valle, G. et al., 1996. The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 8617(95), pp.255–264.

Visentini, C.B., Liberman, S.A. & Mauler, R.S., 2015. Glycerol : a promising agent for nanodispersion and compatibility of EVA/organomodi fi ed montmorillonite nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 26, pp.287–293.

Vo, L.. & Giannelis, E.., 2007. Compatibilizing Poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 Blends with Nanoclay. *Macromolecules*, 40, pp.8271–8276.

Willemse, R.C. et al., 1998. Co-continuous morphologies in polymer blends : a new model. *Polymer*, 39(24), pp.5879–5887.

Willett, J.L., Millardt, M.M. & Jasberg, B.K., 1997. Extrusion of waxy maize starch : melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin. *Polymer*, 38(24), pp.5983–5989.

Wu, S., 1987. Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Interfacial and Rheological Effects. *Polymer Engineering and Science*, 27(5), pp.335–343.

Yang, Q.-Q., Guo, Z.-X. & Yu, J., 2010. The Effect of Oragno-Montmorillonite on the Compatibility and Propertues of Nylon 66/Polypropylene Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, pp.3697–3704.

Zobel, H.F., 1988. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke*, 40(2), pp.44–50.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Zobel, H.F., French, A.D. & Hinkle, M.E., 1967. X-ray diffraction of oriented amylose fibres. II Structure of V amylose. *Biopolymers*, 5, pp.837–845.

Zuiderduin, W.C.J. et al., 2002. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*, 44(1), pp.261–275.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

ANNEXES

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

ANNEXE 1 : DETERMINATION DES TENSIONS DE SURFACE

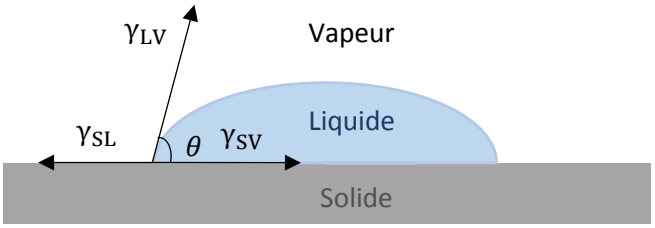


Fig 1: Schéma de mesure d'un angle de contact

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par trois paramètres (Fig 1) :

- la tension solide-liquide γ_{SL} ;
- la tension solide-vapeur γ_{SV} ;
- la tension liquide-vapeur γ_{LV} ;

Ces trois paramètres sont mis en relation par l'équation de Young (A.1):

$$\boldsymbol{\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta} \quad \text{(A.1)}$$

L'équation de Dupré permet de relier les tensions de surface au travail théorique d'adhésion entre un solide et un liquide, noté ici W_{SL} (A.2) **:**

$$\boldsymbol{w_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}} \quad \text{(A.2)}$$

En remplaçant γ_{SL} par son expression dans l'équation (A.2), l'expression du travail théorique d'adhésion W_{SL} devient :

$$\boldsymbol{w_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)} \quad \text{(A.3)}$$

L'équation harmonique (A.4) préconisée pour les systèmes de faible énergie comme c'est le cas pour les polymères (Schwach 2004), a été utilisée pour déterminer les composantes polaire et dispersive des surfaces étudiées.

$$\boldsymbol{W_{SL} = 4\left(\frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} + \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d}\right)} \quad \text{(A.4)}$$

© 2017 Tous droits réservés.

Une relation entre l'angle de contact et les différentes composantes de la surface étudiée peut ensuite être obtenue (A.5).

$$\boldsymbol{\gamma_{LV}\,(1+\cos\theta)} = \frac{\mathbf{4\,\gamma_1^d\gamma_2^d}}{\boldsymbol{\gamma_1^d+\gamma_2^d}} + \frac{\mathbf{4\,\gamma_1^p\gamma_2^p}}{\boldsymbol{\gamma_1^p+\gamma_2^p}} \quad \text{(A.5)}$$

La tension de surface totale est alors la somme des composantes polaire et dispersive (A.6):

$$\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma^d} + \boldsymbol{\gamma^p} \quad \text{(A.6)}$$

La valeur de la tension interfaciale entre les phases 1 et 2 d'un mélange est finalement donnée par la relation (A.7) :

$$\boldsymbol{\gamma_{12}} = \boldsymbol{\gamma_1} + \boldsymbol{\gamma_2} - \frac{\mathbf{4\,\gamma_1^d\gamma_2^d}}{\boldsymbol{\gamma_1^d+\gamma_2^d}} - \frac{\mathbf{4\,\gamma_1^p\gamma_2^p}}{\boldsymbol{\gamma_1^p+\gamma_2^p}} \quad \text{(A.7)}$$

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

ANNEXE 2: DETERMINATION DE LA VISCOSITE PAR RHEOMETRIE CAPILLAIRE

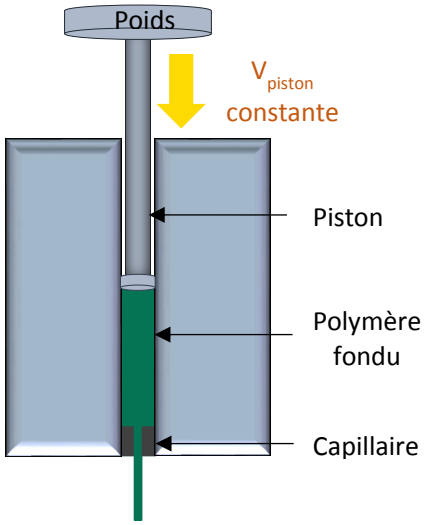


Fig 2 Schéma de principe du rhéomètre capillaire

Le principe du rhéomètre capillaire est schématisé sur la Fig 2. La vitesse d'avancée du piston définit le débit volumique Q_v, ce qui permet d'accéder à la vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}_{app}$ (A.8), avec R_c le rayon du capillaire :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q_v}{\pi R_c^3} \quad \text{(A.8)}$$

La mesure du gradient de pression ΔP permet ensuite de déterminer la contrainte de cisaillement réelle τ (A.9):

$$\tau = \frac{\Delta P}{2\left(\frac{L}{R_c}+e\right)} \quad \text{(A.9)}$$

L représente la longueur du capillaire et e le terme correctif de Bagley. Ce terme corrige les pertes de masse provoquées par la restriction de section à l'entrée du capillaire. Pour s'affranchir de ces pertes, les essais sont réalisés avec 3 capillaires de longueur L différentes mais de rayon R_c identique.

En portant la perte de charge mesurée en fonction du rapport L/R_c pour chaque débit testé, une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à la perte de charge à l'entrée du capillaire est obtenue. Son intersection avec l'axe des abscisses indique la valeur du paramètre e (Fig 3)

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

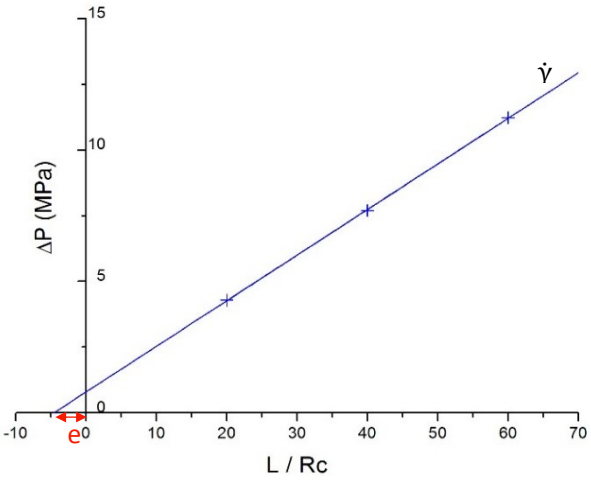


Fig 3: Détermination de la longueur fictive e

À ce stade, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de l'indice de pseudo plasticité des polymères, noté n, dû à l'existence d'un gradient de vitesse à proximité des parois du capillaire. Un facteur correctif, dit de Rabinowitsch, est ainsi appliqué à la vitesse de cisaillement apparente (A.10) et (A.11):

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \dot{\gamma}_{app} \qquad \text{(A.10)}$$

$$\text{avec } n = \frac{d(\log \tau)}{d(\log \dot{\gamma}_{app})} \qquad \text{(A.11)}$$

La viscosité de l'échantillon analysé est alors le rapport de la contrainte de cisaillement réelle et de la vitesse de cisaillement réelle (A.12):

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \text{(A.12)}$$

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

ANNEXE 3 : THERMOGRAMME DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE

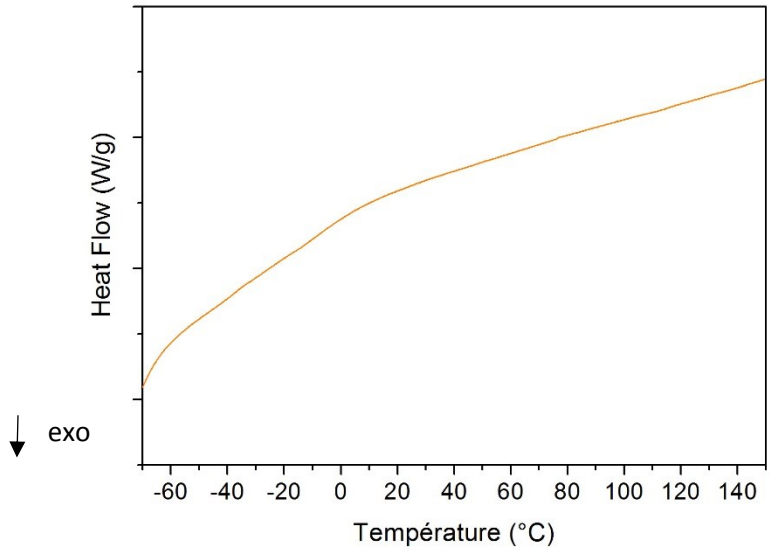


Fig 4: Thermogramme de l'amidon thermoplastique

Les essais ont été réalisés en utilisant des capsules hermétiques, la vitesse de chauffe a été fixée à 10°C/min.

Comme le montre le thermogramme ci-dessus, aucun événement thermique ne peut être clairement observé entre -70 et 150°C.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

ANNEXE 4: EVOLUTION STRUCTURALE INDUITE PAR DEFORMATION DU MELANGE 80 LLDPE

L'effet de l'ajout des nanocharges sur l'évolution structurale induite par déformation du LLDPE et du mélange LLDPE / TPS (80 /20), noté 80 LLDPE (la composition du matériau est détaillée dans le chapitre 3), a été suivie par WAXS et SAXS.

CAS DU LLDPE

L'évolution de la structure du LLDPE lors de l'essai de traction observée en WAXS est présentée sur la Fig 5.

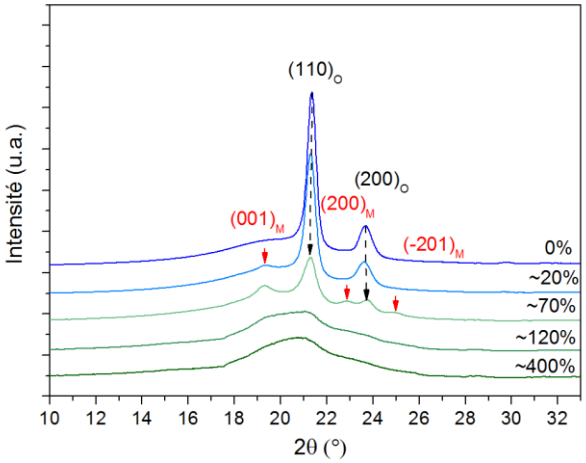


Fig 5: Évolution de la structure cristalline du LLDPE en fonction du taux de déformation

Initialement, le polyéthylène cristallise sous une forme orthorhombique caractérisée par la présence de deux raies de diffraction situées à 2θ = 21.3° et 23.6°. Dès les premiers stades de la déformation (entre 10 et 20%), la structure évolue et l'intensité des deux raies de la maille orthorhombique du LLDPE diminue tandis qu'une raie située à 2θ = 19.3° fait son apparition. Cette transformation se poursuit jusqu'à 70 % de déformation où deux autres raies de diffraction de faible intensité apparaissent situées à 2θ = 22.8 et 25° parallèlement à une diminution de l'intensité des raies de la phase cristalline initiale. Cette transformation, largement reportée dans la littérature, traduit le passage sous l'effet de l'étirage d'une forme orthorhombique caractérisée par les plans de diffraction (110) et (200), à une forme monoclinique associée aux plans de diffraction (001) (200) et (-201) : c'est la transformation martensitique (Butler et al.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

1998). Puis, lorsque le taux de déformation augmente (≈ 100%), les trois raies de diffraction de la structure monoclinique laissent place à un unique pic de diffraction centré en 2θ = 20.9° très étalé, traduisant la présence de cristaux de petite taille. Ceci peut être expliqué par le phénomène de déstructuration et restructuration durant lequel le polyéthylène passe d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire. En effet, la déformation engendre une fragmentation des cristaux qui vont, sous l'effet de l'étirage, recristalliser sous la forme de cristaux de plus petite taille et moins parfaits.

L'évolution de la longue période du LLDPE en fonction du taux de déformation déterminée par SAXS est présentée sur la Fig 6.

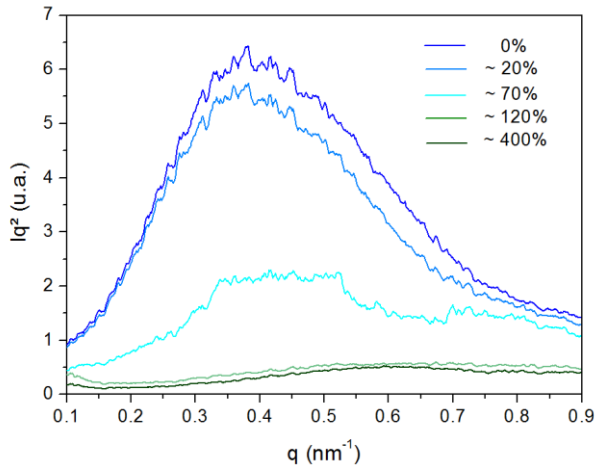


Fig 6: Évolution de la longue période du LLDPE en fonction du taux de déformation

Non-déformé, les lamelles amorphe et cristalline de polyéthylène s'empilent avec une distance de répétition de 16.1 nm. Au cours de l'essai, l'intensité du maximum du pic diminue jusqu'à devenir quasi nulle, indiquant une perte de la régularité de l'empilement amorphe/cristal, et sa position est décalée vers des vecteurs d'onde plus élevés, ce qui traduit une diminution de la longue période. Ceci coïncide avec les observations faites en WAXS (Fig 5) où seul un pic de diffraction très étalé est observé à partir de 120% de déformation. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature et est associée à une transformation fibrillaire dont les fibrilles possèdent une longue période inférieure à celle des empilements lamellaires (Balta-Calleja & Peterlin 1969). Cette évolution peut être expliquée par un phénomène analogue à celui de fusion/recristallisation induite par une sollicitation mécanique, durant lequel une fragmentation des lamelles se produit suivie d'une cristallisation des chaînes tendues entre les blocs cristallins sous l'effet de l'étirage (Adams et al. 1986).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En plus des transformations martensitique et fibrillaire précédemment citées, la déformation du polyéthylène implique également l'existence d'un phénomène de cavitation (Séguéla 2007). Pour le vérifier, les clichés SAXS ont été enregistrés lors de l'essai de traction est sont présentés sur la Fig 7.

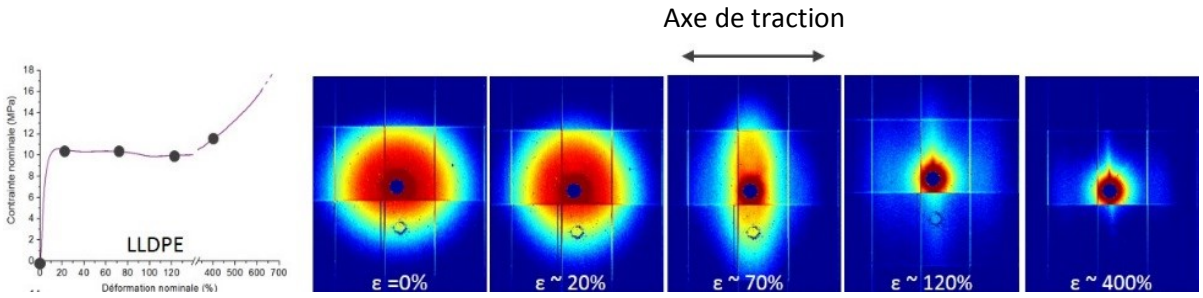


Fig 7: Clichés SAXS et courbe de traction associée du LLDPE

À l'état initial, le cliché est isotrope, puis, dès 20% de déformation une ovalisation de la tâche de diffusion centrale est observée traduisant l'apparition de cavités. Dans notre cas, le phénomène de cavitation est concomitant avec la transformation martensitique. À 70 % de déformation, l'intensité de la diffusion est très marquée dans le sens équatorial, indiquant l'existence d'une structure fibrillaire ainsi que la présence de cavités orientées selon la direction de sollicitation, dont la taille augmente tout au long de l'essai.

CAS DU MELANGE 80LLDPE

L'évolution de la structure cristalline et de la longue période du mélange 80 LLDPE est présentée sur la Fig 8.

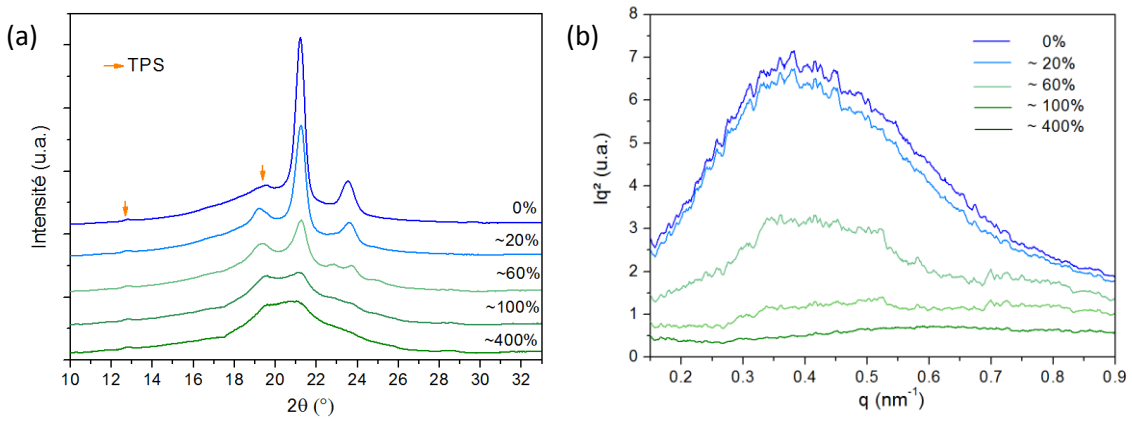


Fig 8: Evolution (a) de la structure cristalline et (b) de la longue période du mélange 80 LLDPE en fonction du taux de déformation

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Sur la Fig 8a, le signal du TPS est repérable par la présence de deux raies de faible intensité situées à 2θ=13 et 19.6° et celui du LLDPE par la présence des raies de diffraction situées à 2θ=21.3 et 23.6°. L'évolution de la structure cristalline du LLDPE est similaire à celle du LLDPE pur (Fig 5), elle ne sera donc pas détaillée ici. Concernant le signal du TPS, celui-ci n'évolue pas au cours de l'essai, l'intensité des raies de diffraction est similaire à l'état initial et à l'état final indiquant que le taux de cristallinité reste constant.
Concernant la longue période, nous pouvons constater que celle-ci évolue de la même manière que dans le cas du LLDPE pur.(Fig 6) La partie cristalline du LLDPE empêche l'observation de la longue période du TPS, ainsi, aucune conclusion ne peut être tirée quant à une éventuelle déformation du TPS.

Les clichés SAXS du mélange 80 LLDPE sont présentés sur la Fig 9.

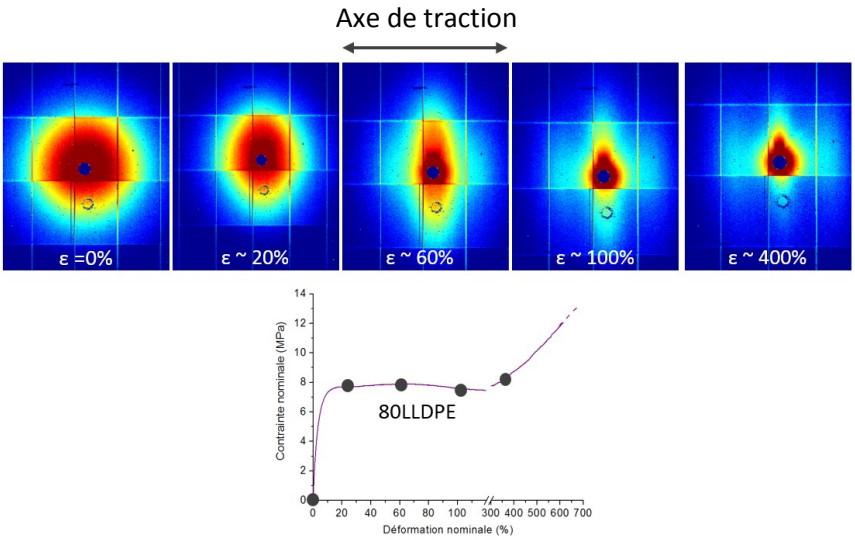


Fig 9: Évolution des clichés SAXS du mélange 80 LLDPE en fonction du taux de déformation.

Une évolution similaire à celle observée dans le LLDPE (Fig 7) est constatée : une ovalisation de la tâche de diffusion centrale dès 20% de déformation traduisant l'apparition de cavités est observée. La structure fibrillaire se développe à mesure que la déformation se propage. Notons toutefois que l'intensification de la tâche de diffusion est moins marquée que dans le cas du LDPE pur suggérant que les cavités présentent un taux d'orientation dans la direction de sollicitation plus faible. Ceci peut être expliqué par la morphologie du mélange où, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, les nodules de TPS ont une taille de l'ordre du µm et sont dispersés de manière homogène dans la matrice, ce qui peut gêner l'orientation des cavités durant l'essai de traction.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

En conclusion, la même évolution structurale a été observée avec ou sans phase amylacée lorsque le matériau est soumis à une sollicitation uniaxiale. La présence d'un phénomène de cavitation au sein de la polyoléfine seule empêche l'observation d'éventuels signes de décohésion au sein du mélange.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

ANNEXE 5: EVOLUTION STRUCTURALE INDUITE PAR DEFORMATION DU TPS, DE L'EVA70 ET DU LLDPE CHARGES

CAS DU TPS

L'évolution de la structure cristalline des nanocomposites à base de TPS est présentée sur la Fig 10. Dans chaque cas, la structure du matériau non déformé est similaire à celle du matériau déformé. De plus, l'intensité des raies de diffraction ne varie pas au cours de l'essai. Comme observé pour le TPS pur, la déformation des nanocomposites se produit à taux de cristallinité constant sans engendrer de changements au niveau de la structure cristalline.

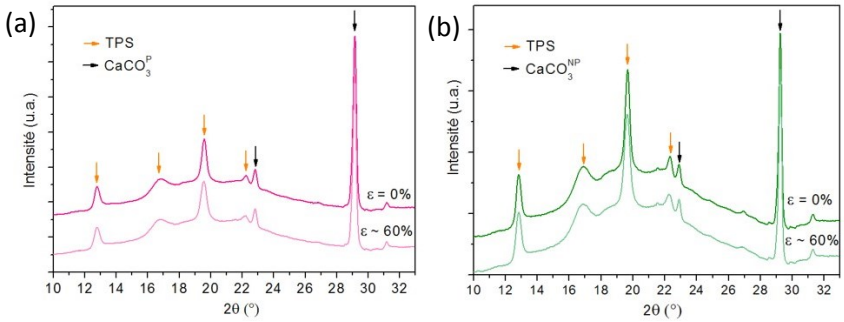


Fig 10: Evolution de la structure cristalline des nanocomposites (a) TPS $5CaCO_3^P$ et (b) TPS $5CaCO_3^{NP}$

L'étude réalisée dans le Chapitre 4, n'a pas mise en évidence l'existence d'une longue période lorsque les nanocharges sont ajoutées au TPS.

Les clichés SAXS des nanocomposites enregistrés lors de l'essai sont présentés sur la Fig 11. À l'état initial, la figure de diffusion centrale est isotrope et le demeure tout au long de l'essai. L'hypothèse la plus vraisemblable est que le signal des nanocharges masque entièrement celui des cavités.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

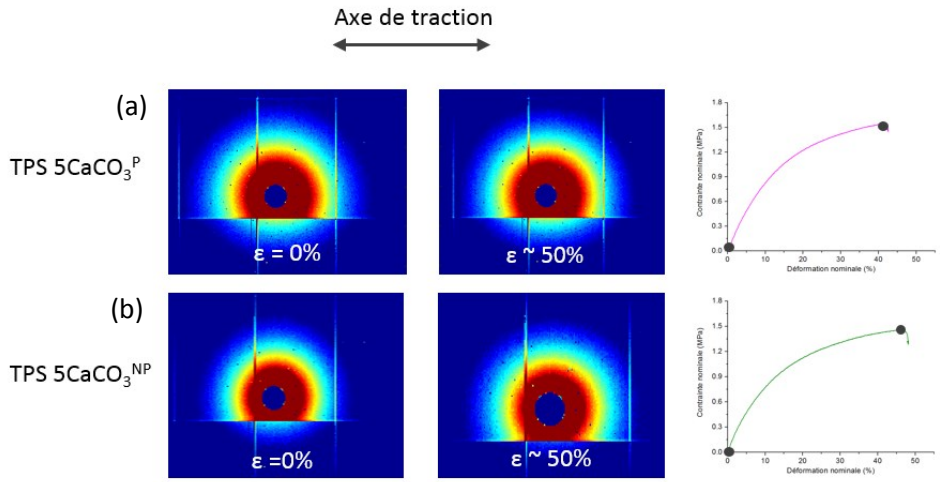


Fig 11: Clichés SAXS et courbe de traction associée des nanocomposites (a) TPS $5CaCO_3^P$ et (b)) TPS $5CaCO_3^{NP}$

CAS DE L'EVA70

L'EVA70 est un matériau amorphe, il ne possède donc pas de longue période. Pour rappel, aucun phénomène de cavitation n'avait été observé dans le cas de l'EVA70 non chargé. La même expérience a été réalisée lorsque des nanocharges ont été ajoutées dans une matrice d'EVA70, les clichés SAXS correspondants sont présentés sur la Fig 12.

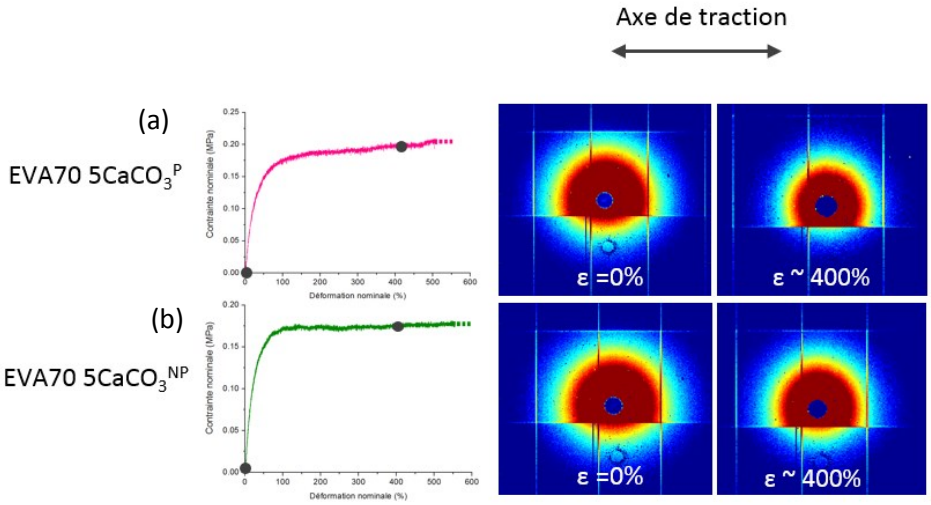


Fig 12: Clichés SAXS et courbe de traction associée des nanocomposites (a) EVA70 $5CaCO_3^P$ et (b) EVA70 $5CaCO_3^{NP}$

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

Aucune évolution de la figure de diffusion n'est observée durant l'essai de traction. Ceci peut signifier qu'aucun phénomène de cavitation ne se produit, comme c'est le cas pour l'EVA70 seul, ou que le signal des nanocharges masque celui des cavitations si celles-ci apparaissent au cours de l'essai.

CAS DU LLDPE

L'évolution de la structure cristalline du LLDPE 5$CaCO_3^P$ est similaire à celle du LLDPE non chargé, ainsi, par soucis de clarté, celle-ci ne sera pas montrée ici. De plus, l'étude réalisée dans le Chapitre 4, n'a pas mis en évidence l'existence d'une longue période au sein des matériaux.

La Fig 13 montre les clichés SAXS à différentes étapes de la déformation du LLDPE chargé en $CaCO_3^{NP}$.

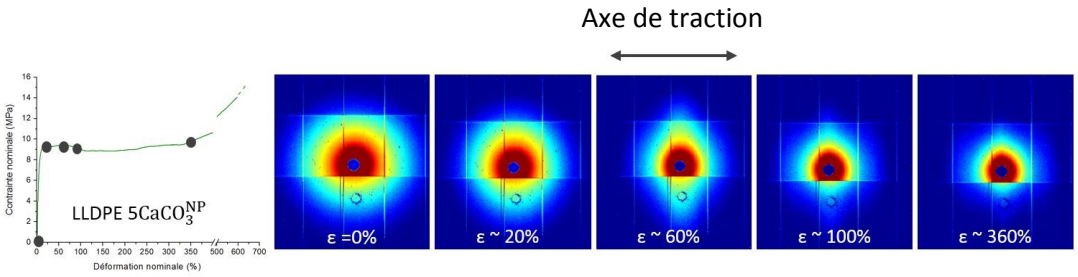


Fig 13: Clichés SAXS et courbe de traction associée du nanocomposite LLDPE 5$CaCO_3^{NP}$

À l'état initial, la figure de diffusion est isotrope puis une intensification de la diffusion dans la direction polaire est observée dès les premiers stades de la déformation. Ce phénomène s'accentue à mesure que la déformation se propage, traduisant la formation de cavités au sein du nanocomposite orientées selon la direction de traction. Ces observations sont similaires à celles réalisées dans le cas du LLDPE non chargé.(Fig 7) Nous pouvons toutefois constater que la figure de diffusion centrale garde une forme plutôt ronde tout au long de l'essai alors que celle-ci est nettement plus étirée pour la polyoléfine pure. Les $CaCO_3^{NP}$ étant sphériques, la persistance d'une diffusion centrale ronde peut être associée à leur signal.

L'ajout de nanocharges de $CaCO_3^{NP}$ ne semble donc pas modifier l'évolution structurale induite par déformation du LLDPE.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

ANNEXE 6 : EFFET DE L'AJOUT DE NANOCHARGES DE CLOISITE 30B® SUR LA MORPHOLOGIE DU MELANGE 80 EVA70

Des nanocharges de Cloisite 30B®, notés C30B, ont été ajoutées aux mélanges 80 EVA70 à hauteur de 3 % par rapport à la masse totale dans le but d'étudier l'effet du facteur de forme. L'élaboration de ce nanocomposite, noté 80EVA70 3C30B, a été réalisée en une seule extrusion selon les conditions de référence (100 rpm, 5 min, 145°C) en pré-dispersant les nanocharges dans le glycérol.

Le paramètre de mouillabilité prévoit une localisation des C30B à l'interface du mélange 80 EVA70 (ω.=.-0.26). Le cliché MET du nanocomposite est présenté sur la Fig 14, les nanocharges sont observées à l'interface du mélange ce qui confirme les prévisions du coefficient de mouillabilité.

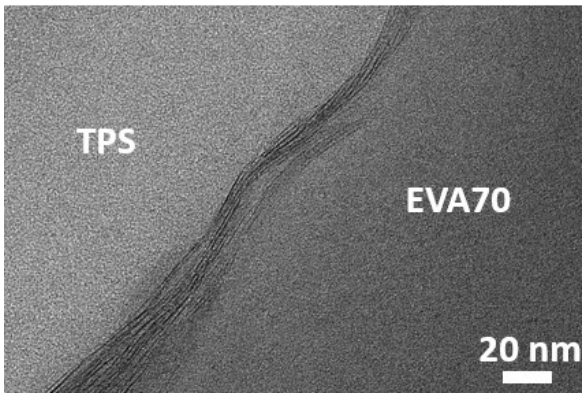


Fig 14: Cliche MET du nanocomposite 80 EVA70 C30B

L'effet sur la morphologie est montré sur les Fig 15a et b. La Fig 15a met en évidence la forme polyédrique des domaines de TPS, ce qui suggère une plastification hétérogène de l'amidon. La comparaison avec le cliché MEB des grains d'amidon natifs, dont l'aire est de 100 µm², tend à corroborer cette hypothèse (Fig 15c).

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

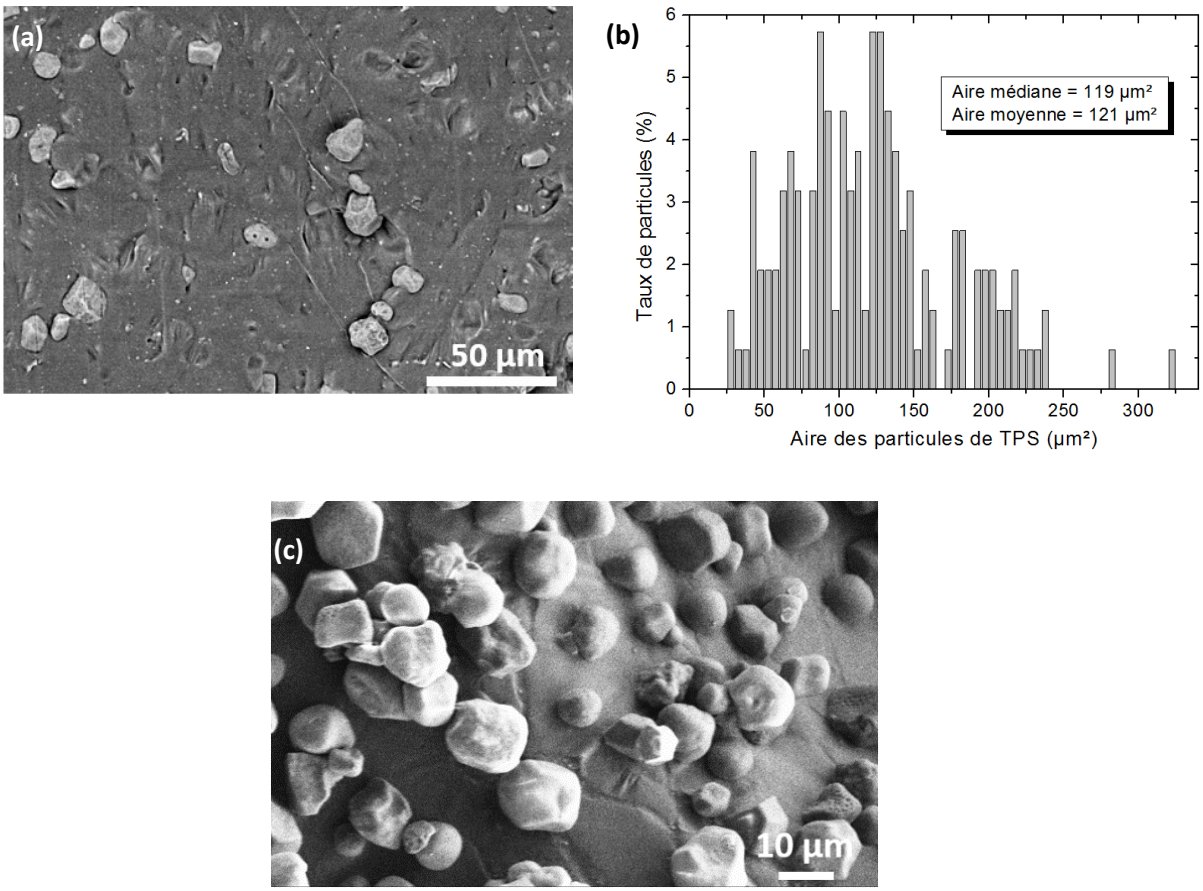


Fig 15: Cliché MEB (a) du nanocomposite 80 EVA70 3C30B
(b) répartition des domaines de TPS en fonction de leur aire et (c) cliché MEB de l'amidon natif

Pandey & Singh. ont montré que le glycérol pouvait pénétrer dans l'espace interfoliaire des C30B (Pandey & Singh 2005). Ainsi, nous pouvons supposer qu'en pré-dispersant les nanocharges dans le glycérol, une partie du plastifiant migre entre les feuillets de C30B ce qui limite la quantité de plastifiant disponible pour la plastification du TPS, entraînant une plastification hétérogène de l'amidon.

© 2017 Tous droits réservés.
lilliad.univ-lille.fr

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr

ETUDE DES RELATIONS ELABORATION, MORPHOLOGIE ET COMPORTEMENT MECANIQUE DE MELANGES ET (NANO)COMPOSITES A BASE D'AMIDON

L'amidon, de par son faible coût et son abondance, est un candidat de choix dans le développement de nouveaux biopolymères. Cependant, les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique (TPS) étant inférieures à celles des polymères pétro-sourcés, il est très souvent mélangé à une polyoléfine (PO) résultant en un mélange incompatible dont la morphologie doit être optimisée. L'objectif de cette étude est d'améliorer la compatibilité de mélanges PO/TPS en modulant les propriétés de l'interface via l'utilisation de polyoléfines de polarité différente d'une part, et d'autre part, par l'ajout de nanocharges à l'interface du mélange. Le suivi de l'évolution de la structure des mélanges par SAXS lors d'essais de traction in situ a montré que les premiers signes de décohésion apparaissent pour des taux de déformation plus élevés lorsque le TPS est mélangé avec une PO plus polaire, indiquant l'existence d'une meilleure interface. Des nanocharges de carbonate de calcium ($CaCO_3$) de polarité différente ont ensuite été ajoutées aux mélanges. Selon leur polarité, les $CaCO_3$ peuvent être localisées à l'interface ou dans la phase dispersée amylacée donnant lieu à une réduction ou à une augmentation de sa taille selon la nature de la PO. L'étude du comportement mécanique a montré une augmentation des contraintes avec la PO la plus polaire indépendamment de la localisation des $CaCO_3$ dans le mélange. Ceci met en évidence le fait qu'une compatibilisation par ajout de nanocharges ne nécessite pas uniquement de contrôler la dispersion pour les placer à l'interface du mélange, il faut également prendre en compte les propriétés intrinsèques de chaque composant.

RELATIONSHIPS BETWEEN PROCESSING, MORPHOLOGY AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF STARCH BASED BLENDS AND (NANO)COMPOSITES

Among the various bio-based polymers considered as potential alternative of oil-based plastics, starch appears as one of the most interesting materials due to its wide availability and low cost. However, thermoplastic starch (TPS) exhibits poor mechanical properties as compared to synthetic polymers. One strategy used to overcome this drawback consists in blending TPS with a polyolefin (PO) resulting in an incompatible blend which morphology has to be optimized. In that frame, the main objective of this work is to enhance the mechanical performances of PO/TPS blends via a modulation of the interface properties by using polyolefins with different polarity and by adding nanoparticles to compatibilize the blends. The structural evolution of the blends induced by strain has been followed in situ by SAXS and revealed that the first signs of decohesion appear at higher strain rates when the TPS is mixed with the more polar polyolefin indicating a better adhesion in this blend. Calcium carbonate nanoparticles ($CaCO_3$) with different polarities were then added to the blends. According to their polarity, the $CaCO_3$ were located at the interface or in the dispersed phase composed of TPS, resulting in a refinement or a coarsening of the morphology depending on the polyolefin used. The study of the mechanical behavior shows an increase in the tensile properties for the more polar PO. These observations were made regardless the localization of the $CaCO_3$ in the blends, meaning that achieving a compatibilization with nanoparticles does not only require to control their dispersion and their localization, the intrinsic properties of the raw materials have also to be taken into account.

© 2017 Tous droits réservés.

lilliad.univ-lille.fr