

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2013

Optimisation des propriétés de mémoire de forme de l'amidon : rôle des procédés thermomécaniques et apport de l'introduction de nanocharges

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences pour l'ingénieur
Spécialité : Génie des procédés

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Gildas COATIVY

Le 27 Novembre 2013, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs M. Jérémie SOULESTIN, Professeur, Ecole des Mines de Douai
M. Laurent FERRY, Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès
Examineurs M. Rémi DETERRE, Professeur, Université de Nantes
Mme Valérie MIRI, Maître de conférences, Université de Lille
M. Eric LEROY, Chargé de recherche, CNRS, Nantes
M. Denis LOURDIN, Directeur de recherche, INRA, Nantes

Directeurs de thèse : Eric LEROY et Denis LOURDIN

Remerciements

Le présent mémoire de thèse est le fruit d'un travail collectif qui a duré trois ans. Personnellement, j'ai passé trois superbes années dans une ambiance de travail très conviviale et épanouissante. Les deux premières m'ont particulièrement plu car j'ai eu l'occasion de réaliser de nombreuses expériences qui ont permis de répondre à certaines questions et d'en soulever beaucoup d'autres : j'avais une réelle sensation de liberté. La dernière, quant à elle, a été particulièrement difficile mais très enrichissante. Elle était principalement dédiée à la valorisation des résultats, elle nécessitait de mettre en lien les résultats épars sous une forme logique et pédagogique. Le savoir, l'expérience et le soutien de mes encadrants : Eric Leroy et Denis Lourdin, m'ont permis d'y parvenir. Je les remercie donc très sincèrement pour la qualité de nos échanges, pour leur générosité et leur patience, mais aussi pour m'avoir incité à participer à différents congrès.

Je suis également très reconnaissant envers mes référents « bis » : Alain Buléon, Hervé Bizot, Guy Della Valle, Chloé Chevigny, Agnès Rolland-Sabaté et Sofiane Guessasma, pour leur aide et leurs conseils.

Les expériences n'auraient pas pu être réalisées sans la formation et/ou l'aide aux différentes techniques de caractérisation. Ainsi je tiens à remercier Bruno Pontoire et Nicolas Gautier pour les études structurales réalisées (diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission respectivement), ainsi que Marion De Carvalho pour son aide lors de la réalisation des analyses calorimétriques, et enfin Sophie Guilois pour la caractérisation des macromolécules d'amidon par chromatographie.

A mes voisins de bureau, Arnaud Turbin-Orger et Laurent Chaunier ainsi que « le chef » Denis Lourdin, j'adresse mes remerciements pour les discussions et les boutades échangées qui ont bien agrémenté la vie au laboratoire.

Par ailleurs, les pauses et les repas auraient eu un saveur bien différente, s'ils n'avaient pas été partagés en agréable compagnie avec tous mes collègues de l'équipe MC2 et de l'équipe Nano, je leur adresse donc des « Macro-remerciements ».

J'exprime toute ma gratitude aux rapporteurs de la thèse Laurent Ferry (Mines d'Alès) et Jérémie Soulestin (Mines de Douai) et aux examinateurs Rémi Deterre (IUT de Carquefou) et Valérie Miri (Université de Lille) pour le temps consacré à l'étude de ce manuscrit, pour leurs corrections et leurs commentaires encourageants lors de la soutenance de ma thèse à Nantes. J'en profite pour remercier l'UMET et plus particulièrement Valérie Miri, Sophie Barrau et Grégory Stoclet pour m'avoir donné goût à la science des polymères au cours de mon stage de Master en 2010.

Pour clore ces remerciements, j'ai particulièrement apprécié l'altruisme et la générosité de l'ensemble des personnes que j'ai côtoyées tout au long de cette thèse. Enfin, je suis très reconnaissant envers tous mes proches pour leur soutien et leurs encouragements.

Sommaire

| | |
|-----------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|-----------------------|---|

Chapitre 1 :

Etat de l'art et positionnement de l'étude.....

| | |
|---|----|
| Introduction | 6 |
| I. L' amidon à mémoire de forme : Un matériau fonctionnel biosourcé..... | 7 |
| I.1 Introduction..... | 7 |
| I.2 De l' amidon natif à l' amidon thermoplastique | 10 |
| II. Les nanocomposites amidon-montmorillonite : des bionanocomposites modèles.. | 33 |
| II.1 Introduction..... | 33 |
| II.2 Nanocomposites polymère–argile..... | 38 |
| Conclusion du chapitre 1 | 53 |

Chapitre 2 :

Développements expérimentaux et étude de l' amidon non renforcé.....

| | |
|---|----|
| Introduction | 57 |
| Remarques préliminaires sur la composition des matériaux | 58 |
| I. Matières premières et caractérisation | 59 |
| I.1 Matières premières et nomenclature | 59 |
| I.2 Structures cristallines initiales..... | 60 |
| I.3 Hygroscopie et influence de l'eau sur la déstructuration | 66 |
| II. Elaboration des bionanocomposites..... | 73 |
| II.1 Microcompounder bi-vis..... | 73 |
| II.2 Etude préliminaire de la déstructuration de l' amidon..... | 76 |
| II.3 Elaboration des mélanges amidon/eau/argile (sans surfactant) | 82 |
| II.4 Elaboration des mélanges amidon/eau/montmorillonite/surfactant (protocole 3) | 84 |
| III. Caractérisation des matériaux extrudés..... | 89 |
| III.1 Conditionnement préalable et teneur en eau..... | 89 |
| III.2 Analyse thermogravimétrique | 89 |
| III.3 Diffraction de Rayons X : structure et anisotropie des matériaux extrudés | 90 |
| III.4 Microscopie Electronique en Transmission | 93 |
| III.5 Calorimétrie différentielle à balayage | 94 |

| | |
|---|-----|
| III.6 Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA) | 95 |
| III.7 Discussion sur les relaxations détectées par DSC et DMTA..... | 99 |
| IV Procédé d'élongation à l'état caoutchoutique et mémoire de forme | 101 |
| IV.1 Dispositif expérimental d'élongation à chaud..... | 101 |
| IV.2 Essais de traction..... | 102 |
| IV.3 Etude de la recouvrance de forme et relaxation de contrainte..... | 104 |
| IV.3.1 Etude de la recouvrance de forme | 105 |
| V. Optimisation de la mise en forme pour la relaxation de contrainte..... | 110 |
| V.1 Mise en forme temporaire..... | 110 |
| V.2 Influence des conditions d'élongations sur la structure..... | 111 |
| V.3 Influence de la structure sur la contrainte de relaxation | 112 |
| V.4 Lien entre le procédé de mise en forme et la contrainte de relaxation | 113 |
| Conclusion du chapitre 2 | 117 |

Chapitre 3 :

Elaboration et caractérisation des bionanocomposites à mémoire de forme..

| | |
|---|-----|
| Introduction | 120 |
| I. Elaboration des bionanocomposites | 121 |
| I.1 Mélanges amidon/eau/argiles non modifiées (protocoles 1 et 2) | 121 |
| I.2 Mélanges amidon/eau/montmorillonite modifiée (protocole 3)..... | 144 |
| I.3 Mélanges amidon/eau /surfactant/montmorillonite (protocole 4)..... | 151 |
| II. Performances mécaniques des bionanocomposites | 159 |
| II.1 Propriétés thermomécaniques | 159 |
| II.2 Discussion..... | 162 |
| III Mémoire de forme et contrainte de relaxation dans les bionanocomposites | 164 |
| III.1 Recouvrance de forme..... | 164 |
| III. 2 Relaxation de contrainte | 165 |
| Conclusion du chapitre 3 | 167 |

Conclusion générale

Références.....

Annexe.....

Principe de fonctionnement de la DMTA

Abréviations

Appareils et techniques:

DRX : Diffraction des rayons X

MET : Microscopie électronique en transmission

DSC : Analyse calorimétrique différentielle (Differential scanning calorimetry)

TGA : Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis)

DMTA : Analyse thermo mécanique dynamique (Dynamic thermomechanical analysis)

SAXS : Etude des rayons X aux petits angles ($\theta < 5^\circ$; $d > 1$ nm) (Small angle X ray scattering)

WAXS : Etude des rayons X aux grands angles ($3^\circ < \theta < 35^\circ$) (Wide angle X ray scattering)

Intermédiaire : montage utilisé pour étudier l'orientation de la matrice ou des argiles

Matière :

CEC : *Capacité d'échange cationique (cationic exchange capacity) nombre de mole de charge par gramme de matière*

MMT: Montmorillonites

a*** : amidon cationique dont la CEC est de *** $\mu\text{équ/g}$

Température de transitions, relaxations et fusion :

T_g : Température de transition vitreuse (glass temperature transition)

T _{α} : Température prise au maximum de la relaxation α

T_f: Température de fusion

Hygrométrie :

RH : humidité relative (relative humidity)

A_w : activité de l'eau (water activity)

Introduction générale

Malgré une volonté croissante de développer l'utilisation de plastiques biosourcés et biodégradables, les applications de masse restent rares, en particulier du fait de la difficulté à remplacer les polymères de commodité issus de la pétrochimie en conservant les mêmes performances, thermomécaniques notamment, à coût similaire. Dans ce domaine, les bioplastiques à base d'amidon souffrent en plus de leur forte sensibilité à l'humidité, qui modifie leurs propriétés thermomécaniques.

Néanmoins, cet enjeu environnemental majeur ne doit pas faire oublier que les polymères naturels peuvent aussi être utilisés pour réaliser des matériaux fonctionnels à forte valeur ajoutée. C'est notamment le cas de l'amidon, qui permet d'élaborer des matériaux à mémoire de forme. Présent à l'état natif sous la forme de grains semi-cristallins, ce polymère naturel à la fois biosourcés et biodégradable, peut en effet être transformé par des procédés thermomécaniques pour obtenir un bioplastique amorphe pouvant développer des propriétés de mémoire de forme.

Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois en 2008 à l'INRA de Nantes dans l'unité Biopolymères, Interactions, Assemblages (BIA) et a fait l'objet d'un brevet en 2009¹. Il intervient lorsque l'amidon amorphe, préalablement déformé à une température supérieure à sa température de transition vitreuse puis refroidi sous contrainte, est placé dans des conditions telles que sa température de transition vitreuse (T_g) devient inférieure à la température ambiante ($T > T_g$). Le matériau tend alors à recouvrer spontanément sa forme initiale.

Les travaux menés à l'unité BIA depuis 2008, notamment dans le cadre de la première thèse sur le sujet soutenue en 2011, ont permis de mieux caractériser cette propriété de mémoire de forme de l'amidon et d'expliquer en partie les phénomènes mis en jeu :

- Ainsi, il a pu être mis en évidence que la recouvrance de forme est due à l'élasticité entropique de l'amidon à l'état caoutchoutique (c'est-à-dire pour $T > T_g$), qui permet une recouvrance de forme totale, même pour des taux de déformation supérieurs à 100%.
- Par ailleurs, du fait de la forte sensibilité du comportement thermomécanique de l'amidon à l'humidité, deux types de stimuli permettent d'obtenir la condition $T > T_g$ qui déclenche le phénomène de recouvrance de forme : il suffit soit de chauffer le matériau, soit d'augmenter l'humidité relative de l'air. Le fait de pouvoir utiliser ces deux stimuli (température et humidité relative), par ailleurs combinables, ouvrent de nombreuses perspectives en termes d'application potentielles dans des domaines allant de l'agroalimentaire (l'amidon étant comestible) aux capteurs et actionneurs, y compris dans le domaine biomédical (l'amidon étant biocompatible).
- Néanmoins, cela nécessite que le matériau soit capable de recouvrer sa forme initiale dans un environnement contraint mécaniquement. C'est là où se situe le point faible de l'amidon amorphe. En effet, il semble que la « force de rappel » que le matériau est capable d'exercer lors de la recouvrance de forme soit directement liée aux performances mécaniques de l'amidon amorphe à

l'état caoutchoutique ($T > T_g$), qui sont très faibles (de l'ordre du Mégapascal (MPa) en terme de module d'Young).

Partant du constat de ce point bloquant, ce travail de thèse a pour objectif de concevoir et développer des stratégies d'amélioration des performances mécaniques lors de la recouvrance de forme, en travaillant à la fois sur la formulation et les procédés : En termes de formulation, nous avons cherché à introduire des nanocharges minérales renforçantes dans la matrice amidon. Parallèlement, deux procédés ont été étudiés : d'une part l'extrusion bi-vis, permettant la thermoplastification de l'amidon et la dispersion des nanoparticules ; et d'autre part le procédé de déformation à chaud ($T > T_g$) qui permet d'obtenir les objets à mémoire de forme et d'optimiser leurs performances.

Ce travail, qui implique une approche interdisciplinaire combinant la physicochimie des biopolymères, le génie des matériaux et le génie des procédés, a été mené au sein de l'Unité INRA BIA et du laboratoire de Génie des Procédés Environnement-Agroalimentaire (GEPEA, UMR CNRS 6144).

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous allons présenter un état de l'art des connaissances dans ces différentes disciplines qui ont été nécessaires à la mise au point et au développement de notre étude expérimentale, ainsi qu'à la compréhension des phénomènes.

Le deuxième chapitre décrira la méthodologie expérimentale développée, qui va de la conception de procédés modèles à la mise au point de techniques d'analyse structurale et thermomécanique spécifiques. Cette méthodologie sera illustrée par l'étude de l'amidon amorphe non renforcé.

Enfin, le troisième et dernier chapitre sera consacré à l'application des procédés modèles et des techniques d'analyse mis au point, à l'élaboration et la caractérisation des bio(nano)composites amidon/argile.

Au cours des chapitres 2 et 3, nous nous efforcerons de mettre en évidence des relations procédé-structure-propriétés permettant de dégager des pistes d'optimisation des propriétés de mémoire de forme, respectivement dans le cas de l'amidon amorphe, et dans le cas des (nano)composites.

Chapitre 1 :

Etat de l'art et positionnement de l'étude

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 6 |
| I. L'amidon à mémoire de forme : Un matériau fonctionnel biosourcé | 7 |
| I.1 Introduction..... | 7 |
| I.1.1 Pourquoi des matériaux fonctionnels à base d'amidon ?..... | 7 |
| I.1.2 Qu'est-ce qu'un matériau à mémoire de forme? | 8 |
| I.2 De l'amidon natif à l'amidon thermoplastique | 10 |
| I.2.1 L'amidon natif..... | 10 |
| I.2.1.1 <i>Macromolécules constitutives : amylose et amylopectine</i> | 10 |
| I.2.1.2 <i>Organisation granulaire</i> | 12 |
| I.2.1.3 <i>Origine botanique composition et structure cristalline</i> | 14 |
| I.2.2 Procédés de déstructuration de l'amidon..... | 17 |
| I.2.3 Structure et propriétés thermo-hygro-mécaniques de l'amidon amorphe | 21 |
| I.2.3.1 <i>Structure et propriétés thermomécaniques des polymères thermoplastiques</i> | 21 |
| I.2.3.2 <i>Influence de la plastification sur la transition vitreuse de l'amidon</i> | 25 |
| I.2.3.3 <i>Comportement thermomécaniques de l'amidon non plastifié</i> | 28 |
| II. Les nanocomposites amidon-montmorillonite : des bionanocomposites modèles .. | 33 |
| II.1 Introduction..... | 33 |
| II.1.1 Qu'est-ce qu'un nanocomposite ?..... | 33 |
| II.1.2 Propriétés physiques des nanocomposites à matrice polymère..... | 35 |
| II.1.3 Influence des nanoparticules sur les propriétés de mémoire de forme..... | 37 |
| II.2 Nanocomposites polymère–argile..... | 38 |
| II.2.1 Les montmorillonites : des nanocharges lamellaires (MMT)..... | 38 |
| II.2.2 Procédé d'élaboration des nanocomposites : cas des montmorillonites..... | 41 |
| II.2.2.1 <i>Affinité avec la matrice polymère et état de dispersion des argiles</i> | 41 |
| II.2.2.2 <i>Utilisation de surfactants : modification par échange d'ion</i> | 43 |
| II.2.3.1 <i>Rhéologie</i> | 45 |
| II.2.3.2 <i>Diffraction des Rayons X</i> | 46 |
| II.2.3.3 <i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i> | 47 |
| II.2.3.4 <i>Calcul de la distance inter particulaire</i> | 47 |
| II.2.4 Nanocomposites amidon-argile | 48 |
| Conclusion du chapitre 1 | 53 |

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter un état de l'art des connaissances qui nous ont été nécessaires pour la mise au point et le développement de notre étude expérimentale, ainsi que pour la compréhension des phénomènes qui seront développés dans les chapitres suivants.

Les matériaux à mémoire de forme à base d'amidon constituent un sujet de recherche récent, et pour l'instant exclusif de l'Unité Biopolymères, Interactions, Assemblages. Le nombre de références bibliographiques directement liées à cette propriété de l'amidon amorphe est donc très limité. Notre premier objectif sera donc d'en rappeler brièvement les principales caractéristiques et performances, en les comparant à celles des autres matériaux polymères à mémoire de forme.

Néanmoins, pour bien appréhender les phénomènes mis en jeu, à la fois lors du procédé d'élaboration du matériau, et lors de la recouvrance de forme, il est nécessaire de prendre en compte un certain nombre de caractéristiques spécifiques de l'amidon. Notre deuxième objectif sera donc d'exposer un état de l'art des connaissances pertinentes pour notre étude, allant de la structure native aux propriétés thermomécaniques de l'amidon thermoplastique. Cela nous permettra aussi de définir un cahier des charges, en termes de formulation et de procédé, nécessaire pour l'obtention d'un matériau à mémoire de forme.

Les nanocomposites polymère-argile sont par opposition un domaine très largement étudié dans la littérature, avec un nombre relativement important de travaux sur les bionanocomposites amidon-argile. Notre troisième objectif sera alors de montrer comment certaines caractéristiques spécifiques de l'amidon et le cahier des charges précédemment établi, nécessitent des approches nouvelles, à la fois en termes de procédé d'élaboration, de caractérisation structurale et de caractérisation thermomécanique.

Enfin, nous concluons sur les matériaux et la stratégie d'élaboration retenue pour le travail expérimental, qui sera décrit au chapitre suivant.

I. L'amidon à mémoire de forme : Un matériau fonctionnel biosourcé

I.1 Introduction

I.1.1 Pourquoi des matériaux fonctionnels à base d'amidon ?

L'amidon se trouve à l'état naturel, sous forme de grains (semi-cristallins), dans les tubercules (pomme de terre), les céréales (maïs, blé). On parle alors d'amidon « granulaire » ou « natif ». Il est composé de deux types de macromolécules: l'amylose et l'amylopectine de même nature chimique (polymères du glucose) mais qui diffèrent par leur architecture moléculaire.

Comestible, l'amidon est très utilisé dans l'industrie agro-alimentaire, souvent pour maîtriser la texture des aliments. Deux procédés de transformation sont couramment utilisés pour sa déstructuration : la gélatinisation et l'extrusion. On se sert notamment de l'extrusion pour produire des produits expansés tels que les céréales du petit déjeuner ou bien des gâteaux apéritifs. Mais il est aussi possible d'obtenir des matériaux plastiques, expansés ou non, qui ont l'avantage d'être à la fois biosourcés et biodégradables.

Les différentes classes de polymères biosourcés présentées sur la **Figure 1.1** sont les suivantes :

- ❑ Les polymères directement extraits de la biomasse
- ❑ Les polymères synthétisés à partir de monomères biosourcés
- ❑ Les polymères produits par des microorganismes

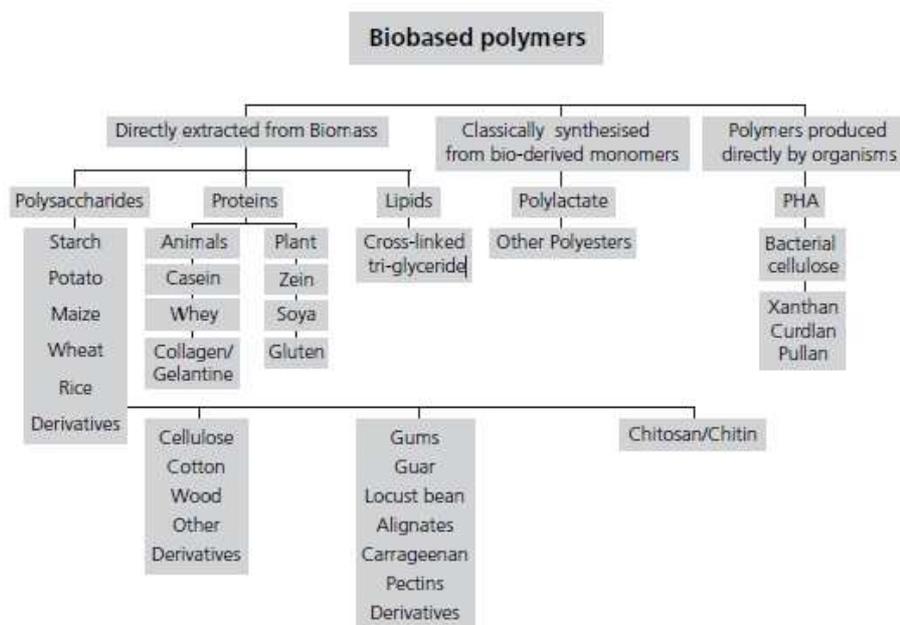


Figure 1.1 Les différents polymères issus des ressources renouvelables²

Parmi ceux-ci, les polymères thermoplastiques les plus prometteurs du point de vue des performances mécaniques (et susceptibles de concurrencer les polymères de commodité issus de la pétrochimie), semblent être les biopolyesters, tels que les Polylactates et les PHAs. Cependant, pour obtenir ces matériaux, il est nécessaire de maîtriser industriellement des étapes de synthèse chimique ou de biosynthèse (biotechnologie), à partir de synthons naturels. Par opposition, la simplicité de mise en œuvre de l'amidon thermoplastique en fait un bioplastique attractif. Il est également biocompatible, ce qui ouvre des portes vers le domaine médical et des applications ayant une forte valeur ajoutée.

Cependant, les performances mécaniques de l'amidon restent faibles par rapport aux polymères de commodité. De plus le handicap majeur de ce polymère face à ses concurrents est d'être hydrophile et hygroscopique. En environnement sec, il est rigide et très fragile, en humidité élevée, il est mou et relativement malléable, et il a tendance à recristalliser ce qui abaisse considérablement ses propriétés d'élongation à la rupture.

Elaborer des matériaux fonctionnels à base d'amidon est un moyen de sortir de cette compétition presque perdue d'avance pour l'amidon. Dans le cas de l'amidon à mémoire de forme, on va tirer parti de la sensibilité à l'eau pour élaborer un matériau stimuable par une absorption d'eau.

I.1.2 Qu'est-ce qu'un matériau à mémoire de forme?

Par définition, les matériaux à mémoire de forme sont des matériaux qui après avoir été déformés, ont une forme qui peut être conservée (forme temporaire) de manière durable, jusqu'à ce qu'un certain stimulus soit appliqué, entraînant un phénomène de recouvrance de forme. Le matériau peut alors recouvrer totalement sa forme initiale, en l'absence de contrainte dimensionnelle. Par ailleurs, si la forme temporaire est maintenue par contrainte mécanique lors du stimulus, une force de rappel apparaît à laquelle on associe une contrainte dite de relaxation.

Les matériaux possédant des propriétés de mémoire de forme peuvent être des alliages métalliques, des céramiques, des gels ou des polymères.² Les mécanismes à l'origine de la mémoire de forme varient suivant la nature des matériaux², et dans le cas des polymères, également suivant le type de polymère.³

Dans le cas simple des polymères thermoplastiques, le stimulus est le franchissement de la température de transition vitreuse. Les matériaux déformés peuvent être conservés dans leur forme temporaire à l'état vitreux, dans lequel la mobilité moléculaire est faible. Les matériaux sont ensuite chauffés au-dessus de la température de transition vitreuse pour déclencher la recouvrance de forme, due à l'élasticité entropique caractéristique des matériaux polymères amorphes à l'état caoutchoutique.²

Des matériaux plus complexes peuvent être utilisés : des matériaux composites, des mélanges de polymères... Ces matériaux offrent de nouveaux vecteurs énergétiques à l'origine de la recouvrance et

permettent d'obtenir des contraintes de relaxation plus élevées et/ou de mémoriser plusieurs formes.³⁻⁶ Par exemple, l'ajout de nanotubes de carbone permet d'obtenir des matériaux stimulables par un courant électrique.⁷ Des matériaux dont la recouvrance est amorcée par un champ magnétique peuvent être élaborés en intégrant des nanoparticules magnétiques (magnétites).⁸ Des matériaux ayant une chimie particulière sont stimulables par un rayonnement ultraviolet.⁹

Les performances des matériaux à mémoire de forme sont variables, certains matériaux peuvent être déformés de 1000% et avoir un taux de recouvrance de 100%.¹⁰ Les valeurs courantes sont plutôt de l'ordre de 100-200% de déformation pour des taux de recouvrance de l'ordre de 100% (**Figure 1.2**). Les matériaux à base d'amidon s'inscrivent dans cette gamme de propriété.¹¹

| Sample | Fixed deformation | Recovery ratio |
|---------------------------------------|-------------------|----------------|
| | % | % |
| starch ^{a)} | 135 | 94 |
| starch/glycerol blend ^{a)} | 135 | 43 |
| PLAGC ^{[20] b)} | 200 | 88-99 |
| polyurethane MS4510 ^{[4] b)} | 100 | 90 |

^{a)}Triggered by humidity (values of Figure 4); ^{b)}Triggered by temperature.

Figure 1.2 Propriété de mémoire de forme de l'amidon de pomme de terre¹¹

Dans le cas de l'amidon, les propriétés de mémoire de forme sont obtenues à l'état amorphe. Il est donc nécessaire de transformer préalablement l'amidon natif, semi-cristallin par extrusion. Une fois l'amidon amorphe obtenu, un second procédé, de « déformation à chaud », conduisant à la mémoire de forme doit être appliqué : le matériau qui a une forme initiale en sortie d'extrudeuse est déformé à une température proche ou supérieure à sa température de transition vitreuse, puis refroidi sous contrainte dimensionnelle (**Figure 1.3**).¹²

Il a alors une forme temporaire qui peut être maintenue tant que la température de transition vitreuse n'est pas franchie. Si elle est franchie sans contrainte, le matériau recouvre totalement ou partiellement sa forme initiale. Dans la suite de cet état de l'art, nous allons décrire plus en détails ces différentes étapes schématisées sur la **Figure 1.3**. Nous allons voir que contrairement aux autres polymères thermoplastiques, la recouvrance de forme peut être déclenchée par deux stimuli différents ; un chauffage ou une absorption d'eau.

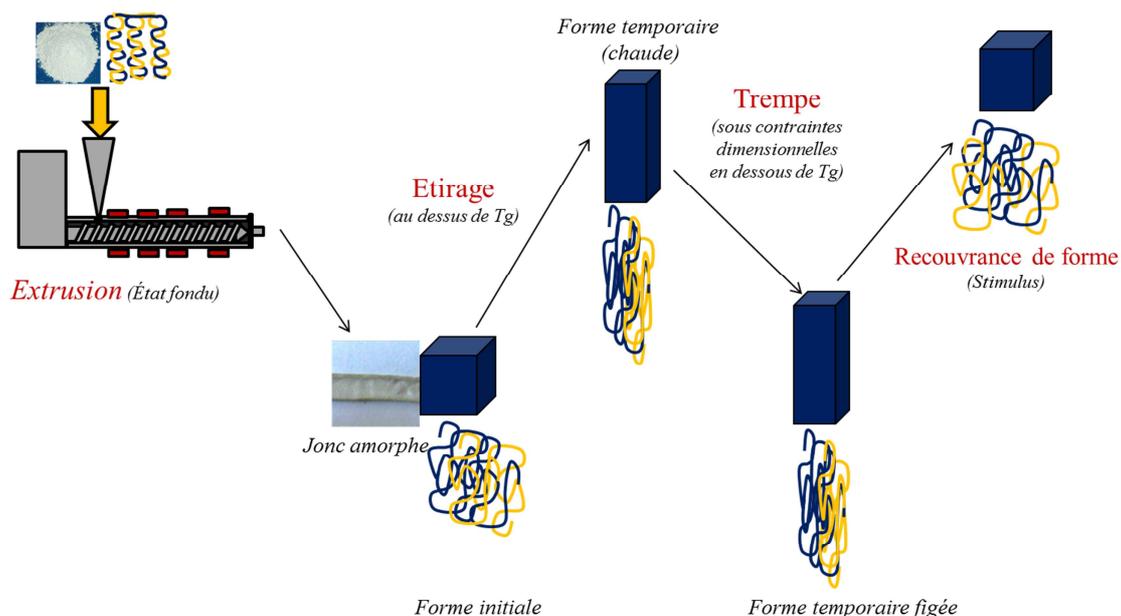


Figure 1.3 Procédé de mise en œuvre d'un matériau à mémoire de forme à base d'amidon

I.2 De l'amidon natif à l'amidon thermoplastique

L'amidon natif issu de la biomasse est semi-cristallin. Il est nécessaire de le rendre amorphe pour obtenir un matériau à mémoire de forme thermoplastique. Cette partie a pour objectif de décrire l'amidon à l'état natif, les procédés utilisés pour le transformer en amidon thermoplastique puis ses propriétés de mémoire de forme.

I.2.1 L'amidon natif

I.2.1.1 Macromolécules constitutives : amylose et amylopectine

Le monomère de l'amylose et de l'amylopectine est le glucose. Il a une masse molaire de $162\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est une molécule cyclique présentant une conformation de type « chaise. » (**Figure 1.4**)

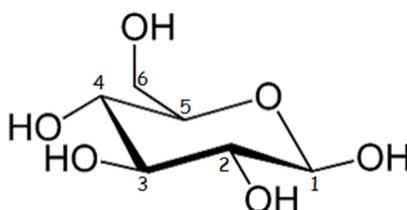


Figure 1. 4 Monomère de glucose

La biopolymérisation de ces monomères, aboutit à la formation de deux types de macromolécules : l'amylose et l'amylopectine. Pour décrire l'organisation des liaisons entre les monomères, les six carbones du cycle glucose sont numérotés (**Figure 1.5**). Des liaisons chimiques

(covalentes) peuvent être établies entre les atomes de carbones 1 et 4 de deux cycles glucoses par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène (liaison 1-4) et/ou entre les carbones 1 et 6 (liaison 1-6).

Dans l'amidon, ces liaisons sont de type α , ce qui signifie que les deux atomes d'oxygène liés aux carbones 1 et 4 (ou 1 et 6) sont situés du même côté du plan du cycle. (**Figure 1.5**) Chacune des unités répétitives possède deux ou trois fonctions hydroxyles (OH). La présence de ces groupements polaires est à l'origine du caractère hydrophile et hygroscopique du biopolymère.

L'amylose (**Figure 1.5**) fait intervenir essentiellement des liaisons α -(1,4). Cette macromolécule est linéaire, bien qu'il puisse arriver ponctuellement que des liaisons α -(1,6) interviennent et soient à l'origine de ramifications longues. Chaque chaîne contient entre 600 et 6000 monomères, pour une masse moléculaire moyenne comprise entre 10^4 et 10^6 g.mol⁻¹.

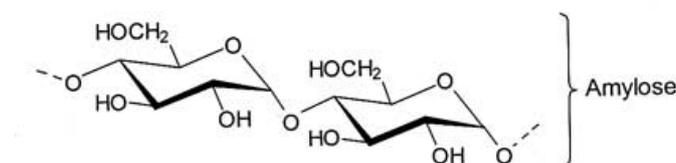


Figure 1.5 Amylose

L'amylopectine est une macromolécule ramifiée sa masse moléculaire peut atteindre 10^8 g.mol⁻¹. Les liaisons qui assurent la cohésion des monomères sont des α -(1,4) et α -(1,6) (**Figure 1.6** Amylopectine).

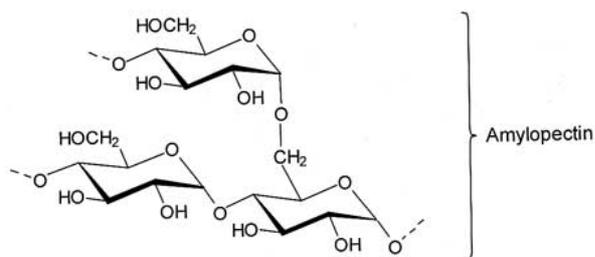


Figure 1.6 Amylopectine

Sa structure exacte n'est pas connue avec certitude. Plusieurs modèles de structure ont été proposés, certains présentent sa structure sous forme de peigne, d'autres sous forme de grappe (**Figure 1.7**). Ce dernier est le plus courant. L'amylopectine est composée de chaînes de différents degrés de polymérisation. Des petites chaînes (S) contenant entre 14 et 18 monomères sont reliées entre elles par des chaînes plus longues (L) contenant entre 40 et 50 monomères. Les chaînes S ne contiennent pas de liaisons 1,6 contrairement aux chaînes L.

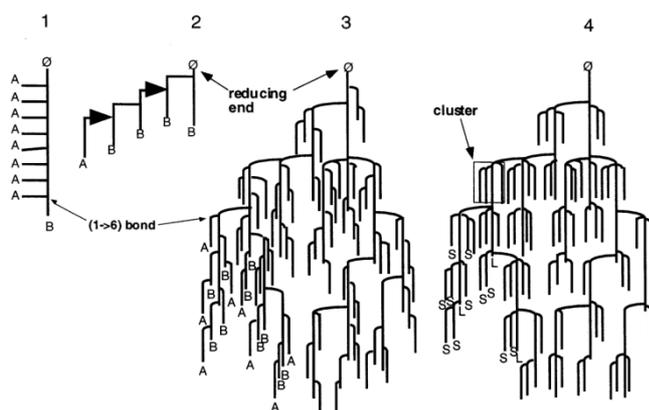


Figure 1.7 Schéma de la structure moléculaire de l'amylopectine proposé par (1) Haworth, (2) Staudinger, (3) Meyer and (4) Meyer¹³

1.2.1.2 Organisation granulaire

L'amidon est organisé à différentes échelles : micro et nanoscopiques. On le trouve à l'état natif sous la forme de grains, dont la morphologie et la composition varient en fonction de l'origine botanique. Les grains d'amidon de pomme de terre ont une forme ellipsoïdale. Leur taille varie entre 1 et 100µm.

L'observation de grains d'amidon partiellement hydrolysés par microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence la présence de couches ayant des sensibilités différentes à l'hydrolyse acide, due à leur structure amorphe ou cristalline. Ces couches sont concentriques, elles ont une morphologie en « feuillets d'oignon ». L'épaisseur moyenne de ces couches varie entre 100 et 400 nm. (**Figure 1.8**)

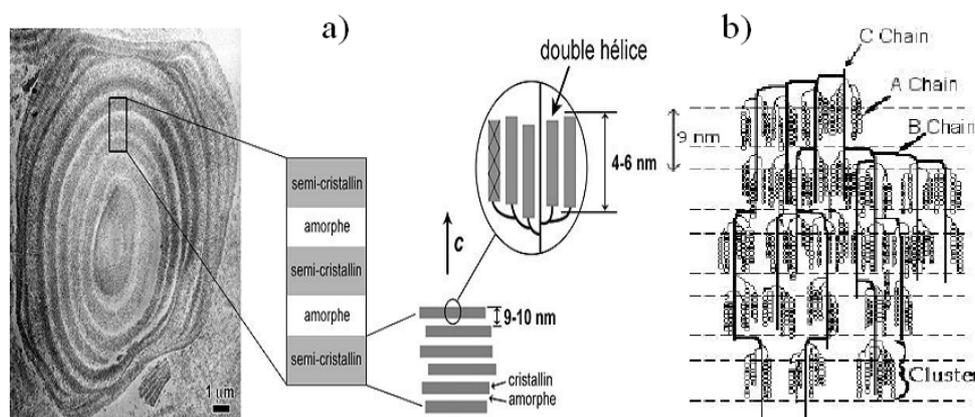


Figure 1.8 Coupe de grain d'amidon de maïs observé par microscopie électronique en transmission¹⁴

Ces couches correspondent à une alternance de zones totalement amorphes et de zones semi-cristallines. Comme son nom l'indique, une couche semi-cristalline contient elle-même des zones amorphes et cristallines.

Pour toutes les variétés d'amidon, l'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS $\lambda=0,15405$ nm $2\theta = 0,5^\circ$ à 5°), fait apparaître un pic, auquel est associée une distance caractéristique de 9 nm.¹⁵ Cette distance correspond à la répétition périodique des lamelles cristallines et amorphes. (**Figure 1.8**) Au sein d'une lamelle cristalline, les chaînes courtes de l'amylopectine forment des doubles hélices ou clusters (**Figure 1.8 a**). Un autre pic est détecté en diffraction de rayons X, correspondant à la distance caractéristique de ces clusters, qui varie suivant l'origine botanique de l'amidon entre 4 et 6 nm.

Entre les lamelles cristallines, des zones amorphes sont présentes, qui correspondent aux points de branchement entre chaînes courtes et chaînes longues. Leur épaisseur varie de 3 à 5 nm. La localisation de l'amylose dans l'organisation granulaire native n'est pas clairement élucidée. D'après certaines études, elle se situerait dans ces zones amorphes entre les clusters, et/ou dans les couches purement amorphes^{16, 17} Plusieurs modèles ont été proposés pour représenter l'organisation de l'amylopectine au sein des couches semi-cristallines, notamment les modèles de super-hélice illustrés sur la **Figure 1.9**. Dans ces modèles, les doubles hélices d'amylopectine sont organisées autour des chaînes longues.

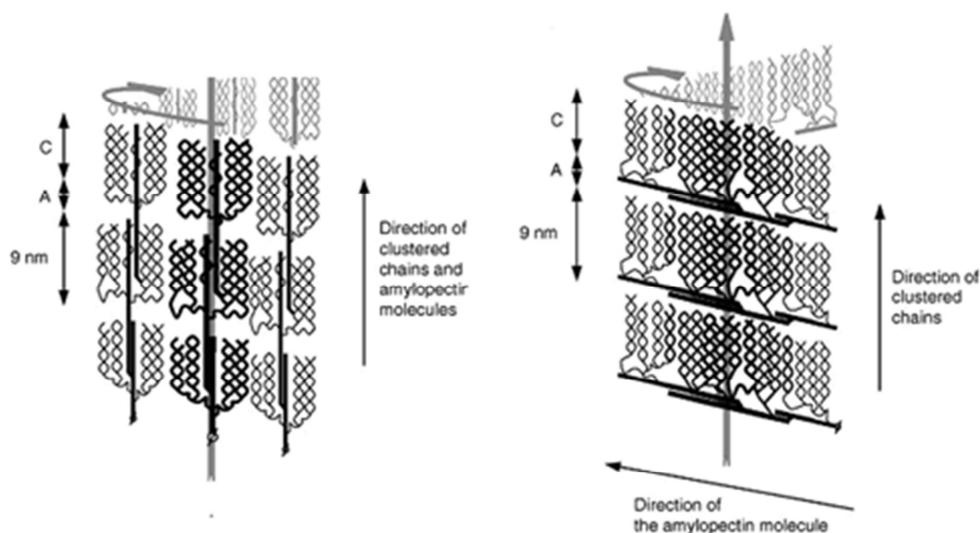


Figure 1. 9 *Modèle de super hélice. L'amylopectine se trouve sous forme d'hélices contenant plusieurs macromolécules orientées parallèlement à l'axe de rotation de l'hélice a) modèle de Hizukuri de 1986 où elle peut former des hélices contenant une seule macromolécule d'amylopectine elle suit alors le pas de l'hélice b) modèle de Bertoft 2004. Son diamètre extérieur est égal à 18 nm et son diamètre interne à 8 nm¹⁸*

Lorsque la teneur en eau dans l'amidon est faible (<10%), le pic associé à la distance de répétition des zones amorphes et cristallines (9nm) n'est pas visible aux rayons X. Il est nécessaire que l'échantillon soit suffisamment hydraté pour que la structure soit détectable. Waigh.¹⁹ explique ce phénomène par une analogie avec les cristaux liquides. Sur la **Figure 1.10**, la fraction i correspond aux doubles hélices de l'amylopectine, ces hélices sont rigides. La fraction iii correspond au squelette de

l'amylopectine composé des grandes chaînes des macromolécules d'amylopectine. Le lien entre le squelette et les doubles hélices est assuré par des « écarteurs » fraction ii. Si l'amidon contient peu d'eau, les écarteurs sont rigides et n'ont pas assez de degré de liberté pour que les doubles hélices puissent s'organiser de manière périodique. La structure est donc de type nématique, avec une orientation préférentielle mais sans répétition périodique. (**Figure 1.10**) Au contraire si l'amidon contient suffisamment d'eau, les doubles hélices s'arrangent de manière parallèle et un ordre à grande distance peut être détecté en diffraction de Rayons X. Cette organisation périodique tridimensionnelle des doubles hélices d'amylopectine est alors qualifiée de smectique.

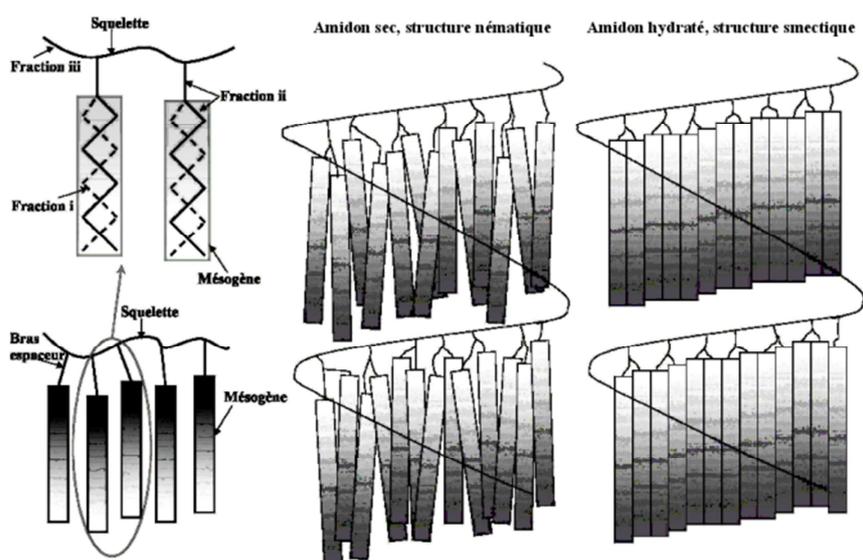


Figure 1. 10 Influence de l'eau sur l'organisation structurale de l'amidon dans les super-hélices.¹⁹

1.2.1.3 Origine botanique composition et structure cristalline

La proportion d'amylose varie suivant l'origine botanique de l'amidon. Elle est dans la majorité des cas de l'ordre de 20 à 30% (base sèche). Cependant, des amidons tels que l'amidon de maïs cireux (waxy) peuvent atteindre une proportion de seulement 1% d'amylose et des amidons riches en amylose tels que l'amylomais peuvent contenir plus de 60% d'amylose.

La présence d'acide gras et de protéines dépend également de la source d'amidon. Il peut y avoir plus de 1% de lipide (b.s.) dans le riz. L'amidon de pomme de terre contient seulement 0,2 % protéines et de lipides. (**Tableau 1.1**) Comme le montre le **tableau 1.1**, l'amidon de pomme de terre est le plus pur. C'est pourquoi nous l'avons choisi comme modèle pour notre étude.

| Amidon | Amylose (% b.s.) | DP amylose | DP amylopectine | Lipide | Protéine (% b.s.) | Cristallinité |
|----------------|------------------|------------|-----------------|--------|-------------------|---------------|
| Pomme de terre | 20-25 | 4920 | 9800 | 0,03 | 0,05 | B |
| Maïs | 26-28 | 990 | 7200 | 0,80 | 0,35 | A |
| Blé | 26-27 | - | - | 0,63 | 0,30 | A |
| Maïs cireux | 1 | - | - | 0,20 | 0,10 | C=A+B |
| Riz | 17 | 1100 | 13000 | 1,04 | 0,10 | A |

Tableau 1.1 Teneur en amylose pour différentes origines botaniques d'amidon²⁰

Parallèlement à ces compositions variables selon l'origine botanique, l'amidon est polymorphe : La diffraction aux grands angles (WAXS), qui correspond typiquement à des angles de diffraction allant de 3° à 35°, permet de mettre en évidence trois types de cristallinité de l'amidon en présence d'eau : A, B et C. (**Tableau 1.1**)¹³

Cette cristallinité est présente dans les grains natifs, mais peut également apparaître dans des amidons transformés si ceux-ci se trouvent dans des conditions favorables à la recristallisation : humidité et/ou température élevée. A l'état natif, ce sont essentiellement les macromolécules d'amylopectine qui sont à l'origine de la cristallinité. Lors de la recristallisation, l'amylose recristallise plus rapidement que l'amylopectine. Chacune des formes cristallines fait intervenir des motifs constitués de doubles hélices contenant 2×6 unités monomères, la longueur du pas d'une hélice étant égale à 2,1 nm (0,35nm par unité glucose).

- Les amidons issus de céréales (blé, maïs...) ont une morphologie cristalline de **type A**²¹ correspondant à une structure monoclinique B2, les paramètres de mailles étant égaux à a=2,124 nm b=1,172 nm et c=1,069 nm et $\gamma=123,5^\circ$. (**Figure 1. 11**)

En diffraction des rayons X, les pics caractéristiques de cette morphologie sont obtenus pour les angles suivants: 10,1°, 11,3°, 14,9°, 17°, 18,1°, 23°, 23,9° et 26°.

- Le type de cristallinité **B** concerne les amidons issus de tubercules (pomme de terre) et riches en amylose (amylose de pois ridés et amylomaïs) à l'état natif. Cette morphologie se caractérise par une maille hexagonale de symétrie P6₁.²² Les paramètres de maille étant a=b=1,85 nm et c=1,04 nm. Les pics caractéristiques se situent à: 5,6°, 10,1°, 11,3°, 14,9°, 17°, 19,5°, 22° 23,9° et 26°.
- Le **type C** est un mélange des deux types de structures précédentes.²³ Il est observé pour des amidons d'origine légumineuse (pois lisse, féverole, haricot), la présence de A et B peut être observée dans un même grain ou dans des grains différents au sein d'un même amidon.

- Enfin, la complexation de l'amylose (ou co-cristallisation) avec un élément tel qu'un acide gras, ou certains alcools conduit à la structure cristalline de **type V**. L'amylose y forme une hélice simple dans laquelle les groupements hydroxyles sont positionnés vers l'extérieur, l'intérieur de l'hélice, hydrophobe, accueillant la molécule complexante. L'hélice a un pas de 0,8 nm (0,135 nm par monomère) avec une maille de type orthorhombique (paramètres $a=1,37$ nm, $b=2,7$ nm, $c=0,805$ nm) et un groupe de symétrie $P2_12_12_1$.

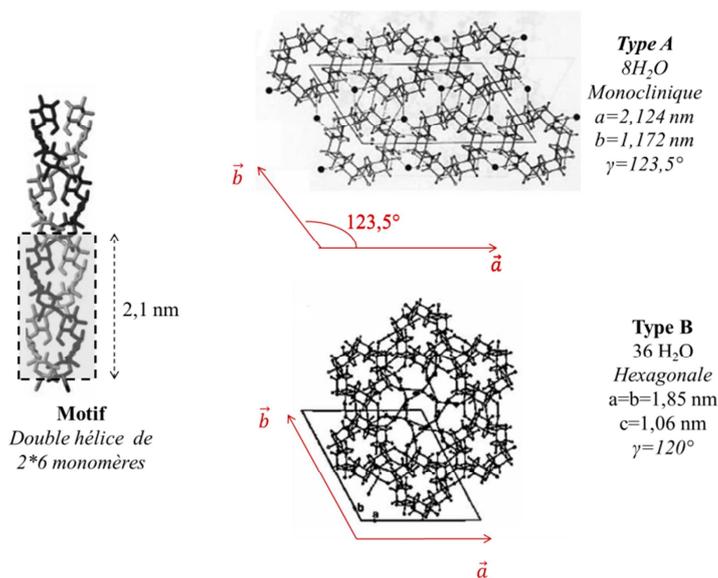


Figure 1. 11 Cristallinité A et B de l'amidon ²⁴

Les paragraphes précédents mettent en évidence la complexité de la structure cristalline native de l'amidon. L'organisation fait intervenir différentes échelles. Elle s'étend de la double hélice formée de quelques dizaines de monomères (10^{-8} - 10^{-9} m), au grain semi-cristallin, composé de macromolécules (10^6 - 10^4 m). Le ratio amylose/amylopectine, la pureté de l'amidon et le type de cristallinité varient suivant l'origine botanique de l'amidon. L'amidon de pomme de terre présente l'avantage d'être relativement pur. Nous avons choisi cet amidon pour notre étude expérimentale. L'objectif étant, entre autre, de simplifier au maximum le système. Un autre aspect qui sort de cette étude de la littérature est l'hydrophilie de l'amidon induite par la présence de groupements hydroxyles. Nous allons approfondir ce point en prenant en compte l'effet de l'eau sur le procédé de transformation de l'amidon natif en amidon thermoplastique, sur la structure et les propriétés thermomécaniques associées.

I.2.2 Procédés de déstructuration de l'amidon

Comme nous l'avons vu, l'amidon natif se présente sous la forme d'une poudre constituée de grains d'amidon natif individuels. Pour transformer ce biopolymère semi cristallin et pulvérulent, en un matériau thermoplastique continu amorphe, il est nécessaire de le « déstructurer ». Deux procédés sont couramment utilisés, la solubilisation dans l'eau chaude, suivie d'une évaporation (casting) et le traitement thermomécanique en présence d'une fraction minoritaire d'eau, qui peut être réalisé par un procédé continu d'extrusion.

Lorsqu'un grain d'amidon est placé dans l'eau, la diffusion des molécules d'eau dans la structure limite les interactions entre les macromolécules, ce qui favorise leur mobilité. Dans les zones amorphes, cela se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse, on parle alors de plastification. Dans les zones cristallines, cela entraîne une baisse de la température de fusion.

A température ambiante (25°C), ce phénomène de diffusion n'est pas suffisamment important pour permettre une solubilisation des grains d'amidon. A des températures intermédiaires (60-70°C), on assiste à un gonflement des grains, une partie des chaînes pouvant migrer dans la phase aqueuse (il s'agit en général des chaînes d'amylose, de plus faibles masse moléculaire), c'est la gélatinisation. Il est nécessaire d'atteindre des températures de l'ordre de 130 °C (en autoclave) pour obtenir une solubilisation complète et d'imposer un cisaillement pour aboutir à une disparition totale de la structure granulaire initiale et à l'individualisation des macromolécules.

La gélatinisation est un phénomène endothermique qui intervient aussi pour des teneurs en eau plus faibles (40% d'eau). Donovan a réalisé en 1979 des analyses thermiques différentielles sur des grains d'amidon contenant différentes teneurs en eau (**Figure 1.12**).²⁵ Pour des teneurs en eau élevées, le pic endothermique associé à la gélatinisation est très intense, centré sur la zone 60-70 °C. Pour des teneurs en eau plus faibles, ce pic s'atténue puis disparaît et un deuxième autre pic apparaît à des températures plus hautes, c'est le pic de fusion.

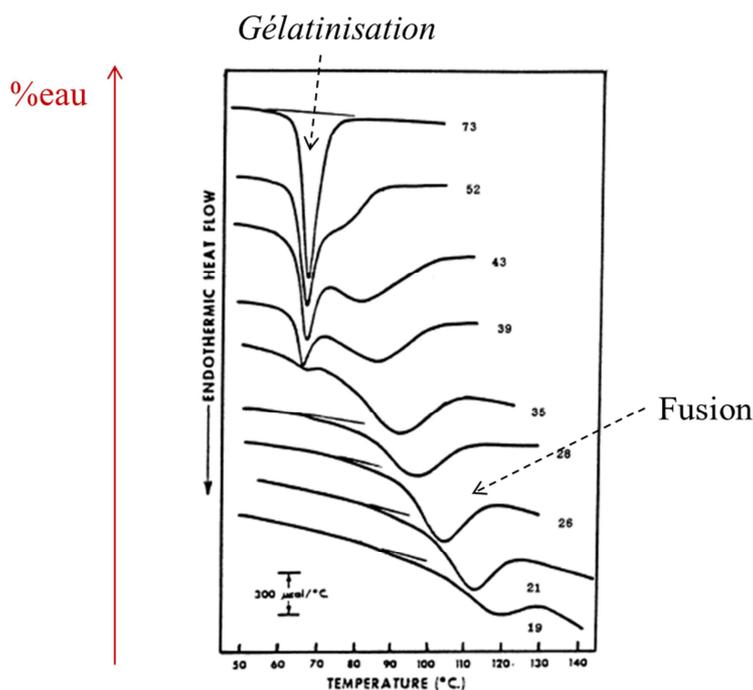


Figure 1. 12 Température de gélatinisation et température de fusion d'un amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau (Donovan 1979)²⁵

Quelle que soit la teneur en eau, la déstructuration totale de la structure native est favorisée par une action mécanique. Pour un procédé **solubilisation/casting**, il est nécessaire d'utiliser une teneur en amidon dans l'eau faible (typiquement inférieure à 5%) et des températures supérieures à 100°C, avec agitation, ce qui implique de travailler en autoclave (**Figure 1.13**).

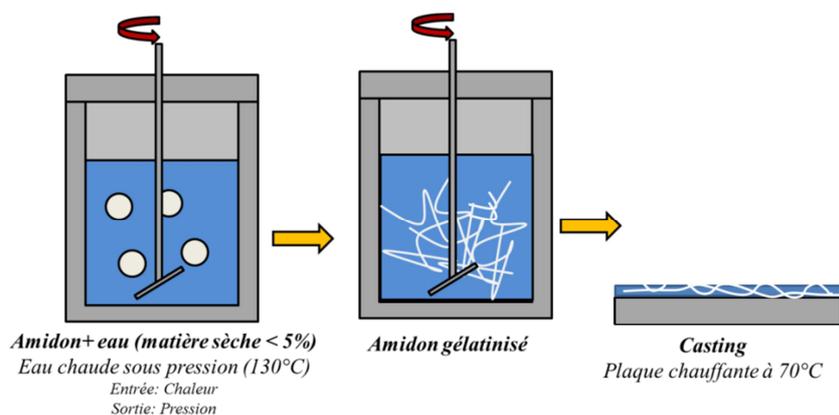


Figure 1. 13 Description du procédé de déstructuration de l'amidon par casting

La solution d'amidon doit ensuite être déposée sur une surface anti adhérente chauffée à une température supérieure à la température de gélatinisation pour éviter la gélification et la rétrogradation lors de l'évaporation de l'eau. Comme le décrit schématiquement la **Figure 1.14**, ces deux phénomènes correspondent à un réarrangement des macromolécules, après leur solubilisation, qu'il est

nécessaire de limiter si l'on souhaite obtenir un matériau amorphe. La rétrogradation correspond en effet à une recristallisation à froid. Pour cette raison, la technique de solubilisation/casting ne permet d'obtenir que des films amorphes de quelques dizaines de microns.

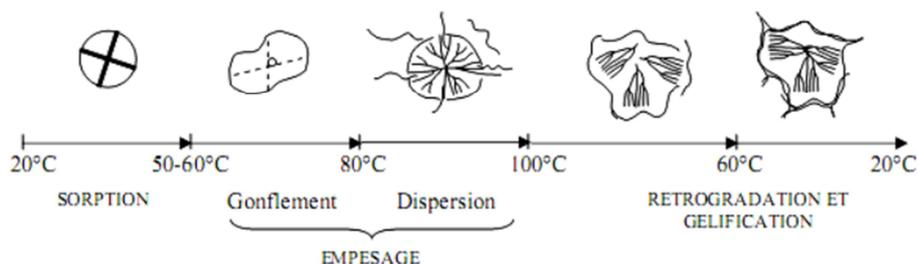


Figure 1. 14 *Rétrogradation de l'amidon gélatinisé*

Le procédé d'**extrusion** permet d'obtenir un matériau massif, de façon continue, ce qui explique l'intérêt de l'industrie pour cette technique. Une extrudeuse est composée d'une ou de deux vis sans fin dans un fourreau. On parle donc d'extrudeuse mono-vis et bi-vis. (**Figure 1.15**)

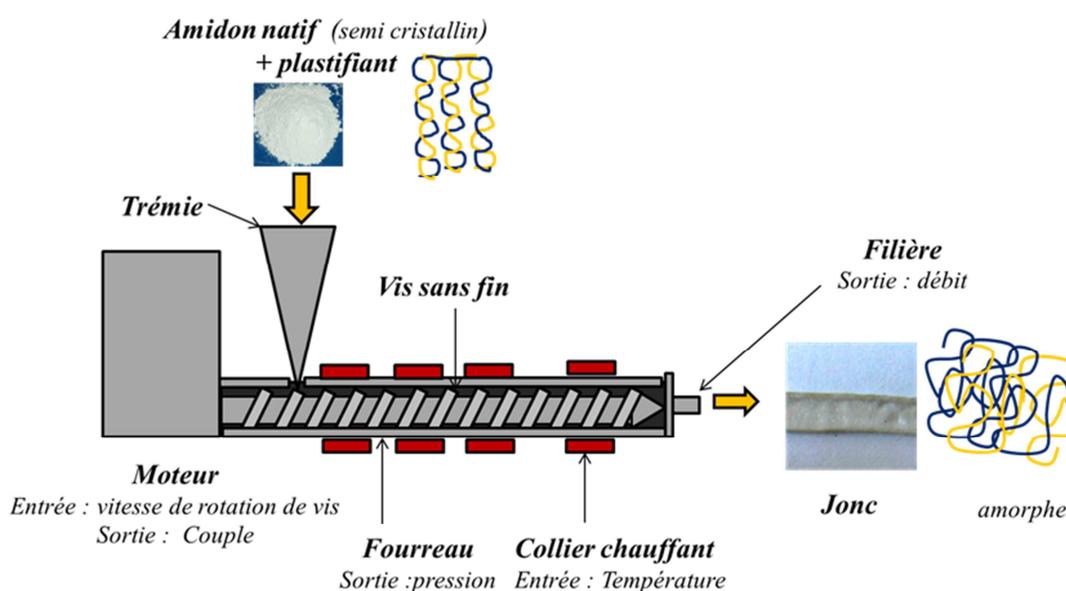


Figure 1. 15 *Schéma du procédé d'extrusion mono-vis*

La vitesse de rotation de la vis et la température du fourreau sont réglées. L'amidon est introduit sous forme de poudre par l'intermédiaire d'une trémie, l'eau est introduite soit par hydratation préalable de l'amidon, soit par pompage. Les teneurs en eau utilisées sont typiquement de 20 à 40%. Le mélange est ensuite entraîné par la vis sans fin dans le fourreau. L'entrefer entre le fourreau et la vis étant très faible, la matière subit des forces de cisaillement importantes, qui permettent sa fusion et sa thermoplastification. Par ailleurs, la pression augmente au cours du

transport. Le matériau ressort par une filière de diamètre inférieur à celui du fourreau. La section du jonc obtenu dépend des dimensions de la filière. Des matériaux massifs peuvent être obtenus, avec des épaisseurs de l'ordre du mm.

Dans le cas d'une extrudeuse bi-vis, (co-rotatives ou contra-rotatives), l'effet d'entraînement de particules solides est plus efficace et la fusion plus rapide. Par ailleurs, il est possible de modifier le profil des vis de manière modulaire et d'introduire des éléments de malaxage favorisant le mélange du polymère avec des additifs, et en particulier des charges.

Quel que soit le type d'extrudeuse, l'obtention d'un matériau d'amidon amorphe homogène nécessite une température d'extrusion supérieure à la température de fusion de l'amidon et l'apport d'une Energie Mécanique Spécifique (EMS) suffisante. Dans le cas de l'amidon de pomme de terre, des travaux ont montré que l'EMS reçue par la matière doit être supérieure à 100 J.g^{-1} .²⁶(1) pour obtenir la déstructuration totale de la structure cristalline native.

$$EMS = \frac{\text{Couple de la vis} \cdot \text{Vitesse de rotation}}{\text{Débit massique}}(1)$$

En ce qui concerne la température de fusion de l'amidon, nous venons de voir sur la (**Figure 2.12**) qu'elle est fortement abaissée par la présence d'eau²⁵. La teneur en eau permet aussi de modifier la viscosité à l'état fondu. Il est aussi possible d'utiliser d'autres plastifiants tels que des polyols (glycérol, sorbitol ...), ou d'autres molécules non volatiles.²⁷ Néanmoins, leur efficacité est souvent inférieure à celle de l'eau. Par exemple, le glycérol induit une baisse beaucoup plus faible de la température de fusion que l'eau.²⁸

Parmi les deux procédés permettant la déstructuration de l'amidon natif et l'obtention d'amidon thermoplastique amorphe, nous avons choisi l'extrusion bi-vis, dans le but de pouvoir mélanger des nanocharges d'argile à l'amidon en une étape et pour obtenir des matériaux massifs. Nous allons extruder l'amidon sans plastifiants autres que l'eau. Les plastifiants non volatiles ne peuvent pas être retirés du matériau, ce qui a pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse de l'amidon de manière irréversible. Cela peut être intéressant si on souhaite avoir un matériau souple à température ambiante, mais nous allons voir que leur effet est néfaste si l'on souhaite réaliser des matériaux à mémoire de forme. Le procédé d'extrusion présente l'avantage de permettre de réaliser des échantillons massifs et d'être un procédé continu industrialisable. Le procédé de solubilisation/casting sera néanmoins aussi utilisé pour la modification des montmorillonites par échange d'ion avec de l'amidon cationique, nous y reviendrons au **chapitre 2**.

I.2.3 Structure et propriétés thermo-hygro-mécaniques de l'amidon amorphe

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux propriétés thermomécaniques de l'amidon amorphe et en particulier à la mémoire de forme. Pour cela, nous commencerons par rappeler quelques notions sur la structure et les propriétés des polymères thermoplastiques, de manière à faire ressortir les spécificités de l'amidon. Nous étudierons également l'influence qu'ont les plastifiants sur la structure et les propriétés thermomécaniques de l'amidon.

I.2.3.1 Structure et propriétés thermomécaniques des polymères thermoplastiques

Un matériau polymère thermoplastique est un système cohésif de macromolécules. Dans les polymères amorphes, les chaînes macromoléculaires se trouvent sous forme de pelotes statistiques interpénétrées. Elles sont liées entre elles par des forces faibles (inversement proportionnelle à la distance à la puissance n) et également par des contraintes topologiques : les enchevêtrements (**Figure 1.16**). Les forces sont de manière générale des forces de Van der Waals, dans le cas de l'amidon la présence de groupes polaires tels que les groupes hydroxyles induit la présence de liaisons hydrogènes. Pour les semi-cristallins, les zones cristallines contribuent elles aussi à la cohésion globale du système. De manière générale les petites zones cristallines et les enchevêtrements qui assurent la cohésion des chaînes peuvent être considérés comme des nœuds physiques.

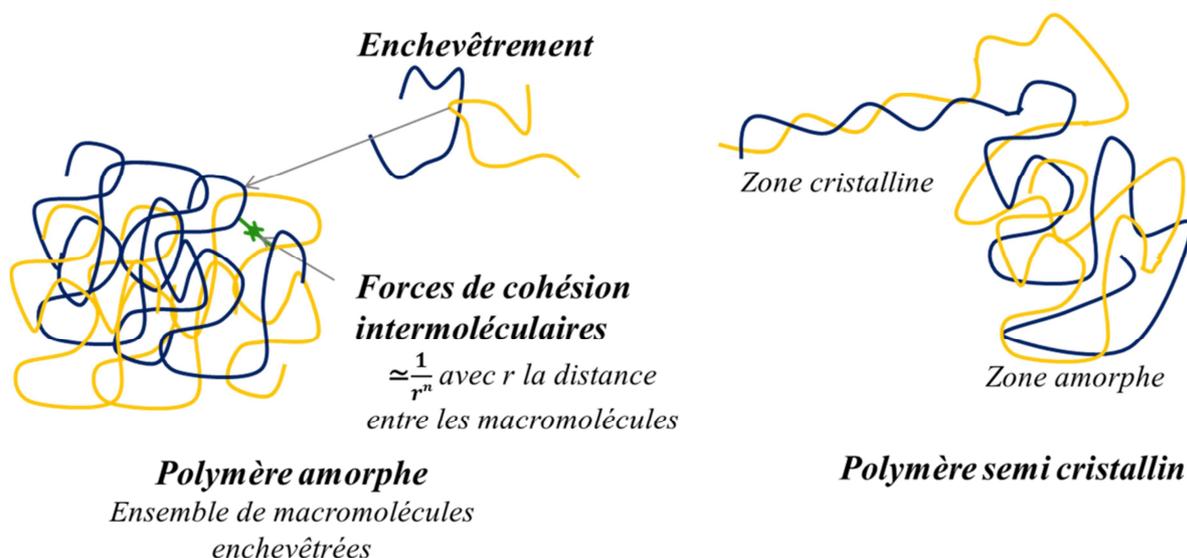


Figure 1.16 Matériau Polymère thermoplastique : système cohésif de macromolécules

Lorsque ces matériaux sont chauffés, à une température permettant la disparition des liaisons faibles entre les chaînes et la fusion des zones cristallines (typiquement entre 100 et 300°C suivant les polymères), les macromolécules sont à l'état fondu. Lorsque le matériau est refroidi, son volume libre diminue linéairement jusqu'à atteindre la température de transition vitreuse (T_g). La valeur de T_g

dépend de la vitesse de refroidissement, à grande vitesse, le matériau est figé dans un état moins stable qu'à basse vitesse. En-dessous de cette température le volume suit une autre pente, le matériau est dit vitreux. Il est solide mais il évolue dans le temps à température constante, il a tendance à se densifier on parle alors de vieillissement physique. (**Figure 1.17**).

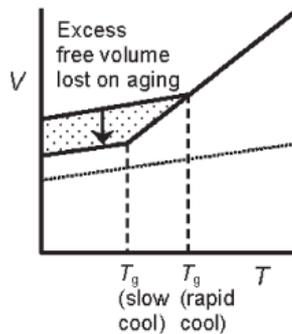


Figure 1. 17 Volume d'un polymère en fonction de la température²⁹

A la transition vitreuse sont également associés des changements de comportement mécanique aux faibles et aux grandes déformations. Aux faibles déformations (<1%), ces changements peuvent être observés par analyse mécanique dynamique. La tangente de l'angle de perte $\tan(\delta)$ (angle de déphasage entre la contrainte et la déformation), permet de voir des changements de mobilité moléculaire en fonction de la température et du temps. Ils se traduisent par la présence de pics de relaxation. Plus la température est élevée et la sollicitation mécanique est lente (équivalence temps température), plus des mouvements complexes (du groupe d'atomes à la chaîne macromoléculaire, non coopératifs à coopératifs) du polymère sont permis.³⁰ La déformation macroscopique résulte d'une superposition de mouvements de différents niveaux de complexité avec des temps de relaxation différents, on parle d'ailleurs de spectre de relaxation.³¹ Le balayage en température à une fréquence donnée aux faibles déformations permet de leur attribuer des températures moyennes avec des temps de relaxations moyens associés. Cet essai mécanique donne également accès au module de conservation E' , proche du module de Young E , dont l'évolution avec la température est donnée sur la **Figure 1.18**.

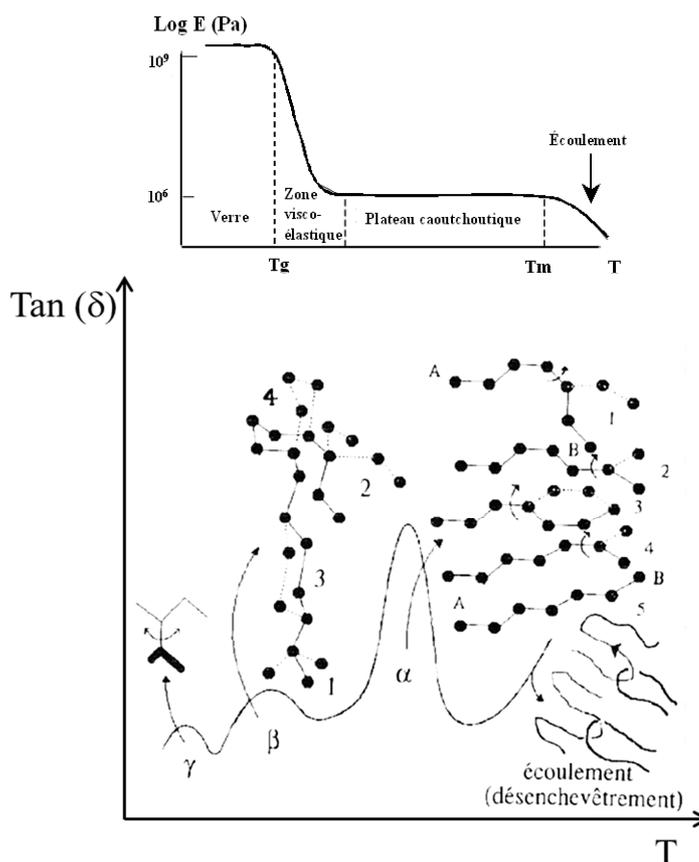


Figure 1.18 Evolution de la rigidité d'un polymère par analyse mécanique dynamique en fonction de la température et mobilités moléculaires associées rotation des radicaux (γ), changements conformationnels (β), déplissements des chaînes entre les nœuds (α) et écoulement des macromolécules³²

A basse température (en-dessous de T_g) le matériau est vitreux, il a un module E typiquement de l'ordre du GPa. A l'état vitreux, la mobilité des chaînes est faible, seuls les mouvements associés à des temps courts sont mis à contribution pour déformer le matériau. Des pics de relaxation de faible intensité, associés à des relaxations secondaires apparaissent sur la courbe de $\text{tan}(\delta)$. Sur la **Figure 1.18** ce sont les relaxations γ et β , la première étant liée à la relaxation de groupements pendants, la seconde à des changements de conformation des chaînes.

Au passage de la transition vitreuse, le module décroît de 3 décades, cette transition est cinétique, la gamme de température sur laquelle s'effectue la chute de module dépend de la vitesse de chauffe et de la vitesse de sollicitation. Le passage de la transition vitreuse induit un caractère viscoélastique, le comportement du matériau dépend alors grandement de la vitesse de sollicitation à cause des interactions visqueuses entre les chaînes. A cette relaxation, est associée la relaxation principale α dans laquelle des mouvements coopératifs entre les segments de chaînes apparaissent (**Figure 1.18**)³³, plusieurs dizaines de monomères sont impliqués.

Après la transition vitreuse, le plateau caoutchoutique est atteint, le module E est alors de l'ordre de 1 MPa pour les polymères thermoplastiques amorphes et peut atteindre plusieurs dizaines de MPa pour les polymères semi-cristallins du fait de la présence des zones cristallines.³² A l'état caoutchoutique, le module est inversement proportionnel à la masse entre enchevêtrement (masse moyenne associée à la portion de chaîne qui sépare deux nœuds physiques).³²

Dans le cas des semi-cristallins, les cristaux disparaissent lorsque la température de fusion est atteinte (T_m), provoquant l'écoulement du matériau. Dans le cas des thermoplastiques amorphes, l'écoulement peut démarrer dès la fin de la transition vitreuse. En pratique, il dépend du couple temps température et également de la masse moléculaire entre enchevêtrements. Des mouvements de type diffusion reptation ont lieu. Ces mouvements complexes font intervenir une mobilité de la macromolécule entière, d'un bout de chaîne à l'autre, dans son tube de reptation défini par la présence d'enchevêtrements issus de la macromolécule considérée avec les macromolécules voisines.³⁴ Les enchevêtrements se font et se défont dans le temps, d'où la dépendance temporelle de l'écoulement du polymère.³¹

Ces changements de mobilité ont aussi un impact sur les propriétés thermomécaniques aux grandes déformations. A basse température, à l'état vitreux, les matériaux sont en général rigides et fragiles, ils sont peu déformables ($\epsilon < 10\%$) et la contrainte nécessaire pour les déformer est grande ($\sigma > 10$ MPa). A haute température (au-dessus de la transition vitreuse), ils sont mous et ductiles, ils peuvent être grandement déformés ($\epsilon > 100\%$) en appliquant une contrainte faible ($\sigma < 10$ MPa). La déformation peut être élastique, anélastique, plastique ou issue d'un écoulement des macromolécules.³⁵ Une déformation élastique est directement recouvrable lorsque la contrainte est retirée. L'anélasticité est recouvrable en quelques heures lorsque le matériau est maintenu à la température de l'essai.³⁵ C'est cette possibilité d'avoir une grande déformation réversible qui permet d'obtenir des matériaux à mémoire de forme.

La notion de plasticité dans le cas des polymères est particulière. Elle est définie par l'irréversibilité d'une déformation dans un temps expérimental (heures, jours) d'un matériau non contraint tant que la transition vitreuse n'est pas franchie.^{32, 35} La déformation est donc totalement réversible lorsque le matériau est chauffé librement (sans contrainte) au-dessus de T_g , si elle respecte deux conditions :^{32, 35}

Pour obtenir la mémoire de forme, il ne doit pas y avoir d'endommagement ni d'écoulement des chaînes lors de la déformation.³² L'endommagement associé à la fragilité du matériau est favorisé pour des déformations à des températures inférieures à la température de transition vitreuse. L'écoulement apparaît au-dessus de la relaxation α , il est issu de mécanismes de reptation/diffusion des macromolécules. Il faut donc se situer au voisinage de la transition vitreuse pour déformer le

matériau et ainsi espérer obtenir une recouvrance totale de forme lorsque le matériau est chauffé au-dessus de T_g .

1.2.3.2 Influence de la plastification sur la transition vitreuse et l'état structural de l'amidon

Nous allons nous intéresser à l'influence de l'eau et d'autres plastifiants sur la température de transition vitreuse. Il est important de noter que sa connaissance est nécessaire pour connaître le stimulus à l'origine de la recouvrance de forme et déterminer les conditions de stockage du matériau. Il faut également prendre conscience que la majorité des travaux sur l'amidon ont été réalisés en présence de plastifiants tels que le glycérol.

□ Influence de l'eau sur la transition vitreuse

La structure chimique des unités répétitives glucosidiques, donnent à l'amidon un caractère fortement hygroscopique. Nous avons vu que l'eau joue un rôle important dans la déstructuration de la structure native de l'amidon. L'influence de l'eau est aussi très importante sur les propriétés thermomécaniques de l'amidon amorphe. Le **Tableau 1.2** montre l'évolution de la teneur en eau à l'équilibre d'un amidon de pomme de terre amorphe, en fonction de l'humidité relative ambiante, la teneur en eau de l'amidon croît avec l'humidité de l'air environnant (avec l'activité de l'eau a_w).

Table 1 Water content in g H₂O/100 g dry starch for ternary mixtures of glycerol/starch/water systems equilibrated at various ERH

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

Tableau 1. 2 teneur en eau de l'amidon de pomme de terre amorphe obtenu par solubilisation/casting en fonction de l'activité de l'eau de l'environnement et de la teneur en glycérol (regarder le matériau contenant 0% de plastifiant)²⁷(base sèche)

Les molécules d'eau absorbées par l'amidon vont jouer un rôle de plastifiant, limitant les interactions faibles entre les chaînes. Ceci se traduit par une augmentation de la mobilité moléculaire qui entraîne une baisse de la température de transition vitreuse et qui peut aussi entraîner une recristallisation à froid (nous reviendrons sur cet aspect un peu plus loin). La **Figure 1.19** montre l'évolution de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre en fonction de sa teneur en eau. Elle décroît quand la teneur en eau du matériau croît.

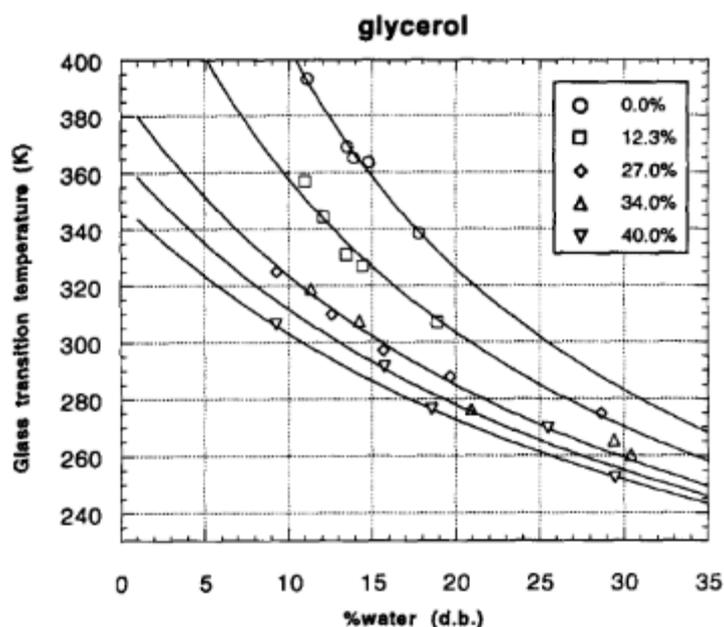


Figure 1. 19 T_g de l'amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau²⁷

La température de transition vitreuse théorique pour un amidon sec se trouve à 315°C. L'évolution en fonction de la teneur en eau peut être modélisée par la relation de Couchman-Karas (1978) (2).²⁷

$$T_g = \frac{\sum_i W_i \Delta C p_i T_{gi}}{\sum_i W_i \Delta C p_i} (2)$$

Avec W_i la fraction massique du composé i , $\Delta C p_i$ (J/g) la variation de capacité calorifique massique à la température de transition vitreuse T_g (K).

Les matériaux à base d'amidon sont soumis au vieillissement physique qui induit une température de transition vitreuse qui croît avec le temps et un pic de relaxation qui apparaît en DSC.^{36, 37} Le vieillissement physique est souvent vu comme étant une perte de volume libre, il a une influence sur la perméabilité des matériaux³⁸ et éventuellement sur la prise d'eau finale du matériau. Ainsi on peut penser que pour qu'un matériau soit entièrement rajeuni, le franchissement de la transition thermique de la transition vitreuse ne suffit pas. Il faut également que le matériau puisse retrouver sa teneur en eau initiale, nous n'avons cependant pas trouvé de publications sur ce sujet.

□ Autres plastifiants et phénomènes de recristallisation

D'autres molécules que l'eau peuvent être utilisées pour plastifier l'amidon. On utilise en majorité des polyols non volatils, comme le glycérol par exemple. Cela permet d'ajuster la

température de transition vitreuse en fonction de l'application visée. Pour une humidité donnée, le glycérol a une influence sur la prise d'eau. (**Tableau 1.2**)

On observe sur la **Figure 1.19** que pour une teneur en eau de 20%, suivant la teneur en glycérol, la température de transition vitreuse peut passer de 270 K (-3°C) à 325 K (52°C). On peut donc en faisant varier le taux de glycérol, pour une même teneur en eau avoir un matériau vitreux pour une concentration faible en glycérol ou caoutchoutique pour une concentration de 20-30% à température ambiante.

D'après une étude très exhaustive de la littérature³⁹, cela se traduit dans le premier cas par des matériaux rigides et fragiles, avec des contraintes maximales pouvant atteindre 80 MPa ; et dans le deuxième cas par des matériaux caoutchoutiques souples, pouvant atteindre des déformations de 400%, pour des contraintes inférieures au MPa.

Cette deuxième catégorie de formulation, fortement plastifiée est intéressante pour des applications dans le domaine de l'emballage. Dans le cas de la mémoire de forme le glycérol peut avoir une influence sur le stockage de la forme temporaire et sur la structure du matériau. Les travaux de Cyril Véchambre.¹¹ ont montré, qu'un taux de glycérol de l'ordre de 10% pouvait être utilisé ($T_g=50^\circ\text{C}$ pour une humidité relative de 57%). La forme peut être figée à 100% (shape fixity). Une concentration plus élevée induit une baisse de la température de transition vitreuse en-dessous de la température ambiante, le stockage de la forme temporaire (nécessaire à la mémoire de forme) devient alors impossible et le matériau devient très instable dans le temps.¹¹ Des changements structuraux apparaissent sur une échelle de quelques jours et ont tendance à densifier et rigidifier le matériau.³⁹ Les macromolécules peuvent rétrograder, c'est-à-dire recristalliser. La **Figure 1.20** montre l'évolution du taux de cristallinité d'un amidon de pomme de terre plastifié par du glycérol à une humidité relative de 70% en fonction du temps.^{40, 41} Avec le temps, l'amidon recristallise. En parallèle des essais mécaniques ont été réalisés, ils montrent que la déformation à la rupture a tendance à diminuer quand le matériau recristallise, elle passe de 105% à 70% en 2 jours. (**Figure 1.20**) Il est également mis en évidence que la rigidité augmente, elle peut être triplée, passant de 10 MPa à 30 MPa. Cette évolution serait essentiellement due à la recristallisation de l'amylose, mais sur des temps plus longs, l'amylopectine peut également rétrograder et fragiliser le matériau. Cette étude montre que le paramètre temps a une influence importante. La rétrogradation limite donc la déformation maximale de la forme temporaire.

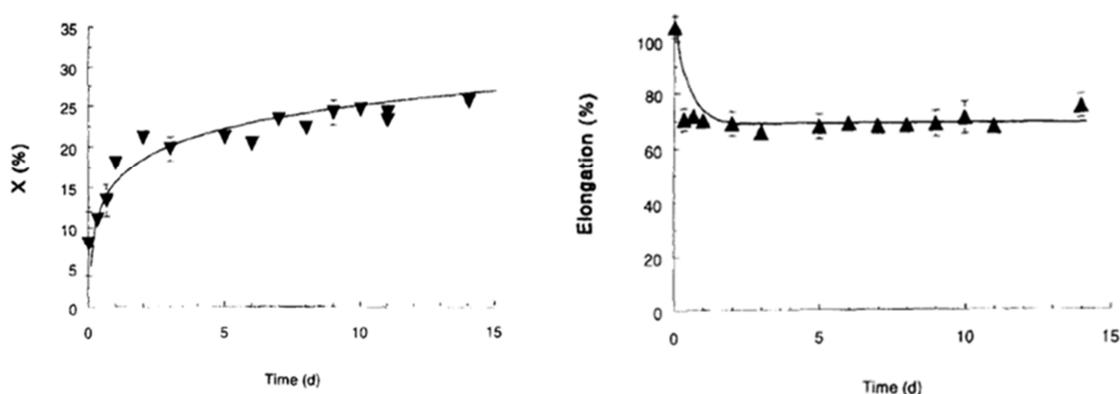


Figure 1. 20 Taux de cristallinité et déformation à la rupture en fonction du temps, d'un amidon de pomme de terre plastifié par du glycérol à 70% d'humidité relative⁴¹

Enfin en termes de recouvrance en humidité contrôlée élevée, Cyril Véchambre a montré que les matériaux placés à haute humidité (97%) en présence de glycérol ne recouvraient que 50% de leur forme. Il attribuait cela à la rétrogradation de l'amidon en présence de glycérol contrairement aux amidons non plastifiés qui pouvaient recouvrer leur forme sans trop rétrograder.¹¹ Ce changement structural a été observé par diffraction des rayons X.

Nous constatons que la température de transition vitreuse de l'amidon peut être franchie par chauffage ou par absorption d'eau, on a donc deux stimuli possibles pour déclencher la recouvrance de forme contrairement à la plupart des matériaux thermoplastiques. En les couplant, une large gamme de conditions de recouvrance de forme peut être envisagée. Cette particularité laisse entrevoir des applications dans des environnements proches de la température ambiante et très hydratés (in vivo par exemple). Les matériaux non plastifiés sont relativement stables pour des humidités relatives de stockage standards (50% d'humidité relative). Dans notre étude nous nous limitons à des matériaux **sans plastifiants autre que l'eau** afin de simplifier au maximum le système. Les matériaux à base d'amidon non plastifiés ne sont pas sujets à la rétrogradation tant qu'ils se trouvent en humidité relative égale à 57%. Lors de leur recouvrance en humidité élevée 97%, ils peuvent conserver une structure relativement amorphe pendant une semaine.

1.2.3.3 Comportement thermomécaniques de l'amidon non plastifié

□ Comportement thermomécaniques aux faibles déformations

La **Figure 1.21** montre un exemple typique des mesures de DMTA présentées dans la littérature pour le comportement thermomécanique d'un amidon plastifié par de l'eau. Les cercles correspondent à l'amidon, le trait plein montrant l'évolution du module et le trait pointillé l'évolution de $\tan \delta$. (les triangles pleins doivent être ignorés, ils correspondent au comportement d'une protéine

plastifiée). A l'état vitreux l'amidon a un module de l'ordre du GPa, et à l'état caoutchoutique, le matériau a un module de l'ordre de 10 MPa. Cela suggère que l'amidon n'est pas totalement amorphe et qu'une certaine cristallinité est présente. Par ailleurs, on n'observe pas d'écoulement. Cela peut être dû à la perte d'eau inévitable à haute température et également à la présence de zones cristallines jouant un rôle de nœud physiques. Cette absence d'écoulement est particulièrement utile pour la réalisation de matériaux à mémoire de forme, le comportement étant purement viscoélastique, sans déformation plastique irréversible.

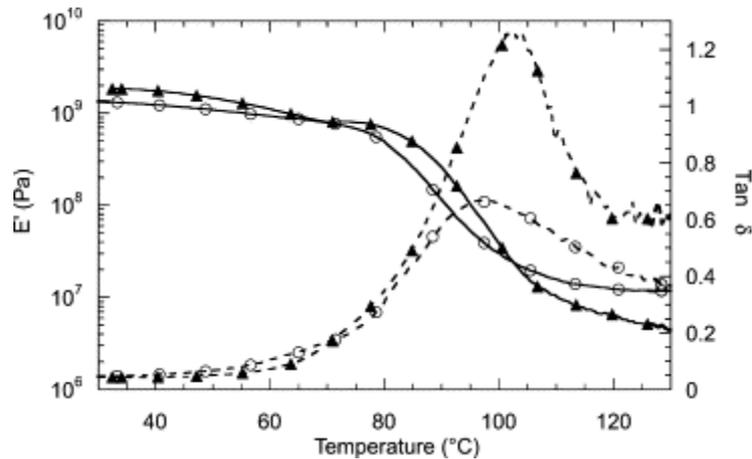


Figure 1. 21 Module de conservation et facteur de perte d'un amidon de maïs (ronds) contenant 12% d'eau et zéine (triangle) contenant 7% d'eau $f=0,2\text{Hz}$ ⁴²

- Comportement aux grandes déformations à chaud (état caoutchoutique.)

Avant les travaux sur la mémoire de forme de l'amidon réalisés dans l'unité BIA (INRA), le comportement aux grandes déformations à l'état caoutchoutique n'avait été étudié que pour des amidons thermoplastiques fortement plastifiés par du glycérol ou d'autres plastifiants non volatiles, et donc à l'état caoutchoutique à température ambiante. Des travaux récents menés au laboratoire ont permis de caractériser le comportement aux grandes déformations d'un amidon plastifié uniquement par de l'eau, à différentes températures, y compris au-dessus de T_g .⁴³ Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction en bain d'huile thermostaté pour limiter la perte d'eau et atteindre rapidement la température du test (voir chapitre 2). A température ambiante le niveau de contrainte est de 27 MPa et la déformation à la rupture est égale à 10%, la déformation maximale à l'état caoutchoutique pouvant être espérée est de l'ordre de 85% et le niveau de contrainte est inférieur au MPa. (**Tableau 1.3**)

| temperature of deformation, °C | E, MPa | σ_R , MPa | ϵ_R , % |
|--------------------------------|-----------|------------------|------------------|
| 25 | 1030 ± 40 | 27.00 ± 0.10 | 9 ± 1 |
| 80 | 197 ± 25 | 1.70 ± 0.04 | 52 ± 2 |
| 90 | 77 ± 10 | 0.92 ± 0.04 | 68 ± 5 |
| 100 | 42 ± 7 | 0.41 ± 0.04 | 80 ± 6 |
| 115 | 25 ± 4 | 0.29 ± 0.02 | 85 ± 9 |

Tableau 1. 3 Propriétés thermomécaniques d'un amidon de pomme de terre étiré en bain d'huile à différentes températures ($T_g=77^\circ\text{C}$, %eau=13,5%)

□ Mécanisme de mémoire de forme, influence de l'orientation

Pour un polymère thermoplastique tel que l'amidon, la mémoire de forme nécessite un réseau stable de chaînes enchevêtrées ou liées par des zones cristallines pour figer la forme temporaire et un stimulus permettant de déclencher la recouvrance de forme (transition vitreuse, fusion).³ Les travaux antérieurs sur la mémoire de forme de l'amidon ont porté, entre autres, sur l'étude des performances et la compréhension des phénomènes impliqués dans la mémoire de forme (réseau). Un amidon de pomme de terre a été extrudé à 130°C avec une énergie mécanique de 340 J/g. Des rubans ont été thermomoulés, la déformation finale était de 135%. Les matériaux thermomoulés ont ensuite été placés en humidité élevée $aw=0,97$. Un maximum de recouvrance a été obtenu pour des matériaux déformés à 120°C, il s'élève à 93%.¹¹ Ces propriétés ont été comparées à d'autres polymères comme le PLAGC et le Polyuréthane. Les performances sont du même ordre de grandeur. (Figure 1.22)

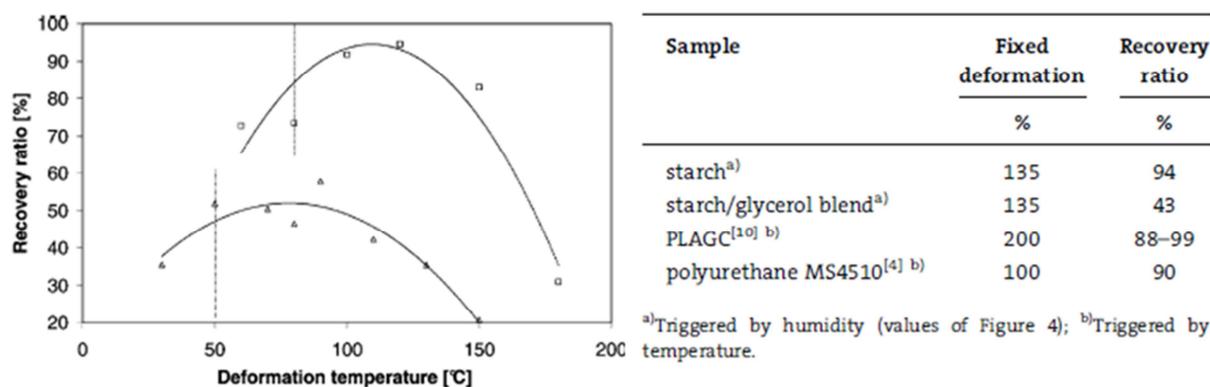


Figure 1. 22 Recouvrance de forme de l'amidon non plastifié (carré), plastifié avec 10% de glycérol (rond) & Propriété de mémoire de forme de l'amidon de pomme de terre⁴⁴

Les techniques qui permettent de détecter l'orientation des macromolécules d'amidon sont la diffusion des rayons X^{43, 45} et la spectroscopie infrarouge FTIR.^{46, 47} Une étude a été réalisée sur un amidon de pomme de terre étiré manuellement en bain d'huile de 50%. Une étude aux rayons X en fonction de l'angle azimutal (orientation par rapport à la direction de déformation) a mis en évidence que plus l'échantillon est étiré à basse température plus le matériau est anisotrope à l'échelle atomique

(**Figure 1.23**). A ces matériaux déformés, ont été attribuées des contraintes de relaxation obtenues sur des matériaux relaxés par DMTA avec une vitesse de chauffe de 8°C/min. Plus le matériau est anisotrope, plus la contrainte de relaxation est élevée. Le phénomène de relaxation de contrainte commence en-dessous de la température de transition vitreuse et est maximal pour l'échantillon le plus anisotrope à 90°C ($T_g+15^\circ\text{C}$). (**Figure 1.23**) La contrainte maximale pouvant être atteinte est de 4,5 MPa. Ce niveau de contrainte est relativement faible si l'on envisage des applications comme actionneur mécanique.

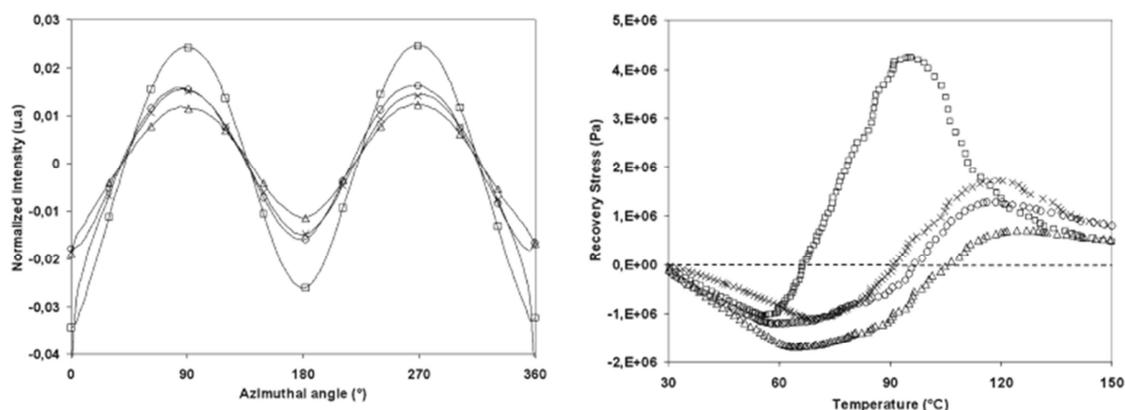


Figure 1. 23 Analyse par diffusion des rayons X de l'anisotropie de matériaux déformés de 50% (gauche) et leur influence sur la contrainte de relaxation par DMTA (droite) avec une vitesse de chauffe de 8°C/min pour des matériaux déformés à 80°C(carrés), 90°C(croix), 100°C et 115°C(triangles)⁴³

La recouvrance de forme semble être maximale pour les échantillons déformés par thermomoulage à 110°C (**Figure 1.22**), la contrainte de relaxation est maximale pour une température de déformation en bain d'huile de 80°C (**Figure 1.23**). Il a également été démontré, par calorimétrie, que les échantillons contraints avaient une température de transition vitreuse plus élevée que les amidons non contraints et un endotherme en fin de transition s'apparentant à du vieillissement physique. Enfin des études menées par infrarouge semblaient montrer que des hélices pouvaient jouer le rôle de nœuds physiques nécessaire à la recouvrance de forme. En effet, l'enchevêtrement pour les macromolécules d'amylopectine hyperbranchées telles qu'elles sont souvent représentées est difficile à concevoir. Ce sont pourtant elles qui sont majoritaires dans l'amidon de pomme de terre, les hélices évoquées pourraient donc être les points d'ancrage du réseau stable nécessaire à la mémoire de forme. Les premiers travaux sur la mémoire de forme de l'amidon et ses propriétés mécaniques à l'état caoutchoutique soulèvent de nombreuses questions et hypothèses à explorer :

- ❑ L'influence de la température de déformation sur les phénomènes de recouvrance de forme et de relaxation de contrainte, et leurs intensités, semble complexe.
- ❑ L'absence d'écoulement semble être liée à la présence de zones cristallines, ou paracristallines (doubles hélices)

Parallèlement, en termes de performances, l'amidon a des propriétés de recouvrance de forme proches de celles d'autres polymères à mémoire de forme, avec l'avantage de deux stimuli possibles et combinables pour la déclencher (chauffage, ou absorption d'eau). Cependant, le niveau des contraintes de relaxation que peut développer le matériau lorsque la mémoire de forme est déclenchée dans un environnement contraint mécaniquement reste faible, du fait des propriétés mécaniques à l'état caoutchoutique. Nous allons donc nous intéresser dans la partie suivante au renforcement de la matrice par des nanoparticules minérales.

II. Les nanocomposites amidon-montmorillonite : des bionanocomposites modèles

Nous avons vu que le matériau lors de la recouvrance de forme se trouve à l'état caoutchoutique, avec un module élastique de l'ordre du MPa. Nous souhaitons augmenter ce module de Young, par l'introduction de nanocharges, pour éviter le fluage. Nous espérons également pouvoir augmenter la contrainte de relaxation en vue de faire des matériaux actionneurs. Cette deuxième partie de l'étude de l'état de l'art va nous permettre de mettre en évidence l'apport possible des nanocomposites amidon-argile pour ces objectifs et de définir notre stratégie en termes de procédé d'élaboration et de caractérisation.

II.1 Introduction

II.1.1 Qu'est-ce qu'un nanocomposite ?

Par définition, un matériau composite est un solide résultant de la combinaison de deux matériaux de base ou plus, contenant une phase continue (polymère, métal, céramique) et une phase dispersée telle que des fibres de verre, des fibres de carbone, des argiles...³⁹ La particularité du nanocomposite est que l'une des dimensions au moins des particules dispersées est inférieure à 100 nm.

Deux approches permettent d'élaborer ce type de matériau : l'approche dite « bottom up » et l'approche dite « top down ». L'approche « bottom up » consiste à assembler des atomes entre eux pour former des nanoparticules, on peut citer la fabrication des nanotubes de carbone ou des couches pour obtenir des multicouches. Par opposition, l'approche « top down » consiste à réduire la taille d'objets massifs en objets nanométriques.⁴⁸ Dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, cette seconde approche est la plupart du temps utilisée, elle consiste à disperser des objets initialement agglomérés dans la matrice. Il faut également une bonne distribution des nanoparticules de manière à limiter l'espace vide. La **Figure 1.24**, illustre ces différentes notions.⁴⁹ La distribution correspond à l'homogénéité du matériau et la dispersion au degré d'agglomération. Le choix des particules, leur affinité avec la matrice polymère et le procédé de mélange sont déterminants pour l'optimisation de la distribution et de la dispersion.

Il est possible d'utiliser des procédés couramment utilisés pour mettre en œuvre des matériaux thermoplastiques, on peut noter l'extrusion, l'injection et le soufflage. Ainsi ce genre de composite, à condition que les charges de départ ne soient pas trop onéreuses, permet d'envisager des améliorations de produit de grande consommation. Un intérêt majeur est que pour des teneurs inférieures à 10%, les propriétés physiques de la matrice peuvent être améliorées, ou bien de nouvelles propriétés peuvent apparaître.

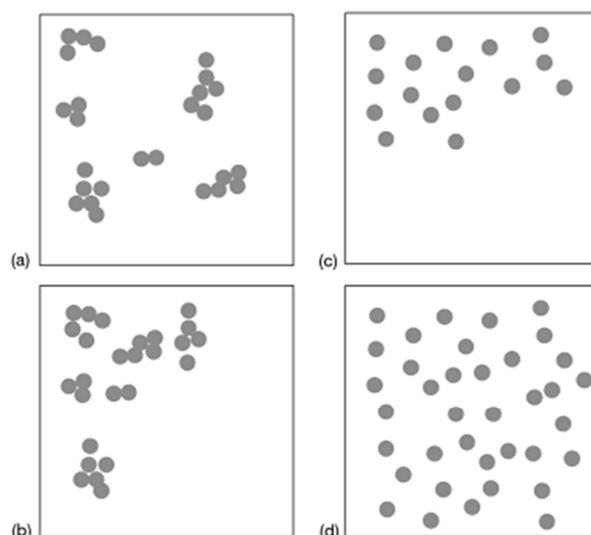


Figure 1. 24 a) mal dispersé et bien distribué b) mal dispersé et mal distribué c) bien dispersé et mal distribué et d) bien dispersé et bien distribué⁴⁹

La nature chimique, la morphologie et la nature des particules sont à prendre en compte dans le choix des nanoparticules. Certaines sont synthétisées par l'homme c'est le cas des nanotubes de carbone et des nanoparticules de silice, certaines sont minérales c'est le cas des argiles (smectites, kaolins), d'autres sont issues de végétaux (nanocristaux de cellulose) ou d'animaux (le chitosane).

Du point de vue environnemental, l'origine des nanoparticules ne doit pas être le seul critère. En effet, dans le cas des particules minérales naturelles, ou issues des ressources végétales, il faut tout de même prendre conscience que le procédé utilisé pour les purifier et les incorporer dans la matrice a un impact environnemental.

Un autre critère à prendre en compte est l'affinité chimique entre la matrice et les charges, on disperse de préférence des charges hydrophiles dans une matrice hydrophile et des charges hydrophobes dans une matrice hydrophobe. Des modifications surfaciques peuvent être utilisées pour améliorer la compatibilité entre les particules et la matrice.

On peut distinguer plusieurs morphologies de nanoparticules : des nanoparticules qui sont nanométriques dans les trois dimensions de l'espace, des nanoparticules fibrillaires, nanométriques dans deux directions et des feuillets qui sont nanométriques suivant une direction. **(Figure 1.25)**⁵⁰

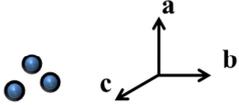
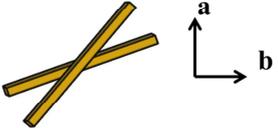
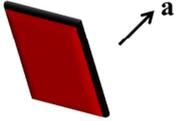
| Dimensions | | Exemples |
|---|---|--|
| 3 dimensions nanométriques $a, b, c : 1-100 \text{ nm}$ |  | Nanoparticules de silice Noir de carbone Fullerene |
| 2 dimensions nanométriques $a, b : 1-100 \text{ nm}$ $c > 100 \text{ nm}$ |  | Nanofibres (sépiolite, cellulose) Nanotube de carbone |
| 1 dimension nanométrique $a : 1-100 \text{ nm}$ $b, c > 100 \text{ nm}$ |  | Smectites (Montmorillonites) Kaolins |

Figure 1. 25 Les différents types de nanoparticules (nanoparticules naturelles en vert) ⁵⁰

Ces différences de morphologie ont une influence sur la surface en contact entre le polymère et la matrice et également entre les argiles entre elles. La surface en contact ou l'interface, dépend du facteur de forme qui est le rapport de la surface extérieure sur le volume de la particule, plus celui-ci est élevé, plus la matrice interagit avec les particules pour une masse de nanoparticule donnée. Le facteur de forme dépend donc de la taille et de la géométrie des nanoparticules. En plus de l'interface, il est nécessaire de s'intéresser à la longueur des nanoparticules, plus les nanoparticules sont petites suivant deux dimensions et longues suivant une dimension, plus il est possible que les nanoparticules entrent en contact les unes avec les autres au sein de la matrice polymères, créant un réseau par percolation.

II.1.2 Propriétés physiques des nanocomposites à matrice polymère

L'ajout de nanoparticules dans une matrice de polymère peut apporter différentes propriétés d'usage à la matrice ⁵⁰⁻⁵², par exemple:

- ❑ Conduction de l'électricité. Si elles sont conductrices et si elles percolent, elles peuvent rendre un polymère conducteur (nanotube de carbone)
- ❑ Barrière aux gaz. Lorsque les charges lamellaires sont bien dispersées dans une matrice le chemin qu'un gaz doit parcourir pour arriver au cœur du matériau est plus sinueux (argiles) que sans charge.

Les nanoparticules peuvent également améliorer les propriétés thermomécaniques en créant des **matériaux d'interface**. Au sein d'un composite, on peut en fait distinguer trois phases : la matrice continue, la phase dispersée constituée par les charges et une zone interfaciale ou interphase. (**Figure 1.26**). L'interphase est la zone de la matrice polymère au contact de l'interface avec la charge, dans laquelle le comportement des macromolécules est modifié par la présence de la charge, son épaisseur est de l'ordre de la taille d'une macromolécule (pelote statistique de rayon de giration R_g) soit

quelques dizaines de nanomètres. Par opposition, la matrice est qualifiée de « bulk » (en masse) dans les zones où le comportement des macromolécules n'est pas affecté par la présence de charge.⁵³ Dans le cas des microcomposites, l'épaisseur de l'interphase est négligeable par rapport à la distance entre les particules et donc par rapport à la taille des zones « bulk ». (**Figure 1.26**)⁵⁴. On a donc une matrice polymère ayant des propriétés proches de celle du matériau « pur », renforcée par les particules (ou fibres sur la **Figure 1.26**). Au contraire dans le cas d'un nanocomposites, la distance entre les nanoparticules peut devenir du même ordre de grandeur, voir inférieure à l'épaisseur de l'interphase (rayon de giration d'une pelote statistique du polymère). Dans ces conditions, il n'existe plus de zone « bulk » et on a alors une matrice continue ayant les propriétés de l'interphase, renforcée par les nanoparticules.

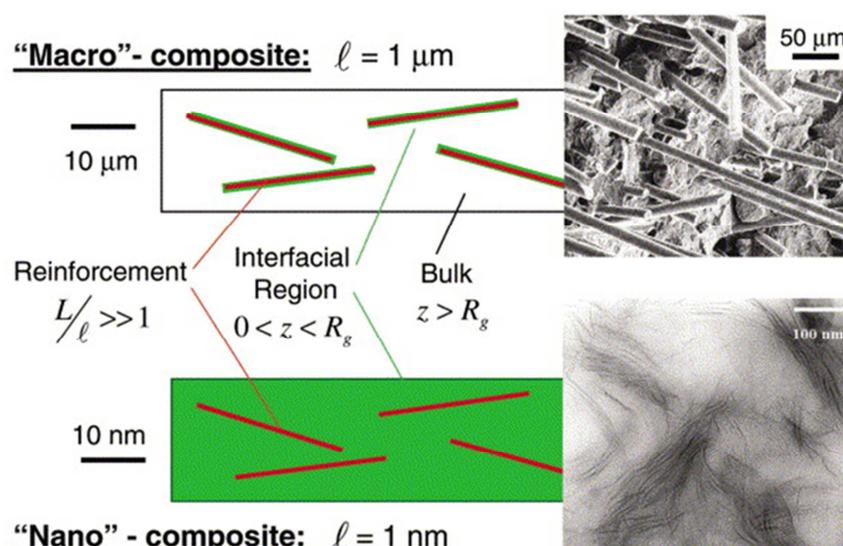


Figure 1. 26 Les nanocomposites, des matériaux d'interface⁵⁴

La modification du comportement des macromolécules dans la zone d'interphase fait l'objet d'un grand intérêt dans la littérature^{33, 53, 55-61} Deux phénomènes sont souvent observés : la température de transition vitreuse peut augmenter ou diminuer.^{55, 56} (et la relaxation segmentale associée ralentir ou s'accélérer). Le ralentissement ou l'accélération de la relaxation segmentale dépend avant tout de la nature des interactions entre les charges et la matrice qui peuvent être attractives ou répulsives.⁶⁰ La mouillabilité des charges intervient aussi. Celle-ci dépend entre autre de la masse molaire des macromolécules (sur des nanoparticules greffées par des macromolécules de différentes masses molaires), plus elles sont petites, plus la mouillabilité est bonne et donc la température de transition vitreuse est augmentée. Au-dessus d'une masse critique, la mauvaise mouillabilité fait décroître la température de transition vitreuse.⁵⁶ Des études montrent que dans un système d'argile en présence de PEO, les chaînes qui se situent entre les argiles ne relaxent pas alors que les chaînes à l'extérieur relaxent à plus faible température que la matrice pure.⁶¹

Quant à la modification du vieillissement physique, il semble lié à la modification de la relaxation segmentale mais pourrait aussi être dû à des contraintes topologiques.⁵⁷ Globalement, il en résulte une modification du comportement thermomécanique dynamique (temps courts) et statique (temps longs) de la matrice polymère.⁵⁷

Ces phénomènes complexes ne sont cependant pas encore totalement élucidés. Une analogie entre les nanocomposites et les films minces de polymère déposés sur des substrats a été proposée qui permet d'expliquer la majorité des phénomènes.^{56, 57}

D'autres travaux menés par analyse mécanique dynamique mettent en évidence la formation dans certains cas de réseaux physiques par adsorption des chaînes sur plusieurs nanoparticules, ce qui ralentit leur diffusion/reptation.³³

Pouvoir modifier les propriétés de relaxation de la matrice est particulièrement intéressant dans l'étude de polymères à mémoire de forme car la recouvrance de forme et la contrainte de relaxation sont des processus de relaxation (retour d'un état instable vers un équilibre).

II.1.3 Influence des nanoparticules sur les propriétés de mémoire de forme

Dans le cas des nanocomposites à mémoire de forme, les nanoparticules peuvent être utilisées pour avoir une nouvelle gamme de stimuli. L'ajout de magnétite⁶² permet d'avoir un stimulus magnétique l'ajout de nanotubes de carbone permet d'en avoir un électrique.^{6, 63} Des nanoparticules telles que des montmorillonites peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés thermomécaniques des nanocomposites à mémoire de forme. Elles peuvent rehausser le module E et augmenter la contrainte de relaxation. Le cas de nanocomposites (**Figure 1.27**) ayant pour matrice du polyuréthane et pour charges renforçantes des montmorillonites semble le prouver.

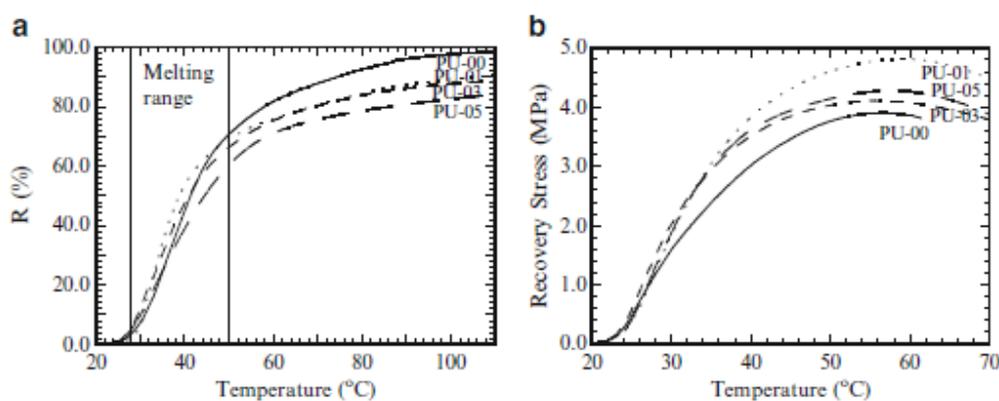


Figure 1. 27 Contrainte de relaxation recouvrance de forme et contrainte de relaxation de nanocomposites MMT PU⁶⁴

La contrainte de relaxation peut être augmentée de 25 % en ajoutant 1 % MMT avec un abaissement du taux de recouvrance de 10%.⁶⁴ (Figure 1.27) De ce fait, l'ajout de nanoparticules d'argile dans la matrice d'amidon pour arriver à nos fins semble être pertinent.

Comme nous l'avons vu, les nanoparticules peuvent permettre de modifier les propriétés thermomécaniques d'une matrice. Outre leur effet renforçant, les nanoparticules peuvent avoir un effet sur la température de transition vitreuse à l'échelle macroscopique. L'écart entre la température de transition vitreuse du nanocomposite et la température de transition vitreuse de la matrice peut être négatif ou positif et les relaxations segmentales et/ou de diffusion-reptation modifiées de la même manière. Cependant, il est à l'heure actuelle difficile de prévoir l'impact des charges sur les relaxations de la matrice. Cette influence peut s'avérer intéressante pour modifier les comportements de relaxation de la matrice : relaxation de contrainte et recouvrance de forme. Nous avons choisi dans la suite de notre étude de nous focaliser sur une argile lamellaire : la montmorillonite (MMT) pour différentes raisons. Elle est hydrophile tout comme notre matrice amidon, naturelle et très utilisée pour le renforcement des polymères, ce qui en fait une particule modèle.

II.2 Nanocomposites polymère–argile

L'étude des argiles concerne de nombreux domaines, la géologie, le génie civil, la science des matériaux polymères notamment avec l'arrivée des nanocomposites. D'après l'association internationale pour l'étude des argiles et the Clay mineral society, les argiles sont des matériaux naturels faits de grains d'origine minérale de petite taille (micrométrique). Ces grains sont généralement plastiques lorsqu'un niveau d'eau suffisant est présent et très durs lorsqu'ils sont secs ou brûlés.⁶⁵

Pour les applications industrielles on distingue quatre grandes classes :

- Les bentonites (Montmorillonite...)
- Les Kaolins (Kaolinite...)
- La palygorskite et la sépiolite
- Argiles communes qui sont des mélanges d'argiles utilisés pour la poterie notamment

Dans notre étude nous avons utilisé des nanoparticules lamellaires: les Montmorillonites (MMT).

II.2.1 Les montmorillonites : des nanocharges lamellaires (MMT)

Les phyllosilicates sont des argiles lamellaires (sous forme de feuillet) contenant au moins une couche de silice. Ils sont essentiellement composés de silicium, d'aluminium, de magnésium de fer, d'oxygène et d'hydrogène. Les atomes de silicium s'assemblent avec des atomes d'oxygène pour former des tétraèdres de silice. Ces tétraèdres s'organisent sous forme de maille hexagonale pour former des couches qui peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres suivant deux dimensions. Une ou deux couches tétraédrique (T) de silice s'assemblent avec une couche octaédrique (O) de

Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou de Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) pour former des feuillets TO ou TOT respectivement.⁶⁶
⁶⁷ Dans les couches octaédriques, les sites octaédriques peuvent être tous occupés (Brucite), on parle alors de couches tri octaédriques. Il peut également y avoir seulement quatre sites sur six occupés, des sites sont vacants, on parle alors de couches di octaédriques (Gibbsite). (**Figure 1.28**)

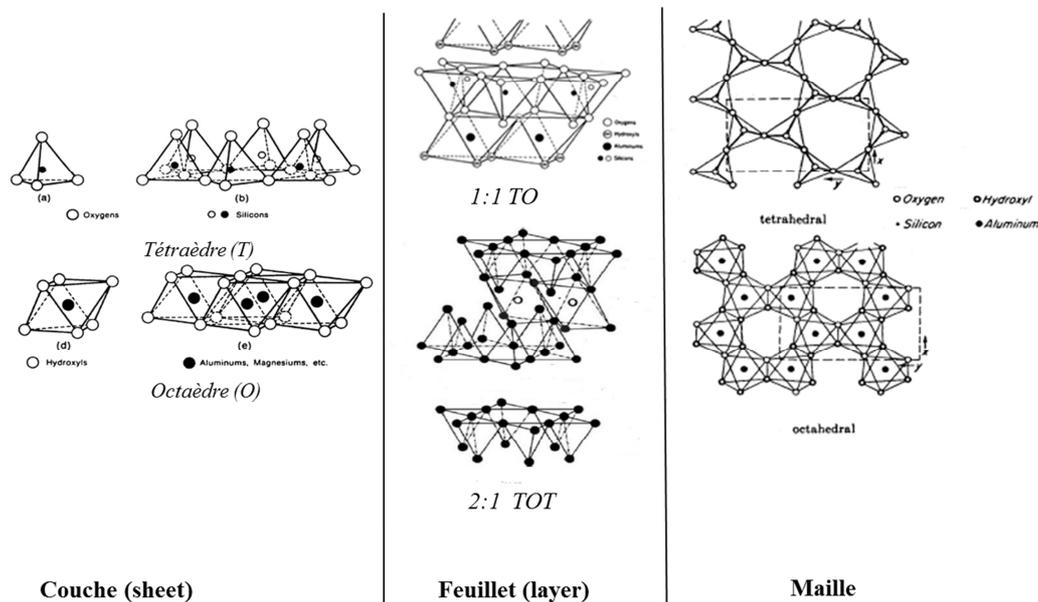


Figure 1. 28 Structure des couches et des feuillets des phyllosilicates⁶⁸

Au sein des couches, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître. Les atomes d'aluminium et de silicium peuvent être substitués par des atomes de valence plus faible tels que : le magnésium, le fer, le manganèse. Il en résulte un déficit de charge des feuillets, des cations compensateurs viennent se placer au voisinage des feuillets d'argile. Les feuillets s'empilent, l'espace qui se situe entre les couches est nommé espace inter foliaire. Les groupes et sous-groupes sont définis en se basant sur :

- ❑ La combinaison des couches au sein des feuillets: 1:1 ou 2:1
- ❑ La nature des cations octaédriques et tétraédrique
- ❑ La charge des feuillets
- ❑ Le type de matériel inter foliaire (eau, cations)
- ❑ La combinaison des feuillets
- ❑ La composition chimique des couches

Dans le cas des montmorillonites, l'aluminium (Al^{3+}) peut être substitué essentiellement par des atomes de magnésium mais également par des atomes de fer (Mg^{2+} , Fe^{2+}).⁶⁹ La formule chimique est alors la suivante^{69, 70} : $(\text{M}_y^+ * n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}^{3-2y}\text{Mg}_y^{2+})\text{Si}^{4+}\text{O}(\text{OH})_2$ avec M le cation compensateur. Comme l'illustre la formule chimique, la MMT contient de nombreux groupements hydroxyles,

permettant la formation de liaisons hydrogène. La MMT est dioctaédrique. Les feuillets d'argiles sont empilés sous forme de tactoïdes contenant une dizaine de feuillets (**Figure 1.29**).

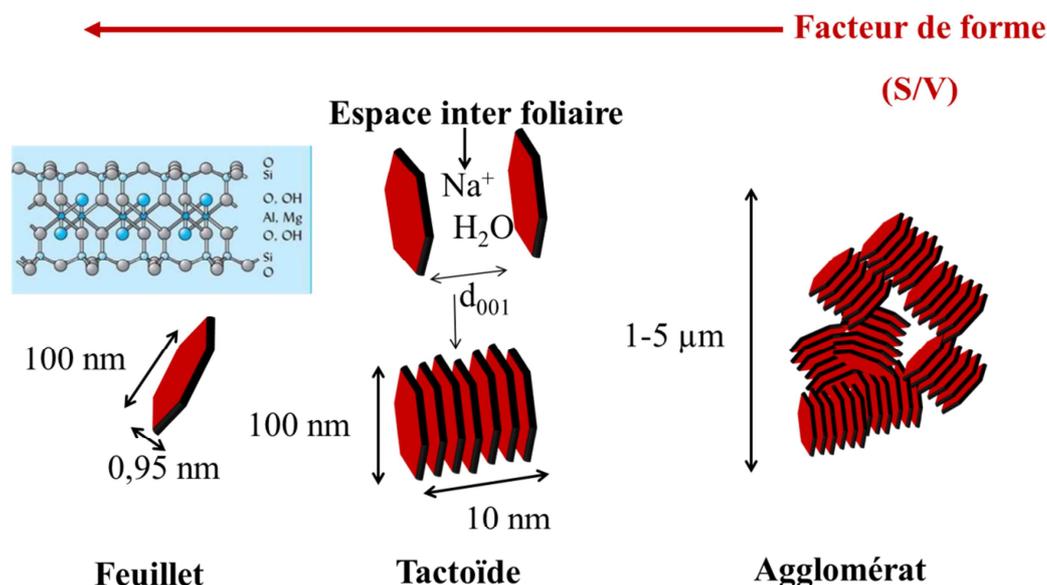


Figure 1. 29 Organisation des feuillets d'argile : de l'agrégat à la nanoparticule

Dans l'espace qui les sépare, se trouvent des cations hydratables de différentes natures. Leur capacité à s'hydrater varie : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$.⁶⁹ Les ions permettent à l'eau de pénétrer entre les feuillets.⁷¹ Cette pénétration induit une augmentation de l'espace inter foliaire. Une étude des argiles par diffraction des rayons X permet d'avoir accès à la distance basale d_{001} (**Figure 1. 29**). Elle est égale à l'épaisseur du feuillet plus l'épaisseur de l'espace inter foliaire. A faible humidité, la distance qui sépare les feuillets est égale à 0 nm, à haute humidité ($a_w=0,97$), elle peut atteindre 0,8 nm.⁷² Des forces de cohésion permettent aux tactoïdes de s'agglomérer entre eux pour former des agglomérats de quelques microns de diamètre (**Figure 1.29**). D'un point de vue cristallographique, les montmorillonites sont des cristaux tridimensionnels ou bidimensionnels. Tridimensionnels s'ils se trouvent sous forme de tactoïdes et bidimensionnels lorsqu'ils se trouvent sous forme de monofeuillets. L'empilement des feuillets n'est pas parfait ce qui implique que seuls les plans (00l) et (hk0) diffractent.⁷³ La structure est monoclinique $a = 5,17\text{Å}$, $b = 8,94\text{Å}$, $c = 9,95\text{Å}$ $\beta = 99,54^\circ$ avec un groupe de symétrie $C_{2/m}$. (**Figure 1.30**)

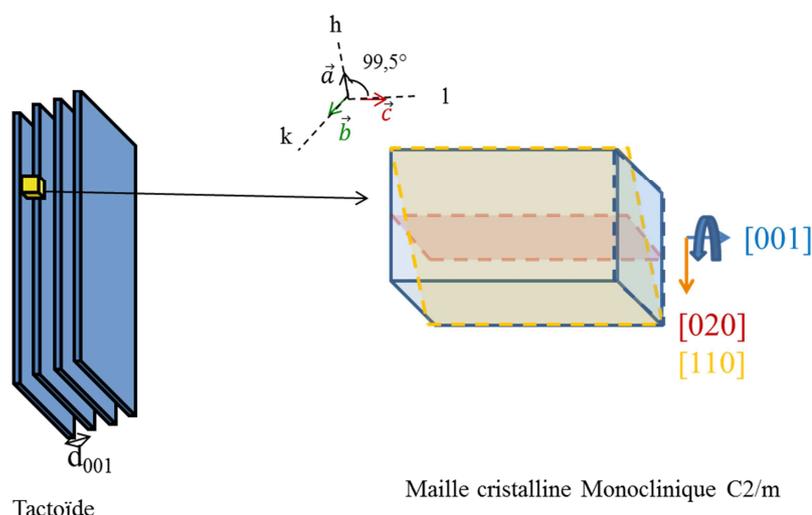


Figure 1. 30 Représentation cristalline de la maille cristalline des MMT

Parmi les intérêts des MMT, on peut noter avant tout que lorsqu'elles sont parfaitement exfoliées, elles peuvent développer une surface extérieure de l'ordre de $800 \text{ m}^2/\text{g}^{69}$ et donc favoriser la formation d'interface/interphase avec la matrice polymère. Un autre avantage lié à leur morphologie est que la distance inter particulaire dans la matrice peut être de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour des concentrations supérieures à 3%MMT.

II.2.2 Procédé d'élaboration des nanocomposites : cas des montmorillonites

II.2.2.1 Affinité avec la matrice polymère et état de dispersion des argiles

De manière générale les argiles sont agglomérées à l'état naturel, il est nécessaire de les désagglomérer et de les disperser dans la matrice polymère pour obtenir une bonne distribution et une bonne dispersion des nanoparticules de manière à maximiser la surface de contact entre les MMT et la matrice et à minimiser la distance inter particulaire. (**Figure 1.31**)

Le procédé de mélange a une influence sur l'état de dispersion final des argiles. Si à la suite du procédé les MMT restent agglomérées, la morphologie est qualifiée d'immiscible, dans ce cas on obtient un microcomposite. Dans le cas où les macromolécules pénètrent entre les feuillets, le composite peut être qualifié d'exfolié ou d'intercalé. Il est exfolié si les feuillets deviennent indépendants les uns des autres et intercalé si un ordre entre les feuillets persiste. Nous introduisons ici un état intermédiaire dans lequel les macromolécules ne pénètrent pas entre les feuillets mais où les tactoïdes sont désagglomérés, dans ce cas le matériau est tout de même un nanocomposite puisque l'épaisseur des tactoïdes est de l'ordre de 10 nm.

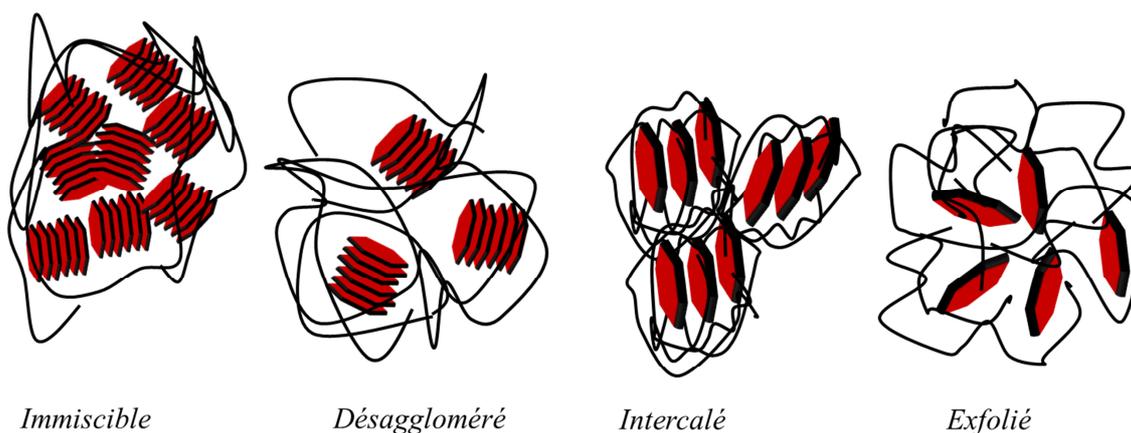


Figure 1.31 Etats de dispersion des Montmorillonites dans une matrice polymère

Si les MMT sont placées en solution ou dans une matrice polymère à l'état fondu, un cisaillement (**Figure 1.32**) ou des ultrasons peuvent permettre de les désagglomérer. Il est nécessaire que les interactions entre le solvant ou la matrice avec les argiles soient favorables pour augmenter la stabilité de la dispersion. C'est le cas pour les polymères polaires et en particulier pour l'amidon, qui présente de nombreux groupements hydroxyles. L'intercalation ou l'exfoliation nécessitent la diffusion des macromolécules dans l'espace inter foliaire, il faut donc être à l'état fondu ou en solution. (**Figure 1.32**). Cette diffusion n'est pas aisée dans le cas des polymères, car elle implique une contrainte stérique des macromolécules ce qui induit une pénalité entropique. Pour aboutir à l'exfoliation, il faut vaincre les forces : ioniques, polaires et de Van der Waals présentes entre les feuillets d'argile. Plusieurs voies permettent de favoriser le bon mélange des argiles avec la matrice : l'intercalation directe, l'intercalation indirecte, la polymérisation in situ.^{52, 74}

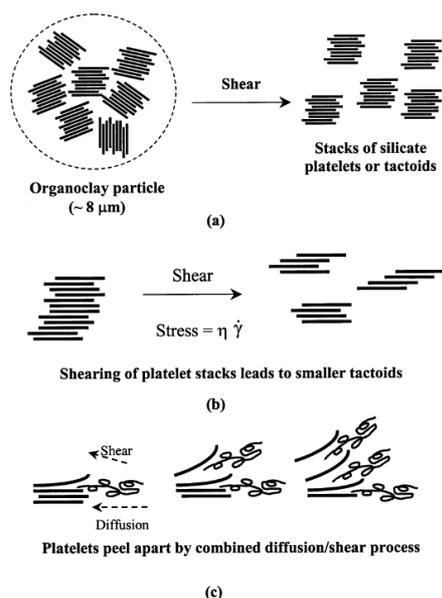


Figure 1.32 Les Mécanismes impliqués dans la délamination à l'état fondu⁷⁵

La méthode d'intercalation **directe** consiste à mettre les argiles en solution polaire avec un polymère polaire. L'augmentation de l'espace inter foliaire favorise la bonne diffusion du polymère entre les feuillets, ce procédé est très efficace à faible concentration (<5% de matière sèche) pour des molécules polaires. Les argiles peuvent également être mélangées avec des argiles directement à l'état fondu. Ce procédé est moins efficace, mais présente l'avantage d'être continu et industrialisable (**Figure 1.33**).

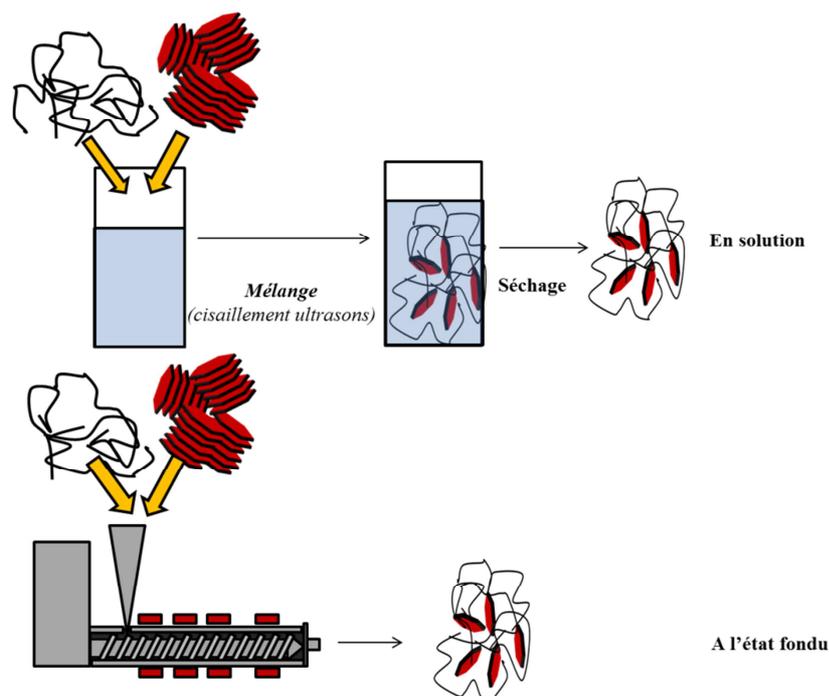


Figure 1. 33 Méthode d'intercalation indirecte

II.2.2.2 Utilisation de surfactants : modification par échange d'ion

L'intercalation **indirecte** consiste à modifier la surface des argiles avec des sels d'ammonium quaternaire organiques. Ces sels contiennent un azote chargé positivement et une chaîne organique. Les argiles et les ammoniums quaternaires sont placés en solution aqueuse, l'ammonium quaternaire doit être en excès pour remplacer les cations présents dans l'espace interfoliaire. (**Figure 1.34**) Les chaînes organiques permettent d'améliorer la compatibilité entre la matrice et les charges, et également de limiter les interactions attractives entre les feuillets. Les argiles sont ensuite mélangées à la matrice par voie fondue : par extrusion ou à l'aide d'un mélangeur interne.

La partie organique des sels doit avoir une bonne compatibilité avec la matrice pour que cette modification soit efficace. Lors de l'évacuation du solvant, elles sont contraintes stériquement, leur entropie est alors faible. ⁷⁴ Lors du mélange avec le polymère, si l'affinité du bout de chaîne de l'ammonium quaternaire avec la matrice est bonne, la perte d'entropie liée à la pénétration des

macromolécules entre les argiles est contrebalancée par le gain entropique des petites chaînes des ammonium quaternaires contraintes par les argiles.⁷⁴

L'utilisation de l'extrusion bi-vis permet d'optimiser la dispersion. Une littérature vaste et de nombreux brevets existent sur le sujet. Nous avons cependant choisi de ne pas développer ce sujet, traité dans de nombreux travaux de thèse : les travaux de Lertwimolnun par exemple.⁷⁶ On retiendra cependant que l'extrusion bivi-vis présente l'avantage de permettre de combiner un cisaillement important pour la désagglomération des tactoïdes, une diffusion suffisante pour permettre la dispersion et l'exfoliation. Dans notre cas, nous verrons que ce procédé sera simulé par un micromélangeur bivi-vis, permettant de privilégier l'une ou l'autre de ces conditions.

Il existe d'autres méthodes notamment la polymérisation in situ, cette méthode n'est pas détaillée dans cette partie. Le même principe peut être utilisé avec des ionomères (polymères chargés), cette méthode a notamment été utilisée directement et indirectement pour modifier des argiles par de l'amidon cationique pour former des nanocomposites amidon argiles.^{77, 78}

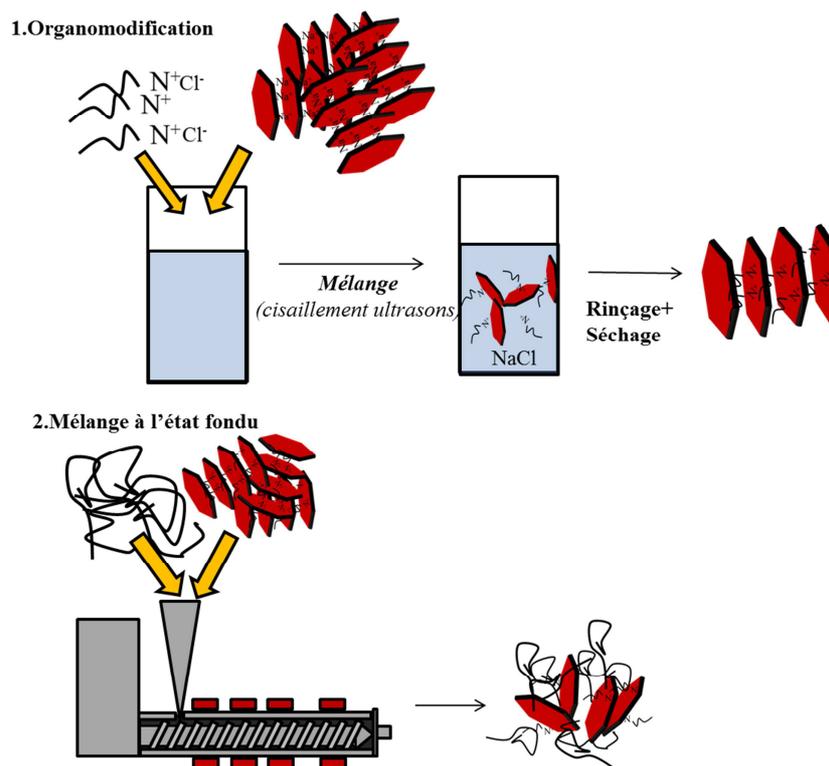


Figure 1. 34 Procédé indirecte

II.2.3 Caractérisation structurale des nanocomposites polymère –argile

L'étude de la qualité de la dispersion des charges dans la matrice peut être en premier lieu étudiée à l'œil nu, par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage. A l'œil nu, la transparence du matériau peut renseigner sur l'état de dispersion, un nanocomposite peut être transparent quand les charges sont parfaitement dispersées. La microscopie optique et la microscopie électronique permettent de rendre compte de la présence d'agglomérats.⁷⁹ D'autres techniques permettent de connaître l'état de dispersion des charges dans la matrice à l'échelle nanométrique : la rhéologie, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Enfin, l'étude microscopique peut être couplée au calcul pour rendre compte de l'homogénéité de la distribution et de la dispersion.

II.2.3.1 Rhéologie

L'étude par rhéologie consiste à soumettre le nanocomposite à une sollicitation sinusoïdale aux faibles déformations et à haute température dans le domaine d'écoulement du matériau. Une étude a été réalisée sur un polypropylène mélangé avec un mélangeur interne à un polypropylène sur lequel sont greffées des fonctions d'acide maléique (PE-g-M) avec 5% MMT cloisite 20A. Durant l'élaboration, différents temps de séjour ont été employés pour former les nanocomposites, plus le temps était élevé plus l'état de dispersion l'était également. Son impact sur les propriétés est directement visible par rhéologie (**Figure 1.35**).

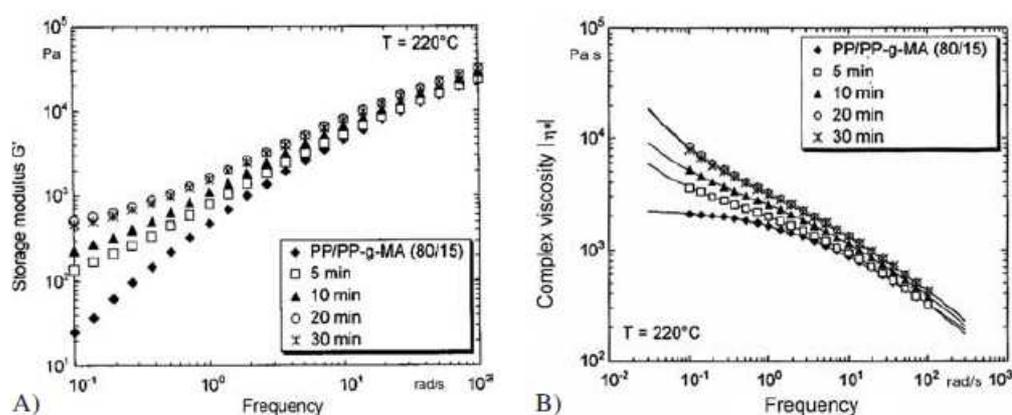


Figure 1.35 Etude rhéologique de l'état de dispersion de MMT cloisite 20 A dans un mélange de PP avec du PE-g-Ma (5/15/80)⁸⁰

Pour des faibles fréquences d'oscillation, le matériau vierge s'écoule, le module de conservation est alors inférieur à 10⁵ Pa et atteint 10 Pa pour des fréquences faibles 0,1s. En présence d'un réseau percolant de charges ou d'interphases, un plateau est atteint pour le module de conservation, la rigidité est alors supérieure à 10² Pa. Le module de la viscosité complexe est quant à lui augmenté en présence de charges aux faibles fréquences de sollicitation. Cette technique présente

l'intérêt d'avoir un aperçu global de l'état de dispersion des charges dans tout le matériau. Son inconvénient est qu'il faut être à l'état fondu et donc à haute température. Dans le cas des polymères contenant de l'eau, les oscillations de faible fréquence nécessitent des temps d'acquisition longs et conduisent donc à la déshydratation du matériau. Elle n'est donc pas applicable à une matrice amidon. Un autre inconvénient est que pour des fractions massiques de charge élevée (10-15%), un réseau percolant peut être obtenu même si les charges sont mal dispersées. Pour connaître l'état de dispersion, il faut donc travailler sur des concentrations relativement faibles de l'ordre de 5%.

II.2.3.2 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X permet d'avoir accès à l'espacement inter foliaire au sein des tactoïdes par l'analyse de la diffraction des plans basaux (001). L'absence du pic associé à l'espacement inter foliaire est souvent associée à un état exfolié, état dans lequel les feuillets sont indépendants les uns des autres. Un décalage du pic associé vers des petits angles ou une grande distance entre plans diffractants est considéré comme étant dû à l'intercalation du polymère entre les feuillets. Cette technique ne renseigne cependant pas sur la distribution des argiles, et les séparations de phase ne sont pas détectables. Il est donc nécessaire d'avoir recours en parallèle à la microscopie électronique en transmission (voir ci-dessous). (**Figure 1.36**)

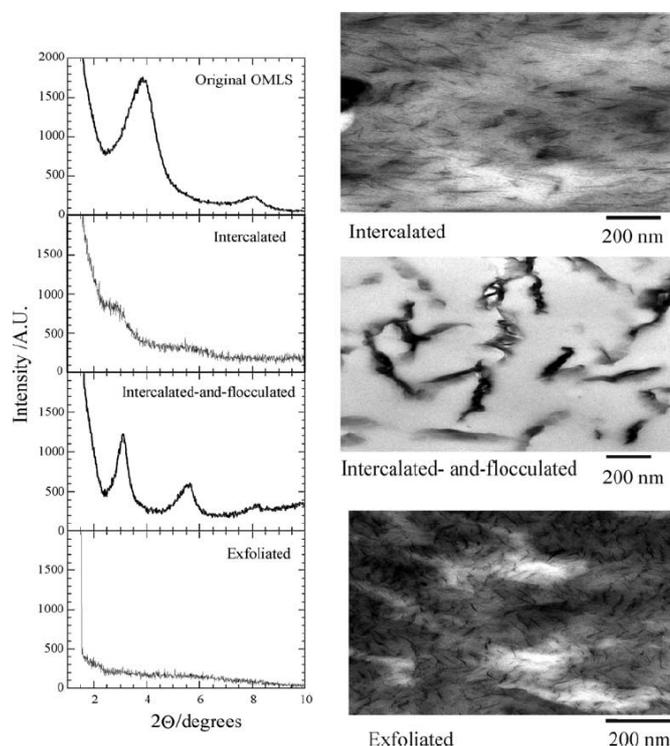


Figure 1. 36 Complémentarité de la diffraction des rayons et de la microscopie en transmission sur différents états de dispersion : intercalé-flocculé, intercalé et exfolié^{52, 81}

La connaissance de la structure cristalline des argiles permet de connaître l'orientation des feuillets dans la matrice par diffraction des plans (020) (110) qui sont des plans perpendiculaires au plan (001) (plan basal) et qui sont propres aux feuillets seuls.^{73, 82} L'orientation des argiles sous forme de tactoïdes ou exfoliées peut ainsi être étudiée.

II.2.3.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique est une technique dans laquelle un faisceau d'électrons traverse une coupe du nanocomposite d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. En réceptionnant les électrons sur un détecteur, une image peut ainsi être réalisée. Cette technique présente l'avantage de voir les argiles et leur répartition spatiale dans la matrice. Lors des études par microscopie électronique en transmission, l'élément de volume étudié est petit, il n'est donc pas forcément représentatif de l'ensemble du matériau. De plus pour faire cet élément de volume, il est nécessaire de couper un objet macroscopique en fines lamelles nanoscopiques. Le matériau est censé être fragile pour que la coupe respecte la trajectoire du couteau et évite donc que le matériau soit rompu dans une zone particulière. Cette technique ne doit pas être utilisée seule pour rendre compte de l'état de dispersion sauf si une étude statistique est réalisée. Elle est complémentaire de la diffraction des rayons X comme l'illustre la **Figure 1.36**.

II.2.3.4 Calcul de la distance inter particulaire

Une étude sur la dispersion de MMT modifiées exfoliées dans différentes matrices a été réalisée par microscopie électronique en transmission.⁸³ Les auteurs ont ensuite proposé un modèle qui correspondait à la distance inter particulaire en fonction du taux de MMT intégré dans la matrice observée MET. Ils ont fait usage du principe stéréologique, celui-ci permet de transposer des données obtenues sur une droite ou dans un plan et de les convertir en 3 dimensions. Ils considèrent que la fraction volumique (ϕ) des argiles est égale à la fraction linéique des argiles dans la matrice. (3) L'hypothèse est alors que la distance inter particulaire (d) est très supérieure à l'épaisseur effective du feuillet (d_0) et également que l'épaisseur du feuillet est très inférieure à la longueur des argiles dans les autres dimensions. Cette hypothèse est d'autant plus vraie que la fraction massique est faible (distance élevée) et que l'épaisseur des particules est faible (que l'état de dispersion est bon).

$$\phi = \frac{d_0}{d} \quad (3)$$

Ils déduisent la distance inter particulaire en calculant la fraction volumique du matériau. (4)

$$d = \frac{d_0}{\phi} = d_0 * \frac{\frac{w}{\rho_{30B}} + \frac{1-w}{\rho_{matrice}}}{\frac{w}{\rho_{30B}}} \quad (4)$$

Avec w la fraction massique d'argile, ρ_{30B} la masse volumique des argiles modifiées utilisées et $\rho_{matrice}$ la masse volumique de la matrice. Ils ont ensuite tracé le modèle calculé et l'ont comparé aux

valeurs obtenues lors de leur étude par MET. Ils ont obtenu une très bonne corrélation entre le modèle et leurs observations. (Figure 1.37)

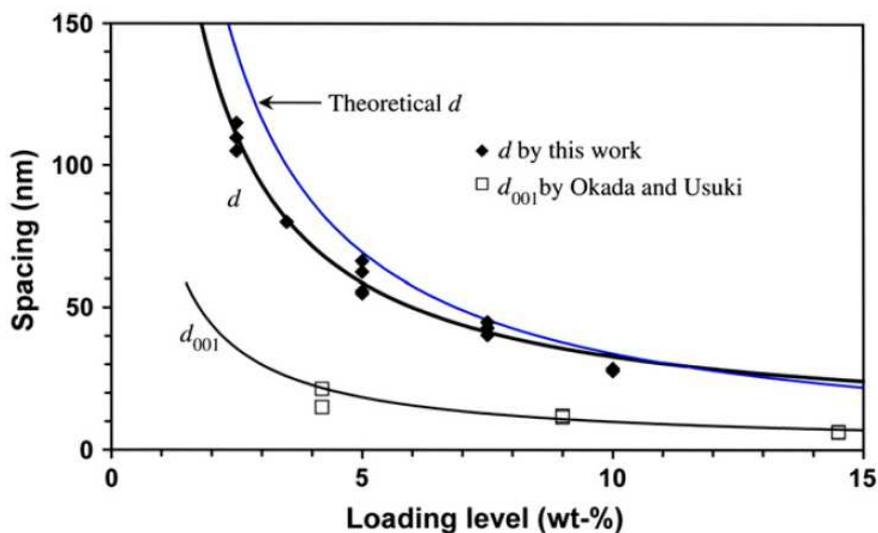


Figure 1. 37 Distance inter particulaire en fonction du taux de MMT⁸³

II.2.4 Nanocomposites amidon-argile

L'objectif de cette partie est de présenter les différents procédés existants utilisés pour disperser les argiles dans une matrice d'amidon et les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus. Les premiers travaux sur les nanocomposites amidon-argile semblent remonter au début des années 2000, avec un article sur un amidon renforcé par des kaolins publié par de Carvalho et al.⁸⁴ en 2001. L'état de dispersion observé par microscopie électronique à balayage était mauvais, des agrégats de 10 μm étaient visibles le matériau obtenu était alors un microcomposite,⁸⁴ 30% d'argile étaient nécessaires pour obtenir un renforcement notable de la matrice. S'en sont suivis d'autres travaux sur des argiles lamellaires (Montmorillonites, kaolins, hectorite) ou fibrillaires (sépiolite)⁸⁵ dispersées dans de l'amidon seul⁸⁶ ou dans des mélanges amidon polyesters par exemple.⁸⁷⁻⁸⁹ Ces travaux ont abouti à des nanocomposites dont les propriétés thermomécaniques et de prise d'eau étaient modifiées pour des teneurs de l'ordre de 5% MMT.^{90, 91}

Globalement, si l'on exclut les travaux dans lesquels la matrice contient un autre polymère que l'amidon (mélanges amidon/polyester par exemple) ou d'autres argiles que les MMT, les articles publiés sur les nanocomposites amidon/MMT sont relativement rares (quelques dizaines). Par ailleurs, si l'on regarde les équipes de recherche concernées, on arrive à une dizaine (certaines ayant publié plusieurs travaux sur ces systèmes). Nous avons choisi de focaliser notre attention sur ces articles.

Certains s'intéressent essentiellement à l'élaboration et la structure avec différentes techniques de caractérisation : TEM, SAXS, RMN, IR.⁹²⁻⁹⁴ D'autres vont de l'élaboration aux propriétés thermomécaniques finales. Ces dernières nous intéressent particulièrement puisqu'elles peuvent nous

renseigner sur le renforcement effectif de la matrice d'amidon. Nous avons sélectionné sept travaux (**Tableau 1.4**), nous en détaillerons trois pour les choix des procédés, les autres nous permettront d'évaluer l'impact des argiles sur les propriétés thermomécaniques.

- Le premier concerne l'utilisation d'argiles modifiées. Cette étude a été réalisée sur un système d'amidon plastifié par du glycérol en présence de Montmorillonites modifiées et non modifiées. Elle a été publiée par Park et al. en 2002.⁹¹ Elle montre que l'utilisation de MMT modifiées conventionnelles ne permet pas d'améliorer l'état de dispersion, qui semble meilleur sans modification qu'avec. L'utilisation de surfactants organophiles empêche la bonne affinité chimique entre l'amidon et les argiles. Dans le cas des surfactants hydrophiles, la partie ionique et la partie organique du surfactant ont une bonne affinité avec les argiles, la dispersion des argiles n'est donc pas favorisée.⁵¹
- Le deuxième concerne l'utilisation d'un ionomère : l'amidon cationique. Une stratégie particulièrement intéressante pour disperser les argiles dans l'amidon a été développée en 2001 par H Fischer et S Fischer et a abouti au dépôt d'un brevet.⁹⁵ Elle consiste à remplacer les cations présents au voisinage des argiles par de l'amidon cationique (amidon contenant des ammonium quaternaires) et ensuite à mélanger ces argiles organomodifiées à de l'amidon natif par extrusion. En 2009, deux méthodes ont été étudiées pour appliquer ce procédé à un amidon de blé.^{77, 78, 85} Dans une première étude, l'échange cationique a été réalisé en solution, les argiles obtenues ont par la suite été lyophilisées donc séchées. La poudre obtenue a été mélangée à de l'amidon plastifié par du glycérol, le tout a ensuite été mélangé et fondu à l'aide d'un mélangeur interne. Dans une deuxième étude cet échange a été réalisé dans un mélangeur interne, le produit récupéré a ensuite été mélangé à l'amidon natif. L'état de dispersion étudié dans les deux cas par diffraction des rayons X révèle que la modification a été réalisée avec succès. Toutefois une étude par microscopie électronique en transmission a révélé une séparation de phase probablement due, d'après les auteurs, à la présence de glycérol (**Figure 1.38**). Cependant, les auteurs n'ont pas montré d'image de TEM d'un nanocomposite obtenu sans amidon cationique pour prouver qu'effectivement ce constat provenait du compatibilisant. Les propriétés mécaniques présentées dans le **Tableau 1.4** démontrent qu'il y a malgré cette séparation de phase une amélioration des propriétés mécaniques. On peut espérer obtenir des propriétés mécaniques nettement meilleures sans plastifiant.
- Dans le troisième, les nanocomposites sont élaborés **sans plastifiant** autre que l'eau (une des seules) . Dans ce travail de Dean et al.^{96, 97}, les nanocomposites réalisés font intervenir des argiles non modifiées. L'état de dispersion final n'est pas optimal les argiles ne sont pas totalement dispersées, des agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres sont présents. (**Figure 1.38**) Cependant, la distribution est bonne, l'espace semble être bien occupé et les propriétés

mécaniques à l'état vitreux sont améliorées. Par contre les propriétés thermomécaniques n'ont pas été étudiées.

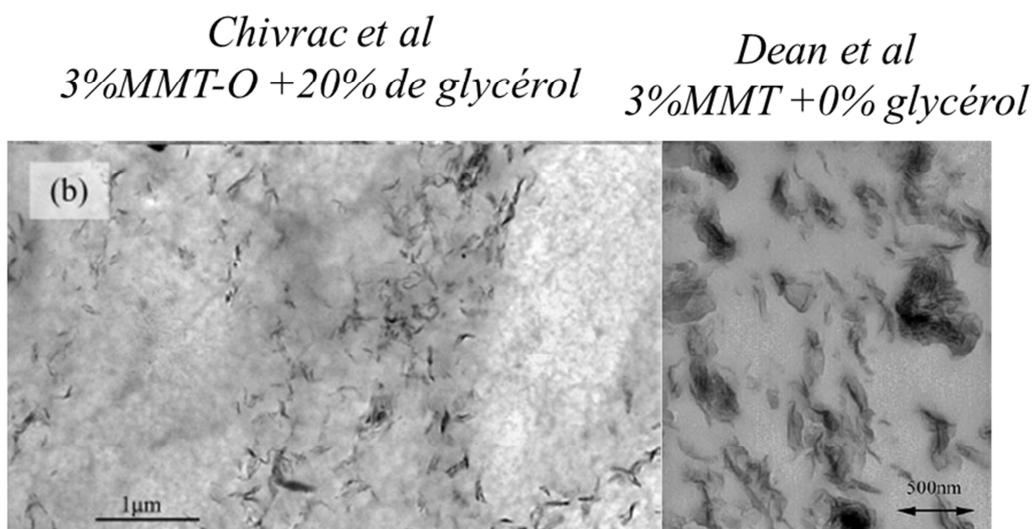


Figure 1. 38 Observation microscopique de Dean et al. (non plastifié, 3,2% MMT non modifié) et Chivrac et al. (amidon plastifié 3%MMT organomodifiées)^{78, 96} (échelles différentes)

Les autres travaux font intervenir essentiellement des argiles non modifiées intégrées dans la une matrice d'amidon plastifiée par du glycérol ou d'autres plastifiants non volatiles par : extrusion, casting, avec un mélangeur interne ou par injection. (**Tableau 1.4**) De manière générale, il n'est pas aisé d'avoir un avis sur l'état de dispersion étant donné que bien souvent nous n'avons qu'un aperçu d'une petite zone de 50000 nm² par microscopie électronique en transmission. Les rayons X permettent de constater qu'il y a souvent une intercalation du glycérol entre les feuillets. Il est difficile de comparer les propriétés thermomécaniques entre les différents travaux car les plastifiants, les amidons, les procédés et les humidités de stockage varient. La présence de plastifiant peut amener les matériaux à recristalliser. Cependant, les résultats peuvent tout de même être comparés de manière relative en se basant sur les propriétés de l'amidon dans chacune des études. Nous aurons en premier lieu une approche qualitative puis une approche quantitative.

Ce tableau permet de constater que la déformation à la rupture est faiblement abaissée, et parfois légèrement augmentée en présence de MMT (études 1. et 5.). Ce constat est particulièrement intéressant dans l'optique d'élaborer des matériaux à mémoire de forme. En effet il est nécessaire de pouvoir déformer le matériau de plusieurs dizaines de % pour la forme temporaire.

Les déformations à la rupture pour les matrices plastifiés sans argiles varient entre 30% (études :2 et 7) et 120% (étude :5).

| Groupe | Matrice | plastifiant ajouté | procédé | état de dispersion | propriétés mécaniques | | | |
|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|----------------|---------|----------------|
| | | | | | Compo | σ (Mpa) | E (Mpa) | ϵ (%) |
| 1.(Park, 2003) | pomme de terre | 30 % glycerol | mélangeur + injecteur | MMT-Na OK (TEM) pas de vue d'ensemble MMT 30B agglomérées (TEM) | Amidon | 2,6 | ? | 47 |
| | | | | | 2,5% MMT | 2,8 | ? | 49 |
| | | | | | 5% MMT | 3,3 | ? | 57 |
| | | | | | 10% MMT | 3,2 | ? | 52 |
| | | | | | 5% MMT-30B | 2,8 | ? | 45 |
| 2.(Chivrac et al. 2008) | blé | 30% glycérol | mélangeur | RX pic résiduel (pas de MET) | amidon | 2,2 | 28 | 32 |
| | | | | | 3% MMT | 2,3 | 36 | 27 |
| | | | | | 6% MMT | 1,9 | 39 | 21 |
| 2.(Chivrac et al.2008) | blé +amidon cationique | 30% glycérol | mélangeur | séparation de phase provenant du glycérol (MET) Absence de pic aux X | 3% MMT acat | 2,4 | 39 | 33 |
| | | | | | 6% MMT acat | 2,6 | 47 | 33 |
| 3.(Dean et al. 2007) | maïs riche en amylose | | extrudeuse bi-vis | agglomérats de 100 nm(TEM) | Amidon | 25 | 2000 | 8 |
| | | | | | 3% MMT | 55 | 5000 | 7 |
| 4.(Cyras et al. 2008) | pomme de terre | 30% glycérol | casting | Pic de diffraction intense | amidon | 3,3 | 30 | 63 |
| | | | | | 2% MMT | 3,1 | 30 | 55 |
| | | | | | 3% MMT | 3,2 | 150 | 38 |
| | | | | | 5% MMT | 5,2 | 196 | 47 |
| 5.(Huang et al. 2005) | Maïs | 30% urée /formamide/ acide citrique | extrusion | Pas de pic de diffraction | amidon | 4,5 | ? | 110 |
| | | | | | 2% MMT | 13,5 | ? | 114 |
| | | | | | 5% MMT | 21,1 | ? | 135 |
| | | | | | 8% MMT | 22 | ? | 108 |
| | | | | | 10% MMT | 25 | ? | 101 |
| 6.(Mondragon et al. 2008) | riche en amylose | 30% glycerol | casting | Pic de diffraction intense | amidon | 11 | 400 | 23 |
| | waxy | | | | 10% MMT | 14 | 400 | 23 |
| | normal | | | | amidon | 1 | 50 | 25 |
| | | | | | 10% MMT | 7 | 350 | 10 |
| | | | | | amidon | 5 | 250 | 35 |
| | | | | | 10% MMT | 13 | 325 | 30 |
| 7.(Aouada et al. 2011) | maïs | 30% glycerol | mélangeur | RX pic résiduel (WAXS) | Amidon | 1,5 | 8 | 34 |
| | | | | | 1% MMT | 2 | 7 | 31 |
| | | | | | 2% MMT | 2,3 | 11 | 40 |
| | | | | | 3% MMT | 2,4 | 15 | 36 |
| | | | | | 5% MMT | 2,8 | 24 | 38 |

Tableau 1. 4 Propriétés mécaniques de nanocomposites amidon-MMT^{77, 78, 85, 90, 91, 98-102}

Au niveau du module E et de la contrainte, on constate qu'ils n'évoluent pas linéairement avec la concentration (Etudes :1, 5 et 6). Pour des faibles concentrations, ils n'augmentent pas ou peu (1-2%) pour des concentrations plus élevées (3-5%), ils augmentent et vers 10%MMT ils saturent. La question qui en découle est : cette non linéarité vient-elle d'un état de dispersion variable suivant la concentration ou une autre raison en est-elle l'origine ?

Un autre aspect intéressant est que pour un même procédé avec un amidon riche en amylose, un amidon normal et un amidon riche en amylopectine, l'utilisation de MMT permet ou pas d'augmenter le module. (étude.6). En présence d'amylose aucun gain n'est visible en présence de 10%MMT contrairement aux matériaux contenant de l'amylopectine (normal et waxy). La question qui en ressort est la suivante: cette différence vient-elle de l'état structural (cristallisation et état de dispersion des MMT) ou bien vient-elle de la morphologie des macromolécules (taille) qui sont différentes ?

En ce qui concerne les propriétés mécaniques l'amidon caoutchoutique a une contrainte maximale lors des essais mécaniques variant entre 1,5 MPa et 3 MPa, l'ajout de MMT permet d'obtenir des matériaux ayant des contraintes variant entre 3MPa et 5MPa. La déformation à la rupture d'un amidon plastifié est dans la majorité des études de l'ordre de 50%, mais elle peut atteindre 140% dans certaines conditions d'humidité.^{102,103}

Cette étude sélective de la bibliographie met en avant d'une part que les nanocomposites amidon-argile non plastifiés (autrement que par l'eau) ont été très peu étudiés, et d'autre part que les modifiants organiques classiques des montmorillonites sont peu efficaces pour leur dispersion. Une approche originale consistant à utiliser de l'amidon cationique semble donner de bons résultats dans une matrice amidon plastifiée. Nous proposons de l'utiliser dans le cas d'une matrice amidon non plastifiée.

Conclusion du chapitre 1

Cet état de l'art nous a amené à présenter différents aspects des connaissances actuelles sur les matériaux à base d'amidon et à les replacer dans le contexte de ce travail, dont l'objectif est d'élaborer des nanocomposites à matrice amidon possédant des propriétés de mémoire de forme, en maîtrisant les procédés de traitement thermomécanique d'extrusion, puis de mise en forme à chaud.

La possibilité de réaliser des matériaux à mémoire de forme à base d'amidon amorphe ouvre des perspectives d'applications nouvelles à haute valeur ajoutée pour le polymère naturel. Néanmoins, cela nécessite d'améliorer ses propriétés thermomécaniques à l'état caoutchoutique, par l'introduction de nanoparticules minérale dans le cas présent, mais aussi de prendre en compte certaines spécificités de l'amidon pour choisir la formulation et les conditions de transformation adéquates.

Le premier point que nous avons mis en avant est la complexité de la structure (macromoléculaire et cristalline) de l'amidon natif et sa variabilité selon l'origine botanique. Cela nous a amené à retenir l'amidon de pomme de terre comme modèle.

Un deuxième aspect spécifique de l'amidon est sa sensibilité à l'humidité relative de l'air, du fait de son hygroscopie, et l'influence de l'eau sur sa température de fusion lorsqu'il est à l'état natif d'une part ; et d'autre part sur sa température de transition vitreuse, une fois que l'état amorphe est obtenu, par fusion lors d'un procédé d'extrusion. Par ailleurs, si la température de stockage est trop proche de la température de transition vitreuse, le matériau peut recristalliser et perdre ses propriétés de mémoire de forme. Par conséquent, nous avons choisi de travailler sur une matrice amidon plastifiée uniquement par de l'eau. Pour la réalisation de matériaux à mémoire de forme à partir d'un amidon extrudé, la teneur en eau à 50% d'humidité relative (14% à l'équilibre) permet d'avoir une température de transition vitreuse $T_g = 70^\circ\text{C}$, ce qui a l'avantage de permettre la mise en forme (temporaire) à l'état caoutchoutique à des températures relativement faibles (par exemple $T = 90^\circ\text{C} > T_g$), puis de pouvoir figer la forme temporaire à 25°C , sans risque de recristallisation du matériau, y compris à plus forte humidité relative.

Parallèlement, nous avons choisi a priori d'utiliser des montmorillonites comme nanoparticules modèles, du fait de la littérature très vaste sur l'utilisation de ces nanoparticules lamellaires naturelles, modifiables par échange d'ion avec un surfactant, comme nanocharges renforçantes dans des matrices polymères, dont l'amidon amorphe. Néanmoins, l'examen de la littérature nous a montré que d'une part la quasi-totalité des travaux concernent des matrices amidon additivées par d'autres plastifiants que l'eau (glycérol notamment), et que d'autre part il existe peu de surfactants adaptés. Les seuls résultats probants semblent avoir été obtenus avec des amidons cationiques, sur lesquels notre choix s'est donc porté.

Chapitre 2 :

Développements expérimentaux et étude de l'amidon non renforcé

| | |
|---|----|
| Introduction | 57 |
| Remarques préliminaires sur la composition des matériaux | 58 |
| I. Matières premières et caractérisation | 59 |
| I.1 Matières premières et nomenclature | 59 |
| I.2 Structures cristallines initiales..... | 60 |
| I.2.1 Diffraction de rayon X sur des poudres..... | 60 |
| <i>I.2.1.1 Montage</i> | 60 |
| <i>I.2.1.2 Normalisation</i> | 61 |
| <i>I.2.1.3 Analyse des diffractogrammes</i> | 62 |
| I.2.2 Structure cristalline des argiles..... | 63 |
| I.2.3 Structure cristalline des amidons..... | 64 |
| I.3 Hygroscopie et influence de l'eau sur la déstructuration | 66 |
| I.3.1 Hygroscopie et distance interfoliaire des montmorillonites | 67 |
| I.3.2 Hygroscopie et température de fusion des amidons | 68 |
| II. Elaboration des bionanocomposites..... | 73 |
| II.1 Microcompounder bi-vis..... | 73 |
| II.2 Etude préliminaire de la déstructuration de l'amidon..... | 76 |
| II.2.1 Influence de l'EMS à 30% d'eau | 76 |
| II.2.2 Influence de la teneur en eau..... | 78 |
| II.2.3 Influence du procédé sur la distribution de masses moléculaires..... | 80 |
| II.3 Elaboration des mélanges amidon/eau/argile (sans surfactant) | 82 |
| II.3.1 Préparation des mélange contenant 30% d'eau sans surfactant (protocole 1)..... | 82 |
| II.3.2 Préparation des mélange contenant 42% d'eau sans surfactant (protocole 2)..... | 83 |
| II.4 Elaboration des mélanges amidon/eau/montmorillonite/surfactant (protocole 3) | 84 |
| II.4.1 Procédé « classique » en deux étapes..... | 84 |
| <i>II.4.1.1 Etape d'échange d'ion</i> | 84 |
| <i>II.4.1.2 Structure des Montmorillonites organomodifiées (MMT-O)</i> | 85 |
| <i>II.4.1.3 Etape d'extrusion</i> | 87 |
| II.4.2 Procédé en une seule étape d'extrusion (42% d'eau) (protocole 4) | 88 |
| III. Caractérisation des matériaux extrudés..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| III.1 Conditionnement préalable et teneur en eau..... | 89 |
| III.2 Analyse thermogravimétrique | 89 |
| III.3 Diffraction de Rayons X : structure et anisotropie des matériaux extrudés | 90 |
| III.3. 1 Banc de mesure..... | 90 |
| III.3.2 Traitement des données..... | 91 |
| III.4 Microscopie Electronique en Transmission | 93 |
| III.5 Calorimétrie différentielle à balayage | 94 |
| III.6 Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA) | 95 |
| III.7 Discussion sur les relaxations détectées par DSC et DMTA..... | 99 |
| IV Procédé d'élongation à l'état caoutchoutique et mémoire de forme | 101 |
| IV.1 Dispositif expérimental d'élongation à chaud..... | 101 |
| IV.2 Essais de traction..... | 102 |
| IV.2.1 Préparation des éprouvettes | 102 |
| IV.2.2 Essais de traction aux grandes déformations | 102 |
| IV.2.3 Protocole de déformation à chaud et caractérisation structurale après déformation | |
| IV.3 Etude de la recouvrance de forme et relaxation de contrainte..... | 104 |
| IV.3.1 Etude de la recouvrance de forme..... | 105 |
| IV.3.1.1 <i>Mise en forme temporaire</i> | 105 |
| IV.3.1.2 <i>Etude de la recouvrance et de la relaxation de contrainte isotherme</i> | 105 |
| IV.3.1.3 <i>Recouvrance de forme en bain d'huile</i> | 105 |
| IV.3.2.2 <i>Recouvrance en milieu humide</i> | 105 |
| IV.3.2.3 <i>Recouvrance au cours d'un balayage de température</i> | 106 |
| IV.3.3 Relaxation de contrainte | 107 |
| IV.3.3.1 <i>Relaxation de contrainte en milieu isotherme : bain d'huile</i> | 107 |
| IV.3.1.3 <i>Relaxation au cours d'un balayage de température (DMA)</i> | 108 |
| V. Optimisation de la mise en forme pour la relaxation de contrainte..... | 110 |
| V.1 Mise en forme temporaire..... | 110 |
| V.2 Influence des conditions d'élongation sur la structure | 111 |
| V.3 Influence de la structure sur la contrainte de relaxation | 112 |
| V.4 Lien entre le procédé de mise en forme et la contrainte de relaxation | 113 |
| Conclusion du chapitre 2 | 117 |

Introduction

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter les développements expérimentaux réalisés en vue de l'élaboration et de la caractérisation des bionanocomposites à mémoire de forme auxquels nous nous intéresserons dans le troisième et dernier chapitre du mémoire. Ces développements expérimentaux ont représenté une part très importante des travaux réalisés. Ils concernent à la fois les procédés de transformation et la caractérisation des matériaux.

Comme nous l'avons vu, l'obtention d'un matériau à mémoire de forme à partir de l'amidon natif fait intervenir deux procédés de traitement thermomécanique successifs (Figure 2.1) : Un procédé d'extrusion (a), qui permet de déstructurer l'amidon natif, afin d'obtenir une matrice amidon amorphe (et éventuellement d'y incorporer des nanoparticules); puis un procédé de mise en forme à chaud (b) à une température voisine ou supérieure à la température de transition vitreuse du matériau, suivi d'un refroidissement de manière à figer la forme temporaire.

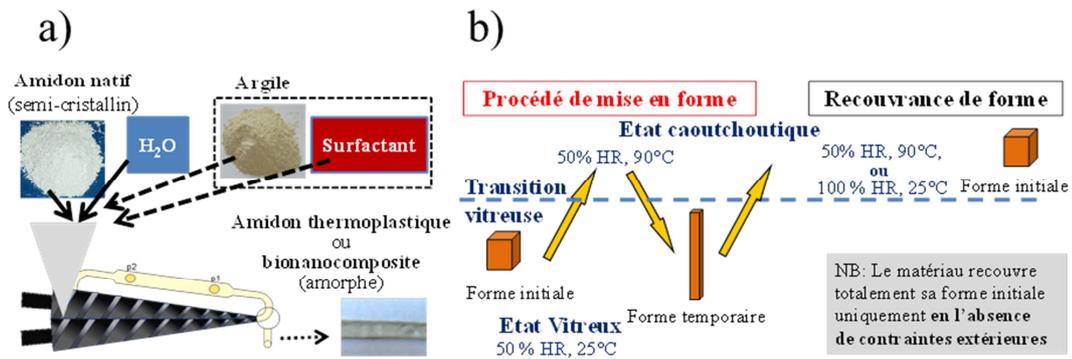


Figure 2. 1 Illustration des procédés conduisant aux matériaux à mémoire de forme, et de la recouvrance de forme : (a) Procédé d'extrusion simulé à l'aide du micromélangeur bi-vis ; (b) Procédé de mise en forme à chaud.

Nous allons donc décrire la mise au point de deux procédés modèles, à l'échelle du laboratoire : un procédé d'élaboration à l'aide d'un micromélangeur bi-vis permettant de simuler les conditions d'une extrusion bi-vis et un dispositif de traction en bain d'huile thermostaté, permettant de déformer de manière contrôlée les matériaux à des températures voisines de leur transition vitreuse. Ces deux procédés modèles seront ici utilisés pour l'élaboration d'amidon à mémoire de forme non renforcé pris comme modèle, ce qui nous permettra de définir les protocoles d'élaboration des bionanocomposites.

En ce qui concerne la caractérisation des matériaux, outre les techniques habituelles que nous rappellerons (DSC, DMTA, ATG, MET), les développements expérimentaux concerneront d'une part la caractérisation structurale par diffraction de rayons X, le but étant de pouvoir caractériser finement la structure des nanocomposites et leur anisotropie ; et d'autre part la caractérisation du phénomène de mémoire de forme pour lequel une étude sera menée sur l'amidon non renforcé.

Remarques préliminaires sur la composition des matériaux

Les matériaux que nous allons étudier contiennent une fraction inorganique (montmorillonite) et une fraction organique composée d'amidon, d'eau et éventuellement d'amidon cationique, utilisé comme surfactant. Pour les matières premières prises individuellement (amidon de pomme de terre, montmorillonites et amidons cationiques), nous exprimerons la **teneur en eau en base humide (b.h.) (1)**:

$$\text{Teneur en eau en base humide (\%)} = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{sèche}}}{M_{\text{initiale}}} (1)$$

Où : M_{initiale} est la masse d'un échantillon représentatif du produit considéré, et $M_{\text{sèche}}$ sa masse résiduelle après séchage.

Pour les formulations, nous pouvons exprimer la **teneur en eau globale (2)** et le **taux de charge inorganique global (3)**, calculés par rapport à la masse totale de l'échantillon :

$$\text{Teneur en eau globale (\%)} = \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{amidon}} + (M_{\text{amidon cationique}}) + M_{\text{eau}} + M_{\text{inorganique}}} (2)$$

$$\text{Taux de charge inorganique global (\%)} = \frac{M_{\text{inorganique}}}{M_{\text{amidon}} + (M_{\text{amidon cationique}}) + M_{\text{eau}} + M_{\text{inorganique}}} (3)$$

Où : M_{eau} , M_{amidon} , $M_{\text{amidon cationique}}$ et $M_{\text{inorganique}}$ sont les masses des différents constituants dans l'échantillon.

Néanmoins, pour faciliter certaines comparaisons entre les différentes formulations, nous serons amenés à calculer deux autres grandeurs :

Le **rapport eau / partie organique (4)**:

$$\text{Rapport eau / partie organique (\%)} = \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{amidon}} + (M_{\text{amidon cationique}}) + M_{\text{eau}}} (4)$$

Cette valeur sera particulièrement importante pour la mise au point du protocole d'extrusion, la teneur en eau influençant grandement la température de fusion de(s) amidon(s) ; et pour la comparaison des températures de transition vitreuse des échantillons extrudés.

- Le **rapport charge inorganique / matrice sèche (5)**:

$$\text{Rapport charge inorganique / matrice sèche (\%)} = \frac{M_{\text{inorganique}}}{M_{\text{amidon}} + (M_{\text{amidon cationique}}) + M_{\text{inorganique}}} (5)$$

Cette valeur sera particulièrement importante pour la comparaison des propriétés mécaniques des différentes formulations.

I. Matières premières et caractérisation

Nous allons commencer par présenter les matières premières utilisées pour l'élaboration des matériaux, et leurs propriétés. Certaines données proviennent directement des fiches produit des fournisseurs et de la littérature, d'autres ont été obtenues par nos soins. Nous avons en particulier caractérisé les structures cristallines de la montmorillonite et des amidons, ainsi que la fusion de ces derniers, en nous focalisant sur l'influence de l'eau. Le but est de parvenir à proposer des protocoles d'élaboration des bionanocomposites.

I.1 Matières premières et nomenclature

Les matières premières utilisées se présentent sous la forme de poudres hygroscopiques :

- ❑ L'amidon de pomme de terre utilisé a été fourni par la société Roquette frères. Il contient 20% d'amylose et 80% d'amylopectine. Sa teneur en eau est de l'ordre de 18% (b.h).
- ❑ La montmorillonite (MMT) produite par la société Nanocor (référence : MMT PGV) a été achetée chez Sigma Aldrich. D'après la fiche produit, les cations compensateurs sont des ions sodium Na^+ , la capacité d'échange cationique (CEC) étant de 1450 $\mu\text{équ/g}$. La masse volumique est de $2,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ pour une teneur en eau de 18% (b.h). Le facteur de forme des feuillets individuels (longueur sur épaisseur) est de l'ordre de 150 à 200. Si on considère une épaisseur de feuillet de l'ordre de 0,95 nm^{104} , cela correspond à des dimensions dans le plan de 100 à 130 nm.
- ❑ Les surfactant utilisés pour la modification des argiles sont des amidons cationiques de pomme de terre, gracieusement fournis par la société Roquette frères. Ces amidons modifiés sont généralement destinés à être utilisés dans l'industrie papetière. Leurs noms commerciaux sont : Hi Cat 1134A, Hi Cat 1214A et Hi Cat 1574A. Leurs capacités d'échanges cationiques (CEC) sont respectivement égales à 200 $\mu\text{équ/g}$, 300 $\mu\text{équ/g}$ et 800 $\mu\text{équ/g}$ (nombre de mole de charge par gramme). Cela correspond à des degrés de substitution moyens des fonctions hydroxyles de 0,3 ; 0,5 et 1,2 par unité répétitive (le degré de substitution maximum d'une unité répétitive étant proche de 3). La teneur en eau initiale est de l'ordre de 15 % (b.h) pour les trois grades.

Le **Tableau 2.1**, donne la nomenclature qui sera utilisée pour désigner ces différents constituants dans la suite du manuscrit, et rappelle leurs capacités d'échange cationique.

| Constituant | Nomenclature | CEC ($\mu\text{équ/g}$) |
|--------------------------|--------------|---------------------------|
| Amidon de pomme de terre | a | 0 |
| Montmorillonite PVG | MMT | 1450 |
| Hi Cat1134A | a200 | 200 |
| Hi Cat 1214A | a300 | 300 |
| Hi Cat 1574A | a800 | 800 |

Tableau 2. 1 Degré de substitution et capacité d'échange de l'amidon cationique CEC

I.2 Structures cristallines initiales

L'objectif est ici d'étudier les structures natives des argiles et de l'amidon avant le procédé d'extrusion pour pouvoir rendre compte ensuite des transformations induites par le procédé.

I.2.1 Diffraction de rayon X sur des poudres

I.2.1.1 Montage

Un diffractomètre Bruker D8 X-Ray (Madison,Wi) muni d'un détecteur 2D Gadds a été utilisé pour toutes les caractérisations structurales par diffraction des rayons X (**Figure 2. 2**). La source est une anode de cuivre. Une différence de potentiel de 40 kV (avec une intensité de 40mA) est appliquée entre l'anode et la cathode. Les électrons accélérés entrent en collision avec l'anode de cuivre, il en résulte une fluorescence X. Les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont sélectionnées par des miroirs de Gobel, un faisceau parallèle monochromatique ($\lambda = 0,154\text{nm}$) est obtenu. La raie $K_{\alpha 2}$ est supprimée numériquement lors de la réception du signal. Le faisceau parallèle est orienté sur l'échantillon. L'échantillon réémet un signal dans certaines directions préférentielles de l'espace. Suivant sa position et sa morphologie le détecteur permet de capter une partie du signal émis par l'échantillon. L'intensité est repérée par l'angle 2θ qui sépare la direction du faisceau incident et la direction d'émission. Notre détecteur 2D permet de recueillir toute l'intensité émise dans un angle solide (cône bleu sur la **Figure 2.2** .On obtient alors un diffractogramme donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . (**Figure 2.2**)

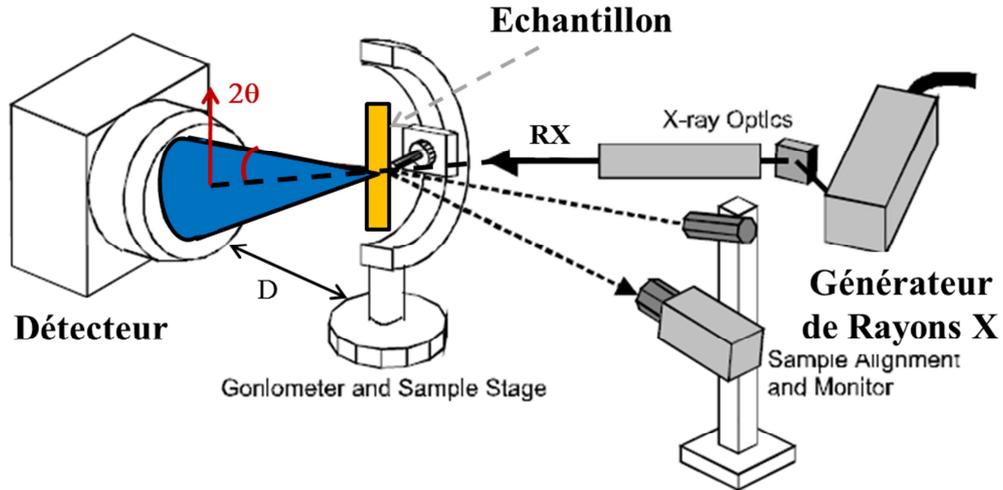


Figure 2. 2 Montage de diffraction des rayons X

La gamme angulaire interceptée varie avec la distance D séparant l'écran de l'échantillon. Trois montages sont utilisés, ils permettent d'obtenir différentes gammes de distance.

□ **Configuration dite « WAXS » (Wide Angle X-ray Scattering)** : $d_{\text{échantillon/écran}} = 10 \text{ cm}$ ($2\theta \in [3^\circ-35^\circ]$; $0,2 \text{ nm} < d < 3 \text{ nm}$), l'écran est décalé de 25° par rapport à la direction du faisceau incident. Bien que ce montage ne permette pas d'acquérir des données dans toutes les directions de l'espace il est intéressant pour étudier des matériaux isotropes, dont certaines dimensions cristallines sont petites

□ **Configuration dite « SAXS » (Small Angle X-ray Scattering)** : $d_{\text{échantillon/écran}} = 30 \text{ cm}$ ($2\theta \in [0,5^\circ-10^\circ]$; $1 \text{ nm} < d < 5 \text{ nm}$), ce système permet d'étudier des grandes distances entre plans diffractants (jusqu'à 10 nm). L'écran est perpendiculaire au faisceau entrant. Aux angles supérieurs à 5° , une perte d'intensité est visible.

□ **Configuration « Intermédiaire »** : $d_{\text{échantillon/écran}} = 8,7 \text{ cm}$ ($2\theta \in [2,7^\circ- 26^\circ]$ $0,3 \text{ nm} < d < 3,4 \text{ nm}$). L'écran est placé perpendiculairement au faisceau incident. Il permet d'avoir des informations sur l'orientation des plans diffractants.

1.2.1.2 Normalisation

Les diffractogrammes sont normalisés pour s'affranchir de l'effet des différences d'absorption causées par des différences d'épaisseur entre échantillons (6).

$$\text{Pour } 2\theta \in [a,b] \quad I \text{ normalisée} = \frac{I(2\theta)}{\int_a^b I(2\theta)d\theta} \quad (6)$$

La **Figure 2.3** présente les diffractogrammes avant et après normalisation dans le cas d'un mélange de poudres compacté d'amidon de pomme de terre et de MMT, pour 2 épaisseurs d'échantillon différentes (respectivement 1 et 2 mm). La normalisation permet bien de s'affranchir des différences d'épaisseur des échantillons. Cependant, elle ne permet pas d'éviter le léger déplacement angulaire provoqué par les différences d'épaisseur. Il est important de veiller à utiliser les mêmes bornes de normalisation pour comparer les diffractogrammes entre eux. En outre, en configuration SAXS, il est nécessaire de ne pas prendre en compte le signal au voisinage de $0,5^\circ$. Ce dernier est en effet dû à la fraction non diffractée du faisceau incident, qui n'est pas totalement éliminée par le dispositif d'arrêt (*beam stop*) présent sur la machine et à la diffusion de l'eau dans les matériaux très hydratés.

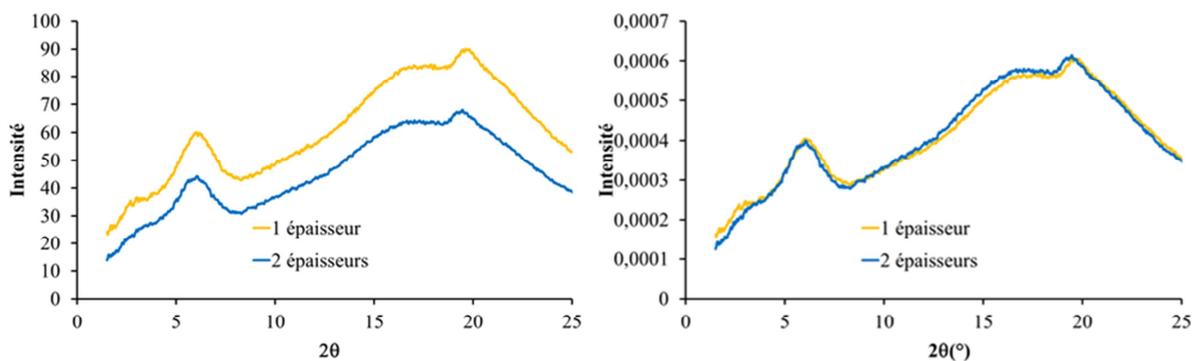


Figure 2.3 Montage intermédiaire. Diffractogrammes d'un mélange de 5%MMT avec de l'amidon amorphe en fonction de l'épaisseur de l'échantillon traversé brut (à gauche) et normalisé (à droite)

1.2.1.3 Analyse des diffractogrammes

Nous utilisons la loi de Bragg (7) pour la détermination de la distance séparant deux plans diffractants :

$$2 * d * \sin(\theta) = n * \lambda \quad (7)$$

Avec : d la distance séparant deux plans diffractants (nm)

θ l'angle de diffraction Bragg (rad)

λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (0,154 nm)

n ordre de diffraction (nombre entier)

Nous utiliserons également la loi de Scherrer (3) pour déterminer la longueur de cohérence L . Cette grandeur correspond à la taille des « ensembles de plans diffractants ». (Par exemple, un empilement de 10 plans diffractants séparés par une distance d aura une longueur de cohérence $L \approx 10 \times d$.) La loi de Debye-Scherrer (8) permet de lier la longueur de cohérence à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé à une famille de plans diffractants. En effet, dans le cas d'un ordre sur une grande longueur de cohérence (ou ordre à longue distance, soit 10-100 nm), le pic de diffraction est

très fin. Au contraire, dans le cas d'un ordre sur une faible longueur de cohérence (quelques nm) le pic de diffraction est large. On a alors :

$$L = \frac{K \times \lambda}{\Delta 2\theta \times \cos(\theta_0)} \quad (8)$$

Avec K une constante égale à 0,89

$\Delta 2\theta$ la largeur du pic à mi-hauteur (rad)

λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (0,154 nm)

θ_0 l'angle au maximum du pic de diffraction (rad)

Dans le cas des montmorillonites, l'application de cette loi va nous permettre d'évaluer l'épaisseur des tactoïdes. Cette épaisseur est égale à l'épaisseur des particules si les tactoïdes sont désagglomérés.¹⁰⁵

I.2.2 Structure cristalline des argiles

La **Figure 2.4** présente le diffractogramme obtenu pour la montmorillonite (MMT), entreposée pendant une semaine en atmosphère contrôlée en humidité ($a_w = 0,97$), et la structure cristallographique correspondante.

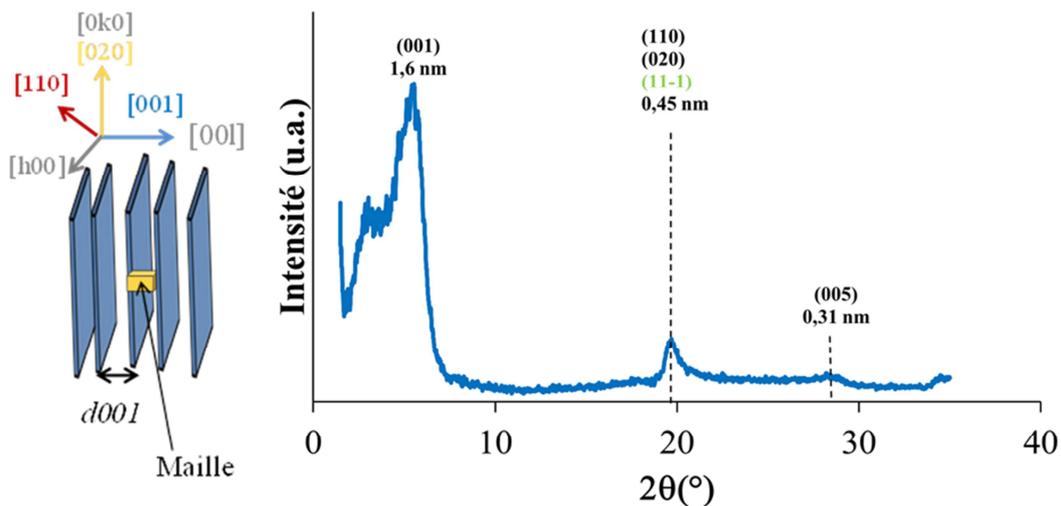


Figure 2.4 WAXS Diffractogramme MMT-Na⁷³

Le schéma de gauche illustre la nature particulière de la cristallinité des argiles. La structure cristalline est « bidimensionnelle » à l'échelle du (mono) feuillet : il y a répétition périodique de la maille cristalline, avec des plans caractéristiques suivant les directions (hk0). La structure tridimensionnelle est quant à elle due à l'empilement des feuillets suivant la direction [00l].

Sur le diffractogramme, deux pics principaux apparaissent qui permettent de caractériser des deux aspects : Le premier pic au voisinage de $2\theta = 5^\circ$ correspond à la diffraction des plans basaux (001) de la montmorillonite. La distance associée à ce pic prend en compte l'espace inter foliaire (l'espace qui se situe entre deux feuillets) et l'épaisseur des feuillets.

Le second pic correspond à la diffraction des familles de plan, (110) (020) (et dans une moindre mesure du plan (11-1)). En effet, des rotations ou des translations des motifs cristallins d'un feuillet à l'autre annulent la diffraction du plan (11-1).⁷³ Ce pic est caractéristique de la maille cristalline du (mono)feuillet, il est issu de plans diffractants orientés perpendiculairement aux plans basaux.

I.2.3 Structure cristalline des amidons

La **Figure 2.5** montre les diffractogrammes obtenus pour l'amidon de pomme de terre après stockage durant une semaine à deux humidités différentes : $aw=0,57$ et $aw=0,97$.

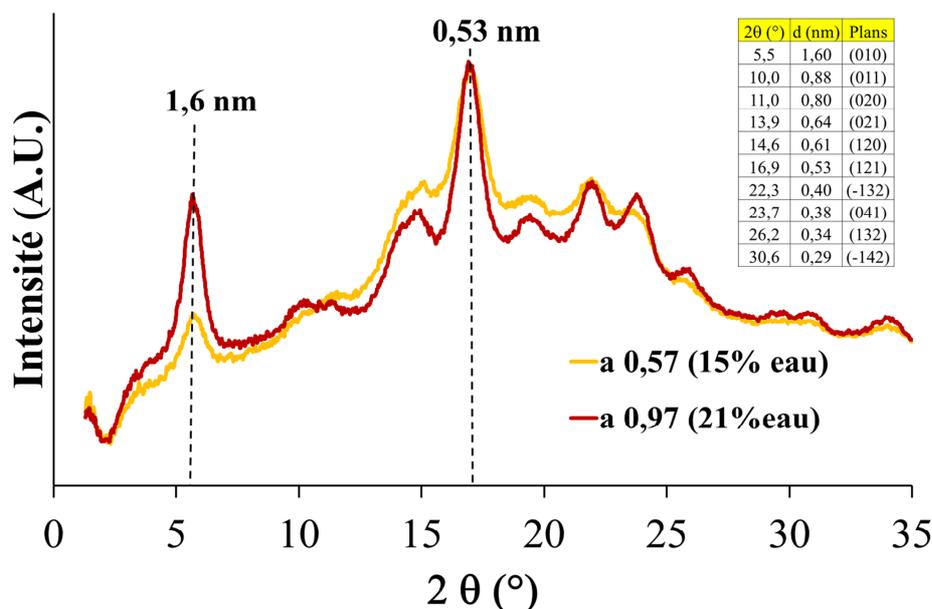


Figure 2.5 WAXS Diffraction de l'amidon conservé pendant une semaine à 57 % d'humidité et 97% d'humidité et tableau d'indexation des pics de diffraction¹⁰⁶

Du fait de l'hygroscopie des poudres, cela correspond à des teneurs en eau de 15% et 21%. Les principaux pics de diffraction observés sont superposés à un halo amorphe. Ils sont indexés dans le tableau à droite des courbes.¹⁰⁶

Les positions des pics de diffraction sont caractéristiques de la structure cristalline de type B (voir Chapitre I, I.2.1.2).¹⁰⁶ Le rapport entre l'aire des pics et l'aire totale sous la courbe (halo amorphe et pics de diffraction) augmente avec la teneur en eau. Cette augmentation apparente de

l'organisation des chaînes macromoléculaires, correspond de fait à une « hydratation » des zones cristallines. En effet, dans la structure B, la maille cristalline fait intervenir 36 molécules d'eau, ce qui correspondrait à une teneur en eau de 27% dans un amidon 100% cristallin.²⁴ L'ordre aux courtes distances à l'origine des pics de diffraction aux grands angles augmente quand la teneur en eau augmente. Nous pouvons également noter que le pic associé aux plans diffractants (010) est particulièrement sensible à la présence d'eau, contrairement au pic associé à la diffraction des plans (121). Ce dernier étant très intense pour une teneur de 15% d'eau, il pourra donc servir de pic de référence pour étudier la déstructuration de l'amidon après extrusion.

Nous avons également comparé la structure des autres amidons cationiques a200, a300 et a800 stockés dans une humidité relative de 97% à l'amidon non modifié par diffraction des rayons X pour voir si leurs structures étaient modifiées par la présence de groupements ammonium. L'amidon cationique a200 tout comme l'amidon contient 21% d'eau et les amidons cationiques a300 et a800 contiennent 26% d'eau. La **Figure 2.6** montre les diffractogrammes associés.

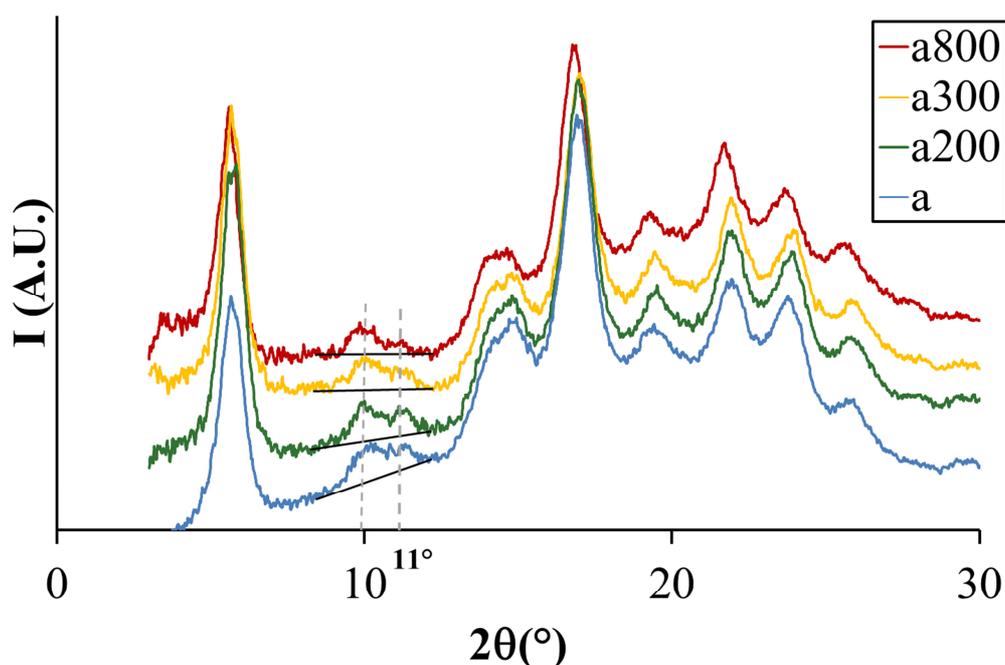


Figure 2.6 Etude de DRX des amidons entreposés en humidité contrôlée 0.97 : a (21% d'eau), a200 (20% d'eau), a300 (26% d'eau) et a800 (26%)

Les pics présents dans l'amidon cationique même dans l'amidon le plus substitué (a800) se situent à la même position que ceux de l'amidon non substitué, il n'y a donc pas de changement de maille cristalline. Par contre, la « ligne de base » due au halo amorphe semble être plus « plate » dans le cas de l'amidon cationique a800 que dans le cas de l'amidon, des lignes de base intermédiaires sont obtenues dans le cas des amidons a200 et a300. Cette différence est particulièrement visible vers 10-11° et aux grands angles (> 20°). Par ailleurs, on remarque que les pics sont moins bien résolus dans le

cas de l'amidon cationique a800 particulièrement aux grands angles. Cette différence signifie que l'ordre à courte distance est perturbé par la présence des groupements ammonium quaternaires.

Sur la **Figure 2.7**, nous avons superposé les diffractogrammes obtenus pour une teneur en eau plus faible (15%) pour l'amidon et l'amidon cationique a800. Les pics de diffraction sont cette fois plus fins et plus intenses dans le cas du a800 et la ligne de base est plus plate. Cette différence structurale pourrait être due à une répartition de l'eau différente au sein du grain d'amidon pour des faibles teneurs en eau et à la structure des macromolécules.

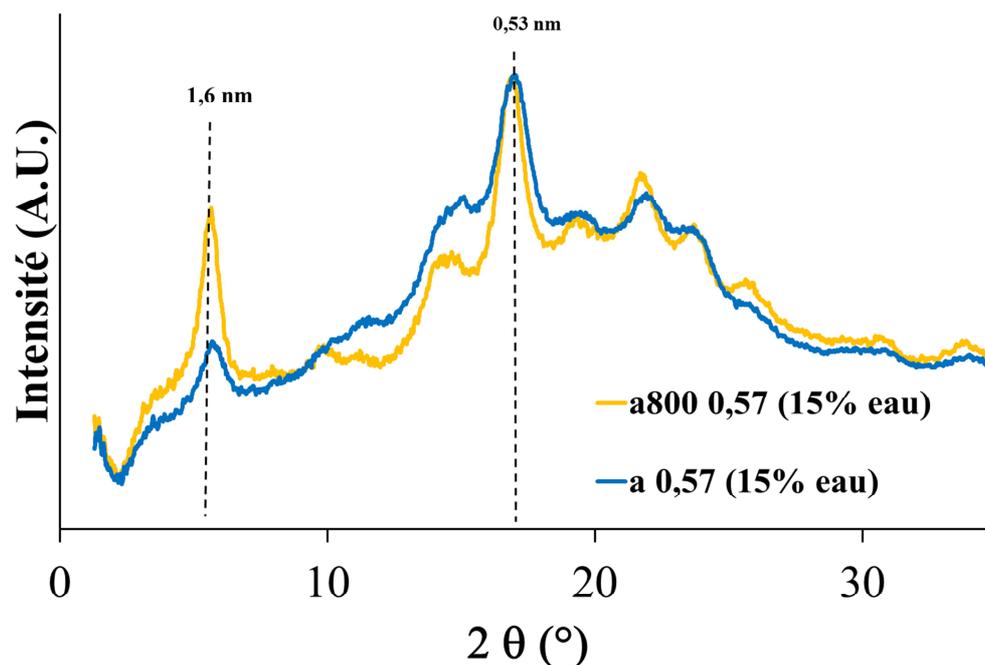


Figure 2. 7 WAXS réalisé sur l'amidon (15% d'eau) et l'amidon cationique a800 (15% d'eau) entreposé à 57% d'humidité

Cette partie nous a permis de mettre en évidence une variation de l'organisation structurale de l'amidon en fonction de sa teneur en eau et en fonction de la présence ou non de groupements ammonium.

I.3 Hygroscopie et influence de l'eau sur la déstructuration

Nous venons de voir que l'absorption d'eau par l'amidon conduit à une augmentation de l'intensité des pics de diffraction associés à la cristallinité de l'amidon, du fait de la participation des molécules d'eau à la maille cristalline. Ce faisant, les molécules induisent aussi une diminution des interactions entre les portions de chaînes macromoléculaires au sein des zones cristallines. Ceci se traduit par une diminution de la température de fusion de l'amidon, lorsque la teneur en eau augmente. Nous avons étudié ce phénomène par calorimétrie. Parallèlement, l'absorption d'eau par les MMT et la diffusion des molécules d'eau entre les feuillets se traduit par une augmentation de la distance

basale, ce qui pourra faciliter la délamination des tactoïdes lors de l'extrusion. Nous commencerons par présenter l'étude de ce second phénomène par diffraction de rayons X.

I.3.1 Hygroscopie et distance interfoliaire des montmorillonites

La montmorillonite est constituée de monofeuillets cristallins polaires et chargés négativement, les groupements hydroxyles et les cations de sodium hydratés⁶⁹ présents confèrent un caractère hygroscopique à l'argile. Pour rendre compte de cette propriété, l'argile a été placée à différentes humidités contrôlées (a_w 0,33 ; 0,57 ; 0,75 et 0,97).

La teneur en eau absorbée a été déterminée par **analyse thermogravimétrique (TGA)**. La TGA utilisée est une TGA 2050 (TA Instruments, DE). Un échantillon de 10 mg est placé dans la TGA à température ambiante, il est ensuite chauffé jusqu'à 950°C avec une rampe de température de 10°C/min. Les courbes sont présentées sur la **Figure 2. 10**.

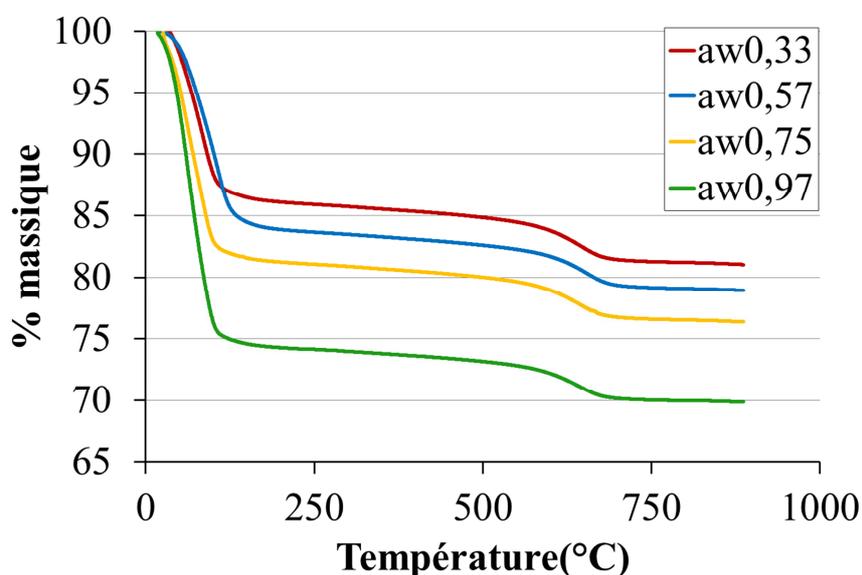


Figure 2. 8 Analyse thermogravimétrique (TGA) des MMT après avoir été maintenues en humidité contrôlée pendant une semaine

Sur la **Figure 2.8**, on observe une première perte de masse entre 20°C et 170°C, elle correspond à l'eau située dans les espaces intra et inter tactoïdes. Cette eau est peu liée. La perte de masse varie entre 12% (b.h. pour un stockage à a_w 0,33) et 25% (b.h. pour a_w 0,97).

Entre 170 °C et 600°C, une seconde perte de masse a progressivement lieu. Elle correspond à de l'eau liée située à l'extérieure des argiles au voisinage des groupements hydroxyles.¹⁰⁷ Cette perte de masse est inférieure à 5%. Globalement elle varie entre 16 % et 28%.

D'après la littérature, la perte de masse observée après 600°C correspond à une déhydroxylation et se traduit par la disparition de la structure cristalline de l'argile¹⁰⁸ Nous avons

effectivement constaté qu'après chauffage jusqu'à 900°C, l'analyse en diffraction de rayons X de la poudre obtenue conduit à un halo amorphe, sans pics de diffraction.

En parallèle de ces mesures, la distance basale des argiles a été déterminée par diffraction des rayons X, pour la même série d'humidités contrôlées ($aw = 0,33 ; 0,57 ; 0,75$ et $0,97$). Une MMT séchée à 130°C pendant 30 minutes a également été étudiée, ceci permettant d'atteindre une teneur en eau de 3 %. La **Figure 2.9** montre l'évolution de la distance basale en fonction de la teneur en eau (intra et inter tactoïde) mesurée en ATG. L'activité de l'eau est par ailleurs rappelée.

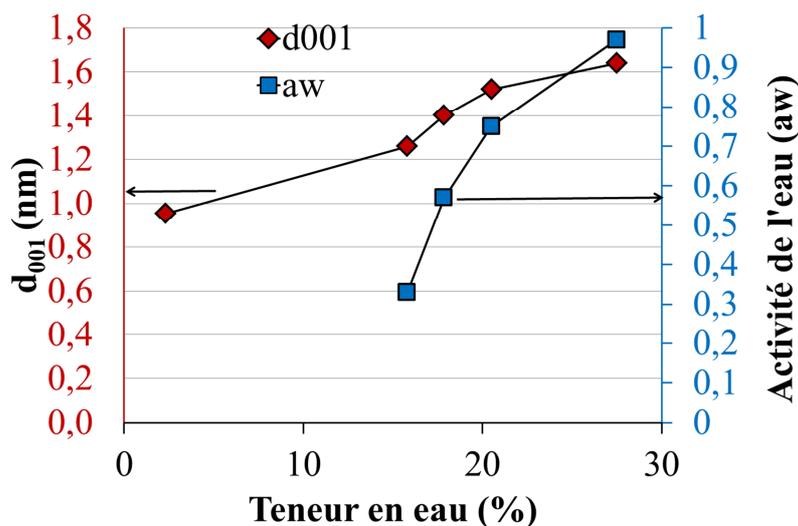


Figure 2. 9 Distance basale et teneur en eau en fonction de l'activité de stockage

On observe une augmentation de la distance basale¹⁰⁹, avec une valeur minimale de 0,95 nm pour la MMT séchée et une valeur maximale de 1,6 nm pour un stockage à $aw = 0,97$. Si l'on prend en compte l'épaisseur d'un feuillet de montmorillonite (0,95 nm)¹⁰⁹, cela signifie que la distance qui sépare 2 feuillets varie entre 0 et 0,65 nm. D'après la littérature⁷², cette augmentation est liée à la pénétration de l'eau entre les feuillets. Une molécule d'eau a une taille de l'ordre de 0,3 nm. Lorsque d_{001} tend vers 0,95 nm, il n'y a pas d'eau entre les feuillets, lorsque la distance basale est de l'ordre de 1,25 nm, une couche d'eau se trouve entre les feuillets et quand la distance basale est de l'ordre 1,55 nm il y a deux couches d'eau entre les feuillets.⁷² On aura donc intérêt à hydrater au maximum l'argile pour limiter les interactions entre les feuillets avant extrusion de manière à favoriser leur exfoliation. Nous les conserverons donc en humidité contrôlée $aw = 0,97$.

I.2.2 Hygroscopie et température de fusion des amidons

Une DSC Q100 de TA instrument (Newcastle, DE) a été utilisée pour étudier la fusion des amidons en fonction de la teneur en eau. Pour les teneurs en eau jusqu'à 21%, les échantillons sont préalablement conditionnés en atmosphère humide ($aw = 0,33 ; 0,57 ; 0,75$ et $0,97$). Pour les teneurs en

eau supérieures, celle-ci est ajoutée directement à l'amidon, la teneur en eau étant ensuite contrôlée par séchage.

La **Figure 2.10** ne montre que les thermogrammes obtenus pour l'amidon de pomme de terre. Les échantillons sont placés dans des capsules étanches. La température initiale est de 10-20°C. Une rampe de température de 3°C/min. est ensuite imposée. La température finale dépend de la teneur en eau de l'échantillon : Pour des teneurs en eau faibles (15%) nous sommes allés jusqu'à 180 °C. Pour des teneurs en eau élevées (excès d'eau) nous nous sommes limités à 120°C.

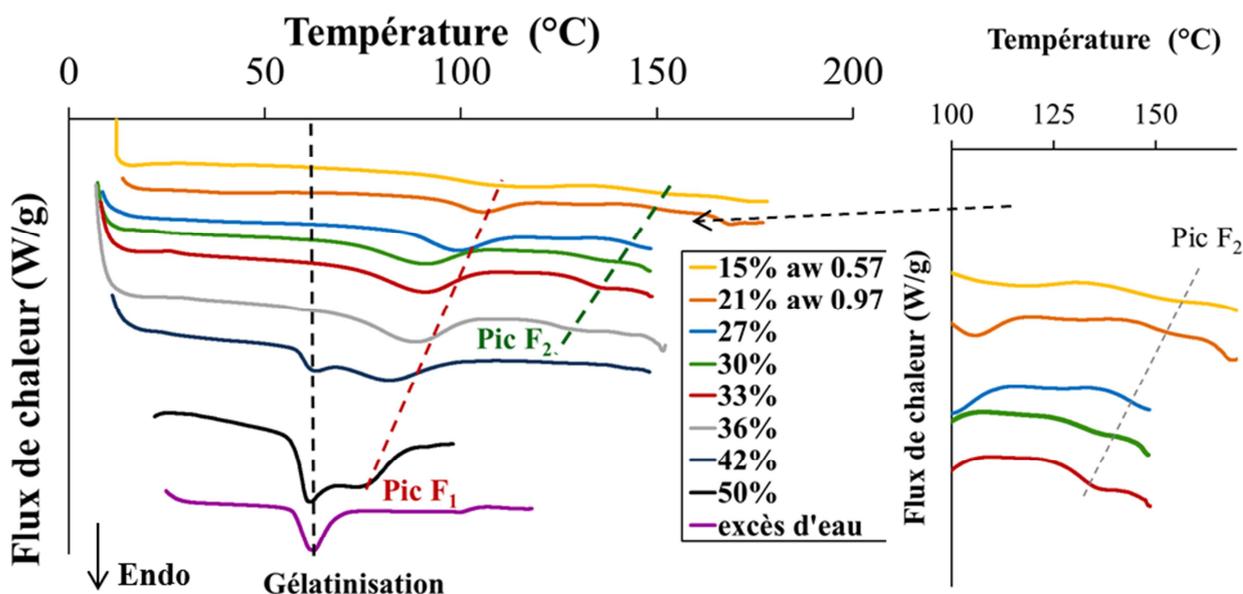


Figure 2. 10 Thermogrammes d'amidon en fonction de la teneur en eau en base humide

Suivant la teneur en eau 3 pics endothermiques apparaissent sur les thermogrammes : le pic de gélatinisation, et deux pics de fusion notés F₁ et F₂. Le pic de gélatinisation apparaît toujours à la même température, à 62°C.²⁸ Il est présent pour une teneur en eau supérieure ou égale à 42%.

Le pic F₁ est présent pour des teneurs en eau comprise entre 15% et 50%. Sa température varie avec la teneur en eau entre 115°C (15% d'eau) et 72°C (50% d'eau). Son intensité augmente avec la teneur en eau pour des teneurs en eau faibles (<30%). Le pic F₂ est présent sur les thermogrammes des amidons ayant une teneur en eau comprise entre 15% et 36% d'eau. La température de fusion associée varie entre 150°C et 126°C. Ce pic F₂ n'apparaît pas quand le pic de gélatinisation est présent, et son aire est très inférieure à celle du pic F₁.

La **Figure 2.11** montre les thermogrammes de fusion de l'amidon et de l'amidon cationique a800 pour des teneurs en eau de 27%, 36% et 42%. L'amidon cationique a800, contrairement à l'amidon de pomme de terre, ne présente qu'un seul pic de fusion, plus large.

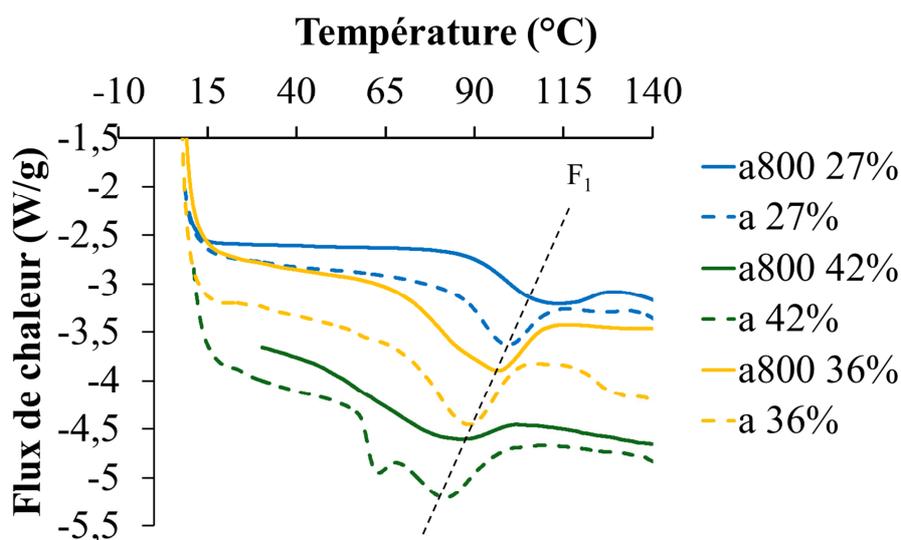


Figure 2. 11 Fusion de l'amidon et de l'amidon cationique

Le pic F_2 n'a pas été détecté dans le cas de l'amidon cationique a800. Il est possible que celui-ci soit présent à une température supérieure à la gamme de mesure (on observe en effet que le pic F_1 est décalé vers les hautes températures par rapport aux amidons cationiques a200 et a300), qu'aucun pic F_2 ne soit présent ou qu'il soit confondu avec le F_1 . Le fait que le pic F_2 et le pic de gélatinisation n'aient pas été détectés dans le cas du a800 pourrait signifier que ces deux pics sont liés.

La **Figure 2.12** présente les valeurs des températures au maximum des pics observés, en fonction de la teneur en eau, pour l'amidon de pomme de terre, et pour les trois amidons cationiques. Comme pour l'amidon, on retrouve la présence du pic de gélatinisation aux alentours de 60°C pour les teneurs en eau supérieures à 42%. Dans le cas des amidons cationiques les moins substitués (a200 et a300), on observe les 2 pics F_1 et F_2 , comme pour l'amidon, mais avec une nette augmentation de la température du pic F_1 en fonction du taux de substitution.

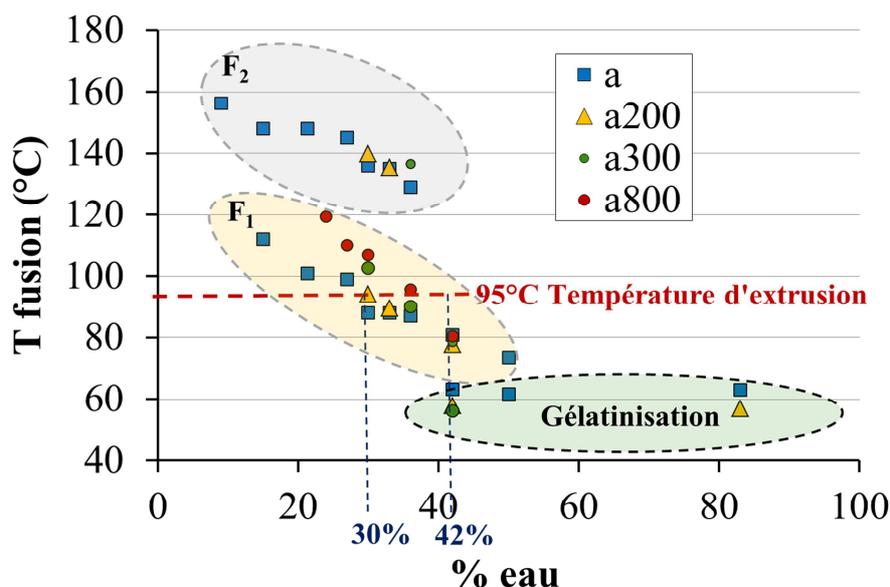


Figure 2. 12 Températures de fusion d'amidons granulaires en fonction de la teneur en eau

Ces résultats sont particulièrement intéressants : Tout d'abord d'un point de vue pratique, cela montre la possibilité de mettre en œuvre les différents amidons à des températures inférieures à 100°C. (Nous verrons que cela permet de limiter l'évaporation de l'eau durant le procédé). En prenant une température de 95°C par exemple, dans le cas de l'amidon, cela implique d'avoir une teneur en eau de 30% pour obtenir la déstructuration de la cristallinité associée au pic F₁, et de 42 % pour obtenir dans le même temps la disparition du pic F₂. Cette teneur en eau permet par ailleurs la déstructuration de la cristallinité associée au pic F₁ dans le cas des trois amidons cationiques (a200, a300 et a800).

D'un point de vue plus fondamental, le pic F₂ observé aux faibles teneurs en eau est peu mentionné dans la littérature^{25, 28}, contrairement au pic F₁ généralement appelé pic de fusion. Des travaux antérieurs⁴³ ont montré que pour un amidon extrudé à 130°C avec 27% d'eau, la présence résiduelle d'hélices pouvait être détectée par spectroscopie infrarouge (cf bibliographie (I.2.3.3.3)), alors qu'aux rayons X aucun signe de cristallinité n'était apparent⁴³. Il est donc probable que le pic F₂ (à 140°C pour 27% d'eau) corresponde à la déstructuration de ces hélices. On peut par ailleurs se demander si ces hélices jouent un rôle dans le phénomène de mémoire de forme. L'absence du pic F₂ dans le cas de l'amidon cationique a800, peut être liée à la différence structurale observée par diffraction des rayons X (I.2.3). Un autre aspect intéressant est l'évolution des pics de fusion et de gélatinisation avec la teneur en eau. Pour l'amidon, l'aire sous le pic F₁ augmente jusqu'à 27-30% d'eau, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la teneur en eau nécessaire pour saturer la maille cristalline de type B.²⁴ Ce résultat est en accord avec les observations réalisées par diffraction des rayons X, l'intensité des pics de diffraction augmente quand la teneur en eau augmente.

Pour une teneur en eau de 42% le pic F₂ disparaît et le pic de gélatinisation apparaît. Ce résultat pourrait être lié à une hydratation de la structure à plus grande échelle, et plus particulièrement

au remplissage de la cavité centrale des superhélices¹⁸ évoquées dans le chapitre 1 (I.2.1.2). Les molécules d'eau « en excès » peuvent alors conduire d'une part à la déstructuration des hélices (et la disparition du pic F_2), et d'autre part à la plastification des zones amorphes et de la chaîne principale des hyperhélices, ce qui favorise la gélatinisation.

Une interprétation basée sur les cristaux liquides de Waigh et al.¹⁹ va dans ce sens, le pic F_1 serait dû à une transition de phase smectique-nématique des doubles hélices (suppression de l'empilement des hélices chapitre 1 (I.2.1.2)) présentes dans la maille cristalline et le second pic F_2 à la perte de doubles hélices pour des teneurs en eau intermédiaires (45% d'eau). En excès d'eau, les deux phénomènes pourraient se produire simultanément.¹⁹ La transition de phase smectique à nématique serait favorisée par la mobilité de la chaîne principale de la superhélice d'amylopectine.¹³

L'étude des matières premières et de l'influence de l'eau sur leur structure nous a apporté des informations importantes pour la mise au point des procédés d'élaboration des bionanocomposites. Nous avons en particulier montré la possibilité d'une transformation de l'amidon et des amidons cationiques en-dessous de 100°C, la déstructuration partielle ou totale pouvant apparemment être obtenue en jouant sur la teneur en eau entre 30 et 42%.

Parallèlement, pour les MMT, nous avons montré la possibilité d'obtenir une distance interfoliaire de 0,65 nm (limitant au maximum les interactions entre les feuillets), par un stockage préalable en atmosphère humide ($a_w = 0,97$).

Enfin, les résultats obtenus en calorimétrie et diffraction de rayons X nous ont permis de mieux appréhender la structure complexe de l'amidon, même si beaucoup de questions restent ouvertes. La présence d'un pic F_2 à haute température, rarement cité dans la littérature, mériterait une étude plus approfondie qui sortirait du cadre de ce travail.

II. Elaboration des bionanocomposites

Dans cette partie, nous allons commencer par présenter le micro mélangeur bi-vis utilisé pour la simulation du procédé d'extrusion. Puis nous présenterons une étude préliminaire de l'extrusion de l'amidon à l'aide de cet appareil, qui nous permettra de proposer des protocoles d'extrusion optimisés. Nous décrirons ensuite les différents protocoles d'élaboration des bionanocomposites amidon/MMT qui en découlent. Tout d'abord sans surfactant, puis avec l'utilisation des amidons cationiques, qui seront introduits soit en modifiant préalablement les MMT par échange d'ion en milieu aqueux dilué, avant extrusion, soit directement dans l'extrudeuse, avec l'amidon et les MMT vierges.

II.1 Microcompounder bi-vis

□ Matériel

Un micromélangeur bi-vis a été utilisé pour la mise en œuvre à l'état fondu de l'amidon et des nanocomposites. Son nom commercial est minilab microcompounder (Thermo Haake, Thermofischer, Allemagne). Il permet de simuler le procédé d'extrusion sur des faibles quantités de matière (7 cm^3).

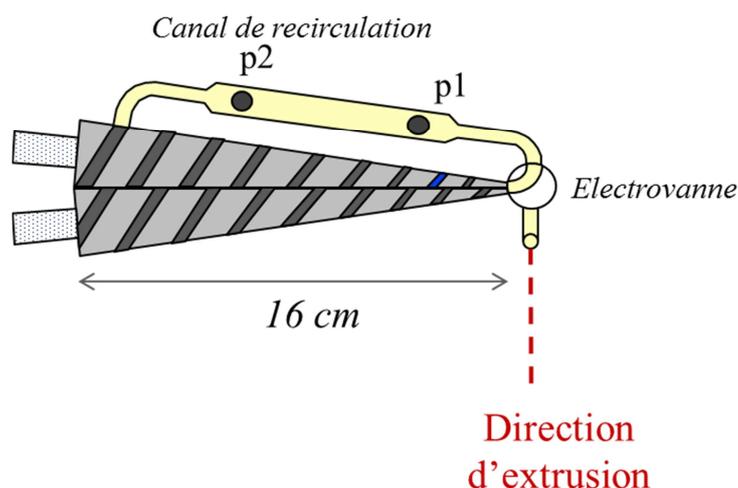


Figure 2. 13 Schéma du micro mélangeur

□ Caractéristiques

$T_{\max} : 350^{\circ}\text{C}$ $P_{\max} : 200 \text{ bars}$

Vitesse de rotation des vis : 1 à 360 tours/min.

Couple maximal : 5 N.m

Volume utile : 7 cm^3

Cette machine comprend deux vis (co-rotatives dans notre cas) dans un fourreau thermorégulé, et un canal de recirculation (**Figure 2.13**), permettant d'obtenir des conditions de température et de cisaillement proches de celles d'une extrudeuse bi-vis, tout en contrôlant le temps de

séjour de manière simple. En effet, l'électrovanne permettant l'extrusion de la matière peut être actionnée au moment voulu. On a donc l'avantage d'un procédé « batch », simulant le procédé continu d'extrusion bi-vis. Un autre intérêt de cet appareil est de permettre un suivi du couple moteur d'une part et de la chute de pression dans le canal de recirculation, d'autre part. Il est ainsi possible de calculer une Energie Mécanique Spécifique (SME) et une viscosité apparente. L'EMS reçue par la matière est exprimée en $J.g^{-1}$ ou en $kW.hkg^{-1}$. (9), par intégration de la courbe d'évolution du couple moteur :

$$SME = \frac{\int_0^t T * 2 * \pi * n * dt}{m * 60} \quad (9)$$

Avec :

$T(t)$ (N.m) le couple enregistré en fonction du temps t
 n la vitesse de rotation des vis (nombre de tour par minute)
 t le temps de séjour (s)
 m la masse de matière introduite (g)

La différence de pression donne accès à la viscosité de la matière à l'état fondu.¹¹⁰

La viscosité apparente (12) est déterminée en calculant le rapport de la contrainte de cisaillement τ (10) et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (11) dans le canal de recirculation.

$$\tau = \frac{h}{2 * \Delta L} * \Delta P \quad (10)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6}{w * h^2} * Q = \frac{6}{w * h^2} * C * n \quad (11)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{w * h^3}{12 * \Delta L} * \frac{1}{C * n} * \Delta P \quad (12)$$

- h et w sont l'épaisseur et la largeur du canal de recirculation (m)
- ΔL est la distance qui sépare les deux capteurs de pressions P1 et P2 (m).
- ΔP est la différence de pression entre P₁ et P₂.

C , est une constante de calibration, elle est égale à $8 \cdot 10^{-7}$, cette valeur est donnée par le constructeur, elle permet de convertir la vitesse de rotation des vis en un débit.

Malgré ces avantages, cet appareil a aussi des inconvénients, par rapport à un procédé d'extrusion bi-vis réel. La géométrie de vis est imposée et surtout, il est nécessaire de remplir la cavité : la matière est donc introduite manuellement dans l'extrudeuse (préchauffée, vis en rotation) au moyen d'un piston situé à la verticale des vis.

La **Figure 2.14** montre l'évolution type des signaux de couple et de chute de pression ΔP dans le canal de recirculation lors d'une expérience :

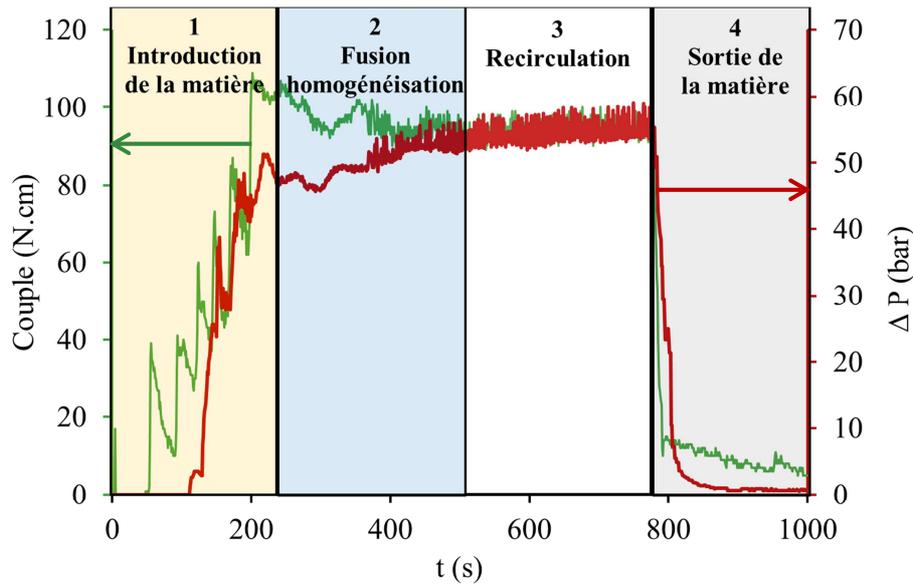


Figure 2. 14 Courbes type de l'évolution du Couple et de la différence de pression ΔP pendant la mise en œuvre d'un polymère dans le micromélangeur

On peut distinguer quatre étapes :

1. La matière est introduite manuellement dans l'extrudeuse à l'aide d'un piston, le couple augmente, puis la pression augmente également dans le canal de recirculation lorsque celui-ci commence à se remplir. Il faut deux minutes environ pour remplir totalement la cavité.

2. Durant la deuxième étape, la matière fond et s'homogénéise. Le couple décroît et la viscosité augmente cette étape dure environ cinq minutes.

3. Le couple est ensuite stable, la différence de pression augmente très légèrement à cause de la déshydratation.

4. A 800 s, l'électrovanne est commutée sur la position d'extrusion la matière sort de la cavité, le couple et la pression diminuent brutalement. Du fait de cette chute de pression dans la cavité lorsque l'électrovanne est ouverte, la quantité extrudée est limitée, et inférieure au volume utile. Typiquement, des joncs rectangulaires de section ($4 \times 1 \text{ mm}^2$) et de 30 cm de long, pour un poids d'environ 2 grammes sont obtenus. La matière restant piégée à l'intérieur de la cavité est difficilement utilisable (dans notre cas du moins).

Enfin, il est nécessaire d'ouvrir la machine et de nettoyer entièrement la cavité entre deux « batchs », ce qui rend le temps de production de 2 grammes d'échantillon proche d'une heure.

Néanmoins, cet appareil permet à la fois la transformation d'un polymère à l'état fondu, et le mélange avec des additifs ou des charges. Il est largement utilisé depuis plusieurs années dans le domaine des polymères synthétiques, en particulier pour l'étude de nouveaux matériaux chers et/ou

disponibles en faibles quantités. Son utilisation dans le cas de l'amidon est beaucoup plus rare, et semble s'être limitée à des formulations fortement plastifiées par du glycérol ou d'autres plastifiants non volatiles tels que des liquides ioniques¹¹⁰⁻¹¹² avec des teneurs en eau faibles (typiquement de l'ordre de 12-15%), permettant des températures d'extrusion supérieures à 100°C (typiquement de l'ordre de 120 à 130°C). La cavité de la machine n'étant pas totalement étanche, la mise en œuvre à l'état fondu de l'amidon et l'introduction des MMT, sans autre plastifiant que l'eau, et donc pour des teneurs en eau élevées, représentait donc un défi.

II.2 Etude préliminaire de la déstructuration de l'amidon

L'étude calorimétrique menée dans la première partie nous a permis de proposer deux conditions préférentielles de déstructuration de l'amidon: la première à 95°C avec 30% d'eau et la seconde à 95°C avec 42% d'eau. Dans les deux cas, la température de 95°C est compatible avec la contrainte de limiter l'évaporation dans le micromélangeur. Dans les paragraphes qui suivent nous allons chercher à optimiser la vitesse de rotation des vis et le temps de séjour de la matière dans la machine afin d'obtenir une déstructuration complète de l'amidon, et un temps de séjour permettant un temps de mélangeage suffisamment important lors de l'élaboration des bionanocomposites qui sera abordée par la suite. Nous verrons également l'impact de la vitesse de rotation des vis sur le comportement rhéologique de l'amidon lors de l'extrusion.

II.2.1 Influence de l'EMS à 30% d'eau

Afin d'étudier l'influence de l'énergie mécanique spécifique (EMS) sur la déstructuration de l'amidon, nous avons effectué une série d'expériences à 95°C, pour une teneur en eau de 30 % et un temps de séjour de 10 minutes en faisant varier la vitesse de rotation des vis de 10 tours/min à 100 tours/min. La **Figure 2.15** présente les diffractogrammes obtenus après chacune de ces extrusions. Les valeurs d'EMS calculées à partir des mesures de couple sont indiquées pour chaque courbe. La déstructuration est totale pour des vitesses de rotation supérieures à 50 tours par minutes, ce qui correspond à une EMS de 260 J/g.

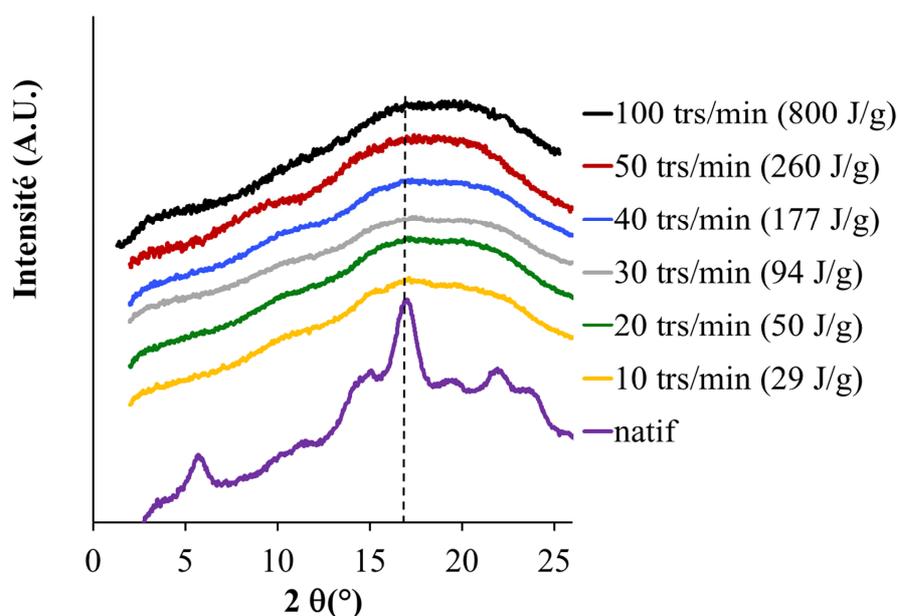


Figure 2. 15 DRX sur des joncs d'amidon extrudés avec différentes vitesses de rotation des vis avec 30% d'eau à 95°C avec un temps de séjour de 10 minutes après équilibrage en humidité contrôlée $RH=0,57$ et sur amidon granulaire de référence

Pour des vitesses de rotation (EMS) plus faibles, on observe un épaulement sur le halo amorphe à $2\theta=17^\circ$ qui indique la présence d'une cristallinité résiduelle. Le taux de cristallinité peut être déduit en soustrayant la contribution amorphe à l'ensemble du spectre et en plaçant l'aire restante sur une courbe de référence qui fait intervenir un amidon 100% amorphe et un amidon cristallin presque à 100%. Cela conduit à un taux de cristallinité inférieur à 5%. Cette observation n'exclut cependant pas qu'il puisse y avoir de l'ordre sur des courtes distances non détectables par DRX telles que des hélices par exemple.

Nous avons cherché à étudier l'influence du temps de séjour et de la vitesse de rotation, pour une même valeur d'EMS. La **Figure 2.16** montre les diffractogrammes obtenus pour deux expériences conduisant à une EMS de l'ordre de 250 J/g : l'une avec une vitesse de rotation de 50 trs/min et un temps de séjour de 10 minutes, et l'autre avec une vitesse de rotation de 30 trs/min et un temps de séjour de 30 minutes avec en référence une vitesse de 30 trs/min avec un temps de séjour de 10 minutes et une EMS de 94 J/g. La vitesse de rotation la plus faible : 30 trs/min ne permet pas une déstructuration totale de l'amidon, malgré une même valeur d'EMS. Cela est vraisemblablement dû au niveau de cisaillement plus faible. Ce résultat est en accord avec la littérature, il a en effet été montré qu'il faut extruder à la même température que la température de fusion de l'amidon déterminée par DSC et délivrer un certain taux de cisaillement pour obtenir un matériau amorphe homogène.⁴²

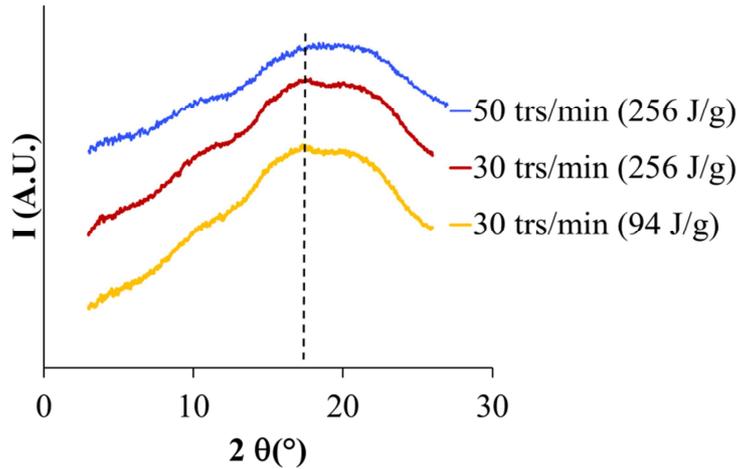


Figure 2. 16 DRX influence du temps de séjour sur la déstructuration de l'amidon

II.2.2 Influence de la teneur en eau

Un amidon hydraté avec 30% d'eau et un amidon hydraté avec 42% d'eau ont été extrudés à 95°C avec une vitesse de rotation des vis de 100 trs/min. Le temps de séjour était de 10 minutes pour l'amidon hydraté avec 30% d'eau et de 15 minutes pour l'amidon hydraté avec 42% d'eau. Ces deux procédés aboutissent respectivement à une EMS de 850 J/g et 450 J/g.

Le couple et la différence de pression au cours des extrusions ont été mesurés en fonction du temps. Les courbes associées sont représentées sur la **Figure 2. 17**.

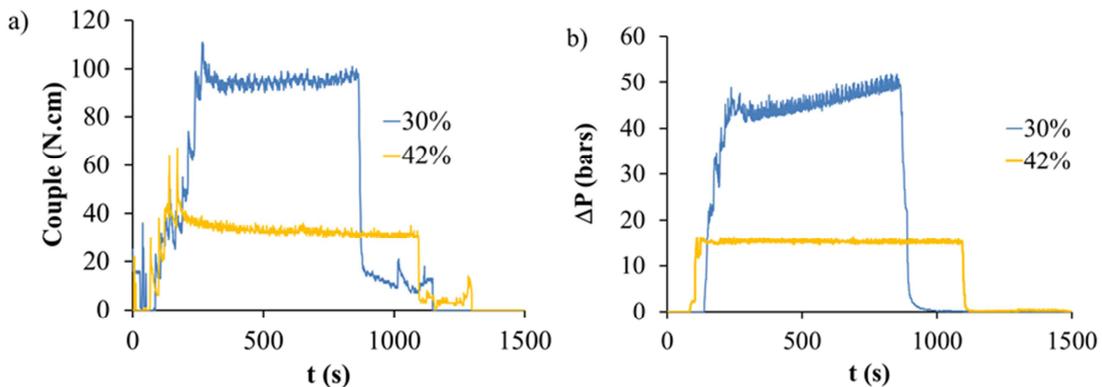


Figure 2. 17 Couple des vis et différence de pression mesurée dans le canal de recirculation d'amidons hydratés avec 30% et 42% d'eau extrudés avec une vitesse de rotation des vis de 100 trs/min

Le couple C et la différence de pression ΔP sont nettement supérieurs pour l'amidon hydraté avec 30% d'eau, les contraintes de cisaillement et l'EMS sont donc plus élevées. Pour l'amidon

hydraté à 42% d'eau, la viscosité faible et le temps de séjour élevés favorisent les phénomènes de diffusion. Au niveau des profils de courbe, avec 30% d'eau, le couple **Figure 2.17** croît légèrement et la différence de pression **Figure 2.17b**) croît nettement. Cela est probablement lié à l'évaporation inévitable d'une partie de l'eau pendant la recirculation dans le micromélangeur. Avec 42% d'eau, le couple décroît légèrement tout au long de l'extrusion, la différence de pression également, les causes impliquées peuvent être une désorganisation de la matière et/ou la dégradation des macromolécules. La déshydratation ne semble pas poser de problème pour ce procédé même au bout de 15 minutes. Nous avons ensuite étudié l'influence de la teneur en eau sur la viscosité de l'amidon pendant l'extrusion. Un amidon a été extrudé avec 30% d'eau avec une vitesse de rotation des vis de 50 trs/min et un temps de séjour de 10 minutes. A la fin de l'extrusion, nous avons fait varier la vitesse de rotation des vis. La **Figure 2.18** montre la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement. Un comportement rhéofluidifiant, typique d'un polymère fondu est observé.³¹ Cette courbe peut être approchée par une fonction puissance d'Ostwald-De Waele³¹ (13) :

$$\eta = K * \dot{\gamma}^{m-1} \quad (13)$$

Avec K la consistance du fluide en Pa.s^m. m est l'indice de pseudo plasticité.

m=1 correspond à un fluide newtonien, fluide dont la contrainte de cisaillement évolue linéairement avec le taux de cisaillement. m=0 correspond à un corps rigide plastique.³¹ Dans notre cas on obtient : m=0,31 et K=14 162 pour les échantillons extrudés avec 30% d'eau.

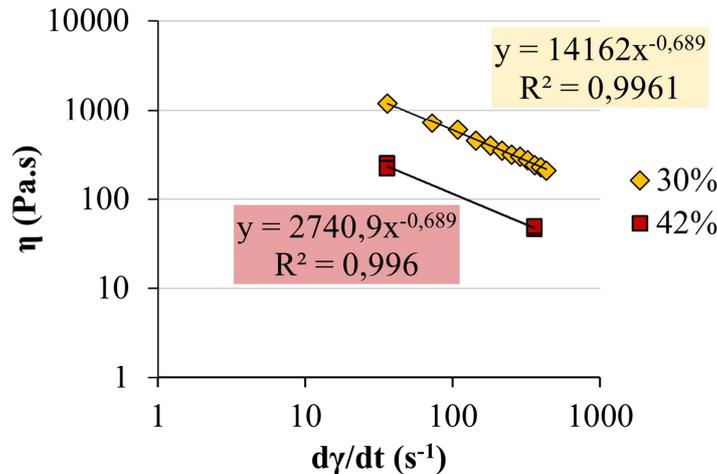


Figure 2. 18 Viscosité de l'amidon de pomme de terre en fonction du taux de cisaillement de l'amidon hydraté avec 30 % et 42% d'eau à 95°C

Pour l'amidon hydraté avec 42% d'eau, les paramètres d'extrusion n'ont été étudiés que pour deux taux de cisaillement. En supposant une valeur identique de l'indice m=0,31, on obtient K=2 741 Cette consistance K du fluide nettement inférieure est probablement due à une lubrification par l'eau. Dans la littérature, l'indice de pseudo plasticité et la consistance sont de l'ordre de 0,5 et 2000 Pa.s^{0,5} respectivement, pour l'extrusion de l'amidon de pomme de terre avec 27% d'eau à 130°C.¹¹³ Le fort

écart de température entre ces données et les nôtres ne permet pas de comparaison quantitative. Les ordres de grandeurs sont toutefois compatibles.

Considérons maintenant la déstructuration de l'amidon. La **Figure 2.19** présente les diffractogrammes des amidons extrudés avec 42% d'eau pendant 15 minutes et avec 30% d'eau pendant 10 minutes à 100tr/min 95°C. Comme nous le constatons, aucun pic n'apparaît sur les diffractogrammes associés aux deux protocoles d'extrusion, nous en concluons que les deux permettent de déstructurer efficacement l'amidon. Nous observons toutefois, l'apparition d'un épaulement de faible intensité à 17°, après certaines extrusions avec 42% d'eau, probablement dû à la recristallisation (rétrogradation) de l'amidon lors de son séchage.

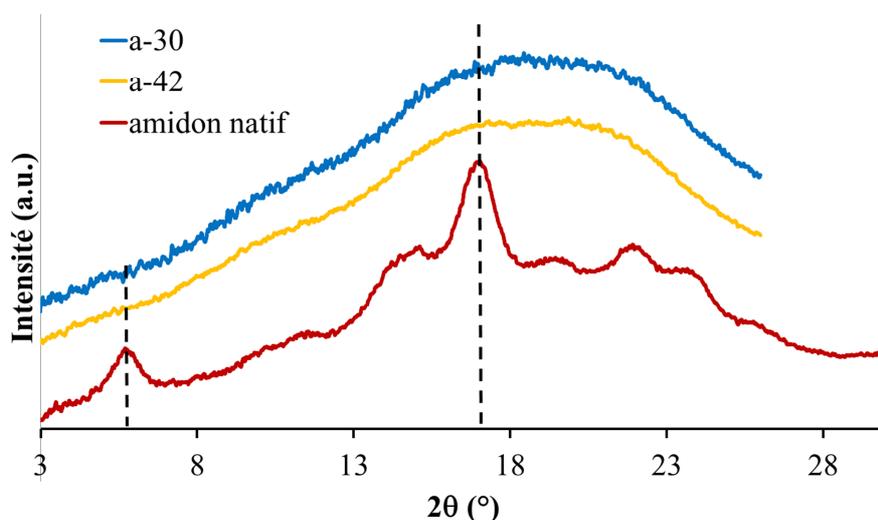


Figure 2. 19 DRX amidon extrudé avec 42 % d'eau 15 minutes et avec 30% d'eau 10 minutes

Nous sommes parvenus aux conditions d'extrusion « optimales » suivantes : Température de 95°C, vitesse de rotation des vis de 100 trs/min. Pour une teneur en eau de 30%, le temps de séjour est fixé à 10 minutes. Pour une teneur en eau de 42%, il est fixé à 15 minutes. Le premier procédé favorisera la contrainte de cisaillement, le second favorisera la diffusion des macromolécules.

II.2.3 Influence du procédé sur la distribution de masses moléculaires

Le procédé d'extrusion, en plus de la fusion des zones cristallines de l'amidon, a pour effet une diminution de la masse moléculaire des chaînes d'amylose et d'amylopectine.¹¹³ Nous avons souhaité évaluer cette dégradation de la matière par Chromatographie d'Exclusion Stérique Haute Performance (HP-SEC). Des mesures ont été effectuées sur des échantillons d'amidon natif et après extrusion à 95°C, avec 30% d'eau. Nous avons ensuite déterminé la distribution des rayons de girations des macromolécules ainsi que leur masse molaire moyenne en poids.

- Principe : Le rayon de giration moyen en poids $\overline{R_{g_w}}$ d'un amidon solubilisé peut être connu par diffusion de la lumière. La nature du solvant a une influence sur la conformation des macromolécules.

Un bon solvant a tendance à étirer les macromolécules, un mauvais solvant a tendance à les comprimer. Un solvant thêta a une affinité chimique neutre avec les macromolécules. Ce solvant permet de désenchevêtrer les macromolécules tout en conservant leur conformation à l'état amorphe. Dans ces conditions, le rayon de giration déterminé en solution correspond au rayon de giration des macromolécules à l'état fondu ou à l'état amorphe.¹¹⁴ L'eau est un solvant thêta pour l'amidon.¹¹⁵

- Montage : Nous avons utilisé une chromatographie par exclusion de taille haute performance couplée à un montage de diffusion de lumière laser multi angle (HPSEC-MALLS).¹¹⁶ Les mesures ont été réalisées sur l'amidon de pomme de terre natif et sur l'amidon de pomme de terre extrudé avec 30% d'eau à 95°C. L'éluant utilisé est une solution d'eau et d'azide de sodium (0,02%) La moyenne quadratique est définie par (14) :

$$\bar{R}_{gw}^2 = \frac{\sum_i c_i R_{Gi}^2}{\sum_i c_i} \quad (14)$$

Avec C_i et R_{Gi} , la concentration et le rayon de giration de la $i^{\text{ème}}$ fraction étudiée du chromatogramme.

Résultats : les masses moléculaires moyennes avant et après extrusion ainsi que les rayons de girations sont exposés dans le **Tableau 2.2**. La masse moléculaire moyenne \bar{M}_w de l'amidon extrudé est égale à $0,45 \times 10^8 \text{ g.mol}^{-1}$ pour une énergie mécanique spécifique de 850 J/g (236 kWh.t^{-1}). Celle de l'amidon natif était égale à $1,33 \times 10^8 \text{ g.mol}^{-1}$. Cette réduction de masse moléculaire moyenne est signe de dégradation des macromolécules pendant l'extrusion. Cette dépolymérisation est similaire à celle observée dans la littérature sur un amidon de pomme de terre extrudé à 160°C pour un même ordre de grandeur d'EMS.¹¹³

| Echantillons | Population majoritaire | | Population moyenne | | | | Integration range | |
|----------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------|------------------|----------------|-------------------------------|--|---------------|
| | $\bar{M}_w \times 10^{-6}$ | \bar{R}_{Gw^*} | $\bar{M} \times 10^{-6}$ | \bar{R}_{Gw^*} | v _G | $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ | M_i | R_{Gi} (nm) |
| | (g.mol ⁻¹) | (nm) | (g.mol ⁻¹) | (nm) | | | $\times 10^{-6}$ (g.mol ⁻¹) | |
| Amidon natif de pomme de terre | 182.0 | 190.2 | 133.0 | 167.0 | 0.51 | 4.113 | 4.4-432.3 | 82-306 |
| Amidon de pomme de terre extrudé | 27.9 | 77.0 | 44.9 | 99.1 | 0.47 | 2.646 | 3.6-268.0 | 59-230 |

Tableau 2. 2 Morphologie des macromolécules avant et après extrusion

La **Figure 2.20** présente la distribution des rayons de giration des macromolécules avant (bleue) et après extrusion (jaune). La fraction massique différentielle est représentée en fonction du

rayon de giration de l'amidon. La distribution des rayons de giration s'étend de 10 nm à 400 nm. La courbe bleue, qui représente l'amidon de pomme de terre natif, illustre la présence de deux populations. La population majoritaire correspond aux macromolécules d'amylopectine, avec un rayon de giration moyen de l'ordre de 180 nm. La population minoritaire correspond à l'amylose, avec un rayon de giration moyen de l'ordre de 50 nm. La valeur du rayon de giration moyen en masse global est de 167 nm (Tableau 2.2). La courbe jaune correspond à l'amidon extrudé. Un pic et un épaulement sont apparents. Le pic est centré sur 70 nm, l'épaulement se situe à 190 nm. La population majoritaire qui se situait initialement à 180 nm a donc été significativement dégradée lors de l'extrusion. L'épaulement correspond vraisemblablement à de l'amylopectine non dégradée. Il est difficile de tirer des conclusions sur l'amylose étant donné que son signal est noyé dans celui de l'amylopectine dégradée. La valeur du rayon de giration moyen en masse est de 100 nm.

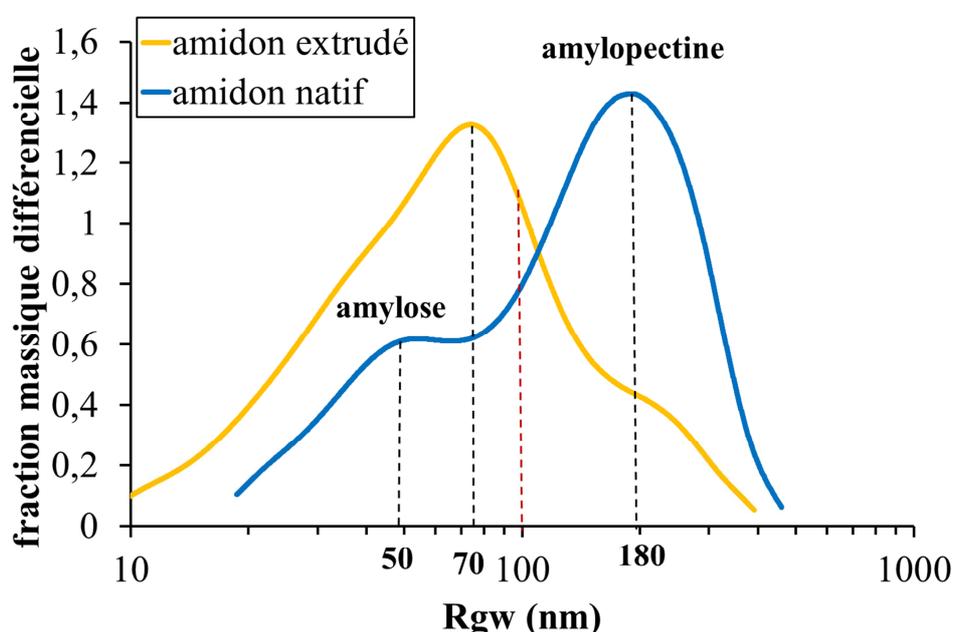


Figure 2. 20 Rayon de giration moyen en poids de l'amidon natif et de l'amidon extrudé

II.3 Elaboration des mélanges amidon/eau/argile (sans surfactant)

L'étude préliminaire sur l'amidon nous a permis de choisir les deux conditions d'extrusion (95°C, 100 trs/min, 10 minutes avec 30% ; ou 15 minutes avec 42% d'eau) qui seront utilisées pour la suite de l'étude. Dans un premier temps, nous allons présenter les protocoles d'extrusion qui ont été utilisés pour l'élaboration de bionanocomposites sans surfactant.

II.3.1 Préparation des mélanges contenant 30% d'eau sans surfactant (protocole 1)

Pour favoriser le mélange des argiles avec l'amidon sous forme de poudre, l'amidon a été préalablement séché dans une étuve à 100°C pendant 30 minutes. Le pourcentage d'eau finale, est de

l'ordre de 8% (b.h). Parallèlement, les MMT sont stockées dans une humidité relative contrôlée ($aw=0,97$). Leur teneur en eau est égale à 28% (b.h.).

L'amidon (11g) est mélangé avec les MMT dans un pot en plastique à l'aide d'une spatule. Le tout est ensuite hydraté au goutte à goutte pour obtenir une teneur en eau de 30% d'eau (b.h.) dans le mélange de poudres. Le mélange est ensuite stocké à 4°C pendant une nuit dans un récipient étanche, pour permettre une diffusion homogène de l'eau. Chaque mélange est extrudé le lendemain de sa préparation, avec les paramètres définis précédemment pour 30% d'eau. ($T=95^{\circ}C$, $n=100$ trs/min, temps de séjour fixé à 10 minutes.) La composition des formulations réalisées ainsi que la nomenclature utilisée pour les désigner dans la suite du manuscrit sont résumées dans le

Tableau 2.3.

| Nomenclature | % MMT (b.s.) | MMT/amidon/amidon cationique/eau |
|--------------|--------------|----------------------------------|
| a30 | 0 | 0/70/0/30 |
| 1% MMT-30 | 1 | 0,6/70,8/0/28,6 |
| 3% MMT-30 | 3 | 1,9/69,5/0/28,6 |
| 5% MMT-30 | 5 | 3,2/68,2/0/28,6 |
| 10% MMT-30 | 10 | 6,4/64,9/0/28,7 |

Tableau 2. 3 Composition des pré-mélanges pour les extrusions avec 30% d'eau

II.3.2 Préparation des mélange contenant 42% d'eau sans surfactant (protocole 2)

Pour ce second protocole, nous avons réalisé un « mélange maître »: Les MMT (entre 0,13g et 1g) ont été mélangées à de l'amidon (1-3g) contenant 8% d'eau, en ajoutant 5 à 6 g d'eau additionnelle. Ce mélange concentré en nanocharges est ensuite homogénéisé à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 30 minutes, puis mélangé à de l'amidon natif de manière à obtenir un total de 11 g d'amidon et une teneur en eau finale de 42% (bh). Les mélanges de poudres obtenus sont ensuite stockés dans un récipient étanche durant une nuit à 4°C puis extrudés le lendemain, avec les paramètres définis précédemment pour 42% d'eau. ($T=95^{\circ}C$, $n=100$ trs/min, temps de séjour fixé à 15 minutes). Les formulations mises en œuvre et la nomenclature associée sont indiquées dans le

Tableau 2.4

| nomenclature | % MMT (b.s.) | argiles / amidon / amidon cationique /eau |
|--------------|--------------|---|
| a-42 | 0 | 0/58/0/42 |
| 1% MMT-42 | 1 | 0,6/57,8/0/41,6 |
| 3% MMT-42 | 3 | 1,7/57/0/41,3 |
| 5% MMT-42 | 5 | 2,7/56/0/41,3 |

Tableau 2. 4 Composition des pré-mélanges pour les extrusions avec 42% d'eau

II.4 Elaboration des mélanges amidon/eau/montmorillonite/surfactant (protocole 3)

Nous allons présenter maintenant deux autres protocoles d'élaboration faisant intervenir l'utilisation d'un surfactant : Un premier procédé « classique » en deux étapes consistant à modifier dans un premier temps les MMT par échange d'ion puis à les mélanger à l'amidon en poudre avant hydratation à 30%, puis extrusion. Le second procédé consiste à mélanger directement les argiles, l'amidon cationique et l'amidon manuellement. Le mélange de poudres est alors hydraté à 42% puis extrudé directement, l'objectif étant que l'échange cationique ait lieu dans l'extrudeuse.

II.4.1 Procédé « classique » en deux étapes

II.4.1.1 Etape d'échange d'ion

On effectue la réaction d'échange d'ion suivante en milieu aqueux (**Figure 2.21**) :

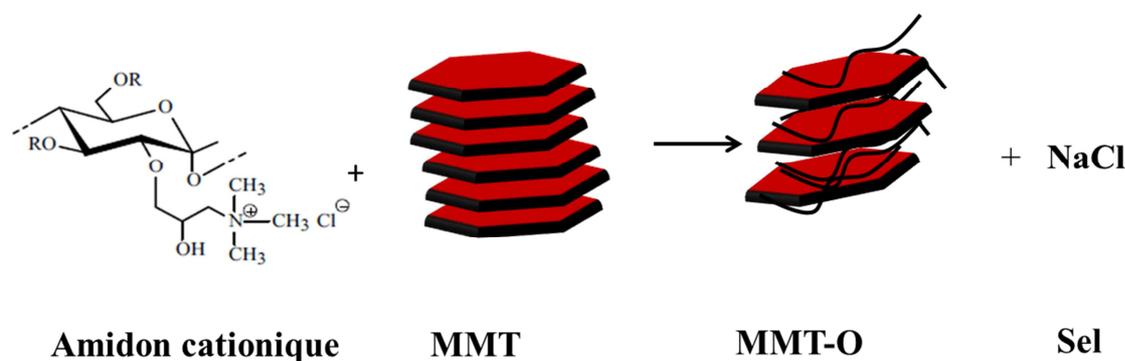


Figure 2. 21 Echange cationique des cations présents dans les MMT avec l'amidon cationique

7 g de MMT sont introduits dans 200 mL d'eau. La solution est maintenue sous ultrasons pendant 30 minutes pour casser les agrégats. En parallèle, 13g d'amidon cationique sont mis dans 300 mL d'eau à 80 °C pendant une heure. L'amidon cationique gélatinisé est placé sous ultrasons, la solution de MMT y est introduite progressivement. Le tout est conservé pendant 30 minutes sous ultrasons. La solution obtenue est ensuite refroidie puis centrifugée pendant 20 minutes à 9000 trs/min. Le surnageant est jeté, un gel est obtenu. Le gel est placé en solution (500 mL) puis sous ultrasons pendant 30 minutes. La solution repose une nuit, le lendemain la solution est placée sous ultrasons pendant 15 minutes puis congelée dans des ballons de lyophilisation. Le tout est ensuite lyophilisé sous une pression de 2.10^{-2} mbar. Des papiers filtres sont placés au niveau des orifices des ballons pour retenir la matière dans les ballons. On obtient alors une poudre de montmorillonite organomodifiée. Dans le reste du manuscrit, nous désignerons cette poudre par l'abréviation : MMT-O.

La **Figure 2.22** montre le comportement de la MMT-O en analyse thermogravimétrique lors d'un chauffage à 10°C/min. On observe une première perte de masse correspondant à la déshydratation des MMT et de l'amidon cationique, la teneur en eau est de 5%. Une deuxième perte de

masse de 52% entre 300°C et 850°C est due à la dégradation de l'amidon cationique et à la déhydroxylation des MMT. Vers 850°C, la masse se stabilise à 43%. Nous en déduisons que le rapport charge inorganique / matrice sèche (amidon cationique+ MMT sèches) est de 45%.

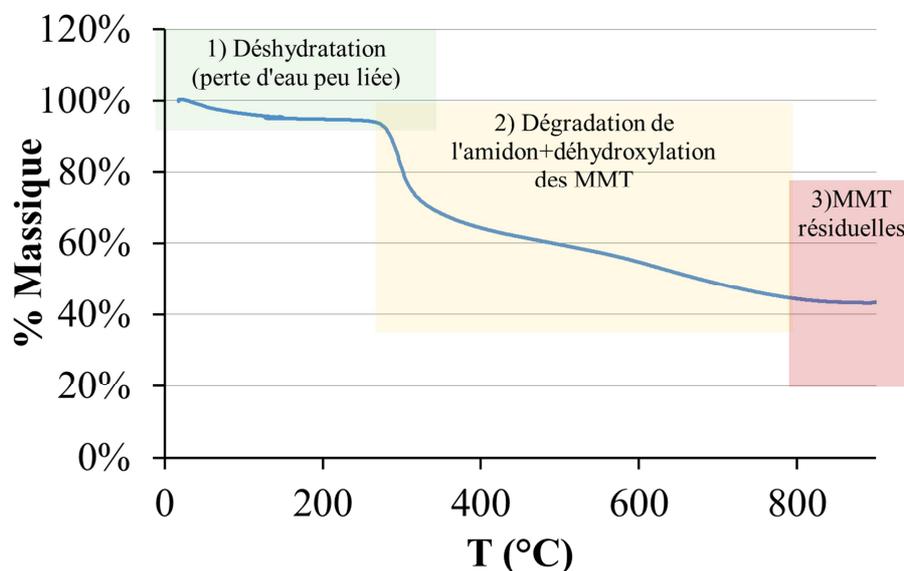


Figure 2. 22 Détermination du pourcentage de MMT par analyse thermogravimétrique sur les MMT-O

II.4.1.2 Structure des Montmorillonites organomodifiées (MMT-O)

L'impact de l'amidon cationique sur la structure des MMT a été étudié par diffraction des rayons X. Nous nous intéressons dans un premier temps à l'espace inter foliaire en fonction de la teneur en eau puis dans un second temps à l'influence de l'amidon cationique sur le pic associé aux plans diffractants (020) et (110).

La **Figure 2.23** montre les diffractogrammes obtenus en configuration SAXS, pour des argiles vierges et organomodifiées (MMT et MMT-O) stockées en humidité contrôlée $aw=0,57$ et $aw=0,97$. Elle permet de comparer les espaces inter-foliaires.

Les MMT ont une distance basale variant $d_{001} = 1,5$ nm et de $d_{001} = 1,7$ nm, du fait de la teneur en eau qui augmente de 18% à 28%. En soustrayant l'épaisseur du feuillet qui est égale à 0,95 nm, l'espacement basal est accessible. Il est égal à 0,65 nm ce qui correspond à la pénétration de deux molécules d'eau entre les feuillets.⁷² La distance basale est significativement plus élevée pour les MMT-O : $d_{001} = 4,2$ nm lorsqu'elles sont stockées à $aw=0,57$ (teneur en eau de 12%) et $d_{001} = 5,6$ nm à $aw=0,97$ (teneur en eau de 15,5%). Les distances basales sont donc augmentées respectivement de 2,7 nm et de 3,9 nm.

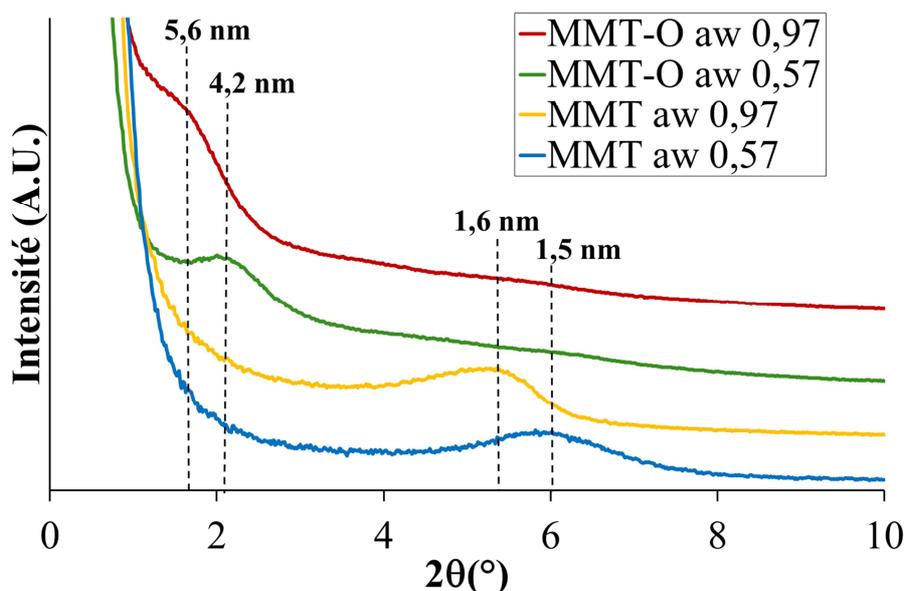


Figure 2. 23 SAXS Etude de l'influence de la teneur en eau sur l'espacement des feuillets des MMT-O et des MMT stockées dans des humidités contrôlées de 0.57 et 0.97

Ce résultat permet d'affirmer que des macromolécules d'amidon cationiques ou des portions ont pu pénétrer entre les argiles et que cette augmentation n'est pas seulement due à la prise d'eau. La morphologie est donc fortement intercalée. Ce résultat est en accord avec la littérature: une distance basale d_{001} en présence d'amidon cationique de 2,5 nm avait été observée pour des MMT-O sèches produite à l'aide d'un protocole similaire.⁷⁸ L'augmentation de l'espace inter-foliaire en présence d'eau suggère que bien que les macromolécules d'amidon cationique soient liées ioniquement entre les argiles, elles conservent tout de même une certaine mobilité.

Sur la **Figure 2.24** sont représentés les diffractogrammes de la MMT et de la MMT-O stockées à $aw = 0,97$. Pour les MMT, qualitativement, le pic associé aux plans diffractants (001) semble plus intense aux WAXS qu'aux SAXS (**Figure 2.24**). Cette différence provient d'une part de l'échelle choisie pour le graphique mais également du montage. Il faut donc être prudent lorsque l'on compare des diffractogrammes obtenus avec les différents montages.

Le second pic de diffraction qui est associé aux plans (110) et (020), apparaît nettement sur la MMT et sur la MMT-O. La différence d'intensité de ce pic provient du fait que dans la MMT-O une partie du signal provient de l'amidon cationique $\alpha 800$ amorphe. La position et la morphologie de ce pic ne change pas que les MMT soient intercalées ou pas (MMT-O ou MMT). Ce pic n'est donc pas dépendant de la structure tridimensionnelle ou bidimensionnelle des argiles. Il nous permettra donc de déterminer l'orientation des argiles dans la matrice après extrusion et ce quelle que soit leur morphologie : intercalée, exfoliée ou sous forme de tactoïdes.

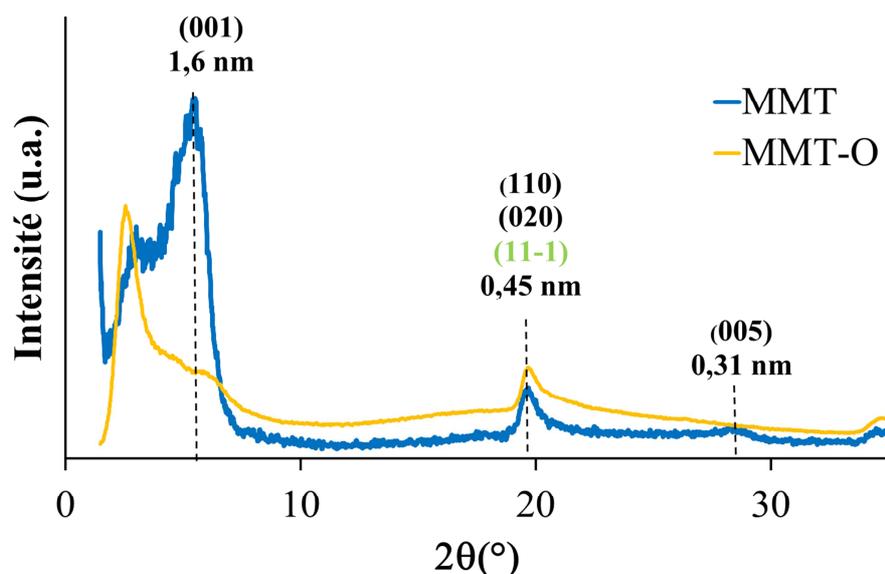


Figure 2. 24 WAXS Etude de la structure de la MMT (—) et de la MMT-O (—) stockée à $aw=0,97$

II.4.1.3 Etape d'extrusion

Les conditions de préparation sont les mêmes que pour les mélanges amidon argile extrudés avec 30% d'eau. (II.3.1) : Pour favoriser le mélange des argiles avec l'amidon sous forme de poudre, l'amidon a été préalablement séché dans une étuve à 100°C pendant 30 minutes. Le pourcentage d'eau finale, est de l'ordre de 8% (b.h). Parallèlement, les MMT-O (lyophilisées) sont stockées dans un récipient hermétique, elles contiennent 5% d'eau.

L'amidon (11g) est mélangé avec les MMT dans un pot en plastique à l'aide d'une spatule. Le tout est ensuite hydraté au goutte à goutte pour obtenir une teneur en eau de 30% d'eau (b.h.) dans le mélange de poudres. Le mélange est ensuite stocké à 4°C pendant une nuit dans un récipient étanche, pour permettre une diffusion homogène de l'eau. Chaque mélange est extrudé le lendemain de sa préparation, avec les paramètres définis précédemment pour 30% d'eau. ($T=95^{\circ}\text{C}$, $n=100$ trs/min, temps de séjour fixé à 10 minutes.)

Les proportions des mélanges ainsi que la nomenclature utilisées dans la suite du manuscrit sont résumées dans le **Tableau 2.5**.

| Nomenclature | % MMT (b.s.) | MMT/amidon/amidon cationique/eau |
|--------------|--------------|----------------------------------|
| a-a800-30 | 0 | 0/68/2/30 |
| 3% MMT-O-30 | 3 | 1,9/67,5/2/28,6 |
| 5% MMT-O-30 | 5 | 3,2/64,9/3,3/28,6 |

Tableau 2. 5 Compositions des prémélanges pour les extrusions à 30% contenant des MMT-O

II.4.2 Procédé en une seule étape d'extrusion (42% d'eau) (protocole 4)

Les MMT (entre 0,13g et 1g) sont mélangées à de l'**amidon cationique** suivant un rapport stoechiométrique (1-3g), 5 à 6 g d'eau sont ajoutés. Le tout est placé dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes, l'amidon est ensuite ajouté pour obtenir les proportions finales. Les poudres obtenues sont stockées à 4°C, dans un récipient étanche, pendant une nuit, puis extrudées le lendemain à 95°C avec les paramètres définis précédemment pour 42% d'eau. (T=95°C, n=100 trs/min, temps de séjour fixé à 15 minutes.) Les formulations réalisées sont indiquées dans le **Tableau 2.6**.

Nous avons également extrudé de l'amidon cationique a300 pur et un mélange contenant 25 % d'amidon cationique a300 et 75% d'amidon normal : a-0,25a300-42 servant de « référence matrice » pour la formulation 5%MMT-a300-42.

| Nomenclature | % MMT (b.s.) | MMT / amidon / amidon cationique / eau |
|----------------|--------------|--|
| a-42 | 0 | 0/58/0/42 |
| a300-42 | 0 | 0/0/58/42 |
| 3% MMT-a300-42 | 3 | 1,7/49,1/8,3/41,3 |
| 5% MMT-a300-42 | 5 | 2,7/42,4/13,6/41,3 |
| a-0,25a300-42 | 0 | 0/43,6/14/42,4 |
| 3% MMT-a200-42 | 3 | 1,7/42,8/14,2/41,3 |
| 3% MMT-a800-42 | 3 | 1,7/53,8/3,6/41,3 |

Tableau 2. 6 Composition des pré-mélanges contenant de l'amidon cationique pour les extrusions avec 42% d'eau

III. Caractérisation des matériaux extrudés

Cette partie vise à détailler le conditionnement des échantillons après extrusion ainsi que les techniques de caractérisation structurales (DRX, MET) et thermomécaniques (DSC et DMTA).

III.1 Conditionnement préalable et teneur en eau

Après extrusion, les échantillons sont laissés à l'air libre pendant 1 jour (l'air des pièces ayant en générale une humidité relative proche de 40%). Ils sont ensuite stockés en humidité relative contrôlée ($a_w=0,57$), pendant 2 semaines avant d'être caractérisés. La teneur en eau est alors déterminée sur les échantillons d'une centaine de mg par séchage dans une étuve chopin à 130 °C durant 24h.

III.2 Analyse thermogravimétrique

Une TGA 2050 (TA Instruments, DE) est utilisée pour déterminer le taux de charge inorganique global et le **rapport charge inorganique / matrice sèche (CF DEFINITIONS)**. Un échantillon de 10 mg est placé dans la TGA à température ambiante, il est ensuite chauffé jusqu'à 130°C, un plateau de 30 minutes est effectué pour enlever la majorité de l'eau. Enfin, il est chauffé jusqu'à 950°C avec une rampe de température de 10°C/min. Un plateau de 20 minutes est ensuite réalisé. La **Figure 2.25** présente le pourcentage massique d'un 3%MMT-30 et la température du four de la TGA en fonction du temps de l'expérience. La première perte de masse correspond à la perte d'eau qui est environ de 14%. La teneur en eau mesurée est en accord avec les teneurs en eau mesurée par étuve Chopin. Ensuite la deuxième perte de masse correspond à la dégradation de la matrice organique et la masse restante correspond aux MMT. Nous obtenons comme l'illustre la **Figure 2.25** le pourcentage de matière minérale souhaitée avec une précision de $\pm 10\%$.

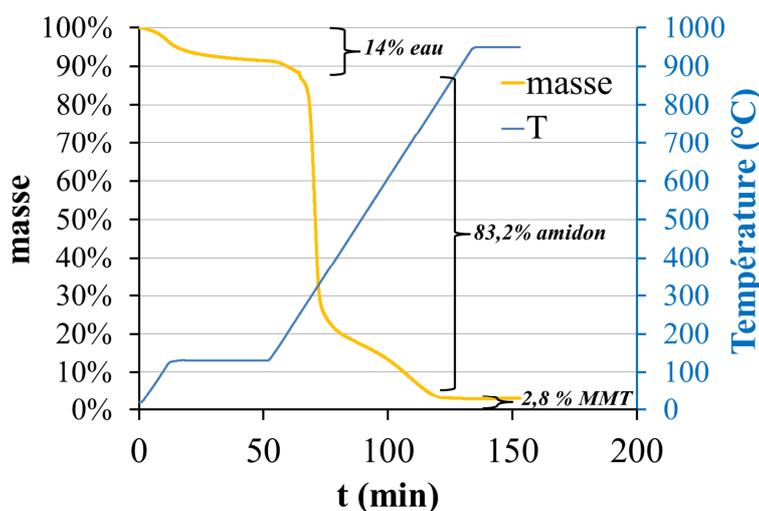


Figure 2. 25 Détermination des proportions d'eau et de MMT (ex :3%MMT-30)par analyse thermogravimétrique

III.3 Diffraction de Rayons X : structure et anisotropie des matériaux extrudés

III.3. 1 Banc de mesure

Nous avons étudié l'anisotropie des joncs extrudés. Un système de caméra optique et de laser permet de placer un échantillon de jonc perpendiculairement au rayon incident. L'orientation d'objets anisotropes cristallins dans une matrice amorphe peut être étudiée, en observant l'intensité du signal reçu par le détecteur en fonction de l'angle ϕ (**Figure 2. 26**). S'il n'y a pas d'orientation préférentielle des argiles dans la matrice, le signal détecté est invariant suivant ϕ . Le signal diffracté se présente alors sous forme de cercles sur le détecteur.

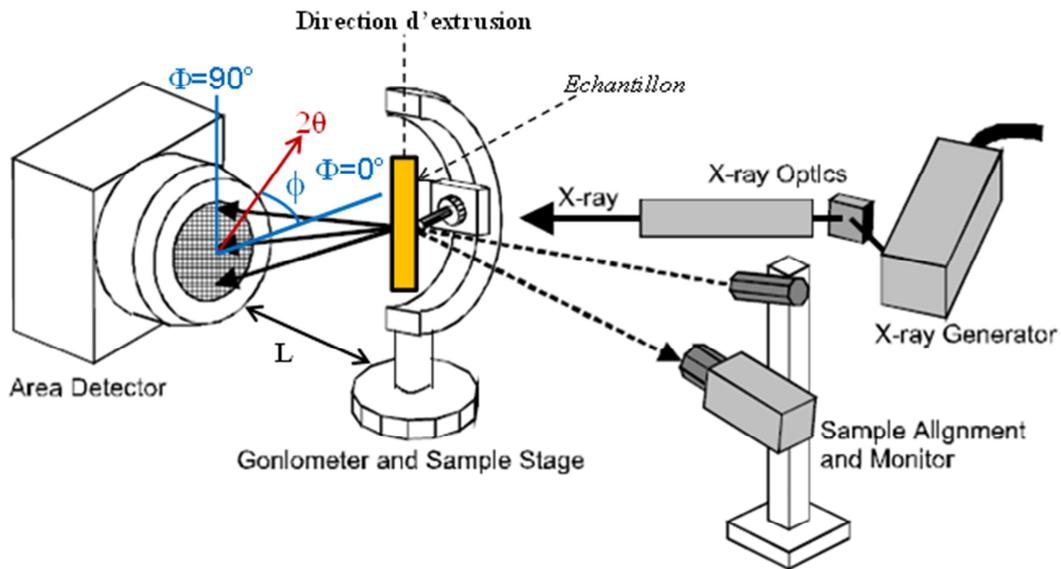


Figure 2. 26 Montage de diffraction des rayons X permettant d'étudier l'orientation des argiles dans la matrice

Une distribution d'orientation des argiles se traduit par l'obtention d'arcs de cercle. Si les feuillets sont strictement orientés suivant une direction, deux points très intenses sont obtenus. (**Figure 2.27**) Dans le cas des MMT une composante du signal provient des tactoïdes et une autre des feuillets seuls (**Figure 2.27**). Ces signaux sont espacés de $\Delta\phi=90^\circ$.

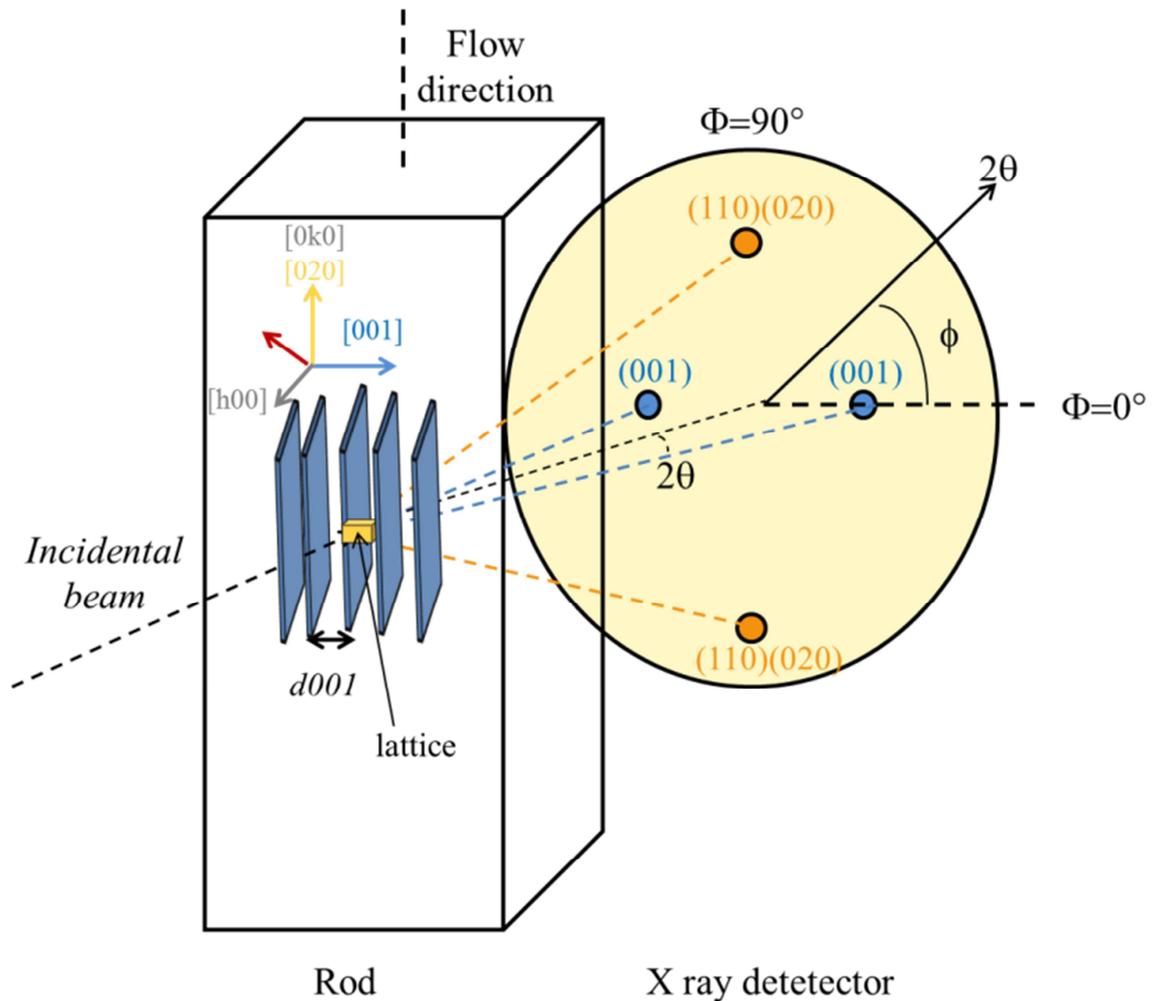


Figure 2. 27 Détermination de l'orientation des argiles dans un jonc

III.3.2 Traitement des données

Pour étudier l'orientation, deux méthodes peuvent être utilisées. (**Figure 2.28**) La plus courante est de choisir une gamme d'angles $2\theta \in [a ; b]$, d'intégrer le signal entre ces bornes et de regarder son évolution suivant ϕ (**Figure 2.28 a**). Cette façon ne permet pas de discerner le signal provenant des MMT et celui provenant de la matrice dans le halo amorphe. Nous utilisons une autre façon de traiter les données, elle consiste à choisir des angles ϕ_0 , et à intégrer le signal autour de cette direction pour cette fois visualiser l'intensité en fonction de l'angle 2θ (**Figure 2.28 b**). Nous pouvons alors discerner les signaux issus des MMT et de l'amidon.

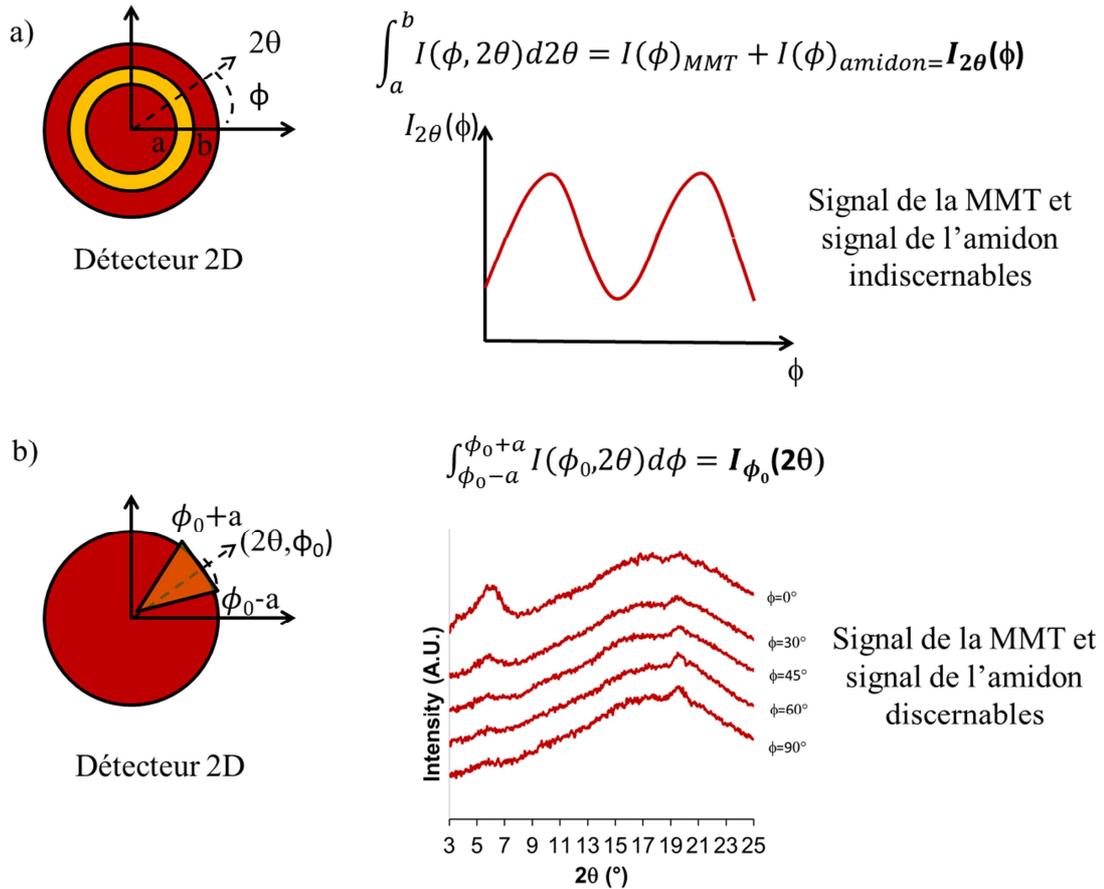


Figure 2. 28 Etude de l'orientation

Deux manières d'intégrer le signal sont utilisées :

- $\int_0^{360} I(2\theta, \phi) d\phi$, cette étude est la plus utilisée. Elle consiste à intégrer le signal sur la

totalité du disque. Elle permet pour une durée d'exposition faible (10 minutes) de l'échantillon d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Elle est bien adaptée à l'étude de matériaux amorphes ou cristallins non orientés. Elle peut donner des informations sur la cristallinité et l'état de dispersion mais pas sur l'orientation.

- $\int_{\phi-10}^{\phi+10} I(2\theta, \phi) d\phi$ La deuxième étude consiste à intégrer le signal sur des petits intervalles

angulaires : $\Delta\phi=20^\circ$ et $\Delta\phi=90^\circ$. Par exemple, l'orientation à 45° est intégrée entre 35° et 55° (Figure 2.28 b)).

III.4 Microscopie Electronique en Transmission

Les observations ont été réalisées avec l'aide de Nicolas Gautier à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), que nous remercions. Une partie des fonds permettant de réaliser cette étude, a été obtenue dans le cadre du projet Régional NANOFONC.

Le microscope électronique utilisé est un HNAR9000 Hitachi (LaB₆ 300k). Les échantillons ont été préparés avec un Ultramicrotome Leica UC7 équipé avec un couteau de diamant. Lors de cette étude un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel est orienté à l'aide de bobines magnétiques vers l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de 100 nm. Lorsque les électrons traversent la lame, des interactions de type électron-matière sont mises en jeu. Les électrons peuvent être transmis directement, diffusés (élastiquement ou inélastiquement) ou rétrodiffusés (Figure 2.29).

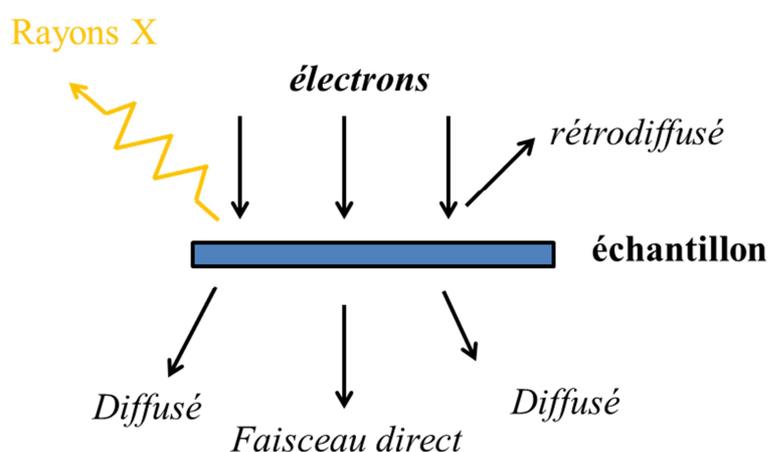


Figure 2. 29 Interaction électron matière

En champ clair, un diaphragme permet de sélectionner le faisceau direct sortant, les électrons sont réceptionnés sur un détecteur 2d. Le contraste obtenu provient surtout de la différence de numéro atomique. Sur nos images les argiles de forte densité apparaissent en sombre et la matrice organique de plus faible densité apparaît en claire.

Les lames ont été préparées à sec pour ne pas perturber la structure de l'amidon qui est hydrophile. Elles n'ont pas été refroidies à l'azote pour éviter la condensation de l'eau présente dans l'air ambiant sur les lames. Elles ont été réceptionnées sur une grille de cuivre (300 mesh) muni d'une membrane de carbone. L'adhésion des lames sur la grille était mauvaise. Pour l'améliorer, nous avons placé les échantillons entre deux grilles. Après avoir appuyé dessus, nous avons retiré une des deux grilles ; l'adhésion était nettement meilleure.⁹⁷

III.5 Calorimétrie différentielle à balayage

Une DSC Q100 de TA instrument (Newcastle, DE) a été utilisée pour observer le comportement enthalpique des matériaux soumis à une rampe de température. Deux types de capsules hermétiques ont été utilisés. Des capsules en aluminium permettent d'analyser des échantillons faiblement hydratés (14% en b.h.), elles ne résistent pas à des pressions élevées. Les produits très hydratés (jusqu'à l'excès) sont testés avec des capsules en acier inoxydable avec un joint d'étanchéité.

Les capsules sont chauffées avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Pour l'étude des joncs, un premier chauffage de la température ambiante jusqu'à 95°C permettant de rajeunir le matériau est effectué. Une deuxième chauffe est réalisée permettant d'atteindre la température de 120°C. Une courbe type est présentée sur la **Figure 2.30**. Elle présente le flux de chaleur en fonction de la température de la DSC.

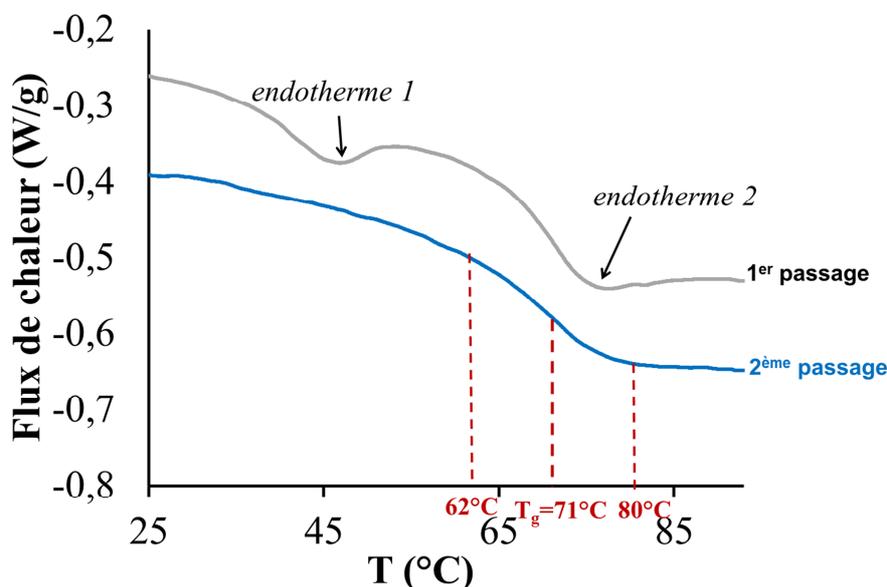


Figure 2. 30 Etude calorimétrique d'un a-42 contenant 14% d'eau deux semaines après extrusion

Le matériau étudié est un a-42 (amidon extrudé avec 42% d'eau) étudié deux semaines après extrusion. Lors du premier passage, un endotherme noté endotherme 1 apparaît à 46°C, puis la transition vitreuse démarre à 62°C et se termine à 80°C, à 75°C environ se trouve un second endotherme noté endotherme 2.

Lors du second passage, les endothermes n'apparaissent pas, ils s'apparentent donc à des pics de vieillissement physique. La température de transition vitreuse T_g est prise au milieu du saut de capacité calorimétrique du matériau rajeuni. (2^{ème} passage) Les pics issus du vieillissement physiques ont déjà été observés dans la littérature. Il a été montré que la température à laquelle apparaît l'endotherme issu du vieillissement physique dépend de la température de vieillissement.¹²¹ Le vieillissement physique à l'origine de ces deux pics endothermiques pourrait provenir de deux

types de mobilité : celle issue de la relaxation α et celle issue de la relaxation β .¹¹⁷ Pour l'amidon de pomme de terre, le sommet de la relaxation α se situe aux environs de 100°C (1Hz, 3°C/min). Le sommet de la relaxation β apparaît à des températures négatives entre -70°C et -30°C suivant la nature de l'amidon, la teneur en eau et les techniques d'étude.^{118,119, 120}

Le premier pic endothermique observé par DSC est issu d'une mobilité locale (associée à la relaxation β), il provient de la relaxation structurale du polymère pendant le stockage à température ambiante. A cette température, la mobilité β est thermiquement activée. Le deuxième pic en fin de transition vitreuse serait plus lié au vieillissement au cours du refroidissement (vitrification) et à la déshydratation après extrusion, car c'est à ce moment que le matériau est à suffisamment haute température (proche de la relaxation α). En effet à température ambiante, le matériau se situe à plus de 50°C en dessous de sa relaxation α , les mouvements issus de la mobilité α sont donc infiniment lents et leur impact sur le vieillissement sont donc négligeables.^{117, 121}

III.6 Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA)

Une DMTA MK IV (Rheometrics Scientific, Piscataway, New Jersey, USA) a été utilisée pour étudier les propriétés thermomécaniques des bionanocomposites. Le principe de fonctionnement est développé en Annexe. Nous avons utilisé le mode de traction à une fréquence $f=1$ Hz. La vitesse de chauffe choisie était $v=3^\circ\text{C}/\text{min}$ (même vitesse que pour la DSC) et la déformation était égale à 0,015% (pour être dans le domaine d'élasticité linéaire). Une auto tension de 10% de la contrainte dynamique était appliquée. Les échantillons étaient enduits de graisse pour limiter la déshydratation de l'échantillon pendant l'essai. De ces essais étaient extraits une valeur du module E' à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique ainsi qu'une température de relaxation α : T_α .

La **Figure 2.31 a)** présente une courbe typique réalisée sur un amidon a-42 du module de conservation E' en fonction de la température. Entre 25°C et 80°C, le matériau est vitreux, son module est de l'ordre de 2 GPa. Entre 80°C ($T \geq T_g$) et 125°C le module décroît de trois décades, jusqu'à atteindre le plateau caoutchoutique. E' atteint alors une valeur de 2-4 MPa. La valeur de E' remonte ensuite. Cette valeur est typique d'un polymère amorphe à l'état caoutchoutique.³² Dans la littérature, des valeurs de l'ordre de 10 MPa sont souvent rapportées pour le module élastique de l'amidon amorphe non plastifié^{42, 43}, ce qui correspond à un comportement typique d'un polymère très faiblement cristallin.¹¹ Dans notre cas, le protocole d'extrusion bi-vis avec une EMS élevée permet vraisemblablement une déstructuration totale et l'obtention d'un matériau totalement amorphe. Rappelons que c'est cet état qui est recherché pour des propriétés de mémoire de forme optimales.

Nous nous sommes demandé si la remontée de module était liée à de la recristallisation ou à de la déshydratation. Nous y reviendrons plus tard. Pour la suite de l'étude, le module E' vitreux sera pris à 30°C et le module E' caoutchoutique sera pris à 130°C. Le module de perte E'' et le facteur de perte

$\tan(\delta)$ sont représentés sur la **Figure 2.31 b**). Le facteur de perte correspond au rapport du module de perte visqueuse E'' sur le module élastique E' .

Sur ces deux courbes apparaissent deux pics. Le premier pic est centré sur 55°C pour E'' et $\tan(\delta)$. Le second pic du module E'' se situe à 82°C, celui de $\tan(\delta)$ se situe à 100°C. On remarque qu'il y a un écart de 10°C entre le maximum du pic E'' et la T_g déterminée par DSC. Une expérience consistant à placer un thermocouple dans l'échantillon pendant l'essai de DMTA, a montré qu'un écart d'environ 10°C entre la température de l'échantillon et la température du four (**Figure 2.31 c**) pouvait être atteint. Le pic issu de E'' semble donc être directement lié à la transition vitreuse (DSC). Cet écart de température peut provenir des dimensions, de l'inertie de l'échantillon, de sa déshydratation lors de la chauffe et du changement de capacité calorimétrique avec la température au voisinage de la transition vitreuse. Par la suite, nous n'appliquerons pas de correction de la température mesurée par DMTA car la géométrie de l'échantillon varie d'un échantillon à l'autre. Le module de perte visqueuse E'' ne sera plus représenté. Le facteur de perte $\tan(\delta)$ et le module de conservation (E') le seront. La température de relaxation α : T_α sera prise au maximum du pic de $\tan(\delta)$

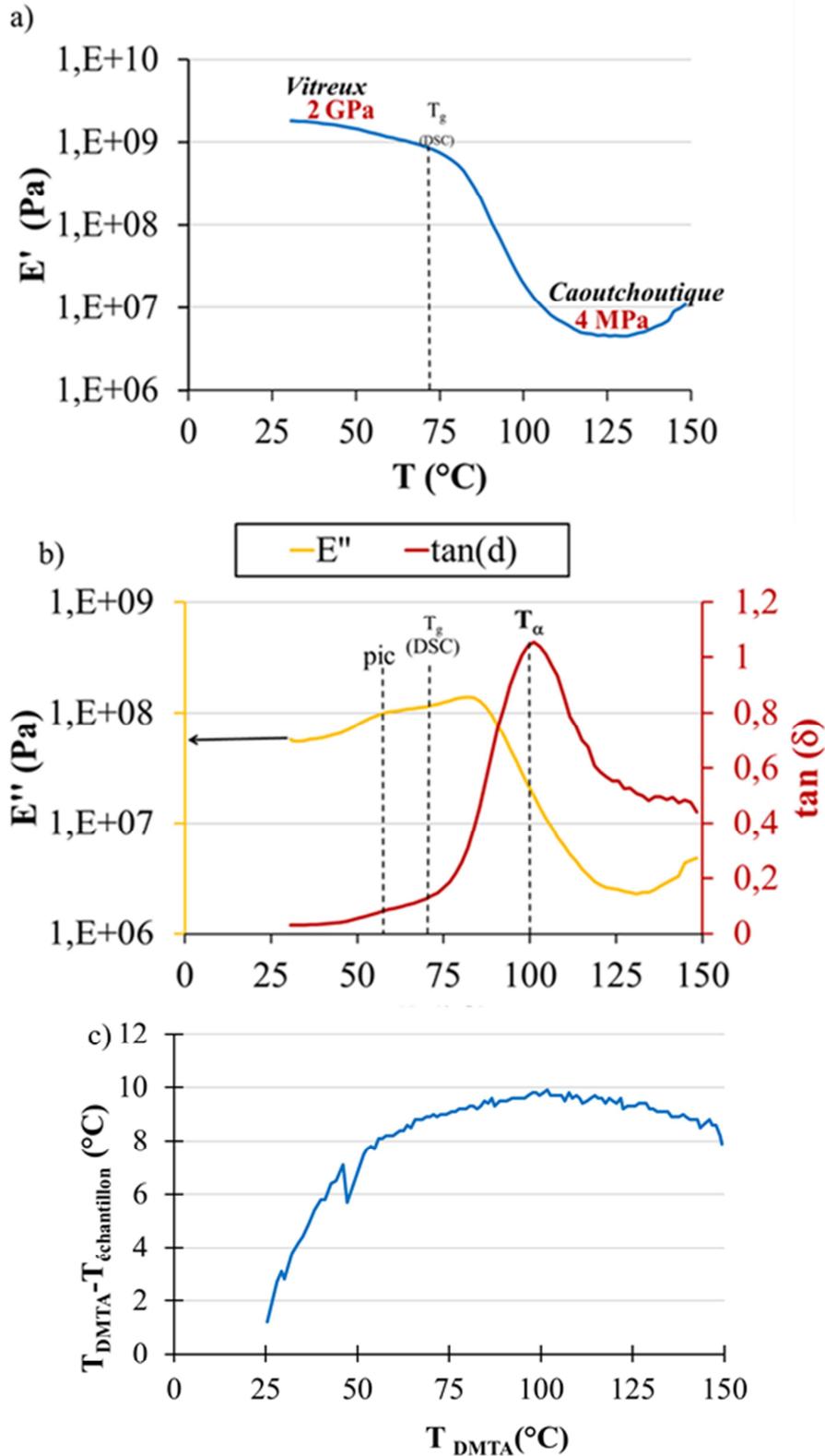


Figure 2. 31 Analyse mécanique thermique dynamique a) module de conservation E' , b) module de perte visqueuse E'' et facteur de perte $\tan(\delta)$ avec une vitesse de chauffe $v=3^\circ\text{C}/\text{min}$, $f=1\text{Hz}$ c) différence de température entre l'échantillon et le four

Deux points nous semblent importants à discuter : La remontée de module E' au-dessus de 130°C et la nature du pic présent sur la courbe de $\tan(\delta)$ se trouvant au pied de la relaxation α . Pour savoir si la remontée de module E' provenait d'une déshydratation de l'amidon ou d'une recristallisation, le matériau a été étudié par diffraction des rayons X avant et après l'essai de DMTA (chauffé à 150°C). Les courbes obtenues sont présentées sur la **Figure 2.32**. Il est constaté qu'avant et qu'après l'essai, aucun pic de diffraction n'est visible, l'échantillon n'a donc pas recristallisé. Par contre une différence très visible sur le halo amorphe est détectée. Avant l'essai de DMTA, l'échantillon présente un halo amorphe centré sur la distance $0,48\text{ nm}$ s'étendant de $0,52\text{ nm}$ à $0,44\text{ nm}$ et un épaulement à $0,86\text{ nm}$.

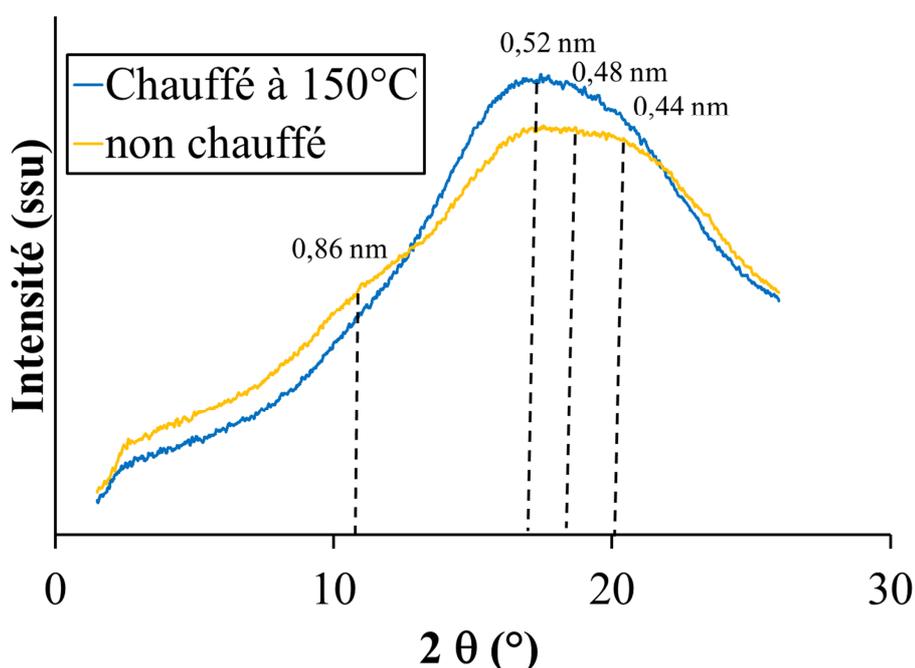


Figure 2. 32 Etude par diffraction des rayons X d'un amidon avant et après un essai de DMTA

Dans le cas du matériau étudié après l'essai de DMTA, l'épaulement à $0,86\text{ nm}$ n'est plus apparent. De plus, la diffusion majoritaire se situe à $0,52\text{ nm}$. La diffusion, correspondant à des distances voisines de $0,44\text{ nm}$, décroît. La distance $0,44\text{ nm}$ est presque la moitié de $0,86\text{ nm}$. La contribution amorphe à $0,44\text{ nm}$ pourrait être une contribution du second ordre de la diffusion de l'amorphe à $0,86\text{ nm}$. En faisant la différence entre $0,86\text{ nm}$ et $0,52\text{ nm}$, une distance de $0,36\text{ nm}$ est obtenue. Cette taille correspond à la taille d'une molécule d'eau.⁷² Ainsi on peut supposer que lorsque l'échantillon est placé en humidité contrôlée $a_w=0,57$, il contient une ou plusieurs couches d'eau entre les macromolécules et qu'après passage en DMTA, du fait de la déshydratation une couche est enlevée. En conclusion, durant tout l'essai, malgré la graisse appliquée sur l'échantillon, il y a une compétition entre la perte d'eau et le chauffage du matériau. Le chauffage tend à ramollir le matériau et la perte

d'eau à le rigidifier. La rigidification due à la déshydratation du matériau finit par l'emporter au-dessus de 130°C. La perte d'eau du matériau mesurée à 130°C est de l'ordre de 11 % de l'eau initialement présente, le matériau contient donc environ 12,5% (base humide) d'eau.

L'épaulement au pied de la relaxation α , noté sur la **figure 2.31b** « pic », n'apparaît pas lorsque le matériau est rajeuni (Cf annexe A). D'après la littérature il serait dû à la relaxation β lente (Johari Goldstein).¹²² Cette relaxation correspond à la transition entre les mouvements isolés et coopératifs, locaux et sur des grandes distances. Le vieillissement physique induit une modification de l'organisation structurale du polymère favorisant la séparation de la relaxation β et de la α .¹²²

III.7 Discussion sur les relaxations détectées par DSC et DMTA

La courbe de DSC et le facteur de perte obtenu par DMTA sont exposés sur la **Figure 2.33**.

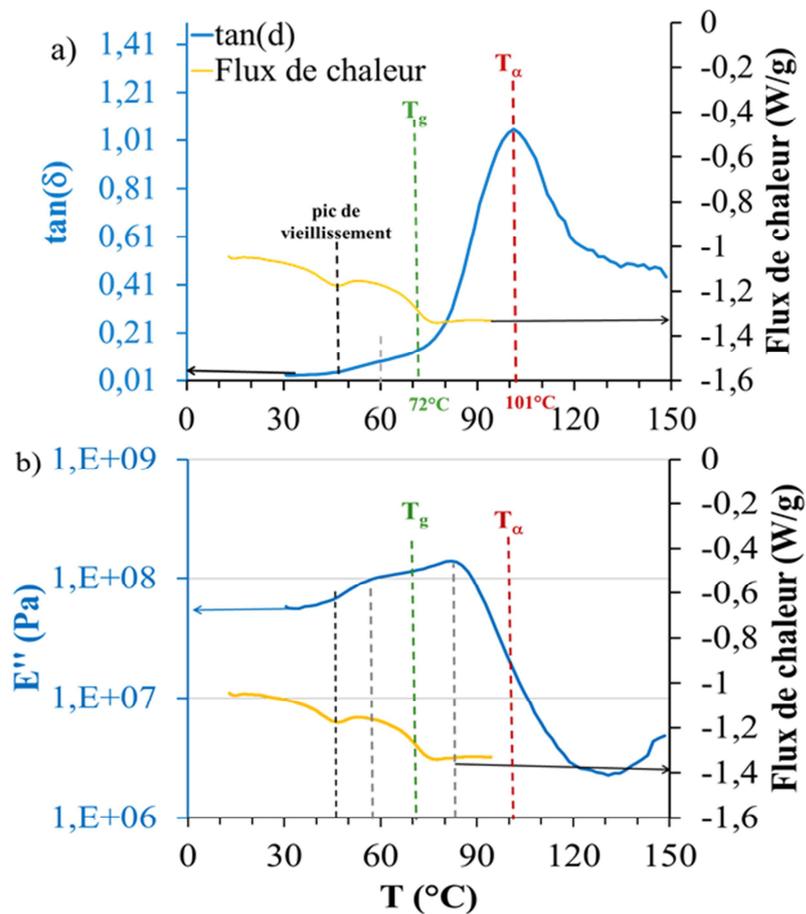


Figure 2. 33 Superposition de la courbe obtenue par DSC et par DMTA a) $\tan(\delta)$ et b) E''

Ces deux techniques permettent d'étudier la transition vitreuse, mais diffèrent par les méthodes employées. En DSC, la capacité du matériau à chauffer sous une rampe de température constante est étudiée. Dans le cas de la DMTA, en plus de cette perturbation thermique, une

sollicitation mécanique est imposée. La variation de réponse mécanique du matériau (en phase ou déphasée) permet de détecter des changements de mobilité.

Dans la partie précédente un écart de 10°C entre la température de l'échantillon et du four est visible en DMTA. Comme l'illustre la **Figure 2.33**, un écart de 30°C est visible entre la relaxation T_{α} et la T_g . En soustrayant 10°C, un écart de 20°C persiste. La température de transition vitreuse calorimétrique correspond donc au début de la relaxation α , au début de la chute de E' et E''

Pour la suite de notre étude nous noterons T_g la température de transition vitreuse sur la DSC et T_{α} celle obtenue par DMTA. Sur les courbes de relaxation de contrainte et de recouvrance de forme, ces valeurs nous serviront de point de repère.

IV Procédé d'élongation à l'état caoutchoutique et mémoire de forme

Comme nous l'avons déjà évoqué, une fois les matériaux élaborés (amidon amorphe et bionanocomposites) et caractérisés, l'étude des propriétés de mémoire de forme nécessite de les soumettre à un procédé de déformation à une température voisine de leur température de transition vitreuse, puis à les refroidir dans cette forme temporaire. On obtient alors le matériau à mémoire de forme, susceptible de recouvrer sa forme initiale lors d'un chauffage ou en atmosphère humide. Dans cette partie, nous décrivons le dispositif utilisé pour modéliser le procédé de déformation à chaud. Il s'agit d'une machine de traction en bain d'huile, qui permet la détermination de courbes contrainte-déformation lors de l'étirage. Puis dans un second temps nous allons détailler les essais permettant d'étudier la mémoire de forme et la relaxation de contrainte.

IV.1 Dispositif expérimental d'élongation à chaud

Une machine de traction MTS Synergie 100 équipée avec une cellule de mesure de force de 100N a été modifiée pour les besoins de l'étude : Le mors inférieur fixe, est fixé sur une armature fabriquée au laboratoire, dont la forme permet l'immersion de l'échantillon dans un liquide lors des essais (**Figure 2.34**).

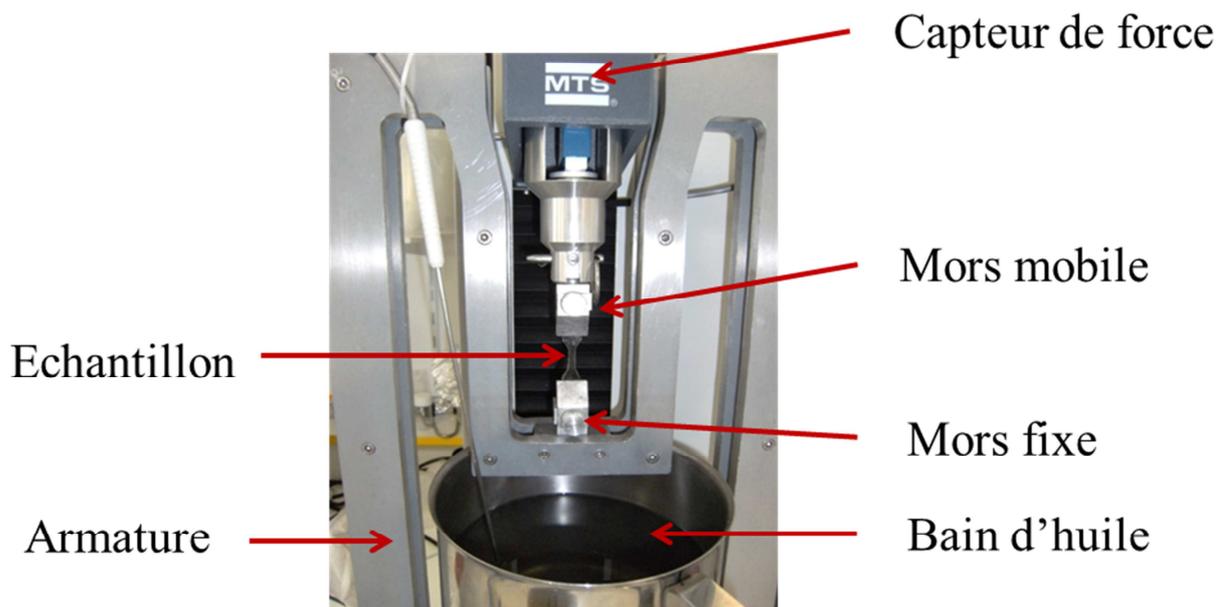


Figure 2. 34 Photo du dispositif de traction

En utilisant un bain d'huile de silicone chauffé à la température désirée, il est possible de réaliser des essais de traction jusqu'à la rupture sur des échantillons d'amidon, ou simplement de les déformer de manière contrôlée. La présence de l'huile permet alors de limiter la déshydratation durant l'essai.

Dans la version actuelle du dispositif, le bain d'huile n'est pas thermorégulé en continu pendant l'essai. Le protocole suivant est utilisé; L'échantillon est placé entre les mors (« secs »), le bain d'huile étant chauffé en parallèle. Lorsque la température de consigne est atteinte, le matériau est immergé dans le bain d'huile. Il est nécessaire de prendre en compte la déperdition calorimétrique induite par l'immersion de l'armature dans le bain. Par exemple pour les essais à 90°C, il est nécessaire de chauffer le bain d'huile à 95°C, car l'armature fait perdre 5°C au bain d'huile.

IV.2 Essais de traction

IV.2.1 Préparation des éprouvettes

Afin d'obtenir des éprouvettes haltères, un moule a été fabriqué à partir des dimensions de la section des joncs en sortie d'extrudeuse (4,2*1mm²). L'objectif était d'imposer une déformation minimale afin de ne pas induire de contraintes résiduelles au cours du thermomoulage. **(Figure 2.35)** Lors du thermomoulage, le jonc est placé dans la longueur utile. De l'amidon natif hydraté à 30% est ajouté dans les têtes d'éprouvette. Un premier thermomoulage est réalisé à 100°C pour limiter la déshydratation et faire fondre l'amidon granulaire. Les éprouvettes sont ensuite placées dans une enceinte de NaCl à aw=0,75 pendant un jour. Le lendemain, elles sont à nouveau thermomoulées à 130°C pendant 5 minutes pour parfaire la forme et éliminer toute contrainte. Elles sont ultérieurement placées en humidité contrôlée (aw=0,57) pendant 2 semaines avant les essais mécaniques. Remarque : *La diffraction aux rayons X n'a mis en évidence aucun changement structural apparent après cette étape de mise en œuvre. Aucun changement d'orientation n'a été détecté par DRX.*

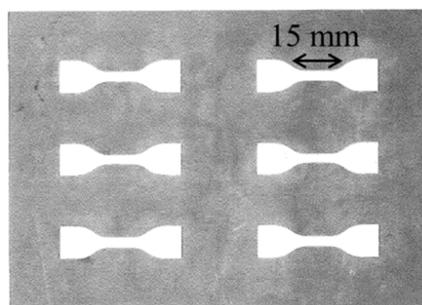


Figure 2. 35 moule

IV.2.2 Essais de traction aux grandes déformations

Des essais de traction jusqu'à la rupture des échantillons ont été réalisés en bain d'huile à 90°C. Durant ces tests, le mors mobile se déplaçait à une vitesse de 120 mm/min, la force exercée par la machine était mesurée en fonction du temps. La contrainte nominale (10) et la déformation (11) en sont déduites :

$$\sigma_0 = \frac{F}{S_0} \quad (15)$$

σ_0 Contrainte nominale (MPa)

F Force exercée par la machine (N)

S_0 la section initiale de l'éprouvette (mm²)

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = v * \frac{t}{L_0} \quad (16)$$

ε la déformation (%)

L longueur à un instant t (mm)

L_0 longueur initiale de la partie utile de l'éprouvette (mm)

v vitesse de déplacement du mors mobile (mm/min)

t temps (min)

Ces calculs ont permis de tracer des courbes de contrainte nominale en fonction de la déformation. La **Figure 2.36** présente l'une d'entre elles, et les données qui peuvent en être extraites : contrainte maximale, déformation à la rupture et module de Young. Sur la courbe, la contrainte augmente linéairement avec la déformation ε , la pente à l'origine correspond au module de Young. Ensuite pour une déformation supérieure à 5-10%, la contrainte est à peu près constante jusqu'à la rupture. Typiquement, la déformation à la rupture est comprise entre 100% et 200%.

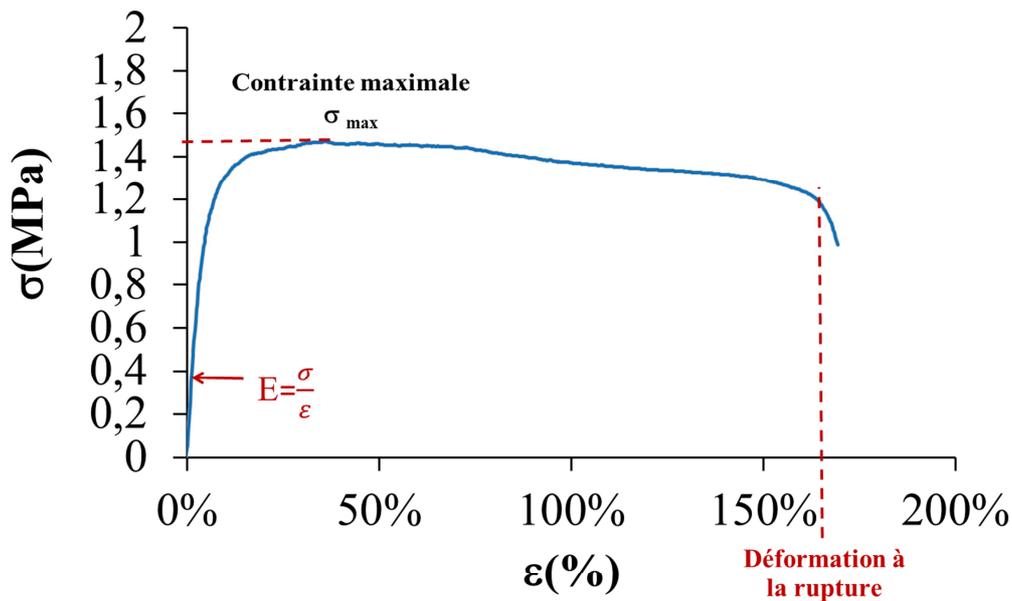


Figure 2. 36 Essai de traction jusqu'à la rupture de l'amidon à 90°C, 120 mm/min

IV.2.3 Protocole de déformation à chaud et caractérisation structurale après déformation

Pour la mise en forme des matériaux à mémoire de forme, les conditions sont les mêmes que pour un essai de traction, mais la déformation est interrompue avant la rupture (typiquement à 50% de déformation) et le bain d'huile est retiré, le matériau est ensuite retenu sous contrainte à température ambiante pendant 5 minutes, puis les mors sont ouverts et le matériau avec la forme temporaire récupéré. L'anisotropie des matériaux déformés a été étudiée par diffraction/diffusion des rayons X, à l'aide du dispositif et des protocoles décrits au paragraphe III.3.2. Les gammes d'intégration étaient suivant l'étude $\Delta\phi=20^\circ$ [ϕ_0-10° ; ϕ_0+10°] ou $\Delta\phi=90^\circ$ [ϕ_0-45° ; ϕ_0+45°]

IV.3 Etude de la recouvrance de forme et relaxation de contrainte

Nous nous sommes intéressés à la relaxation de contrainte et à la recouvrance de forme des échantillons étirés. La **Figure 2. 37** résume les étapes des essais. Dans un premier temps, l'éprouvette de longueur initiale $L_i=15$ mm est déformée en bain d'huile.

A la fin de l'essai, le bain d'huile est retiré de manière à abaisser rapidement la température du matériau tout en maintenant la forme temporaire (CF paragraphe précédent). La recouvrance de forme et la relaxation de contrainte sont ensuite étudiées dans des conditions isothermes et anisothermes.

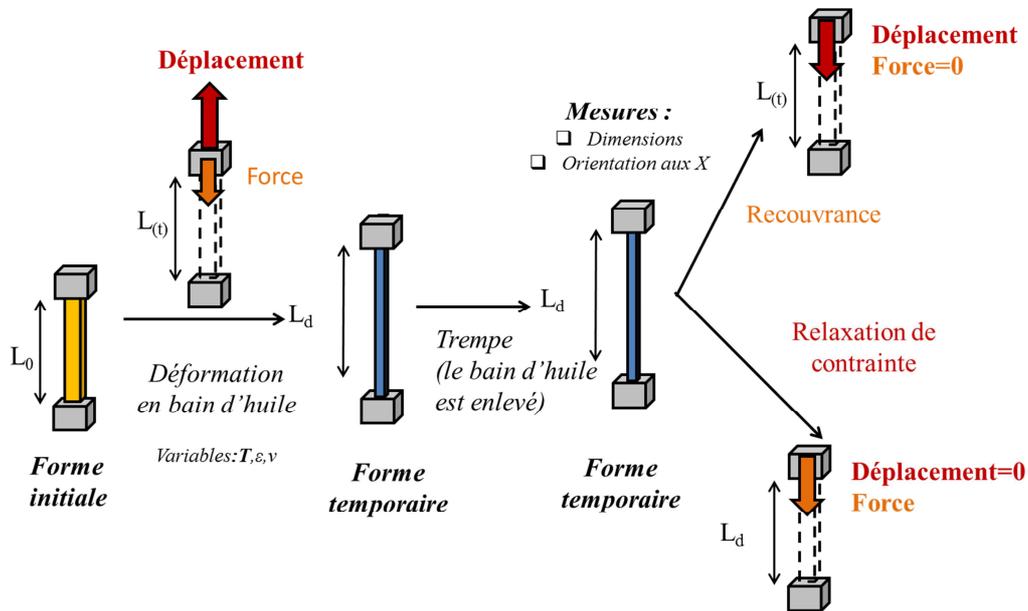


Figure 2. 37 Essais de recouvrance de forme et de relaxation de contrainte

IV.3.1 Etude de la recouvrance de forme

IV.3.1.1 Mise en forme temporaire

Dans certains cas, les matériaux ont été mis en forme avec la machine de traction (Cf IV.2.3). Dans quelques cas cette mise en forme temporaire a été réalisée manuellement dans le bain d'huile, sans contrôle de la vitesse de déformation.

IV.3.1.2 Etude de la recouvrance et de la relaxation de contrainte isotherme

La recouvrance de forme maximale des échantillons a été évaluée pour deux stimuli différents (chauffage quasi instantané ou atmosphère humide). Parallèlement, la contrainte de relaxation lorsque l'échantillon est maintenu sans possibilité de recouvrance de forme a été mesurée, dans le cas d'un stimulus par chauffage quasi instantané.

IV.3.1.3 Recouvrance de forme en bain d'huile

Le matériau déformé est placé en bain d'huile pendant deux minutes à une température T. Il est maintenu suivant une extrémité avec une pince, l'autre extrémité est libre. Le taux de recouvrance est ensuite calculé grâce à la relation (17). (Cf **Figure 2.38**)

$$SR(\%) = \frac{(L_d - L_r)}{(L_d - L_i)} \quad (17)$$

Avec L_i la longueur initiale du matériau (m)

L_d la longueur du matériau déformé (m)

L_r la longueur du matériau recouvré (m)

IV.3.2.2 Recouvrance en milieu humide

Le matériau déformé est placé en humidité contrôlée élevée pendant 3 jours : $a_w=0,97$. Il est posé à plat, l'axe de déformation est donc libre. Le taux de recouvrance est ensuite déterminé par la relation (17).

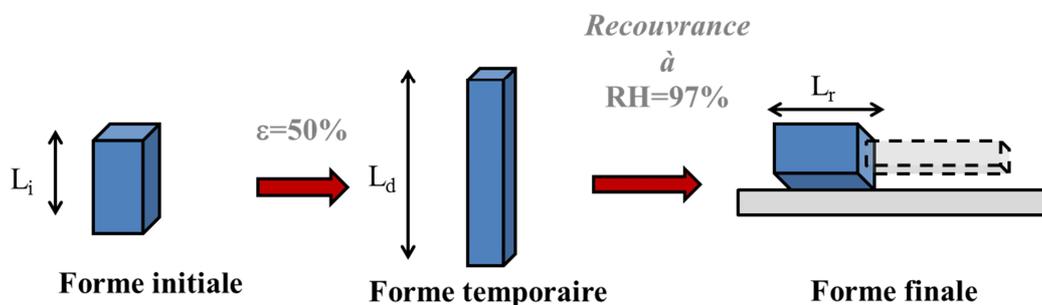


Figure 2. 38 Recouvrance de forme en humidité contrôlée

La recouvrance de forme a été testée sur des joncs d'amidon extrudés avec 30% d'eau puis déformés manuellement en bain d'huile. Dans un premier temps ces matériaux ont été placés en bain d'huile pendant 2 minutes. Le taux de recouvrance a ensuite été mesuré. Les valeurs indiquées **Tableau 2.7** montrent que ces matériaux ont recouvré 40-50% de leur forme initiale. Ces mêmes matériaux ont ensuite été placés en humidité contrôlée (humidité relative de 97%), ils ont recouvré plus de 100% de leur déformation. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de précontraintes dans les matériaux dès la sortie de l'extrusion.

| | T (°C) | % déformation | taux de recouvrance à 90°C | Après une semaine en humidité |
|--------|--------|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| amidon | 80 | 50 | 40 | 120 |
| | 90 | 70 | 50 | 114 |
| | 90 | 70 | 50 | 120 |
| | 100 | 50 | 40 | 120 |

Tableau 2.7 Recouvrance de forme en bain d'huile puis en humidité réalisé sur un a-30

Suite à cela, les tests de recouvrance de forme ont été réalisés sur des éprouvettes thermomoulées (pour éliminer les contraintes résiduelles issues de l'extrusion) déformées de 50% à 90°C avec une vitesse de 120 mm/min. Elles étaient ensuite placées en humidité contrôlée de 97% pendant une semaine. Dans le cas de **l'amidon, 100% de recouvrance était obtenu après 3 jours de conditionnement**. Ce protocole sera utilisé pour la caractérisation de composites amidon-montmorillonite.

IV.3.2.3 Recouvrance au cours d'un balayage de température

Une DMTA MK IV (Rheometrics Scientific, Piscataway, New Jersey, USA) a été utilisée pour étudier la recouvrance de forme anisotherme des matériaux déformés. Elle a été testée sur des matériaux préalablement déformés en bain d'huile à 90°C de 50% avec une vitesse de déformation de 120 mm/min avec la machine de traction (IV.2.3). Après la mise en forme, les matériaux étaient émergés, puis placés entre les mors de la DMTA. La suite s'apparente à un essai de dilatométrie avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Les mors se déplaçaient donc tout au long de l'expérience de manière à maintenir une force nulle sur l'échantillon. Connaissant l'allongement du matériau pendant la phase de déformation et la longueur du matériau pendant l'essai de recouvrance, le taux de recouvrance en fonction de la température en a été déduit. La **Figure 2.39** présente le taux de recouvrance en fonction de la température pour l'amidon a-42. Pour une température comprise entre la température ambiante et le début de la transition vitreuse à 60°C, le matériau ne recouvre pas ou peu (<2%). Entre T_g (71°C) et T_α (100°C), le matériau recouvre de 92%, il continue ensuite de recouvrer pour atteindre 100% de recouvrance. La recouvrance s'amorce donc à la température de transition vitreuse T_g (DSC) et devient très rapide à 80°C, ce qui correspond au début de la relaxation α (DMTA) de l'amidon. **La mémoire de forme de l'amidon thermoplastique amorphe est donc**

issue de mouvements coopératifs de chaîne associés à la transition vitreuse et nécessite une mobilité translationnelle. Ce résultat est en accord avec la littérature.^{2, 123}

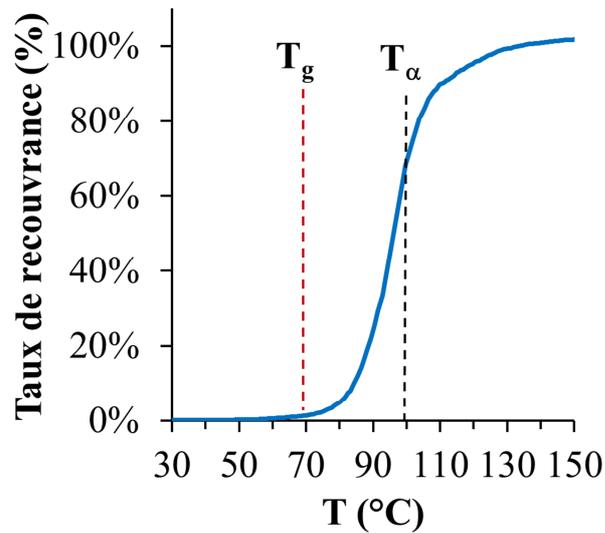


Figure 2. 39 Recouvrance de forme d'un amidon étiré de 50% avec une vitesse de déformation de 120 mm/min à 90°C

IV.3.3 Relaxation de contrainte

IV.3.3.1 Relaxation de contrainte en milieu isotherme : bain d'huile

Le matériau déformé est placé entre les mors de la machine de traction MTS. Après serrage, le mors mobile est déplacé de manière à avoir une force initiale nulle. La machine est programmée pour mesurer la force développée par le matériau au cours du temps, sans déplacement de la traverse. Les différentes étapes de cet essai sont représentées sur la **Figure 2.40**. L'essai démarre à température ambiante (1), puis le matériau est immergé dans le bain d'huile (2), chauffé à la température désirée. La relaxation est amorcée (3), elle atteint un maximum (0,5 MPa) que nous nommerons « contrainte de relaxation ». Elle décroît ensuite (4).

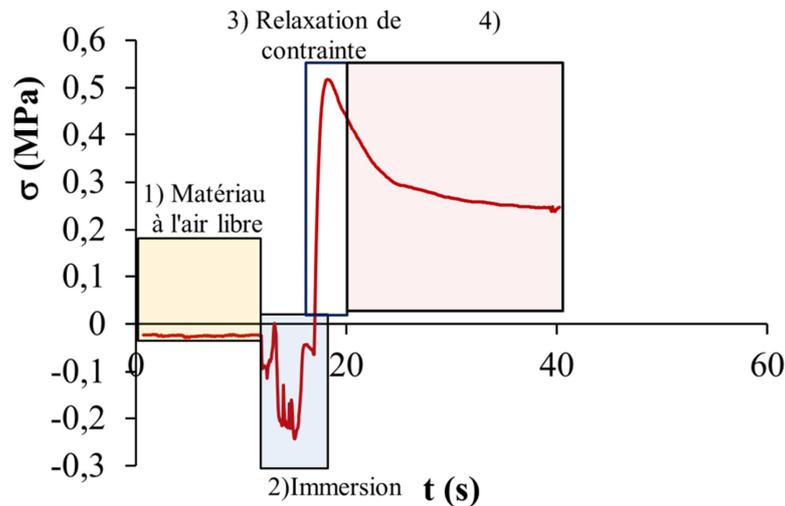


Figure 2. 40 Mesure isotherme en bain d'huile à 100°C de la contrainte de relaxation au cours du temps d'un matériau a-30 déformé de 50% avec une vitesse de 120mm/min à 90°C

IV.3.1.3 Relaxation au cours d'un balayage de température (DMA)

Un appareil de DMTA Metravib (DMA 50, Limonest, France) a été utilisé pour étudier la relaxation de contrainte. Le test consiste à effectuer une analyse mécanique dynamique avec une rampe en température de 3°C/min. Contrairement à l'expérience précédente dont le but était d'étudier la cinétique de recouvrance de forme, nous avons cette fois imposé à la machine d'appliquer un déplacement statique nulle ($\Delta L=0$ mm). La force était mesurée en fonction de la température. Cette consigne était relativement bien suivie, un déplacement statique de 0,04% était obtenu.

La courbe est présentée sur la **Figure 2.41**. Un matériau non contraint (non déformé) de référence est également présenté.

Sur cette courbe de relaxation, on peut distinguer trois zones :

- Entre la température ambiante, et 42-50 °C, la contrainte de relaxation décroît et est négative, ce qui signifie que le matériau appuie sur les mors. Cette phase est due à la dilatation thermique.
- Entre 50°C et T_g , la contrainte croît et devient nulle dans le cas de l'échantillon non contraint. Elle devient positive dans le cas du matériau déformé et atteint une valeur de 1,4 MPa, ce maximum est appelé **contrainte de relaxation**. Cette phase est nommée relaxation de contrainte.

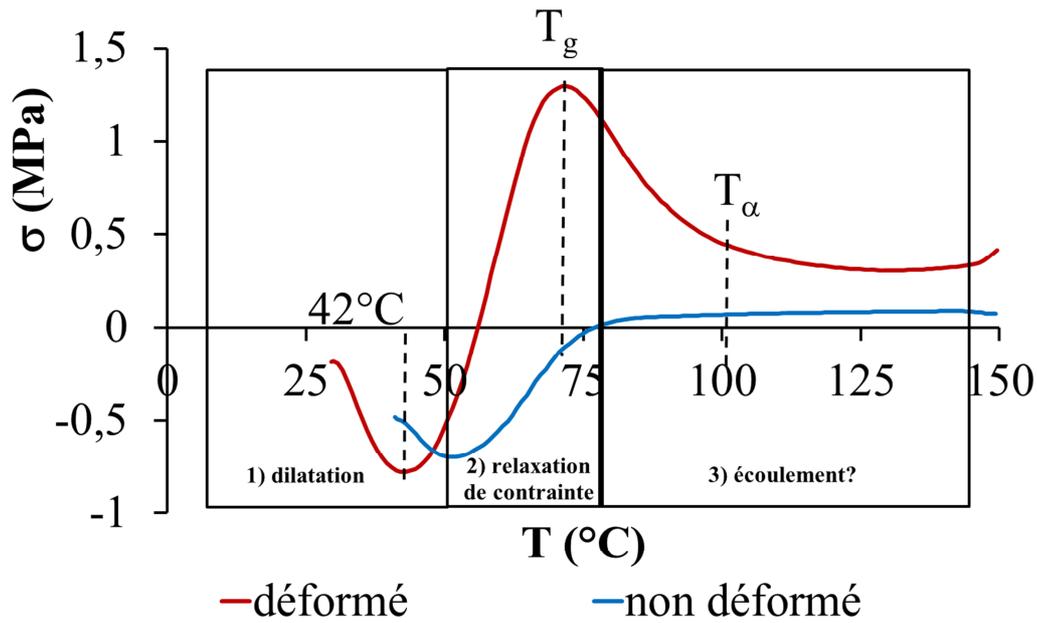


Figure 2. 41 Relaxation d'un amidon étiré de 50% avec une vitesse de déformation de 120 mm/min à 90°C

Enfin pendant une troisième phase la contrainte décroît puis se stabilise au niveau de la température T_α . Cette phase s'apparente à celle détectée lors des expériences isothermes en bain d'huile. La contrainte résiduelle finale obtenue pour les deux expériences de relaxation (isothermes et en balayage de température) est sensiblement la même, de l'ordre de 0,3 MPa (**Figure 2.40** et **Figure 2. 41**). **La relaxation de contrainte a lieu majoritairement en-dessous de T_g** . Il est donc raisonnable de penser qu'une **mobilité locale (de type relaxation β , Johari-Goldstein)** est à l'origine de la **relaxation de contrainte**.

La mémoire de forme de l'amidon thermoplastique étant issue de mouvements coopératifs de chaîne associés à la transition vitreuse, nous en déduisons que les mobilités moléculaires à l'origine de la mémoire de forme et de la relaxation de contrainte (dans le cas où la recouvrance de forme est empêchée) ont lieu à des échelles différentes. Les deux phénomènes restent cependant liés puisqu'il y a une contrainte mesurée bien au-dessus de T_g à 100°C .

V. Optimisation de la mise en forme pour la relaxation de contrainte

Dans cette partie, nous avons fait varier la température du bain d'huile lors de la mise en forme. Nous avons ensuite tenté de lier les paramètres tels que le module élastique lors de la déformation et la contrainte de relaxation récupérée lors de la relaxation de contrainte tout en liant également la structure du matériau au procédé en nous basant sur les travaux antérieurs réalisés sur l'amidon.⁴³

V.1 Mise en forme temporaire

Pour ces essais, le matériau était déformé à vitesse imposée à la température du bain d'huile, jusqu'à une déformation choisie (Cf IV.2.3)

Les matériaux ont été mis en forme à différentes températures, en vue d'observer l'influence du procédé sur la contrainte de relaxation. Les vitesses, les taux de déformation et les températures des essais sont répertoriés dans le **Tableau 2.8**.

| T (°C) | T-Tg(°C) | ϵ (%) | v (mm/min) |
|--------|----------|----------------|------------|
| 90 | 18 | 30 | 10 |
| 70 | -2 | 30 | 10 |
| 55 | -17 | 30 | 10 |

Tableau 2.8 Conditions de mise en forme des matériaux

Une étude poussée a été réalisée sur des échantillons déformés de 30% avec une vitesse de 10 mm/min pour trois températures : 55°C, 70°C et 90°C. La **Figure 2.42** illustre la contrainte en fonction de la déformation lors de la mise forme avec une vitesse de déformation de 10 mm/min aux différentes températures.

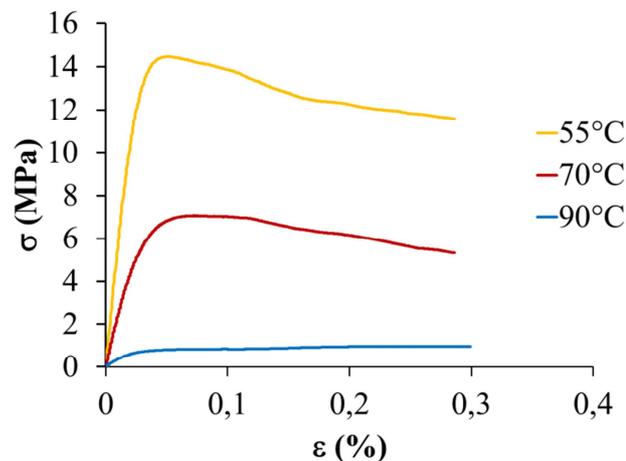


Figure 2.42 a) Phase de déformation des matériaux (contrainte en fonction de la déformation) **b)** phase post déformation avec et sans retrait du bain d'huile à 55°C

Le maximum de contrainte augmente quand la température de déformation diminue. Des paramètres provenant des courbes de déformation ont été recueillis et sont notés dans le **tableau 2.9**.

| T | Paramètres obtenus lors de la mise en œuvre | | |
|------|---|---------|---------------------------------|
| | σ max (MPa) | E (MPa) | ϵ élastique limite (%) |
| 90°C | 0,8 | 40 | 1,1 |
| 70°C | 7 | 220 | 0,9 |
| 55°C | 14 | 550 | 0,7 |

Tableau 2. 9 Paramètres obtenus lors de la déformation (30%) à 90°C 10mm/min

V.2 Influence des conditions d'élongation sur la structure

Les matériaux déformés avant relaxation de contrainte ont été étudiés par diffusion des rayons X. Sur la **Figure 2.43**, sont représentés les diffractogrammes des matériaux déformés de 30% à 55°C ($T_g-15^\circ\text{C}$), 70°C (T_g) et 90°C ($T_g+20^\circ\text{C}$).

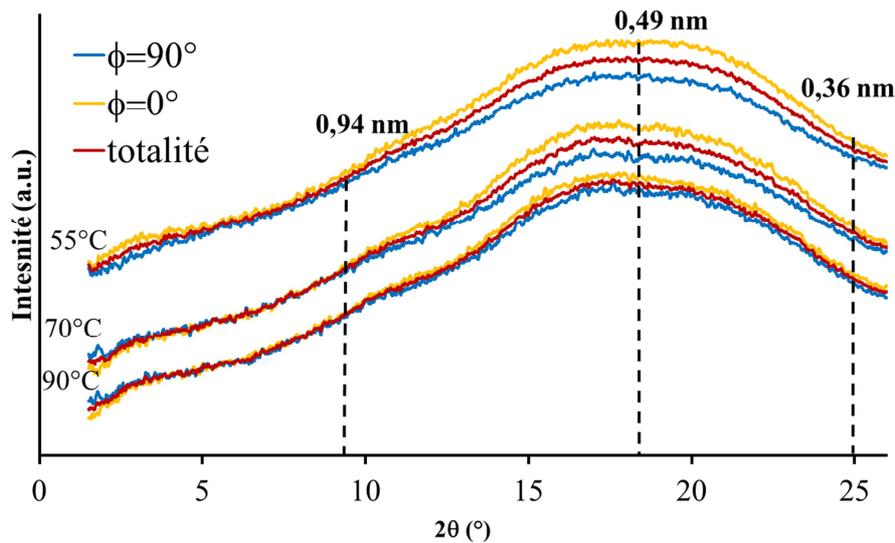


Figure 2. 43 Diffusion des rayons X sur des matériaux déformés de 30% à 55°C, 70°C et 90°C $\Delta\phi=90^\circ$ (normalisation réalisée par l'aire présente sur la totalité du détecteur)

Les courbes de diffusion du matériau déformé à 90°C sont similaires suivant les deux orientations ($\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$). Dans le cas de l'amidon déformé à 55°C, le signal est nettement plus intense dans la direction $\phi=0^\circ$ pour des distances comprises entre 1 nm et 0,36 nm. Ces observations sont en accord avec les travaux antérieurs réalisés.⁴³ L'anisotropie détectée est d'autant plus importante qu'ils sont déformés à basse température. Cette anisotropie est plus marquée en-dessous de la température de transition vitreuse (à 55°C). L'ordre de grandeur des tailles de domaine d'ordre-désordre (0,36-1 nm) est celui du monomère, il est caractéristique des mouvements dans un polymère à l'état vitreux³², ou d'une mobilité β .

La diffusion des rayons X est directement liée à la densité électronique du matériau. Le fait que l'intensité reçue par le détecteur soit plus élevée dans la direction $\phi=0^\circ$ indique que la densité électronique du matériau est plus élevée dans la direction $\phi=0^\circ$ (direction perpendiculaire à la sollicitation). Il est donc probable que la distance moyenne inter-chaines entre les monomères soient réduite dans la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation et également que les liaisons qui lient les monomères concernés soient légèrement étirées dans la direction $\phi=90^\circ$.

V.3 Influence de la structure sur la contrainte de relaxation

La **Figure 2.44** montre la contrainte de relaxation mesurée par DMTA des matériaux étirés en bain d'huile et observés par DRX en fonction de la température. On constate que la température et que la valeur du maximum de la contrainte varient suivant la température utilisée pour la mise en forme.

La relaxation de contrainte démarre dès 30°C dans le cas de l'échantillon déformé à 55°C , le maximum est atteint à 55°C qui est la température de déformation. Dans le cas du matériau déformé à 70°C , la contrainte est maximale à 62°C (début de la transition vitreuse) et dans le cas du matériau déformé à 90°C , la contrainte est maximale à 71°C (T_g).

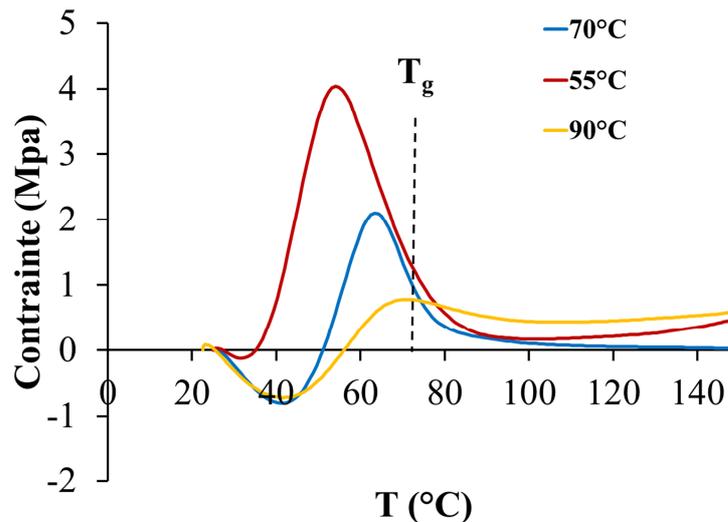


Figure 2. 44 Contrainte de relaxation des matériaux déformés de 30% à 55°C , 70°C et 90°C avec une vitesse de 10 mm/min

On constate que le maximum de la contrainte de relaxation recueillie augmente quand la température de déformation diminue¹²⁴ et semble lié à l'anisotropie détectée aux X, ce résultat est en accord avec la littérature.⁴³ Elles sont égales à 0,8 MPa, 2 MPa et 4MPa pour les températures de déformation respectives : 90°C , 70°C et 55°C .

V.4 Lien entre le procédé de mise en forme et la contrainte de relaxation

Le procédé de mise en forme à chaud comprend deux étapes : la phase de déformation du matériau et la phase de refroidissement pendant laquelle le bain d'huile est enlevé pour figer sa structure.

Sur la **Figure 2.45 a)**, la contrainte en fonction de la déformation pendant la phase de déformation est représentée. Sur la **Figure 2.45 b)** la contrainte pendant la déformation (rectangle bleu) d'un matériau à 55°C et après déformation est représentée en fonction du temps, pour deux types d'essai. Dans un cas le bain d'huile a été retiré après déformation (courbe bleue), cet essai s'apparente à la mise en forme classique. Après la phase de déformation, la contrainte décroît brutalement puis se stabilise au moment où le matériau est émergé. Le matériau figé développe alors une contrainte de 6MPa sur les mors, il est ensuite retiré et donc non contraint dimensionnellement puis passé en DMTA (**Figure 2.44 de la partie précédente**). Dans ce premier cas de figure, la contrainte observée ne correspond pas à la contrainte de relaxation mesurée dans l'essai de relaxation de contrainte anisotherme (4 MPa).

Dans un autre cas (**Figure 2.45 b)**, le matériau déformé est resté fixé entre les mors en bain d'huile après la phase de déformation. La contrainte au cours du temps a été mesurée (courbe jaune), la contrainte finale observée était égale à 4 MPa, ce qui correspond à la contrainte mesurée lors de l'essai de relaxation de contrainte (**Figure 2.44**). Il y a donc une corrélation entre la contrainte du matériau qui relaxe en bain d'huile après déformation et la contrainte de relaxation déterminée par DMTA.

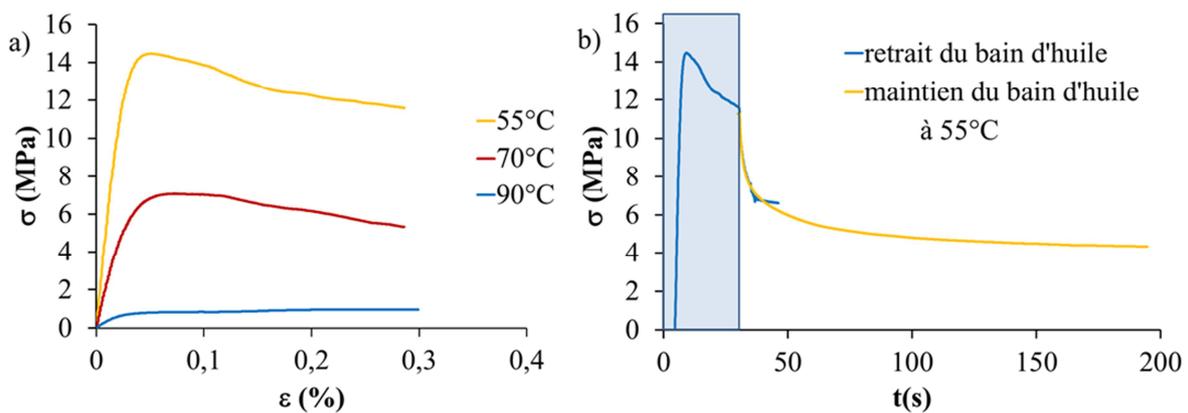


Figure 2. 45 a) Phase de déformation des matériaux (contrainte en fonction de la déformation) **b)** contrainte en fonction du temps lors de la phase de déformation (aire bleue) et lors de la phase post déformation avec et sans retrait du bain d'huile à 55°C

La relaxation de contrainte après déformation de la **figure 2.45 b)** a été modélisée avec un modèle de Maxwell Weichert modifié par Heuchel et al¹²⁵. Le modèle était initialement utilisé pour

prédire des cinétiques de recouvrance de forme. Ici ce modèle est utilisé pour lier les paramètres extraits lors du procédé de déformation à la contrainte de relaxation déterminée par DMTA.

Une relaxation de contrainte dans un polymère peut être modélisée par une infinité de ressorts et d'amortisseurs en parallèle ayant chacun un temps de relaxation caractéristiques τ_i et un module élastique (proportionnel à la constante de raideur du ressort) E_i (16).¹²⁵

$$\sigma(t) = \varepsilon * \sum_{i=1}^n E_i * e^{\frac{-t}{\tau_i}} \quad (16)$$

Heuchel et al modélisent leur relaxation de contrainte en n'utilisant que deux ressorts couplés à deux amortisseurs et un ressort seul non couplé. Ces trois éléments sont en parallèle.

L'équation (17) est alors obtenue.

$$\sigma(t) = A * e^{\frac{-t}{\tau_1}} + B * e^{\frac{-t}{\tau_2}} + C \quad (17)$$

Les constantes associées ont été déterminées en utilisant le logiciel Kgraph en se basant sur des courbes obtenues expérimentalement, elles permettent de modéliser la relaxation avec un R² de 0,99 (pas de prédire). Les courbes obtenues sont présentées sur la **Figure 2.46** et les paramètres sont exposés dans le **Tableau 2.10**.

| T | Paramètres du modèle | | | | | relaxation DMTA |
|------|----------------------|--------------------|---------|--------------------|---------|-----------------|
| | A (MPa) | t ₁ (s) | B (MPa) | t ₂ (s) | C (MPa) | σ (Mpa) |
| 90°C | 0,19 | 2,9 | 0,2 | 22,9 | 0,32 | 0,8 |
| 70°C | 4,64 | 2 | 3,2 | 21 | 2,3 | 2,1 |
| 55°C | 4,86 | 2,8 | 2,9 | 36 | 4,4 | 4 |

Tableau 2. 10 Paramètres du modèle et contrainte nominale de relaxation obtenue par dmta

Le paramètre C correspond à un caractère élastique du matériau (indépendant du temps seulement dépendant de la déformation). Les paramètres A et B couplés aux exponentielles décroissantes dépendent du temps, ils peuvent décroître à déformation constante. Les matériaux présentent un temps relaxation court τ_1 de l'ordre de 2 secondes et un temps long τ_2 de l'ordre de 20 - 30 s . Le paramètre A décroît donc très rapidement avec le temps contrairement au paramètre B. Il nous semble remarquable que pour les deux essais (55°C et 70°C) le paramètre C est du même ordre de grandeur que la contrainte de relaxation mesurée par DMTA (**Figure 2.44**).

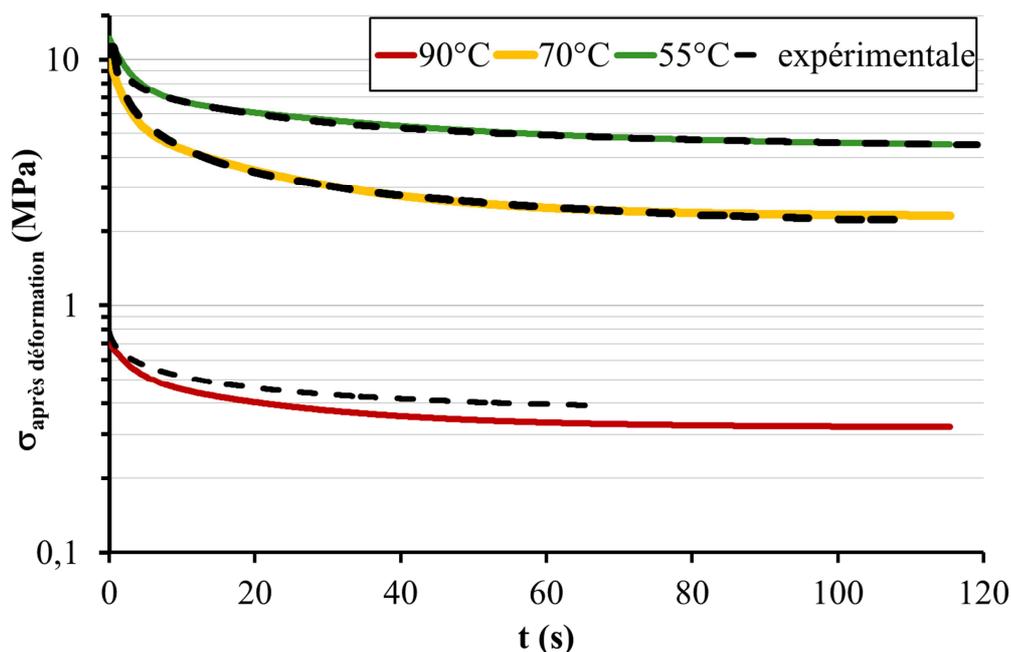


Figure 2. 46 Courbes de relaxation de contrainte obtenues après modélisation à déformation constante (30%) à différentes températures de déformations

Par ailleurs, la somme des paramètres A, B et C (**Tableau 2.11**) du modèle est égale à la contrainte maximale qui a servi à déformer le matériau (**Figure 2.45 a**). Dans le cas du matériau déformé à 90°C, la contrainte de relaxation est à peu près égale à la somme des paramètres A, B et C.

Le produit de la déformation élastique limite par le module de Young obtenu lors de la phase de déformation (limite d'élasticité) (**Figure 2.45 a**) est proche de la la valeur de la constante C dans tous les cas. La constante C est elle-même proche de la contrainte de relaxation mesurée par DMTA (**Figure 2.44**) pour les températures de déformation proches de T_g : 55°C et 70°C. (**Tableau 2.10**, **Tableau 2.11**)

| T | Paramètres obtenus lors de la mise en œuvre | | | | Paramètres du modèle | | | Contrainte de relaxation |
|------|---|---------|--|--|----------------------|---------|---------|------------------------------|
| | σ_{\max} (MPa) | E (MPa) | $\epsilon_{\text{élastique limite}}$ (%) | $E \cdot \epsilon_{\text{élastique limite}}$ | A (MPa) | B (MPa) | C (MPa) | σ_{DMTA} (MPa) |
| 90°C | 0,8 | 40 | 1,1 | 0,44 | 0,19 | 0,2 | 0,32 | 0,8 |
| 70°C | 7 | 220 | 0,9 | 1,98 | 4,64 | 3,2 | 2,3 | 2,1 |
| 55°C | 14 | 550 | 0,7 | 3,85 | 4,86 | 2,9 | 4,4 | 4 |

Tableau 2. 11 Paramètres expérimentaux obtenus lors de la mise en forme aux températures : 55°C, 70°C et 90°C avec une vitesse de traverse de 10mm/min

Il semble donc qu'il existe une corrélation entre la déformation élastique linéaire (taux de déformation inférieur à 1%) et la contrainte de relaxation obtenue en DMTA.

D'ailleurs comme l'illustre la **Figure 2.47**, une contribution de la recouvrance de forme de l'ordre de 1-2% est détectable en-dessous de T_g en recouvrance anisotherme, cette partie de la recouvrance pourrait être aussi liée à la partie élastique linéaire de la déformation du matériau.

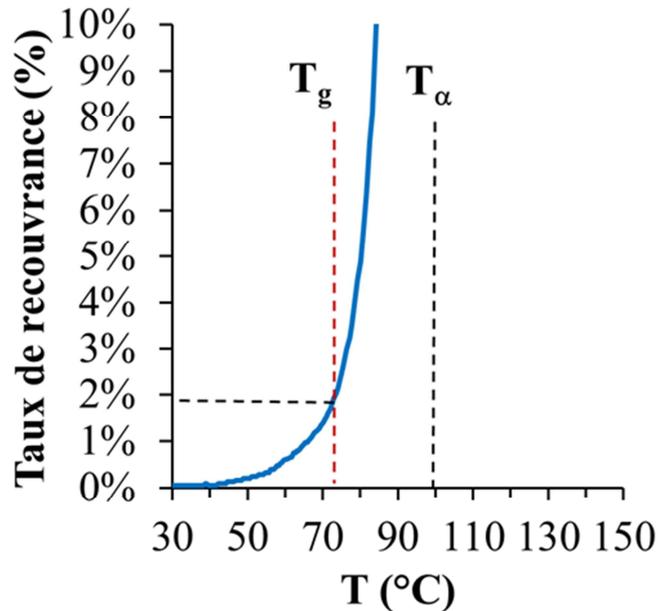


Figure 2. 47 Recouvrance de forme d'un matériau déformé de 50% avec une vitesse de déformation de 120 mm/min à 90°C

Le paramètre clé pour augmenter la contrainte de relaxation serait par conséquent le module de Young. L'ajout de nanocharges semble donc être un moyen pertinent d'y parvenir.

La déformation d'un matériau polymère peut induire une orientation des macromolécules (via les angles de liaison) et une modification des distances entre les monomères (inter ou intrachaine).

*Plus le matériau est déformé à basse température, plus il est anisotrope (diffusion des RX entre 1 nm et 0,4 nm) et plus la contrainte de relaxation obtenue par DMTA est élevée. La contrainte de relaxation pourrait être associée à l'élasticité linéaire issue des **interactions** interatomiques répulsives et attractives dépendant de la **distance** qui sépare les plus proches atomes ou groupes d'atomes. La contrainte de relaxation mesurée serait donc de nature enthalpique et serait liée au module E. Par opposition, il est clairement admis qu'au-dessus de T_g , sur le plateau caoutchoutique, la recouvrance de forme et la contrainte de relaxation sont de nature entropique et sont liées au retour des macromolécules orientées (modification des orientations des **angles** de liaison) vers leur **conformation d'équilibre** : la pelote statistique.²*

Conclusion du chapitre 2

Ce chapitre nous a permis de présenter les matières premières et les techniques expérimentales, en détaillant les développements expérimentaux réalisés autour de quatre axes, qui seront utilisés au chapitre suivant pour l'élaboration et la caractérisation des bio(nano)composites:

Le procédé d'extrusion bi-vis : Modélisé par un micromélangeur bi-vis, il fait intervenir trois paramètres (température, vitesse de rotation des vis, temps de séjour). Une étude préliminaire de la sensibilité à l'eau de la fusion des matières premières (amidon de pomme de terre et amidons cationiques) nous a permis de fixer la température d'extrusion à 95°C. Une étude de l'extrusion de l'amidon de pomme de terre a ensuite permis d'une part de fixer la vitesse de rotation des vis à 100 tours/minute, et d'autre part de choisir deux valeurs de temps de séjour : 10 minutes dans le cas d'une teneur en eau de 30% et 15 minutes pour une teneur en eau de 42%. Ces conditions permettent respectivement de privilégier le cisaillement et l'Energie Mécanique Spécifique, ou au contraire la diffusion, en vue de la dispersion des nanoparticules.

Quatre protocoles d'élaboration ont ensuite été définis pour les composites : Les protocoles 1 et 2 font intervenir les montmorillonites seules, respectivement avec 30% et 42% d'eau. Par opposition, les protocoles 3 et 4 font intervenir des amidons cationiques comme surfactant, introduit par échange d'ion avant extrusion avec 30% d'eau (protocole 3) ou directement durant l'étape d'extrusion avec 42% d'eau (protocole 4).

La caractérisation structurale des matériaux extrudés par diffraction de rayons X a nécessité la mise en place d'une méthodologie permettant la caractérisation de la déstructuration de la matrice amidon, de l'anisotropie (orientation des charges) et la détermination de l'épaisseur moyenne des nanoparticules.

Le procédé de mise en forme à chaud, modélisé par une machine de traction en bain d'huile thermostaté, permet à la fois de caractériser le comportement mécanique aux grandes déformations à des températures supérieures ou proches de la température de transition vitreuse de l'amidon sans déshydratation significative, et de mettre en forme de manière contrôlée des matériaux à mémoire de forme, avec la possibilité de faire varier la température et/ou la vitesse de déformation. Ce dispositif permet aussi d'étudier la relaxation de contrainte en condition isotherme. Les paramètres d'un modèle thermomécanique développé pour d'autres polymères à mémoire de forme ont ainsi pu être estimés dans le cas de l'amidon amorphe, ce qui ouvre des perspectives pour la modélisation et l'optimisation.

La caractérisation thermomécanique de la mémoire de forme est abordée par des expériences isothermes, à l'aide de la machine de traction en bain d'huile, ou anisothermes (rampe de température) à l'aide d'un appareil d'Analyse Thermique Mécanique Dynamique. Une étude de l'amidon non renforcé a permis de mettre en évidence l'intérêt de ces approches pour la

compréhension du mécanisme de mémoire de forme et sa modélisation. Il a notamment pu être mis en évidence que si le phénomène de recouvrance de forme est déclenché par le passage de la température de transition vitreuse T_g , l'autre phénomène clé de relaxation de contrainte démarre quant à lui à plus basse température, il est associé à la relaxation β . Nous avons pu proposer des mécanismes physiques pour ces deux phénomènes, et des relations procédé-structurepropriété permettant d'optimiser la contrainte développée par le matériau lorsque la mémoire de forme est déclenchée dans un environnement contraint mécaniquement.

Chapitre 3 :

Elaboration et caractérisation des bionanocomposites à mémoire de forme

| | |
|--|-----|
| Introduction | 120 |
| I. Elaboration des bionanocomposites | 121 |
| I.1 Mélanges amidon/eau/argiles non modifiées (protocoles 1 et 2)..... | 121 |
| I.1.1 Résultats | 121 |
| <i>I.1.1.1 Comportement de la matière lors de l'extrusion</i> | 121 |
| <i>I.1.1.2 Composition, structure et morphologie</i> | 123 |
| <i>I.1.1.3 Transition vitreuse et comportement thermomécanique</i> | 130 |
| I.1.2 Discussion : Morphologie et hétérogénéité dynamique..... | 138 |
| I.2 Mélanges amidon/eau/montmorillonite modifiée (protocole 3)..... | 144 |
| I.2.1 Comportement de la matière pendant l'extrusion..... | 145 |
| I.2.2 Structure et morphologie | 146 |
| I.2.3 Transition vitreuse et comportement thermomécanique..... | 149 |
| I.3 Mélanges amidon/eau /surfactant/montmorillonite (protocole 4)..... | 151 |
| I.3.1. Comportement de la matière pendant l'extrusion..... | 151 |
| I.3.2 Composition, structure et morphologie | 152 |
| I.3.3 Transition vitreuse et comportement thermomécanique..... | 157 |
| II. Performances mécaniques des bionanocomposites | 159 |
| II.1 Propriétés thermomécaniques | 159 |
| II.2 Discussion..... | 162 |
| III Mémoire de forme et contrainte de relaxation dans les bionanocomposites..... | 164 |
| III.1 Recouvrance de forme | 164 |
| III.1.1 Recouvrance de forme induite par l'humidité..... | 164 |
| III.1.2 Recouvrance de forme induite par la température | 164 |
| III.2 Relaxation de contrainte..... | 165 |
| Conclusion du chapitre 3 | 167 |

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons appliquer les quatre protocoles d'extrusion définis au chapitre 2 pour l'élaboration des bio(nano)composites amidon/montmorillonite avec et sans surfactant (amidon cationique). Les protocoles sont rappelés sur la **Figure 3.1** ci-dessous. (Le préfixe « nano » est volontairement mis entre parenthèses car ces différents protocoles n'ont de fait pas tous permis d'obtenir des nanocomposites.) Nous nous intéresserons ensuite à leur caractérisation à l'aide des méthodes mises au point et/ou décrites au chapitre 2, en cherchant à mettre en évidence des relations procédé-structure-propriétés (thermomécaniques et de mémoire de forme).

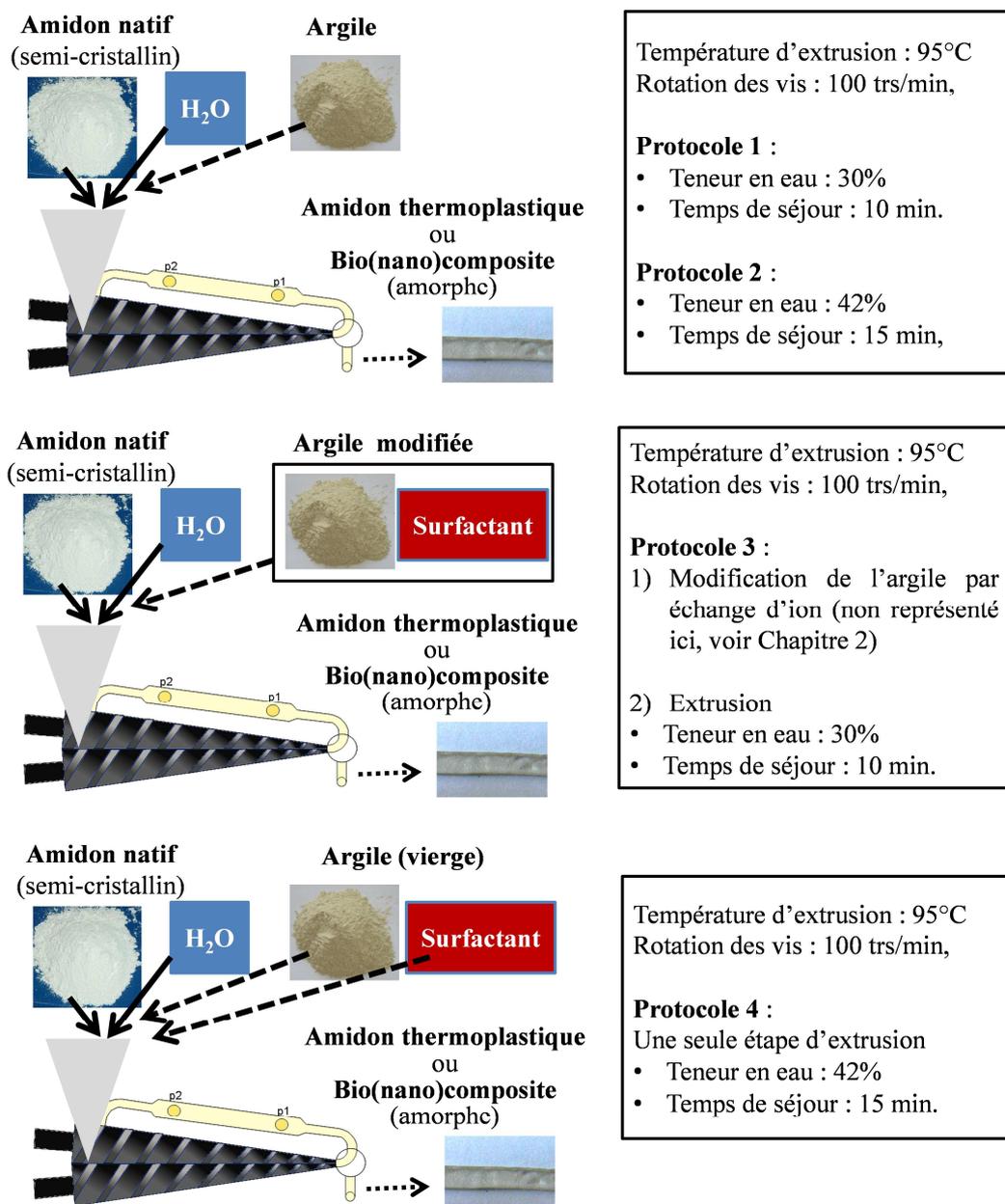


Figure 3. 1 Rappel schématique des 4 protocoles d'extrusion des bio(nano)composites

I. Elaboration des bionanocomposites

I.1 Mélanges amidon/eau/argiles non modifiées (protocoles 1 et 2)

Des biocomposites amidon/montmorillonite ont été extrudés sans surfactant à l'aide des protocoles 1 et 2 rappelés par la **Figure 3.2**.

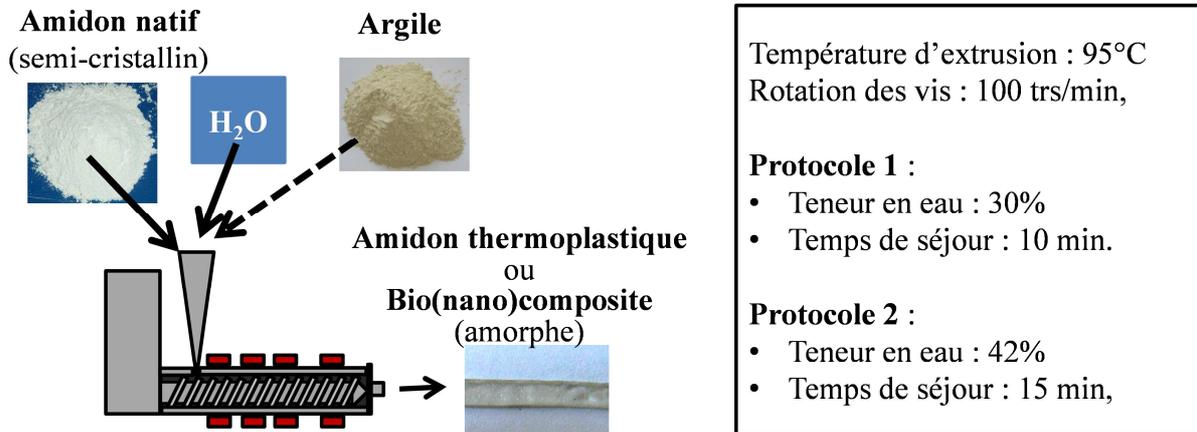


Figure 3. 2 Présentation des protocoles 1 et 2

I.1.1 Résultats

I.1.1.1 Comportement de la matière lors de l'extrusion

La viscosité et le couple ont été enregistrés au cours de chacune des extrusions. La **Figure 3.3** montre les courbes du couple moteur et la **Figure 3.4** les courbes de la chute de pression dans le canal de recirculation obtenues pour le premier et le deuxième protocole.

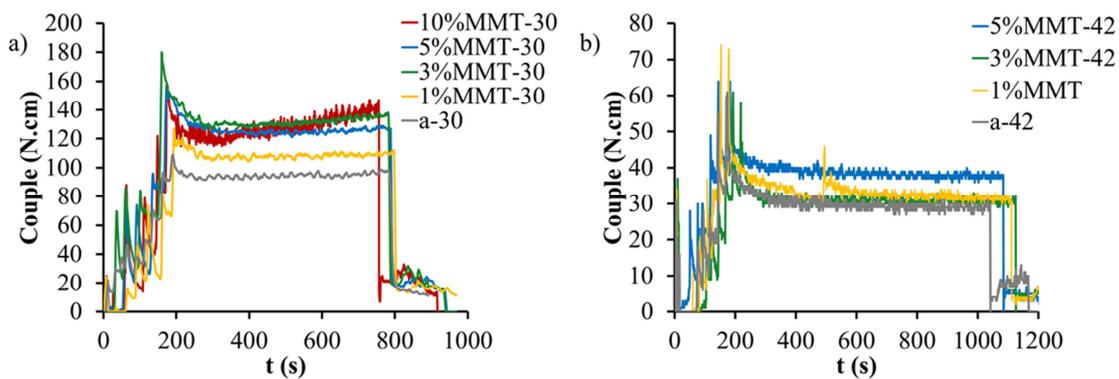


Figure 3. 3 Couple des vis au cours du temps pour le a) protocole 1 et pour le b) protocole 2 (échelles différentes)

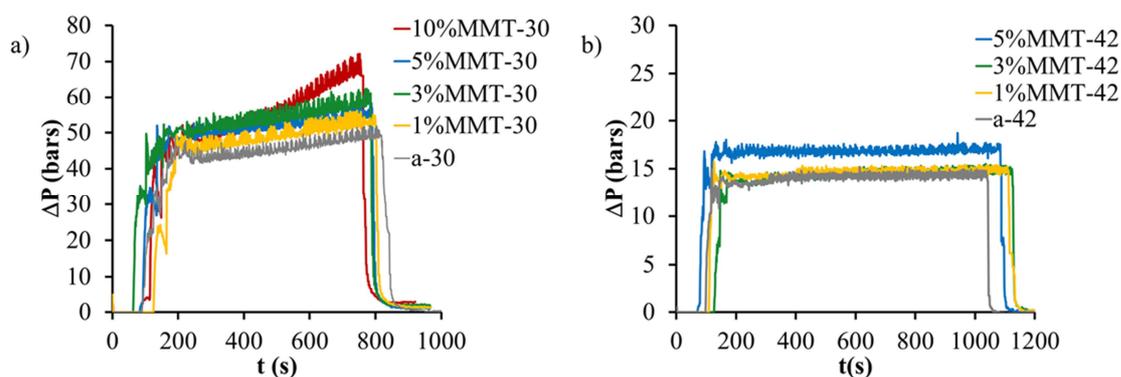


Figure 3.4 différence de pression dans le canal de recirculation au cours du temps pour le a) procédé 1 et le b) procédé 2

Pour les deux protocoles, on observe que pour toutes les formulations testées, un couple moteur stable est obtenu au bout de 2 minutes environ, à l'exception du matériau 10%MMT-30 pour lequel le couple se met à croître à partir de 3 minutes. La présence des nanoparticules entraîne une augmentation des valeurs du couple et de la différence de pression ΔP , qui sont par ailleurs plus faibles dans le cas du deuxième protocole. Les valeurs du couple moteur stabilisé, de l'EMS et de la viscosité relative calculée à partir du ΔP final, avant extrusion du jonc, sont répertoriées dans le **Tableau 3.1**.

Pour le premier protocole, le couple et l'EMS obtenus pour la plupart des biocomposites (140 N.cm ; 1200 J/g) sont plus élevées que pour l'amidon seul (100 N.cm ; 850 J/g). Seul le biocomposite le moins chargé se distingue par un comportement intermédiaire. Notre objectif d'avoir une EMS et une viscosité élevées pour ce protocole, pour favoriser la désagrégation des nanoparticules est donc atteint. La viscosité apparente augmente linéairement avec le taux de MMT. Elle passe de 140 Pa.s pour l'amidon seul (a-30) à 229 Pa.s pour le biocomposite le plus fortement chargé (10%MMT-30). Ce résultat suggère un état de dispersion constant des nanoparticules.

| Echantillon | Couple (N.cm) | SME (J/g) | η (Pa.s) |
|--------------------|---------------|-----------|---------------|
| <i>Protocole 1</i> | | | |
| a-30 | 98±10% | 850 | 140±10% |
| 1%MMT-30 | 112±10% | 920 | 150±10% |
| 3%MMT-30 | 138±10% | 1200 | 190±10% |
| 5%MMT-30 | 139±10% | 1200 | 180±10% |
| 10%MMT-30 | 140±10% | 1200 | 229±10% |
| <i>Protocole 2</i> | | | |
| a-42 | 32±10% | 440 | 51±10% |
| 1%MMT-42 | 32±10% | 450 | 53±10% |
| 3%MMT-42 | 34±10% | 460 | 52±10% |
| 5%MMT-42 | 38±10% | 520 | 59±10% |

Tableau 3.1 Données rhéologiques recueillies pendant l'extrusion

Pour le second protocole, on observe des valeurs plus faibles pour les trois grandeurs et moins sensibles au taux de MMT introduit. Notre objectif d'avoir une EMS et une viscosité faible pour ce protocole pour favoriser la diffusion est donc atteint.

1.1.1.2 Composition, structure et morphologie

L'état de dispersion des nanoparticules, leur taille et leur orientation ont été déterminés de manière statistique par diffraction des rayons X en vue de pouvoir lier, par la suite, les propriétés thermomécaniques des composites à leur structure. Des observations locales réalisées par microscopie électronique en transmission ont permis de confirmer nos résultats obtenus par diffraction des rayons X. Pour des raisons pratiques, les échantillons n'ont pas été analysés dans un même plan suivant la technique d'observation utilisée. Comme l'illustre la **Figure 3.5**, la direction d'extrusion ($\phi=90^\circ$) est dans les deux cas colinéaire au plan d'étude. L'orientation des argiles par rapport à la direction d'extrusion peut donc être étudiée dans les deux cas.

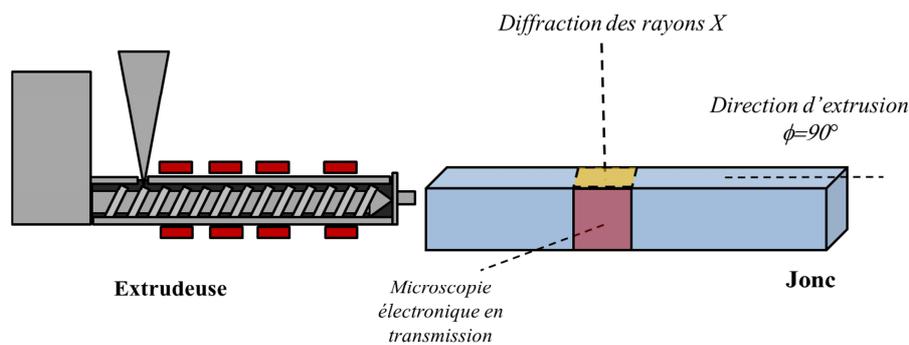


Figure 3.5 Orientation des études d'état de dispersion

□ Structure des bionanocomposites obtenus avec 30% d'eau (protocole 1)

Les diffractogrammes de l'amidon et des biocomposites obtenus en diffraction de rayons X avec une configuration « intermédiaire » (entre SAXS et WAXS) sont présentés sur la **Figure 3.6**. L'intensité est représentée en fonction de l'angle 2θ . Le signal a été intégré sur une gamme angulaire (cf. Chapitre 2 : III.3) $\Delta\phi=90^\circ$. Deux orientations ont été observées : $\phi=0^\circ$ (bleu) et $\phi=90^\circ$ (jaune). Elles sont respectivement la direction perpendiculaire et la direction parallèle à la direction d'extrusion. L'amidon de pomme de terre seul est représenté en rouge. Pour ce matériau, une seule direction est représentée car aucune différence n'a été détectée suivant les orientations, le matériau est isotrope. Aucun pic de diffraction n'apparaît, l'amidon est donc amorphe.

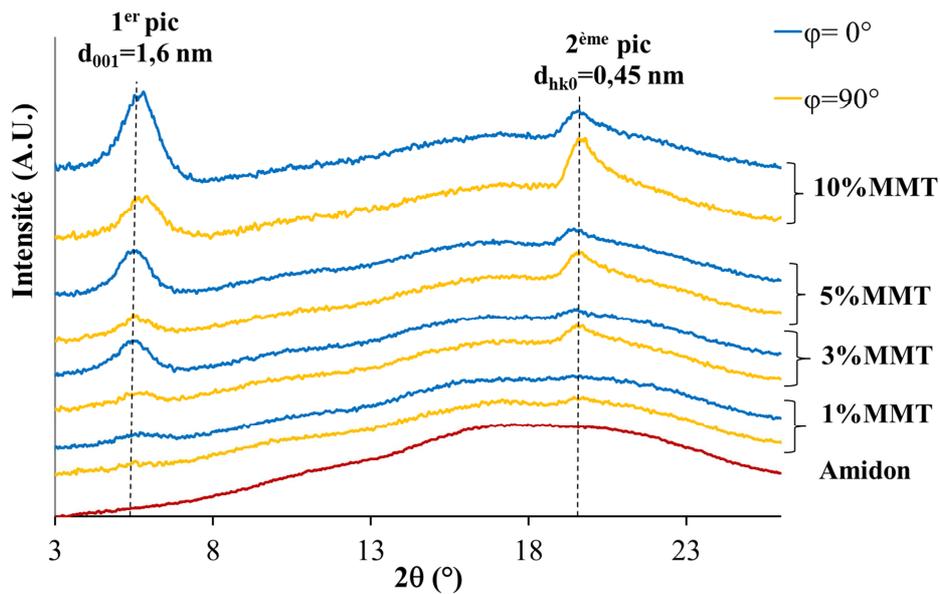


Figure 3. 6 Etude par DRX de l'orientation des MMT dans les nanocomposites contenant 1%MMT, 3%MMT, 5%MMT et 10 %MMT suivant les directions $\phi=0^\circ$ (—) et $\phi=90^\circ$ (—) ($\Delta\phi=45^\circ$)

Au contraire dans le cas des biocomposites, deux pics superposés au halo amorphe apparaissent. Ces deux pics sont caractéristiques des MMT. Notons qu'en configuration « SAXS » ($d > 2\text{nm}$) aucun autre pic n'a été détecté. Le premier pic apparaît à $2\theta=5,5^\circ$. Il correspond à la diffraction de la famille de plan (001) de la MMT.⁷³ Il provient de l'empilement périodique des feuillets sous forme de tactoïde. (Figure 3.7)

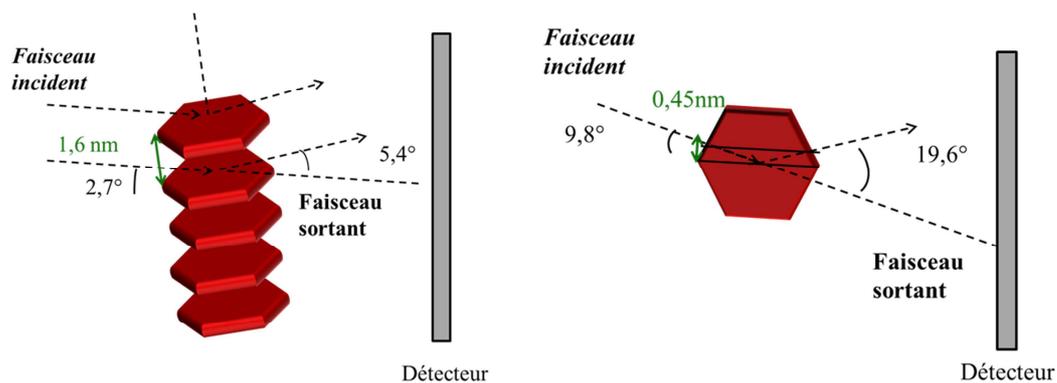


Figure 3. 7 Diffraction des MMT dans les nanocomposites associée respectivement aux plans (001) et aux plans (110) et (020)

La distance associée au premier pic a été déterminée par la loi de Bragg, elle est égale à $d_{001}=1,6\text{ nm}$. En soustrayant l'épaisseur du feuillet¹⁰⁹ (0,95 nm), on obtient une estimation de la

distance entre les feuillets de 0,65 nm. Cette valeur est identique à celle mesurée dans le chapitre 2 lors de la caractérisation des MMT stockées en humidité contrôlée à $a_w=0,97$ avant extrusion. Cela correspond à la présence de deux couches d'eau.⁷² La grande intensité de ce premier pic indique donc qu'il n'y a pas ou peu d'intercalation des macromolécules entre les feuillets.

La loi de Scherrer(1) a été utilisée pour déterminer la longueur de cohérence L des tactoïdes (figure 3.8).¹⁰⁵

$$L = \frac{K*\lambda}{\Delta 2\theta*\cos(\theta_0)}(1)$$

K est une constante (0,89), $\Delta 2\theta$ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (rad), θ_0 est égal à la moitié de la valeur de l'angle où se trouve le sommet du pic et λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique X (0,154 nm).

Pour les biocomposites contenant entre 3 et 10%MMT-30, la longueur de cohérence obtenue est la même : 5,8 nm. Elle n'a pas été déterminée sur le 1%MMT-30 car le signal perçu est trop faible.

La longueur de cohérence nous permet de déterminer l'épaisseur moyenne des nanoparticules et le nombre moyen de feuillets monocristallins contenus dans chaque tactoïde. La **Figure 3.8** illustre le cas d'un tactoïde contenant quatre feuillets :

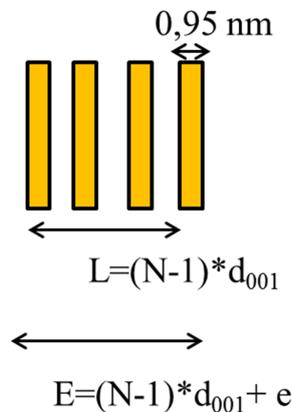


Figure 3. 8 Longueur de cohérence

La longueur de cohérence L présentée sur la **Figure 3.8** est directement liée au nombre de feuillets N. Pour déterminer l'épaisseur E du tactoïde, il est nécessaire de prendre en compte l'épaisseur e du dernier feuillet. Dans notre cas, nous obtenons un nombre moyen de feuillets par tactoïde compris entre 4 et 5, pour une épaisseur moyenne de 6,8 nm (L=5,8 nm).

Afin d'estimer l'impact du procédé d'extrusion sur la déstructuration des MMT, l'expérience suivante a été réalisée: un amidon amorphe a été réduit en poudre et mélangé avec 10% de MMT à l'état natif. Ce mélange de poudre a été caractérisé par DRX, conduisant à une longueur de cohérence

de 7,6 nm. Cette longueur correspond à un nombre de feuillets moyen compris en 5 et 6. Il y a donc en moyenne un feuillet de moins par tactoïde après extrusion, ce qui indique une exfoliation partielle ou une désorganisation des MMT.

Afin de voir si l'orientation et l'état de dispersion sont les mêmes quel que soit le pourcentage de MMT introduit dans la matrice, l'intensité du signal de ce premier pic en fonction du pourcentage de MMT a été tracée pour les directions $\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$. La courbe résultante est présentée sur la **Figure 3.9**.

L'intensité du premier pic évolue linéairement avec la concentration en MMT dans les directions $\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$. On en conclut que l'état de dispersion, en termes d'intercalation ou d'exfoliation, est toujours le même quel que soit la concentration en MMT. En ce qui concerne l'orientation, la pente associée à la courbe représentant l'intensité du premier pic dans la direction $\phi=0^\circ$ est deux fois supérieure à celle associée à la direction $\phi=90^\circ$. Il y a donc plus de feuillets orientés dans la direction d'extrusion ($\pm 45^\circ$) quel que soit le pourcentage de MMT. En supposant qu'un agrégat est indéformable, les tactoïdes qui y sont présents ne peuvent pas s'orienter. L'orientation présente dans les composites suggère qu'il y a un taux d'agrégation qui évolue linéairement avec le taux de MMT. Cette étude ne permet pas de savoir si l'agrégation est très prononcée ou pas, la microscopie permettra de conclure sur ce sujet, par contre, elle montre de manière statistique que l'état de dispersion est constant.

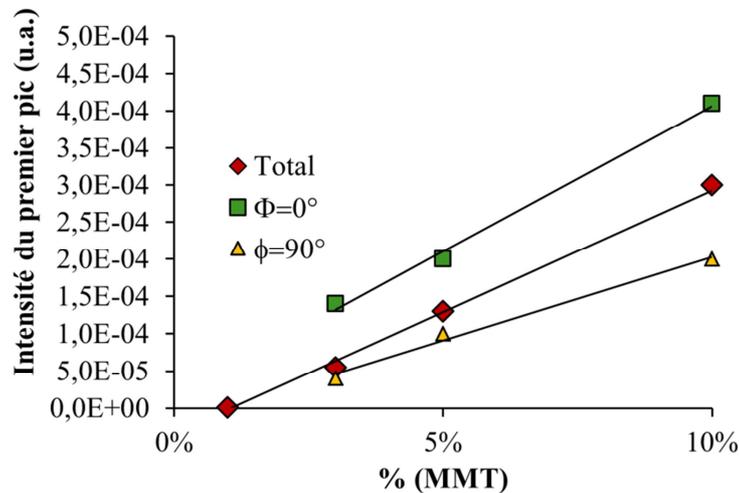


Figure 3.9 Intensité du premier pic (intégré sur l'ensemble du détecteur) en fonction du taux de MMT et dans les directions $\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$ pour des $\Delta\phi=90^\circ$

Comme cela a été vu dans les chapitres 1 et 2, le second pic à $2\theta=19,7^\circ$ (**Figure 3.7**) est dû aux plans diffractants (110) et (020) (perpendiculaire au plan basal). Son intensité est toujours maximale dans la direction $\phi=90^\circ$ et minimale à $\phi=0^\circ$. Ce résultat est en accord avec l'orientation observée pour le premier pic car les plans diffractants (110) et (020) sont perpendiculaires au plan

diffractant (001). L'intensité du second pic est toujours deux fois supérieure dans la direction $\phi=90^\circ$ à celle du second pic dans la direction $\phi=0^\circ$. Le contraire est observé pour le premier pic. On peut donc en déduire que les feuillets sont préférentiellement sous forme de tactoïdes orientés dans la direction d'extrusion.

Des observations ont été réalisées par **microscopie électronique en transmission (MET)** sur trois biocomposites : 3%MMT-30, 5%MMT-30 et 10%MMT-30. Les grossissements utilisés s'étendent de 2 500 à 80 000.

Sur les images à faibles grossissements (entre 2500 et 7 000) (**Figure 3.10**) des composites : 3%MMT-30, 5%MMT-30 et 10%MMT-30, les MMT apparaissent en noir. La distribution des particules est satisfaisante puisqu'il n'y a pas d'espace vide à cette échelle. Par contre l'état de dispersion n'est pas optimal (Cf chapitre 1 II.1). Deux populations apparaissent, des agrégats et des tactoïdes individuels (**Figure 3.10 d**)

Les agglomérats les plus grands ont une taille de l'ordre de 100 nm, ce sont des ensembles de tactoïdes. Ces observations semblent confirmer l'obtention de « bionanocomposites ». Par conséquent, dans la suite du manuscrit, nous désignerons ces échantillons par ce terme.

Des particules de grandes dimensions mais de teintes plus claires apparaissent. Elles proviennent sûrement de feuillets ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) ou tactoïdes parallèles au plan de coupe. Elles ne doivent donc pas être prises en compte en tant qu'agrégat.

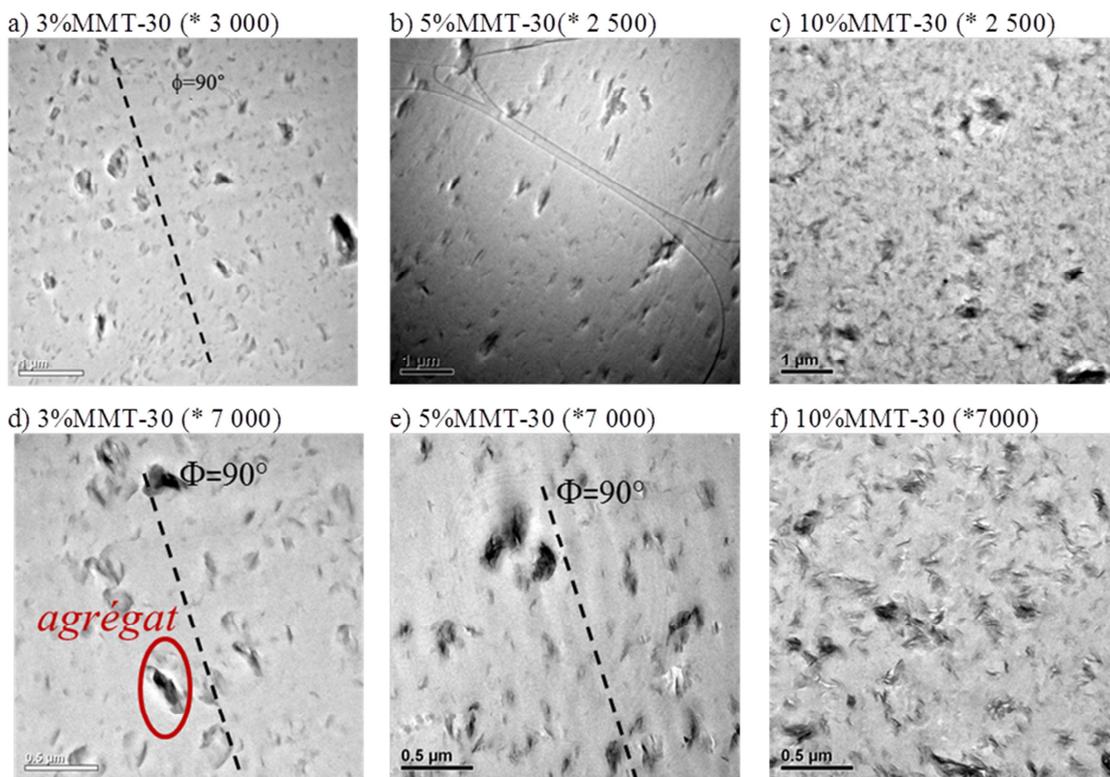


Figure 3. 10 Etude microscopique des matériaux extrudés avec 30% d'eau

L'orientation $\phi=90^\circ$ que nous avons utilisée lors de la diffraction des rayons X a pu être repérée grâce aux traces de couteau et aux plissements des coupes provenant de la préparation des échantillons. Elle est notée sur les **Figure 3.10 d,e)**. Il est constaté que les argiles sont préférentiellement orientées dans la direction d'extrusion ($\phi=90^\circ$), ce résultat est en accord avec la DRX. Cette orientation est toutefois imperceptible dans le cas du 10%MMT-30.

Les tactoïdes sont observables à plus fort grandissement sur la **Figure 3.11**. Sur ces images apparaissent des feuillets exfoliés et des tactoïdes, d'épaisseur allant de 1 à 10 nm. Ces observations sont cohérentes avec les estimations obtenues par DRX grâce à la longueur de cohérence.

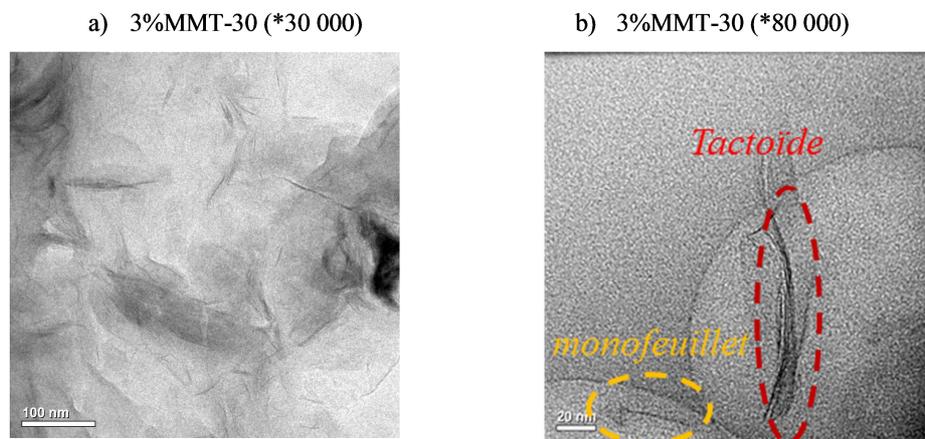


Figure 3. 11 a) et b) Etude par microscopie électronique en transmission de l'échantillon contenant 3%MMT-30

□ Structure des bionanocomposites obtenus avec 42% d'eau (protocole 2)

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons présenter les résultats obtenus pour le second protocole d'extrusion, en les comparant avec ceux décrits précédemment pour le premier protocole. Les concentrations retenues sont : 1%MMT-30, 3%MMT-30, 5%MMT-30, 1%MMT-42, 3%MMT-42 et 5%MMT-42.

Les diffractogrammes associés aux deux protocoles (avec 30% d'eau et avec 42% d'eau, respectivement) sont représentés sur la **Figure 3.12**.

Tous les matériaux présentent les deux pics caractéristiques des nanocharges observés précédemment, à l'exception de l'échantillon 1%MMT-42 qui ne présente que le pic (020)(110). Ceci peut être dû soit à une exfoliation importante, soit au fait que la concentration est faible et proche de la limite de détection. Cependant l'échantillon 1%MMT-30 présente un épaulement à $2\theta=5,5^\circ$, son absence pour l'échantillon 1%MMT-42 soutient plus l'hypothèse d'une exfoliation.

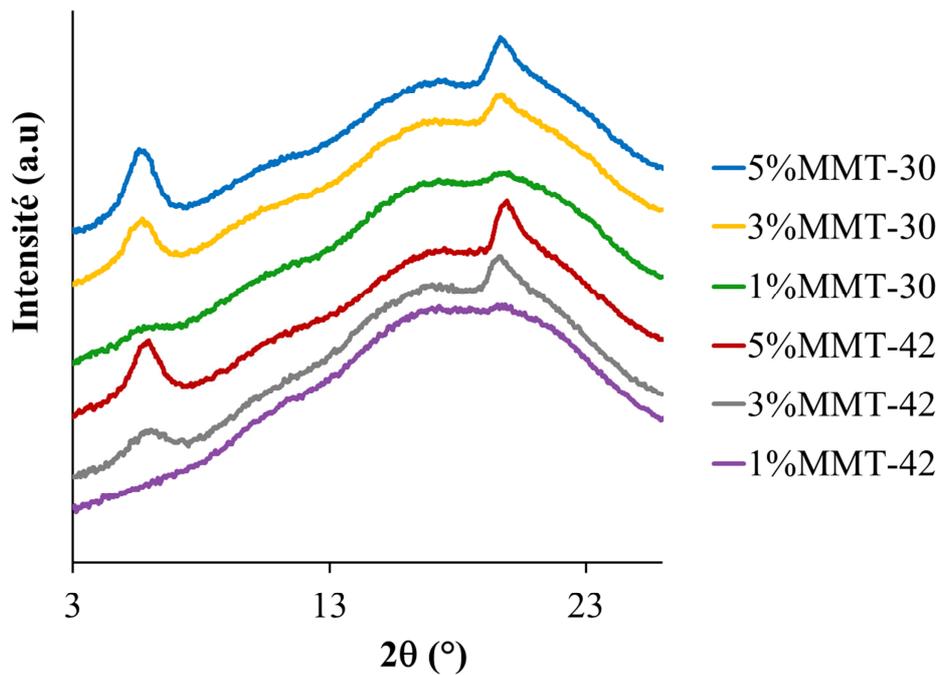


Figure 3. 12 DRX : impact du procédé sur l'état de dispersion des MMT dans la matrice ($\Delta\phi=360^\circ$)

Par ailleurs, si on considère l'échantillon 3%MMT-42, on peut observer que l'intensité du premier pic est égale à la moitié de l'intensité du premier pic du 3%MMT-30. Cela suggère qu'une part plus importante des feuillets initialement sous la forme de tactoïdes a été exfoliée avec 42 % d'eau. Ce pic résiduel se trouve à la même position que celui de l'échantillon 3%MMT-30, ce qui correspond à une même distance interfoliaire $d_{001} = 1,6$ nm. Par contre, la largeur à mi-hauteur est plus importante. La longueur de cohérence associée est égale à 4,1 nm, ce qui correspond à 3-4 feuillets par tactoïde. Ceci semble confirmer l'hypothèse d'une exfoliation plus importante avec le deuxième protocole (42% d'eau, 15 minutes) qui est sensé favoriser la diffusion des macromolécules entre les feuillets, par opposition au premier protocole (30% d'eau, 10 minutes).

Si on examine les échantillons contenant 5% en masse de MMT, on observe que les différences d'efficacité sont moins marquées entre les deux protocoles : Pour l'échantillon 5%MMT-42, la longueur de cohérence est de l'ordre de 5,8 nm, il y a donc 4-5 feuillets par tactoïde tout comme pour l'échantillon 5 %MMT-30. L'intensité du premier pic pour 5%MMT-42 est de l'ordre de 85% de celle observée pour 5%MMT-30.

Nous voulions étudier par microscopie (MET) le 3%MMT-42 et le 5%MMT-42. Les coupes du 3%MMT-42 n'ont pas tenu sur le substrat, nous ne présentons donc que des observations réalisées sur le 5%MMT-42.

Aux faibles grossissements deux populations apparaissent, des agrégats et des tactoïdes (**Figure 3.13 a**). La morphologie à l'échelle micrométrique semble être proche de celle obtenue pour

le 5%MMT-30. Les MMT sont bien distribuées et la taille des agrégats les plus gros ne semble pas dépasser 100 nm. **Cela semble donc confirmer que ce second protocole permet aussi l'obtention de « bionanocomposites ».** Nous désignerons donc les échantillons par ce terme dans la suite du manuscrit.

Sur la **Figure 3.13** b) la distance inter particulaire est de l'ordre de 200-300 nm, le grandissement n'est pas assez élevé pour observer les feuillets exfoliés. La **Figure 3.13** c)) permet de constater que de l'amidon s'intercale entre les feuillets de MMT, bien qu'aucun pic n'ait été détecté en configuration SAXS. Cependant, dans la zone notée « intercalation », les distances qui séparent les nanoparticules sont de l'ordre de 8-10 nm ce qui est à la limite de la détection de notre montage SAXS.

a) 5%MMT-42(* 2 500) b) 5%MMT-42 (*10 000) c) 5%MMT-42 (*20 000)

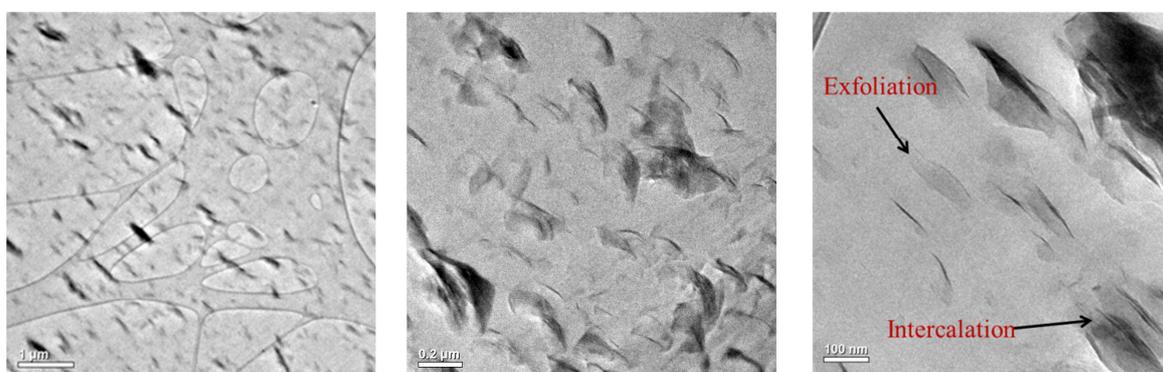


Figure 3.13 Etude par MET d'un 5%MMT-42

Les deux protocoles d'extrusion sans surfactant (protocole 1 et 2) ont permis d'obtenir des bionanocomposites partiellement exfoliés, avec une majorité de tactoïdes d'épaisseur allant de 3 à 10 nm. Il semble que le protocole utilisant 42% d'eau et privilégiant un temps de séjour long pour favoriser la diffusion au cours de l'extrusion, soit le plus efficace, au moins pour les faibles taux de nanocharges.

1.1.1.3 Transition vitreuse et comportement thermomécanique

Nous allons maintenant étudier l'influence des nanocharges sur la transition vitreuse et le comportement thermomécanique.

- *Comportement thermomécanique des bionanocomposites obtenus avec 30% d'eau (protocole 1)*

Le comportement calorimétrique des bionanocomposites extrudés avec 30% d'eau a été déterminé par DSC deux semaines après leur extrusion. Les teneurs en eau des échantillons sont répertoriées dans le **Tableau 3.2**. Pour tous les échantillons, elle se situe au voisinage de 13,8%. Les

températures de transition vitreuse sont donc comparables d'un point de vue purement thermique, comme le montre l'observation des thermogrammes représentés sur la **Figure 3.14**.

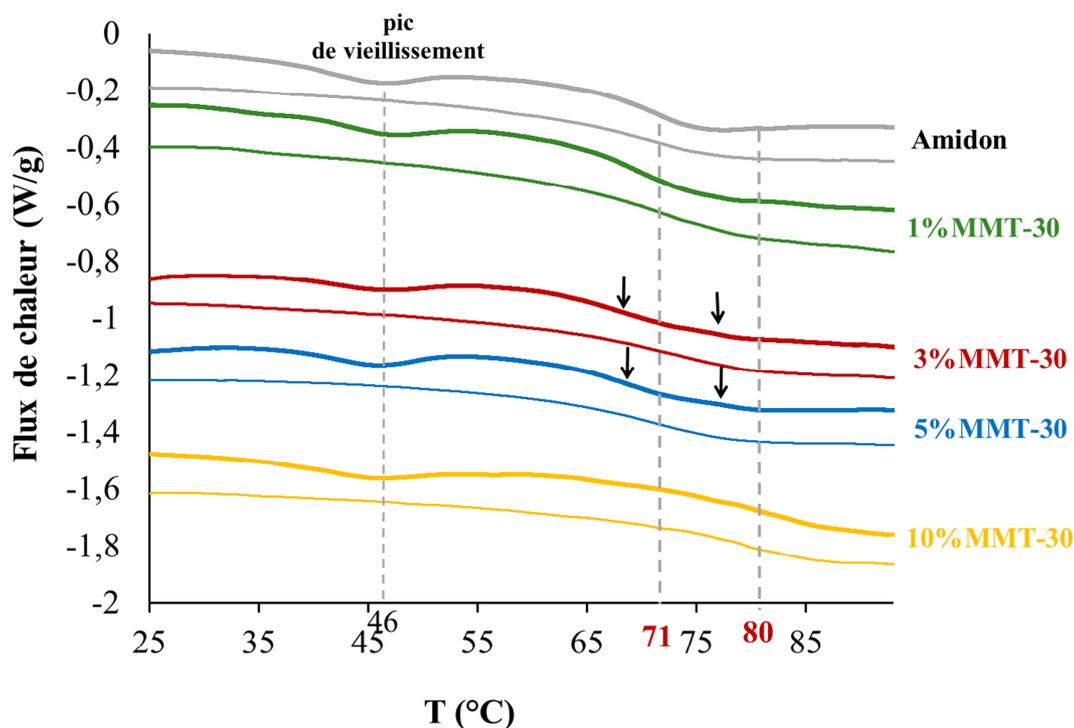


Figure 3. 14 Analyse enthalpique différentielle des bionanocomposites extrudés avec 30% d'eau

Sur chacun des thermogrammes sont représentés le premier et le second chauffage à 3°C/min. (voir Chapitre 2, paragraphe III.5). Le premier passage permet de rajeunir le matériau et le second d'étudier le comportement calorimétrique du matériau rajeuni.

Dans le cas de l'amidon, lors du premier chauffage, deux pics de vieillissement physique sont observables (Chapitre 2 III.5). Le premier se situe à 46°C, il est présent pour chacun des composites. Le second se situe en fin de transition vitreuse, à 75°C. Ces deux pics n'apparaissent pas au second passage, la transition vitreuse se situe à 71 °C pour le premier comme pour le second passage. (voir Chapitre 2, paragraphe III.5).

Le nanocomposite contenant 1%MMT-30 a le même comportement thermique que l'amidon, sa température de transition vitreuse se situe à 71°C au premier comme au second passage. Il a éventuellement un évènement thermique de faible intensité à 85°C au premier passage.

Lors de la première chauffe des nanocomposites : 3%MMT-30 et 5%MMT-30, le pic de vieillissement à 46°C est toujours présent, le second ne l'est pas. Au niveau de la transition vitreuse, deux évènements thermiques sont apparents. Un premier est centré sur 67°C, le second est centré sur 77°C. Ils s'apparentent à des transitions vitreuses d'où les dénominations de leurs températures d'apparition T_{g1} et T_{g2} . Lors du second passage, aucun pic de vieillissement n'est apparent et une seule

transition vitreuse apparaît centrée sur 72°C pour le 5%MMT-30 et 74°C pour le 3%MMT-30, comme pour l'amidon.

Le comportement du 10%MMT-30 est différent puisqu'au premier comme au second passage le matériau n'a qu'une seule T_g à 80°C. Cette température se situe 9°C au-dessus de la T_g de l'amidon sans argile. Une augmentation du même ordre de grandeur de la transition vitreuse (10°C) pour des nanocomposites a déjà été observée dans la littérature, les causes sont encore sources de débats⁵⁷, nous discuterons de son origine dans la partie discussion.

| Echantillon | 1 ^{er} passage | | 2 ^{ème} passage | Eau (%) | E' vitreux (Gpa) | T α 1 (°C) | T α 2(°C) | E' caoutchoutique (Mpa) |
|----------------|-------------------------|-------------|--------------------------|---------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------|
| | T g 1 (°C) | T g 2(°C) | T g (°C) | | | | | |
| Amidon | 71±2 | | 71±2 | 13,8 | 1,9 ± 0,3 | 100±3 | - | 3 ±1 |
| 1%MMT | 71 | | 71 | 13,7 | 2,3 ± 0,1 | 99 | - | 2 ±1 |
| 3%MMT | 67 | 77 | 74±2 | 13,6 | 2,6 ± 0,1 | 98 | 124 | 7 ±2 |
| 5%MMT | 67 | 77 | 72 | 13,8 | 2,9 ± 0,1 | 98 | 115 | 8 ±2 |
| 10% MMT | 80 | | 80 | 13,9 | 3,1 ± 0,1 | 107 | - | 11 ±2 |

Tableau 3. 2 Propriétés thermomécaniques des bionanocomposites extrudés avec 30% d'eau

Les **Figure 3.15 a) et b)** présentent le comportement thermomécanique de l'amidon et des nanocomposites observés en DMTA. Pour rappel, les essais ont été réalisés avec une vitesse de chauffe de 3°C/min avec un taux de déformation de 0,015% et une fréquence d'oscillation de 1Hz. La **Figure 3.15** montre l'évolution du module de conservation E' des échantillons en fonction de la température. A 25°C, les matériaux sont à l'état vitreux. Les valeurs de module sont listées dans le **Tableau 3.2**. Il est égal à 2 GPa pour l'amidon seul. Le module E' augmente avec le taux de MMT ajouté, il atteint 3,1 GPa avec 10%MMT soit un gain de plus de 50%.

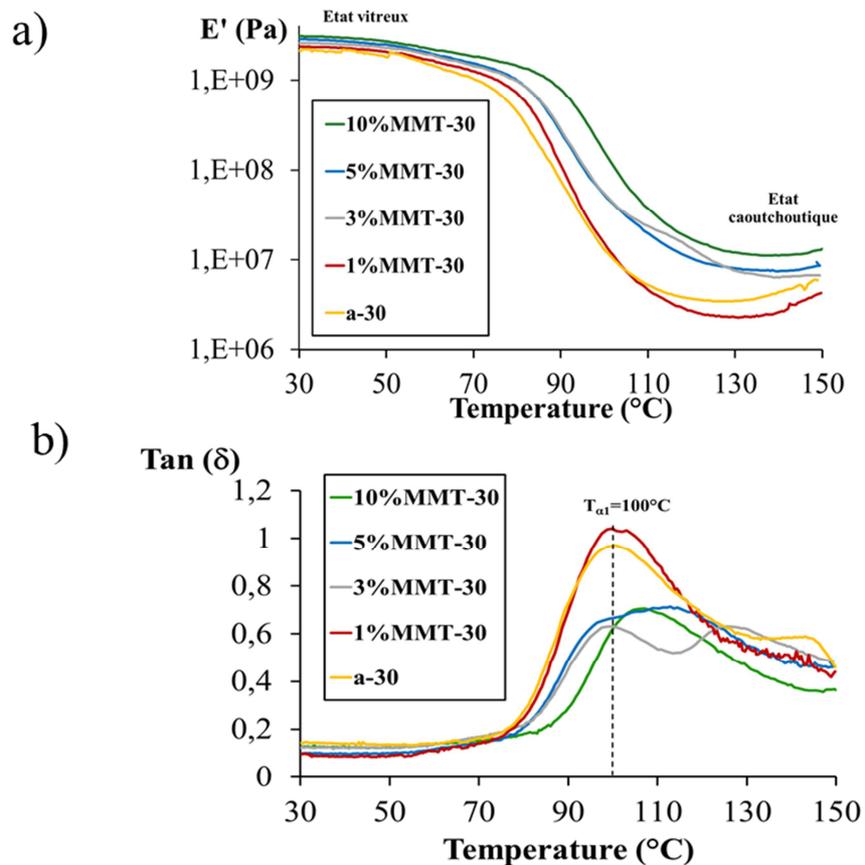


Figure 3. 15 DMTA a) Module de conservation E' b) facteur de perte $\tan(\delta)$ des bionanocomposites extrudés avec 30% d'eau

Le module reste du même ordre de grandeur jusqu'à 70-90°C suivant la composition, puis décroît de 2-3 décades sur un intervalle de 40°C, du fait de la transition vitreuse. A 130°C, tous les matériaux sont à l'état caoutchoutique. Les valeurs de module E' sont listées dans le **Tableau 3.8**. Il est important de noter que la remontée du module en fin de chauffage, visible pour certains échantillons, correspond à la déshydratation de l'échantillon qui devient importante (comme cela a été montré dans le Chapitre 2). L'amidon a-30 et l'échantillon 1%MMT-30 ont un module à l'état caoutchoutique de 2-3 MPa.

L'échantillon 3%MMT-30 montre un module à l'état caoutchoutique plus élevé, égal à 7 MPa. Pour des taux de charges plus importants, le module augmente pour atteindre 11 MPa pour l'échantillon 10%MMT-30, soit une augmentation de 300% par rapport à l'amidon seul.

Sur la courbe de la tangente de l'angle de perte $\tan(\delta)$ (**Figure 3.15 b**)) deux pics sont visibles pour les échantillons 3%MMT-30 et 5%-MMT-30. Par opposition, pour l'amidon seul et pour les teneurs extrêmes en nanoparticules, un seul pic est observé.

Les valeurs des températures au maximum des pics $T_{\alpha 1}$ (commun à tous les échantillons) et $T_{\alpha 2}$ (deuxième pic) sont listées dans le **Tableau 3.2**: Pour l'amidon a-30 et l'échantillon 1%MMT-30, la valeur de $T_{\alpha 1}$ est identique : proche de 100°C et l'intensité du pic unique de $\tan(\delta)$ est similaire. Ceci

est cohérent avec le fait que la T_g mesurée en calorimétrie de ces deux matériaux est la même, égale à 72°C .³³

Pour les échantillons présentant 2 pics ; 3%MMT-30 et 5%MMT-30, le premier pic apparaît à la même température que pour les échantillons précédents ($T_{\alpha 1} = 100^\circ\text{C}$). Par contre le deuxième pic apparaît à $T_{\alpha 2} = 124^\circ\text{C}$ pour le 3%MMT-30 et à 115°C pour l'amidon contenant 5%MMT. Dans chaque cas, il est intéressant de noter que la différence ($T_{\alpha 2} - T_{\alpha 1}$) est importante (26°C pour l'échantillon 3%MMT-30) et largement supérieure à l'écart entre les 2 transitions T_{g1} et T_{g2} précédemment observées en DSC (10°C). Le lien entre la T_{g2} et la $T_{\alpha 2}$ n'est donc pas évident. Leur dissociation ne l'est pas non plus car l'inverse de la température de relaxation α n'est pas linéairement dépendant du temps¹¹⁷ et le matériau est sujet à la déshydratation en dmta. Il est par conséquent difficile d'établir des liens entre les températures établies avec les deux techniques (DSC et DMTA) même à cinétique de chauffe identique.

En ce qui concerne le deuxième pic ($T_{\alpha 2}$), ce type de phénomène a été observé dans des travaux sur des caoutchoucs chargés par des nanoparticules. Cependant, l'apparition d'un deuxième pic de $\tan(\delta)$ avait lieu à une température très supérieure à la température de relaxation α de la matrice seule (presque 100°C au-dessus).⁸ L'interprétation de l'origine de ce deuxième pic est sujet à controverse.³³ Les premiers auteurs à l'avoir observé l'ont attribué à la relaxation segmentale (donc à la transition vitreuse) des chaînes polymères au voisinage des nanoparticules.^{126, 127} Des travaux plus récents³³, l'attribuent à une modification de la dynamique à plus grande échelle (diffusion des chaînes et reptation). Nous y reviendrons dans la discussion, après avoir examiné les résultats obtenus avec le second protocole d'extrusion.

Dans le cas du 10%MMT-30, un seul pic de relaxation α est observable, il se situe à une température supérieure à celle de l'amidon : 107°C . L'écart en température entre $T_{\alpha 1}$ de l'amidon et du 10%MMT-30 est le même que l'écart de T_g observé par DSC.

□ *Comportement thermomécanique des bionanocomposites obtenus avec 42 % d'eau (deuxième protocole)*

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons présenter les propriétés des matériaux obtenus avec le second protocole d'extrusion en les comparant aux résultats obtenus avec le premier protocole. Les **Figure 3.16, 17 et 18** correspondent aux thermogrammes obtenus en DSC et aux résultats de DMTA. Les grandeurs extraites de ces figures sont listées dans le **Tableau 3.3**.

La **Figure 3.16** présente les thermogrammes des matériaux élaborés avec 42% d'eau et de l'échantillon 3%MMT-30. L'amidon extrudé a-42 a le même comportement que celui obtenu pour le premier protocole a-30. Il présente un pic de vieillissement centré sur 46°C et sa température de transition vitreuse se situe à 71°C .

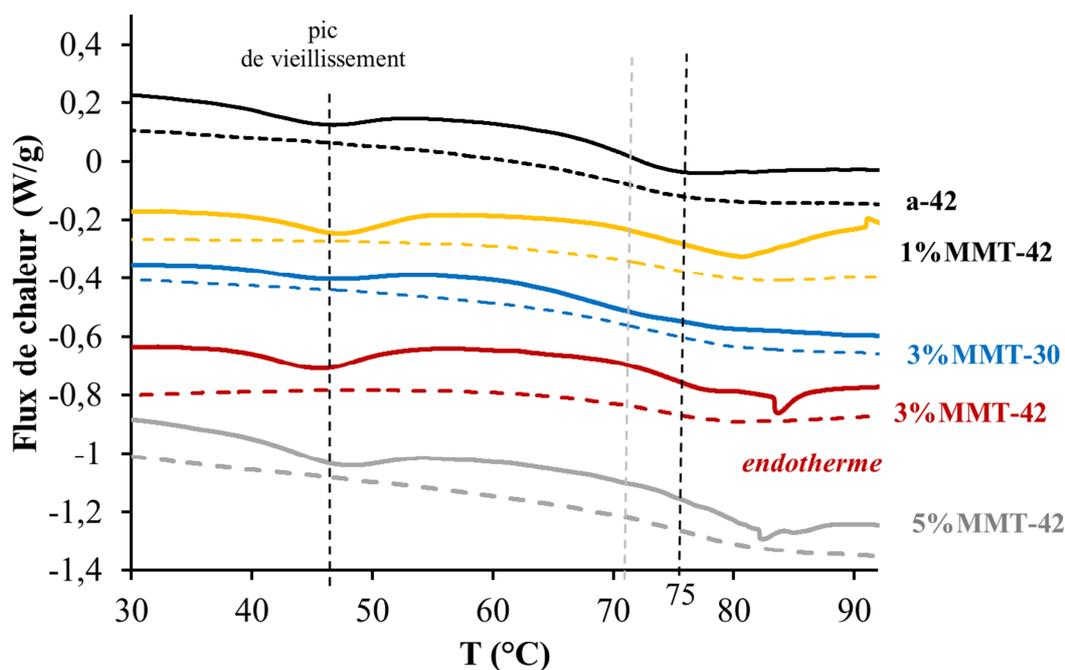


Figure 3. 16 Analyse enthalpique différentielle des bionanocomposites contenant 3%MMT-30, 3%MMT-42 et 3%MMT-42

Les échantillons 1%MMT-42, 3%MMT-42 et 5%MMT-42 présentent le même pic de vieillissement à 46°C. Les transitions vitreuses du 1%MMT-42 et du 3%MMT-42 ont une transition vitreuse centrée sur 75°C, le 5%MMT-42 une transition vitreuse centrée sur 77°C. Elles sont apparentes au premier comme au second passage. La température de transition vitreuse augmente donc légèrement en présence des nanocharges. Contrairement à ce qui a été observé pour le premier protocole (3%MMT-30 et 5%MMT-30), une seule transition vitreuse est apparente pour ces composites.

Les trois échantillons 1%MMT-42, 3%MMT-42 et 5%MMT-42 présentent aussi un pic endothermique entre 80 et 85°C visible uniquement lors du premier chauffage. Dans le cas où une deuxième transition vitreuse (comme pour le protocole 1) se situerait juste avant ce pic, il pourrait être attribué à du vieillissement physique. Il n'y a pas de deuxième transition vitreuse apparente. Il est donc vraisemblable qu'un autre phénomène en soit l'origine.

Les macromolécules intercalées observées par microscopie (**Figure 3.13**) subissent une grande pénalité entropique.⁷⁴ Une désintercalation liée au chauffage pourrait donc être la cause de ce pic endothermique. Les macromolécules sortiraient de l'espace interfoliaire pour augmenter leur entropie sous l'action du chauffage.

La **Figure 3.17** expose les modules de conservation E' des échantillons en fonction de la température. A l'état vitreux (25°C) le module de l'amidon est de l'ordre de 2 GPa, ceux des nanocomposites sont de l'ordre de 2,5-3GPa, (**Tableau 3.3**)

| Echantillon | T _g (DSC) | Eau | E' _{vitreux} (Gpa) | T _{a1} (°C) | T _{a2} (°C) | E' _{caoutchoutique} (Mpa) |
|-------------|----------------------|-----------|-----------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| a-42 | 72±2 | 14,1±0,2 | 2±0,2 | 102±3 | | 2±1 |
| 1%MMT-42 | 75±2 | 13,9 ±0,2 | 2,6±0,2 | 112±3 | | 11±1 |
| 3%MMT-42 | 75±2 | 14,1±0,2 | 2,6±0,2 | 105±3 | 125±5 | 12±5 |
| 5%MMT-42 | 77±2 | 13,8±0,2 | 2,8±0,2 | 117±3 | | 36±30 |

Tableau 3.3 Propriétés thermomécaniques des bionanocomposites élaborés avec différents procédés

A l'état caoutchoutique, le module de l'amidon a-42 est de l'ordre de 2 MPa, comme nous l'avons observé précédemment pour le premier protocole (a-30). Les conditions d'extrusion testées ne semblent donc pas avoir un grand impact en termes de propriétés thermomécaniques sur la matrice amidon.

Au contraire, pour les bionanocomposites 1%MMT-42 et 3%MMT-42, le module E' à l'état caoutchoutique atteint 10 MPa. (contre respectivement 2 MPa et 8 MPa pour les échantillons 1%MMT-30 et 3%MMT-30). Un renforcement encore plus important est observé pour l'échantillon 5%MMT-42 présenté sur la **figure 3. 17**: Le module peut atteindre 60 MPa à l'état caoutchoutique.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions sur la caractérisation structurale, qui ont montrées une plus forte proportion d'exfoliation pour le deuxième protocole, ce qui se traduit ici par un meilleur renforcement à concentration équivalente. La valeur obtenue pour la formulation 5%MMT-42 à l'état caoutchoutique montre une grande dispersion d'un lot à l'autre 36 MPa±30MPa, la valeur moyenne reste très supérieure à celle des autres échantillons.

La **Figure 3.18** résume les valeurs moyennes des modules E'_{vitreux} et E'_{caoutchoutique} en fonction du taux de MMT et du procédé d'élaboration. A l'état vitreux le module augmente de manière monotone pour les deux procédés. Au contraire, à l'état caoutchoutique dans le cas du protocole 1 aucune augmentation de E' n'est perceptible pour le 1%MMT-30. Il faut atteindre une concentration de 3%MMT-30 pour qu'elle le soit. Dans le cas du protocole 2, le module E' augmente dès 1%MMT-42. Un saut de E' entre 3 et 5% de charges est perceptible pour le protocole 2, il pourrait être dû à une percolation des nanoparticules (non détectée par microscopie). Ce phénomène a déjà été observé dans l'amidon plastifié chargé avec des nanowhiskers de Tunicine.¹²⁸ Cependant, les taux de nanocharges étaient beaucoup plus élevés (environ 25%). Les courbes du module E', à l'état vitreux comme à l'état caoutchoutique, semblent être décalées vers les plus faibles concentrations avec le procédé faisant intervenir 42% d'eau. Ce constat va dans le sens d'une meilleure dispersion des charges avec le protocole 2.

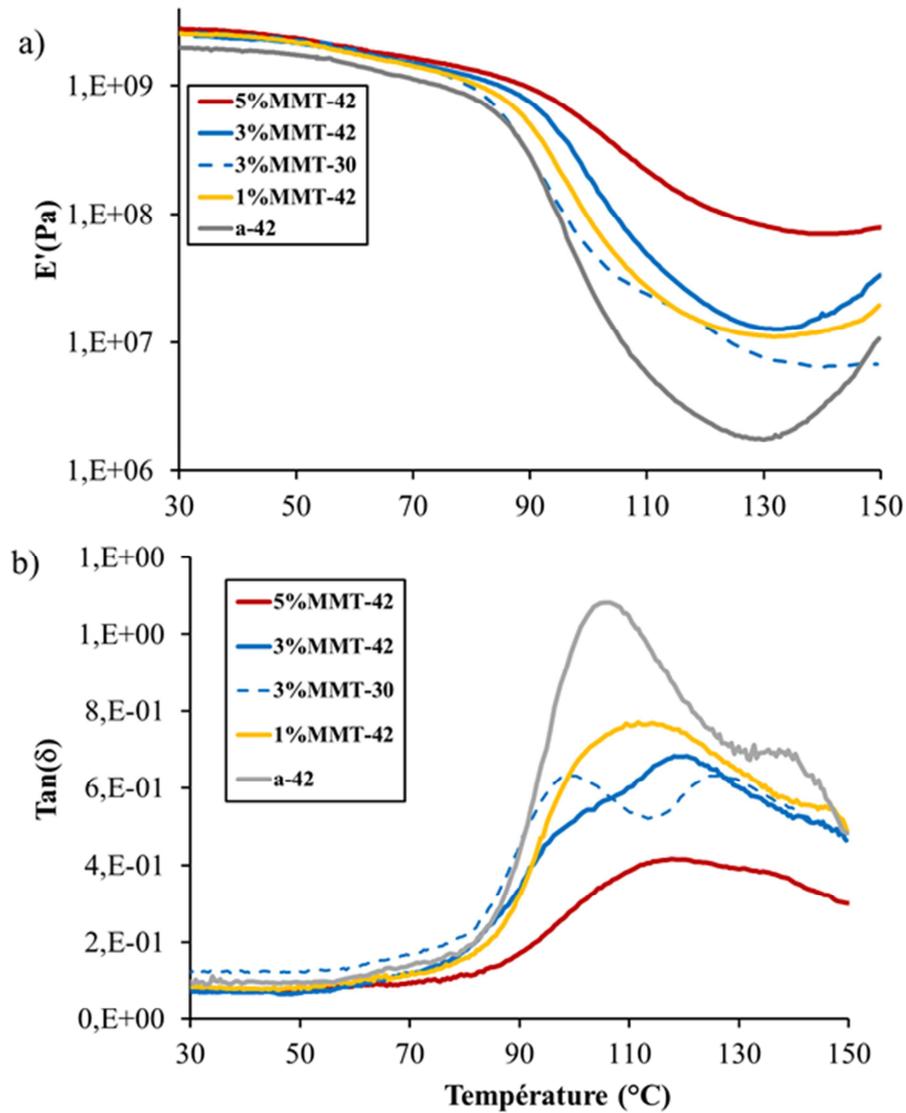


Figure 3. 17 DMTA a) Module de conservation E' b) facteur de perte $\tan(\delta)$ des matériaux élaborés avec 42% d'eau

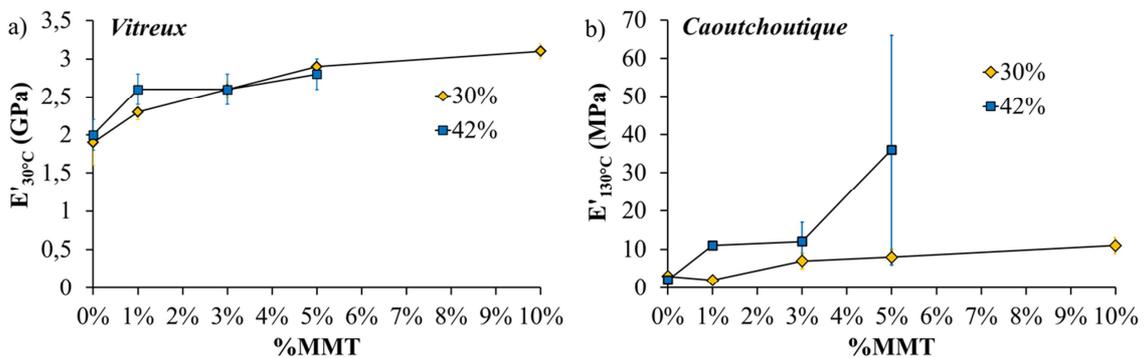


Figure 3. 18 Module E' à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique pour les deux procédés

L'évolution des facteurs de perte $\tan(\delta)$ en fonction de la température est tracée sur **Figure 3.17**. La relaxation α de l'amidon (a-42) est centrée sur 104°C. La courbe présente un pic au-dessus de

130°C qui est attribuable à la déshydratation du matériau. En effet, sur la **Figure 3.17**, une augmentation du module dans cette gamme de température est observée.

Les intensités des pics de relaxation des nanocomposites sont nettement inférieures à celle de l'amidon. L'échantillon 1%MMT-42 ne présente qu'un seul pic de relaxation centré sur 112°C. Pour l'échantillon 3%MMT-42, deux pics sont observables : un pic principal vers 125°C (T_{a2}) et un épaulement vers 105°C (T_{a1}). Enfin pour l'échantillon 5%MMT-42, un seul pic de relaxation centré sur 117°C est apparent.

I.1.2 Discussion : Morphologie et hétérogénéité dynamique

En comparant les nanocomposites obtenus sans amidon cationique avec les deux premiers protocoles d'extrusion, nous avons mis en évidence :

- Une distribution qualitativement équivalente des nanoparticules pour les deux protocoles
- Une épaisseur moyenne des tactoïdes plus faible et une plus forte proportion de feuillet individuels (exfoliés) dans le cas du deuxième protocole (42% d'eau, 15 minutes).
- Un meilleur renforcement à taux de charge égal pour le deuxième protocole
- La présence d'un seul pic de $\tan(\delta)$ aux faibles et aux forts taux de charge.
- La présence de deux pics de $\tan(\delta)$ pour des taux de charge intermédiaires.

Ces résultats suggèrent que le paramètre clé à prendre en compte est la distance interparticulaire moyenne. Nous ne pouvons pas mesurer cette grandeur avec précision, seulement l'évaluer à partir des images obtenues en microscopie MET. Nous proposons donc de la calculer. D'après les travaux de Luo et Koo⁸³ présentés dans le (chapitre 1 II.2.3.3), la distance interparticulaire moyenne d peut être prédite par un modèle basé sur le principe stéréologique, dans le cas d'une exfoliation totale des montmorillonites, ils obtiennent l'équation suivante :

$$d = d_0 \times \frac{\frac{w_{argile}}{\rho_{argile}} + \frac{w_{matrice}}{\rho_{matrice}}}{\frac{w_{argile}}{\rho_{argile}}}$$

Avec :

- d_0 : l'épaisseur initiale d'un feuillet (égale à d_{001} avant extrusion des nanocomposites)
- w_{argile} la fraction massique de MMT,
- ρ_{argile} la masse volumique des MMT. et $\rho_{matrice}$ la masse volumique de la matrice polymère.

Dans notre cas, la situation est plus complexe car nos nanocomposites contiennent à la fois des feuillets individuels exfoliés, des tactoïdes (d'épaisseur moyenne connue, contenant en majorité de 3 à 5 feuillets d'après les analyse DRX), et aussi des agrégats. Nous proposons cependant de modifier le modèle ci-dessus pour prédire la distance interparticulaire moyenne pour un ensemble de particules

identiques (tactoïdes), en fonction du nombre N de feuillets dans chaque particule. Ce modèle prend aussi en compte la teneur en eau :

$$d = N \times d_{001} \times \frac{\frac{W_{argile}}{\rho_{argile}} + \frac{W_{matrice}}{\rho_{matrice}} + \frac{W_{eau}}{\rho_{eau}}}{\frac{W_{argile}}{\rho_{argile}}}$$

Où :

- N le nombre moyen de feuillet dans une nanoparticule
- d_{001} est la distance interfoliaire des MMT avant extrusion
- W_{argile} , $W_{matrice}$ et W_{eau} sont les fractions massiques
- ρ_{argile} , $\rho_{matrice}$, et ρ_{eau} sont les masses volumiques

La distance interparticulaire moyenne calculée selon ce modèle est tracée en fonction du taux de montmorillonite sur la **Figure 3.19**, pour des particules lamellaires pour lesquelles le nombre de feuillets par particule varie entre 1 (exfoliation totale) et 5 (tactoïde). Sur le même graphique, nous avons tracé en pointillé la distance égale à deux fois le rayon de giration moyen des macromolécules, ce qui nous permet de comparer la distance interparticulaire moyenne à la taille des macromolécules.

Pour cela nous avons utilisé la valeur de $\overline{R_{gw}}$ mesurée en chromatographie d'exclusion stérique sur l'amidon extrudé à l'aide du premier protocole d'extrusion, puis solubilisé dans l'eau à 25°C (chapitre 2). Dans ces conditions, l'eau est un « solvant θ » de l'amidon, ce qui implique que le rayon de giration des macromolécules en solution est égal au rayon de giration dans le polymère amorphe fondu.¹¹⁴ En toute rigueur, nous aurions dû effectuer des mesures de chromatographie pour les nanocomposites, ce que nous n'avons pas fait à cause d'un risque de détérioration des colonnes du chromatographe par les nanoparticules. Nous prenons donc en première approximation la valeur obtenue pour l'amidon seul extrudé avec le premier protocole, c'est-à-dire pour une Energie Mécanique Spécifique de l'ordre de 900 J/g.

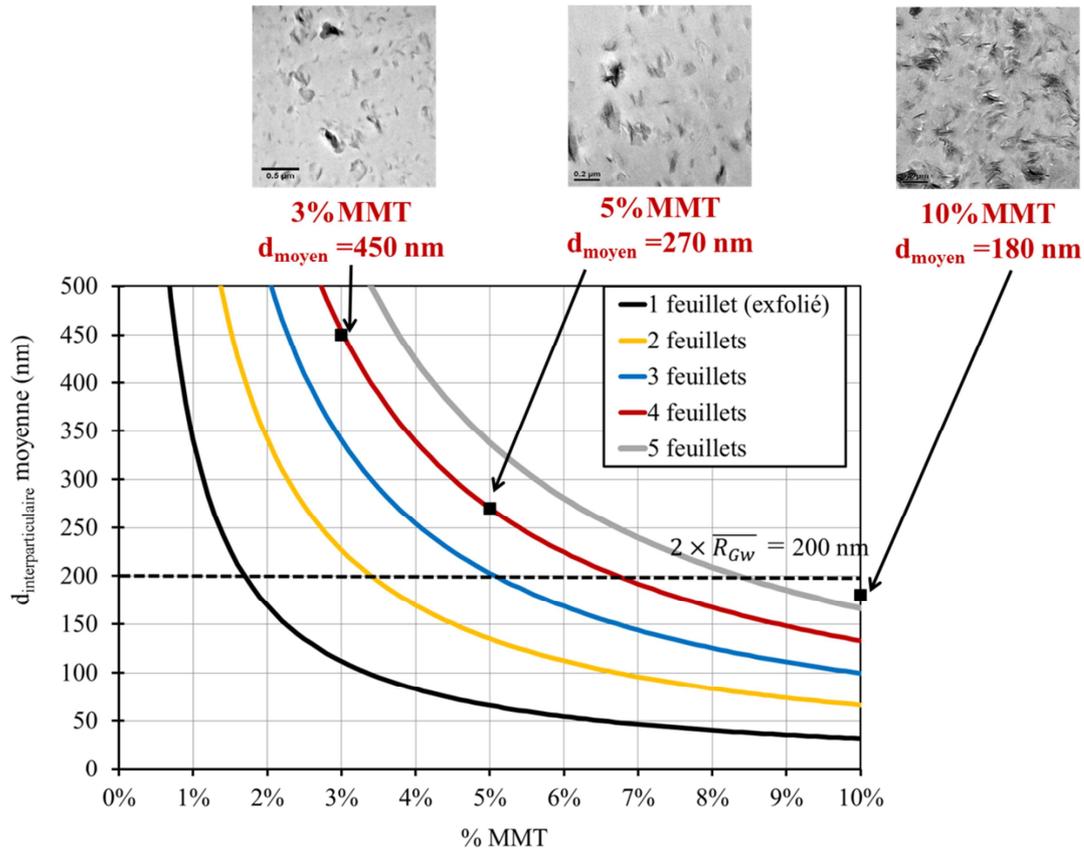


Figure 3. 19 Distance inter particulaire moyenne en fonction du taux de MMT et de leur état de dispersion dans la matrice

En réalité, compte tenu des valeurs d’EMS reçues durant l’extrusion, la valeur réelle de $\overline{R_{Gw}}$ est vraisemblablement plus faible dans le cas des nanocomposites produits à l’aide du premier protocole (EMS \approx 1200 J/g) ; et au contraire plus élevée pour les nanocomposites produits avec le second protocole (EMS \approx 450 J/g).

Sur la **Figure 3.19**, on remarque que pour la gamme de concentration étudiée, quel que soit le nombre de feuillets contenu dans chaque nanoparticule, la distance interparticulaire peut être soit supérieure, soit inférieure à la taille des macromolécules, en fonction du taux de charge. Il existe donc un taux de charge seuil, pour lequel la distance interparticulaire moyenne est égale à la taille moyenne des macromolécules. Lorsque les macromolécules ont un diamètre qui devient supérieur à la distance interparticulaire, les macromolécules sont confinées entre deux nanoparticules.

Examinons maintenant nos résultats expérimentaux à la lumière de ce modèle :

- ❑ **Sans nanocharges** (a-30 et a-42), les macromolécules sont toutes dans le même environnement, on a un comportement en masse identique (même valeur de T_g et de T_{a1} .)
- ❑ **Pour des taux de nanocharges faibles (1%MMT-30 ou 1%MMT-42) :**
 - Pour les tactoïdes (contenant respectivement 4 à 5 ou 3 à 4 feuillets en moyenne selon le protocole d’extrusion), la distance interparticulaire moyenne est très supérieure à la

taille des macromolécules. Leur environnement est donc en moyenne le même que dans l'amidon pur. Seules quelques macromolécules sont en contact avec la surface d'une nanoparticule. On a donc une seule valeur de $T_{\alpha 1}$.

- Pour les feuillets exfoliés (en proportion plus importante pour le deuxième protocole d'extrusion), la distance interparticulaire moyenne est proche de la taille des macromolécules. Il est donc possible que certaines macromolécules soient en contact avec deux nanoparticules, ce qui expliquerait les valeurs de T_g et $T_{\alpha 1}$ supérieures à celles de l'amidon pour le 1%MMT-42.

- **Pour les taux de charge élevés (10%MMT-30 ou 5%MMT-42)**, pour les tactoïdes, aussi bien que pour les feuillets exfoliés, la distance interparticulaire est inférieure à la taille moyenne des macromolécules. La majorité des macromolécules est donc confinée entre 2 nanoparticules, ce qui conduit à l'observation de valeurs de T_g et $T_{\alpha 1}$, supérieures à celles de la matrice amidon seule, en accord avec les observations faites dans la littérature sur différents types de nanocomposites à matrice polymère.^{57, 58, 129} Le taux de charge conduisant à cette situation est plus faible dans le cas du deuxième protocole d'extrusion (5%) que pour le premier protocole (10%), parce que l'épaisseur des nanoparticules, et donc la distance interparticulaire moyenne, sont plus faibles, d'une part; et parce que la taille des macromolécules est vraisemblablement plus importante du fait d'une EMS plus faible reçue pendant l'extrusion, d'autre part.

- Enfin, pour les taux de **charges intermédiaires (3%MMT-30, 5%MMT-30 ou 3%MMT-42)**, la morphologie est plus hétérogène : Il y a vraisemblablement trois fractions de macromolécules qui coexistent :
 - Une première fraction des macromolécules n'est en contact avec aucune nanoparticule, leur comportement est donc proche de celui de la matrice pure, ce qui explique la présence de la transition vitreuse principale observée en DSC et du premier pic de $\tan(\delta)$ ($T_{\alpha 1}$).
 - Une deuxième fraction des macromolécules (très faible) est confinée entre deux nanoparticules avec pour effet un ralentissement de leur relaxation segmentale et donc une augmentation de la température de transition vitreuse. Ceci explique l'augmentation de la T_g pour le 3%MMT-42 et éventuellement la présence d'une deuxième température de transition vitreuse en DSC (3%MMT-30 et 5%MMT-30) visible lors du premier chauffage.
 - Enfin, une troisième fraction des macromolécules serait en contact avec une seule nanoparticule. Ces macromolécules subissent une modification de leur dynamique à

grande échelle (diffusion- reptation) du fait de leur adsorption à la surface des nanoparticules⁵⁸, ce qui explique la présence d'un deuxième pic de $\tan \delta$ ($T_{\alpha 2}$). En considérant que la T_{g2} et la $T_{\alpha 2}$ (Cf I.1.3.1) observées sont liées, cette explication pourrait aussi être la cause de la perturbation du signal en fin de transition vitreuse (DSC) lors du premier passage pour le 3%MMT-30 et le 5%MMT-30. Le début de la transition vitreuse issu de mouvements locaux¹³⁰ ne serait quant à lui pas perturbé car les macromolécules ne sont pas confinées d'où une T_{g1} et une $T_{\alpha 1}$ identiques à celles de l'amidon pur.

La **Figure 3.20** résume schématiquement ces différentes situations : pour l'amidon seul (courbe verte), un taux de charge élevé (courbe bleue) et un taux de charge intermédiaire (courbe rouge et verte).

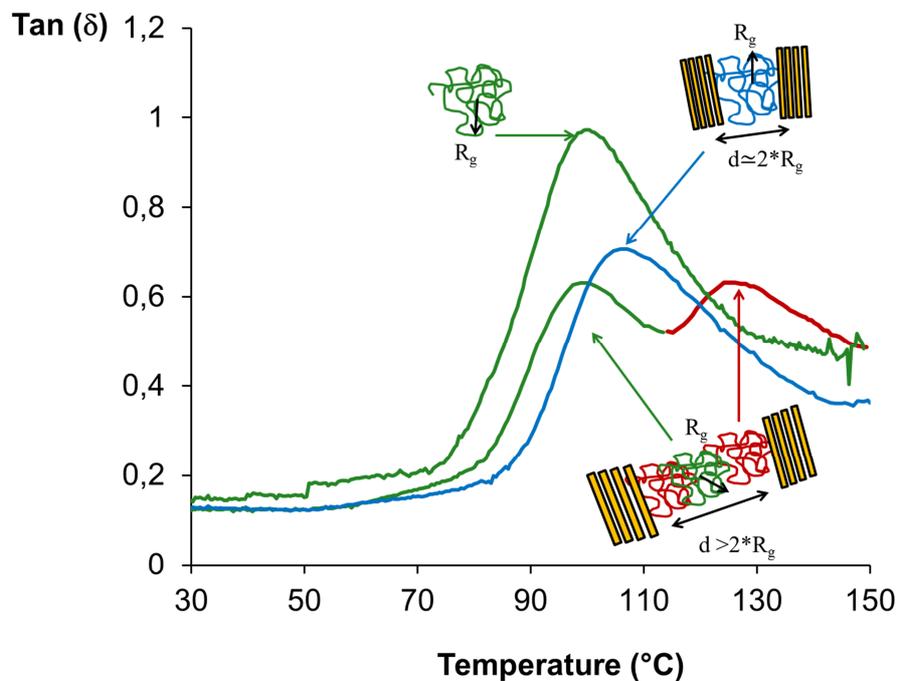


Figure 3. 20 Origine des variations de temps de relaxation

Pour finir, nous devons faire deux remarques :

- Comme nous l'avons écrit précédemment, la nature physique des relaxations modifiées par la présence des nanoparticules dans les nanocomposites à matrice polymère (ralentissement de la relaxation segmentale locale et/ou vieillissement physique et/ou limitation de la reptation des chaînes) reste sujet à controverse dans la littérature^{33, 57, 126, 127}. Nous ne pouvons donc que conclure qu'une hétérogénéité dynamique est bien présente, l'étude de sa nature exacte, qui serait de nature à

influencer la mémoire de forme de l'amidon, pourrait faire l'objet de travaux ultérieurs.

- Comme l'a illustré la discussion, le facteur clé à prendre en compte pour expliquer l'hétérogénéité dynamique, semble être le rapport : distance interparticulaire moyenne/ $2 \times \text{rayon de giration}$. Dans l'interprétation présentée, la distribution de taille des macromolécules n'a pas été prise en compte, les distances interparticulaires étaient comparées à $2 \times \overline{R_{gw}}$ (moyen). La **Figure 3.21** présente le pourcentage de MMT introduit dans la matrice et la fraction différentielle du diamètre de giration en fonction de la distance interparticulaire et du diamètre de giration des macromolécules. Elle résume l'état de dispersion détecté par diffraction des rayons X et par microscopie et elle permet de rendre compte de la taille des macromolécules. Comme l'illustre cette figure, l'amylopectine non dégradée peut être confinée dès qu'une distance interparticulaire de 500 nm est atteinte, l'amylose et l'amylopectine dégradées nécessitent une distance interparticulaire de l'ordre de 100 nm.

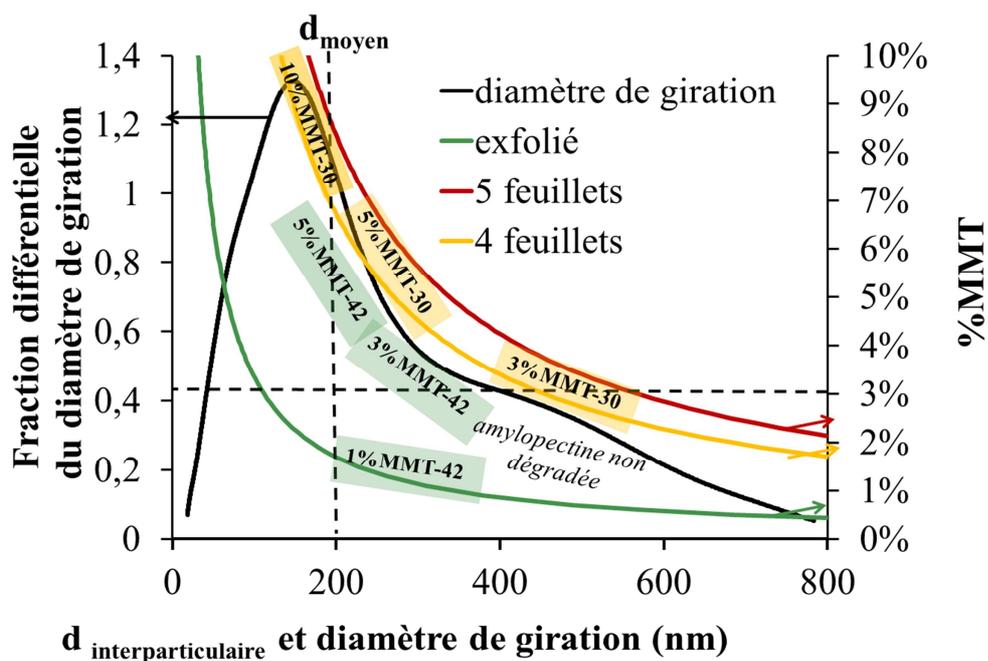


Figure 3. 21 Distance interparticulaire en fonction du taux d'argile Remarque : l'étude de HPSEC n'a été réalisée que pour le procédé faisant intervenir 30% d'eau, celle avec 42% d'eau aurait sûrement été légèrement différente

En conclusion, nous pouvons dire que les deux protocoles d'extrusion sans amidon cationique nous ont permis d'obtenir des nanocomposites.

Nous avons montré que des conditions d'extrusion privilégiant la diffusion (protocole 2) plutôt que le cisaillement (protocole 1), permettent d'obtenir des morphologies plus fines, avec une taille moyenne des nanoparticules plus faible.

Nous avons développé une méthode de caractérisation structurale fine des nanocomposites par diffraction de rayons X. Nous avons par ailleurs mis en évidence un comportement thermomécanique complexe des nanocomposites obtenus, avec une dynamique hétérogène pour des concentrations moyennes en nanocharges. Un modèle simple nous a permis de relier ce comportement à la morphologie des nanocomposites.

I.2 Mélanges amidon/eau/montmorillonite modifiée (protocole 3)

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus avec le troisième protocole d'élaboration par extrusion, rappelé schématiquement par la **Figure 3.22**, ci-dessous. Ce protocole fait intervenir un surfactant (amidon cationique « a800 »), introduit par modification préalable des MMT par une réaction d'échange d'ion (décrite au chapitre 2), avant l'étape d'extrusion (95°C, 100 trs/min., 10 min, avec 30% d'eau).

Comme nous allons le voir, ce protocole (décrit dans la littérature dans le cas d'une matrice amidon plastifiée par du glycérol^{77, 78}) n'a pas donné les résultats escomptés en termes de dispersion des argiles, c'est pourquoi seulement deux formulations seront présentées avec des rapports charge inorganique / matrice sèche de 3 et 5 % (la « matrice » étant constituée d'amidon (94% ou 90%) et de l'amidon cationique (3% ou 5%) intercalé entre les feuillets d'argile). Ces échantillons seront notés 3%MMT-O-30 et 5%MMT-O-30.

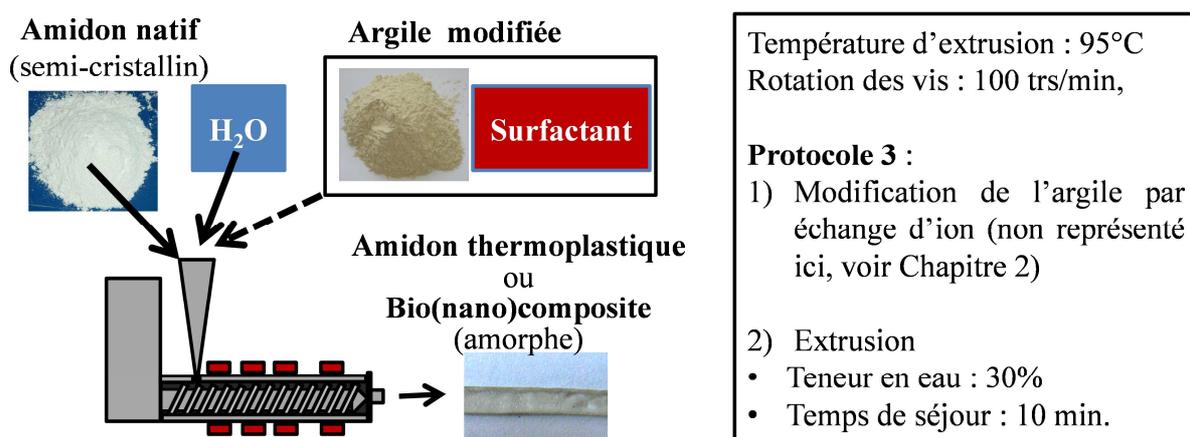


Figure 3. 22 Description du protocole 3

I.2.1 Comportement de la matière pendant l'extrusion

L'étape de modification des MMT par échange d'ion et la caractérisation des montmorillonites modifiées MMT-O ayant été présentée au chapitre 2, nous nous intéresserons ici uniquement à l'étape d'extrusion. Les **Figure 3.23 a) et b)** présentent les courbes de couple et de perte de charge dans le canal de recirculation ΔP , en fonction du temps. A titre de comparaison, nous avons ajouté les courbes obtenues précédemment pour les mêmes rapports (charge inorganique / matrice sèche) avec le premier protocole, sans surfactant (3%MMT-30 et 5%MMT-30). Les grandeurs calculées (Couple, EMS et viscosité apparente finale) sont données dans le **Tableau 3.4**. Sur la **Figure 3.23**, le couple est plus faible pour le protocole 3 que pour le protocole 1. La même tendance est observée pour ΔP en fonction du temps sur la **Figure 3.23 b)**. Pour un même rapport (charge inorganique / matrice sèche), les valeurs d'EMS, de couple et de viscosité apparente sont plus faibles en présence d'amidon cationique (**Tableau 3.4**).

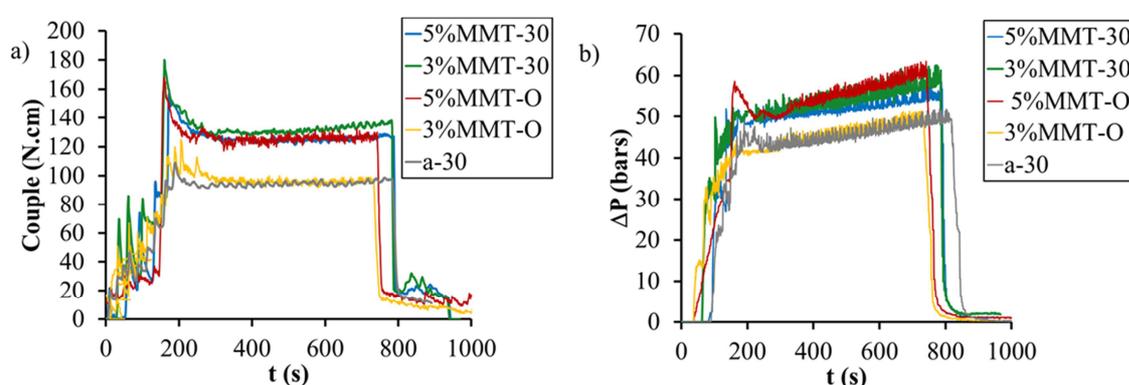


Figure 3. 23 Comparaison du a) couple et de la b) différence de pression pour les protocoles 1 et 2

| Echantillon | Amidon/eau/MMT | η (Pa.s) | SME (J/g) | Couple (N.cm) |
|--------------------|----------------|------------------|--------------|------------------|
| <i>Protocole 1</i> | | | | |
| Amidon | 70/30/0 | 140±10% | 850 | 98±10% |
| 3%MMT-30 | 68,6/29,5/1,9 | 190±10% | 1200 | 138±10% |
| 5%MMT-30 | 67,3/29,5/3,2 | 180±10% | 1100 | 136±10% |
| <i>Protocole 3</i> | | | | |
| 3%MMT-O-30 | 68,6/29,5/1,9 | 160±10% | 850 | 110±10% |
| 5%MMT-O-30 | 67,3/29,5/3,2 | 165±10% | 1000 | 125±10% |

Tableau 3. 4 Données rheologiques acquises lors des extrusions à 30% d'eau

Dans les travaux sur le renforcement de l'amidon plastifié par du glycérol dont nous nous sommes inspirés²², une baisse du couple similaire avait été observée en présence d'amidon cationique, lors de la mise en œuvre à l'état fondu dans un mélangeur statique. L'interprétation des auteurs était la

suivante : dans le cas des MMT, les tactoïdes ou agrégats ne peuvent pas s'orienter dans la direction d'écoulement et sont donc à l'origine de l'augmentation du couple. Par opposition, les argiles organomodifiées (MMT-O) s'orientent aisément grâce à une meilleure dispersion.

Cette explication ne nous semble pas valide dans notre cas. Nous allons en effet voir plus loin que les argiles modifiées MMT-O sont très mal distribuées. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que les MMT vierges étaient relativement bien distribuées dans les échantillons 3%MMT-30 et 5%MMT-30.

I.2.2 Structure et morphologie

Les **Figure 3.24** et **Figure 3.25** présentent les résultats de la caractérisation des échantillons 3%MMT-O-30 en diffraction de rayons X et en microscopie MET. Des résultats similaires, non présentés ici, ont été obtenus pour les échantillons 5%MMT-O-30. Les échantillons ont été caractérisés par deux séries d'expériences en diffraction des rayons X : la première en configuration SAXS, et la deuxième en configuration « intermédiaire » (Voir Chapitre 2, paragraphe I.2.1 et II.3.1). Pour des raisons pratiques nous avons assemblé les deux ensembles de données correspondants aux deux expériences sur la **Figure 3.24**. Deux orientations par rapport à la direction d'extrusion ont été étudiées ($\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$). Pour comparaison, nous avons ajouté les résultats obtenus pour la montmorillonite modifiée avant extrusion (obtenus au chapitre 2,II.4.1) et les résultats obtenus pour l'échantillon 3%MMT-30 (obtenus au chapitre 3, paragraphe I.1.2).

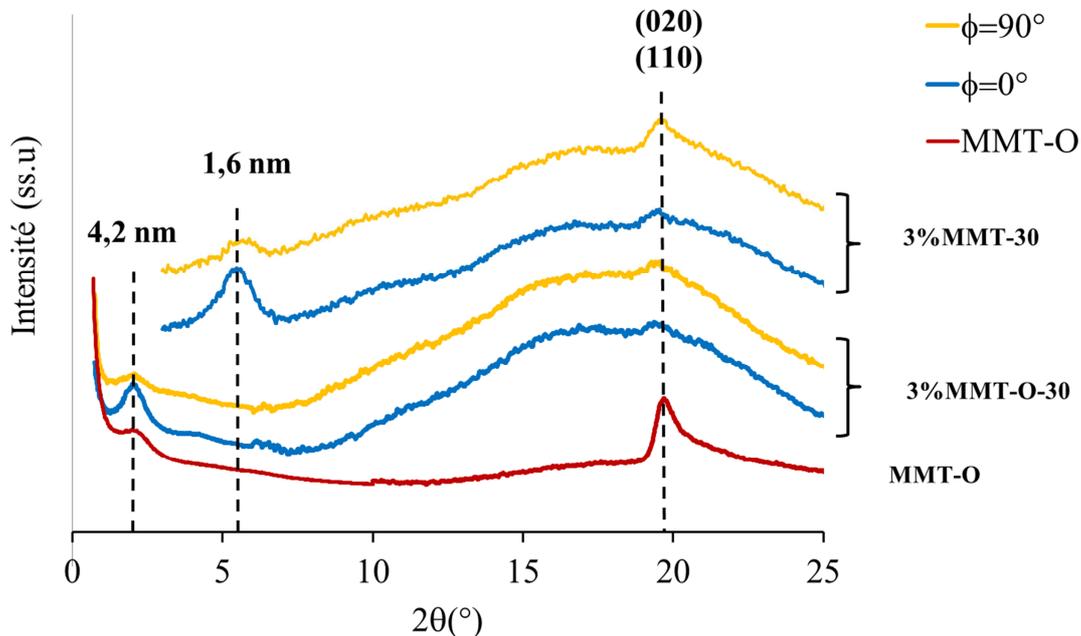


Figure 3. 24 Etude par diffraction des rayons du 3%MMT-O

Sur la **Figure 3.24**, tous les échantillons présentent les 2 pics caractéristiques de la montmorillonite. Pour les échantillons 3%MMT-30 et 3%MMT-O-30, ces pics sont superposés au halo amorphe de la matrice amidon.

Le pic correspondant à la distance basale est décalé vers les plus petits angles en présence d'amidon cationique, du fait de l'intercalation du surfactant. Néanmoins, la distance basale correspondante est la même avant (MMT-O) et après extrusion (3%MMT-O-30). Il n'y a donc a priori pas d'intercalation supplémentaire de la matrice amidon.

Par ailleurs, si on considère l'intensité des pics en fonction de l'orientation, on observe que contrairement à l'échantillon 3%MMT-30, les feuillets semblent moins orientés pour l'échantillon 3%MMT-O-30. En effet, l'intensité du second pic associé aux plans (020) et (110) est indépendante de l'orientation. Dans le même temps, l'intensité du pic associé à la distance basale montre quant à lui une orientation importante. Il est donc possible que des feuillets exfoliés (détectables uniquement par le second pic et non orientés) soient présents.

La **Figure 3.25** présente les images obtenues en microscopie pour l'échantillon 3%MMT-O-30 : A faible grossissement (image a), on observe d'une part des zones (en clair) où la matrice amidon semble « pure », et d'autre part une phase dispersée (plus sombre) contenant des tactoïdes et des feuillets exfoliés. La taille de ces inclusions est de l'ordre de 5 à 6 μm .

Un plus grand grossissement de la phase dispersée (**Figure 3.25 b**) permet de constater que les feuillets d'argiles ne sont pas orientés, et que la majorité est exfoliée. Les éléments périphériques visibles à l'échelle du micron font quelques dizaines de nanomètres, ce sont probablement des tactoïdes intercalés. Cette morphologie est cohérente avec les analyses obtenues en DRX. En considérant que ces phases riches en amidon cationique et en MMT sont des particules composites, le matériau obtenu ne peut pas être qualifié de nanocomposite car leur taille est très supérieure à 100nm.

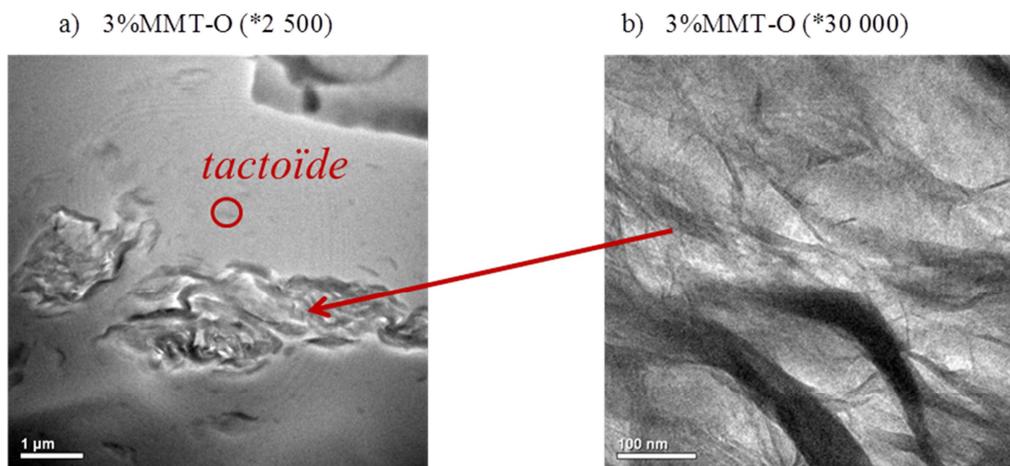


Figure 3. 25 Observation par microscopie électronique en transmission d'un nanocomposite contenant 3%MMT-O-30

De telles morphologies biphasées ont déjà été observées pour des nanocomposites MMT/polymères synthétiques dans lesquelles un surfactant ionomère était utilisé pour la modification de l'argile^{131, 132}. Par ailleurs, dans les travaux sur le renforcement de l'amidon plastifié par du glycérol dont nous nous sommes inspirés, une phase dispersée et une phase sans argile étaient visible en microscopie. Les auteurs l'avaient attribuée à une séparation de phase entre la matrice amidon et le glycérol (phénomène connu dans l'amidon plastifié), la présence de montmorillonites exfoliées étant observée par ailleurs.^{77, 78}

Dans notre cas, il semble plutôt que les MMT-O soient restées sous la forme d'agrégats durant l'extrusion avec une matrice amidon cationique contenant les feuillets d'argile. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette « non désagrégation »:

- D'une part, nous avons vu au chapitre 2, lors de l'étude des matières premières, que l'amidon cationique a800 utilisé avait une température de fusion plus élevée que l'amidon de pomme de terre, et que les conditions d'extrusion choisies (30% d'eau, 95°C) ne permettaient pas avec certitude la fusion de l'amidon cationique a800.
- D'autre part, il est possible que les macromolécules d'amidon cationique jouent un rôle de pontage entre les tactoïdes. En effet, le degré de substitution (DS=1,2) de l'amidon cationique utilisé comme surfactant (a800) est très élevé : cela signifie qu'en moyenne, chaque unité monomère porte au moins une fonction cationique. Si on considère par ailleurs la valeur de la distance basale des MMT-O, de l'ordre de 4 à 5 nm, celle-ci est vraisemblablement très inférieure à la taille des macromolécules d'amidon cationique, dont l'ordre de grandeur est au moins 10 fois supérieur. Par conséquent, les macromolécules d'amidon cationique ne peuvent être que partiellement intercalées entre deux feuillets. Une grande partie de la chaîne reste donc à l'extérieur, avec la possibilité d'être, à d'autres endroits, intercalée entre deux autres feuillets, appartenant à un ou plusieurs autres tactoïdes.

La **Figure 3.26** montre schématiquement une macromolécule d'amidon cationique (supposée linéaire en première approximation), partiellement intercalée dans 3 tactoïdes différents.

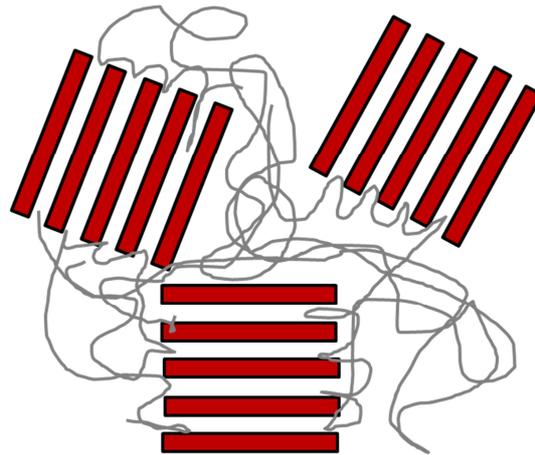


Figure 3. 26 MMT-O dans le nanocomposite

Dans une telle situation, la macromolécule ionomère joue un rôle de pontage entre les particules, qui empêche leur dispersion dans l'amidon lors de l'extrusion. Son effet serait donc contre-productif.

I.2. 3 Transition vitreuse et comportement thermomécanique

Malgré le fait que nous ne soyons pas parvenus à obtenir des nanocomposites, nous avons caractérisé les échantillons 3%MMT-O-30 et 5%MMT-O-30. La **Figure 3.27** montre les résultats obtenus en DMTA et le **Tableau 3.5** donne les valeurs des teneurs en eau, des températures T_g , T_α et les valeurs de module d'élasticité à l'état vitreux et caoutchoutique. Pour comparaison, nous rappelons les valeurs obtenues sans amidon cationique (protocole 1) La température de transition vitreuse du 3%MMT-O est la même que celle de l'amidon sans MMT-O, elle est égale à 72°C pour une teneur en eau de 13,6 %. Nous avons réalisé un mélange dénommé a/a800-30, il correspond à la même proportion a-800 amidon que dans le 3%MMT-O. Le module vitreux ne change pas qu'il y ait de l'amidon cationique ou des MMT-O, il reste de l'ordre de 2 GPa. A l'état caoutchoutique, l'ajout d'amidon cationique a-800 fait augmenter le module E' , il passe de 3 MPa à 6 MPa, et la température de relaxation α de 7°C.

Le module élastique atteint 8MPa dans le cas du 3%MMT-O comme pour le 3%MMT-30. Les essais présentent une seule relaxation quelle que soit la composition. La séparation de phase micrométrique observée par microscopie n'a donc pas d'effet sur les performances mesurées par DMTA.

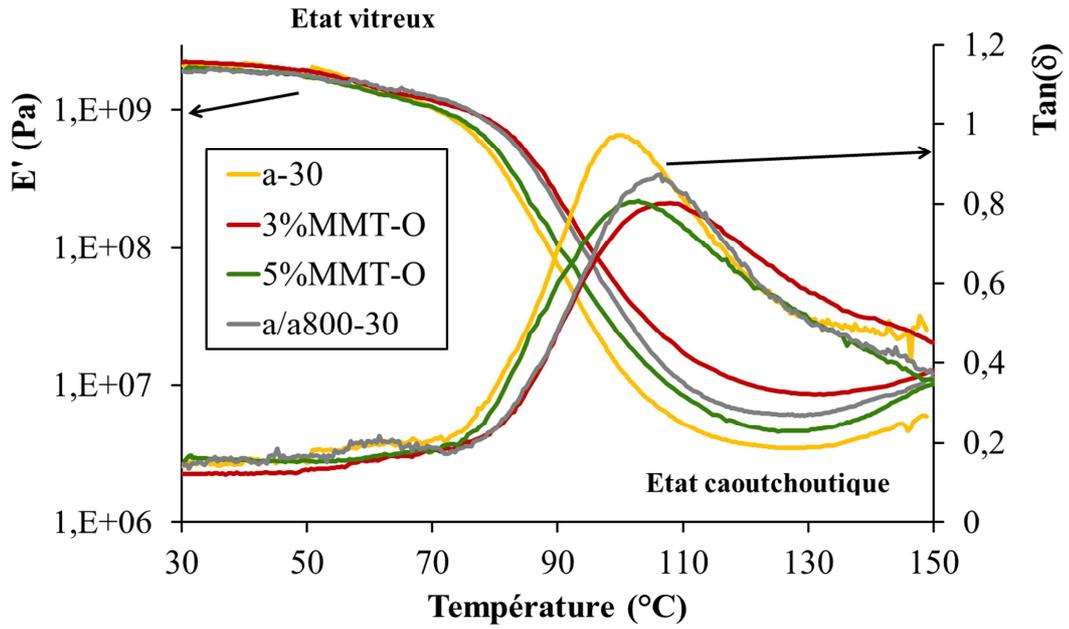


Figure 3. 27 DMTA comparaison entre le 3%MMT-30 et le 3%MMT-O-30

| échantillon | % eau | Tg (2 nd passage) | T _{α1} (°C) | T _{α2} (°C) | E' vitreux (GPa) | E' caoutchoutique (MPa) |
|--------------------|-------|---------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|
| <i>Protocole 1</i> | | | | | | |
| amidon | 13,8 | 71±2 | 100±3 | - | 1,9 ± 0,3 | 3 ±1 |
| 3%MMT-30 | 13,6 | 74±2 | 98 | 124 | 2,6 ± 0,1 | 7 ±2 |
| 5%MMT -30 | 13,8 | 72 | 98 | 115 | 2,9 ± 0,1 | 8 ±2 |
| <i>Protocole 3</i> | | | | | | |
| 3%MMT-O-30 | 13,6 | 72±2 | 106 | - | 2,0± 0,3 | 7±2 |
| 5%MMT-O-30 | 13,6 | 70±2 | 102 | - | 1,9±0,1 | 5±2 |

Tableau 3. 5 Propriétés thermomécaniques des bionanocomposites élaborés avec différents procédés

I.3 Mélanges amidon/eau /surfactant/montmorillonite (protocole 4)

Nous allons maintenant examiner les résultats obtenus à l'aide du quatrième et dernier protocole d'élaboration par extrusion, décrit au chapitre 2 (paragraphe II.4.2), que la **Figure 3.28** rappelle schématiquement : L'ensemble des constituants : amidon, argile, eau et surfactant sont mélangés puis introduits dans le micromélangeur bivis.

Un rapport charge inorganique / matrice sèche de 3% a été étudié, 3 amidons cationiques différents ont été utilisés comme surfactant : a200, a300 et a800. Leurs degrés de substitution cationique (DS) sont respectivement 0,3 ; 0,5 et 1,2. Ces trois échantillons seront désignés 3%MMT-a200-42, 3%MMT-a300-42 et 3%MMT-a800-42. Par rapport au protocole précédent où nous avons utilisé uniquement le a800, l'utilisation d'amidons cationiques de DS plus faibles a pour but d'éviter un éventuelle phénomène de pontage entre les tactoïdes d'argile. Par ailleurs, la teneur en eau de 42%, permet d'obtenir la fusion des amidons cationiques pendant l'extrusion à 95°C. Nous avons aussi étudié un rapport charge inorganique / matrice sèche de 5% avec l'amidon cationique a300. Cet échantillon est désigné 5%MMT-a300-42.

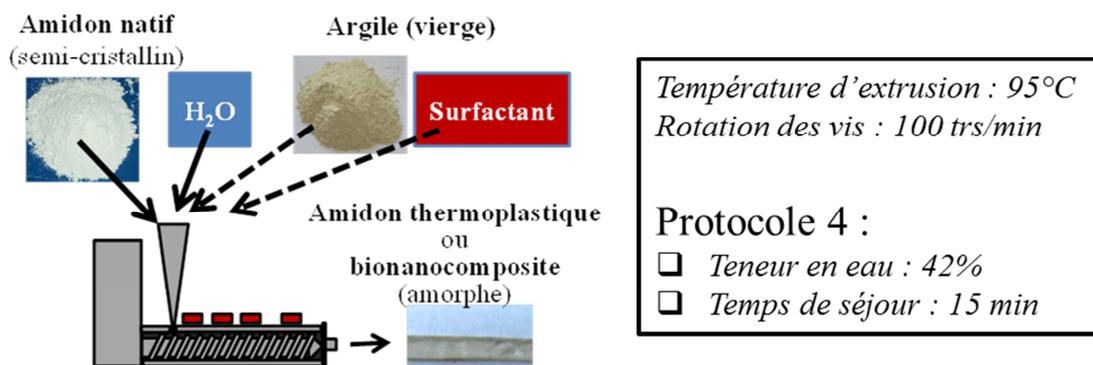


Figure 3. 28 Description du protocole 4

I.3.1. Comportement de la matière pendant l'extrusion

Les **Figure 3.29** montrent les courbes de couple et de ΔP obtenues pour un rapport charge inorganique / matrice sèche de 3%. Les courbes obtenues pour un taux de 5% ne sont pas reproduites, mais les tendances observées sont les mêmes. Seules les valeurs d'EMS, de couple et de viscosité apparente finale sont données dans le **Tableau 3.7**. Pour chacune des compositions, le couple présenté sur la **Figure 3.29 a)**, décroît tout au long de l'extrusion excepté pour le 3%MMT-42, pour lequel le couple est stable. Sur la **Figure 3.29 b)**, la différence de pression est stable pendant deux minutes pour chacun des échantillons, puis se met à décroître pour chacune des compositions excepté pour le 3%MMT-42. D'un point de vue rhéologique nous ne détectons pas de tendance de comportement en présence de l'amidon cationique en fonction du taux de substitution de l'amidon.

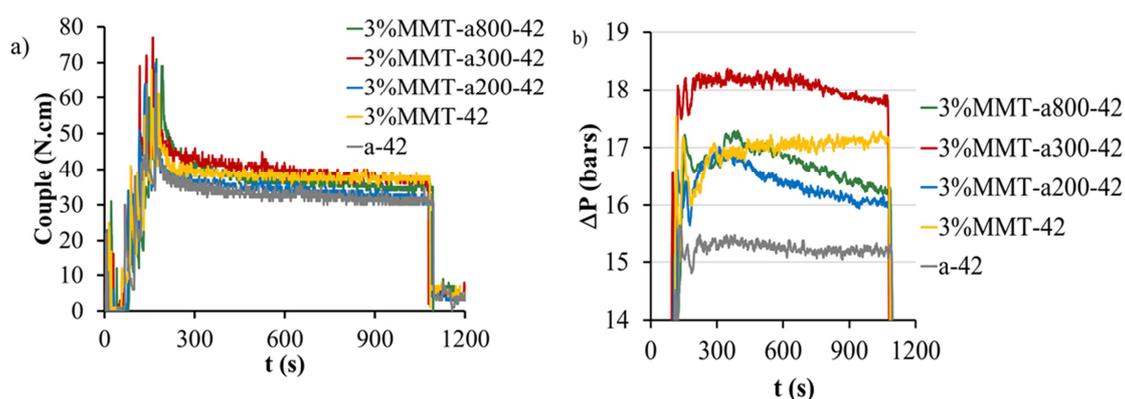


Figure 3. 29 Couple et différence de pression des bionanocomposites pendant l'extrusion

| Echantillon | Couple (N.cm) | SME (J/g) | η (Pa.s) |
|--------------------|---------------|-----------|---------------|
| <i>Protocole 2</i> | | | |
| a-42 | 32±10% | 440 | 51±10% |
| 3%MMT-42 | 34±10% | 460 | 52±10% |
| 5%MMT-42 | 38±10% | 520 | 59±10% |
| <i>Protocole 4</i> | | | |
| 3%MMT-a200-42 | 33 | 365 | 52 |
| 3%MMT-a300-42 | 38 | 422 | 59 |
| 3%MMT-a800-42 | 35 | 400 | 57 |
| 5%MMT-a300-42 | 33 | 365 | 52 |

Tableau 3. 6 Données rhéologiques des nanocomposites extrudés avec 42% d'eau avec et sans surfactant

I.3. 2 Composition, structure et morphologie

La **Figure 3.30** présente les diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X en configuration intermédiaire (entre SAXS et WAXS), pour un rapport (charge inorganique / matrice sèche) de 3%, ainsi que pour un mélange sans charge a-a300-42 (mélange d'amidon avec de l'amidon cationique a300 a-a300-42 réalisé avec les mêmes proportions de surfactant que le 3%MMT- a300-42 et la matrice amidon pure a-42). Les allures des diffractogrammes de l'amidon a-42 et du mélange sont très similaires.

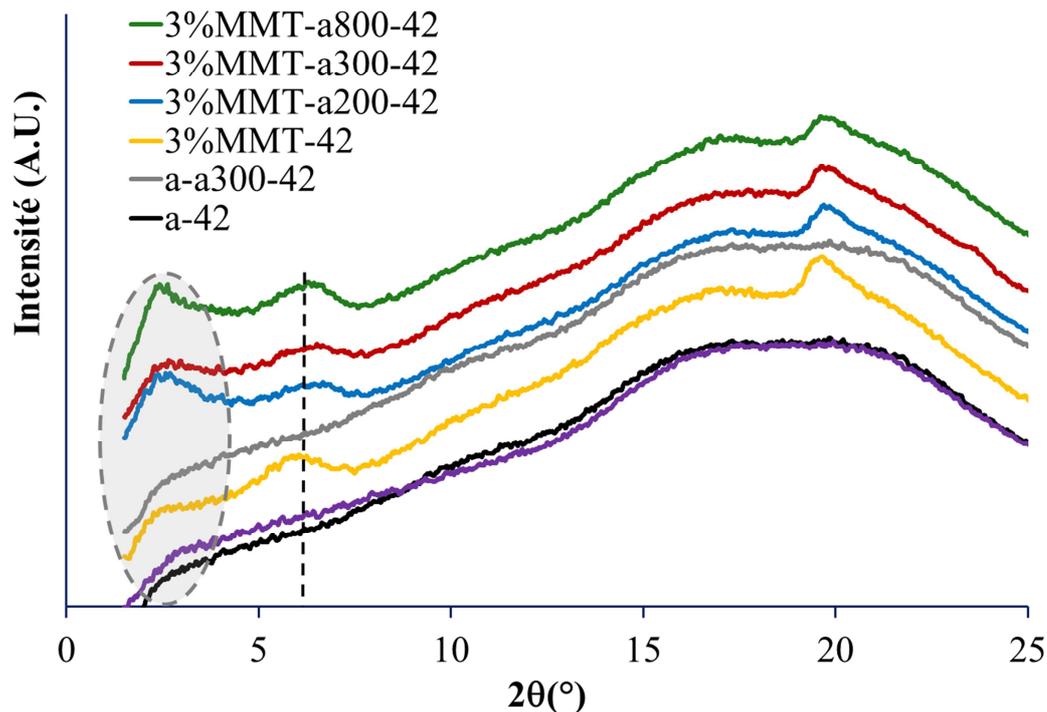


Figure 3.30 Etude de l'état structurale de nanocomposites contenant 3%MMT avec différents amidon cationiques extrudé à 95°C 15 minutes avec 42 % d'eau

Les diffractogrammes pour les échantillons obtenus par le protocole 4 montrent 2 pics superposés au halo amorphe de la matrice et un épaulement. Les 2 pics situés à 5,6° et 19,7°, visibles sur tous les échantillons, avaient été attribués à la diffraction des plans (001) et (110) et (020) des MMT respectivement. Pour les matériaux obtenus par le protocole 4, l'épaulement additionnel vers 2-3° pourrait indiquer la présence de tactoïdes ayant une distance basale plus élevée du fait de l'intercalation de l'amidon cationique. Toutefois, il se situe dans la zone limite de détection de l'appareil pour ce montage.

La **Figure 3.31** présente les diffractogrammes obtenus pour les mêmes échantillons en configuration SAXS. On peut observer un pic de faible intensité à 2° uniquement pour l'échantillon 3%MMT-a800-42, correspondant à une distance basale de 4,5 nm. La position de ce pic correspond exactement à celle d'un échantillon obtenu par modification préalable de la montmorillonite à l'aide de l'amidon cationique a800 avec le protocole 3. Cela semble donc confirmer une intercalation pour cet amidon cationique. En présence des autres amidons cationiques (a200 et a300), nous n'observons pas de pic. Néanmoins, il est possible qu'un pic correspondant à une intercalation plus importante soit présent en dessous de la limite de détection et/ou que l'intercalation de l'amidon cationique aboutisse à une distribution hétérogène de la distance basale des MMT et donc qu'aucun pic ne soit apparent.

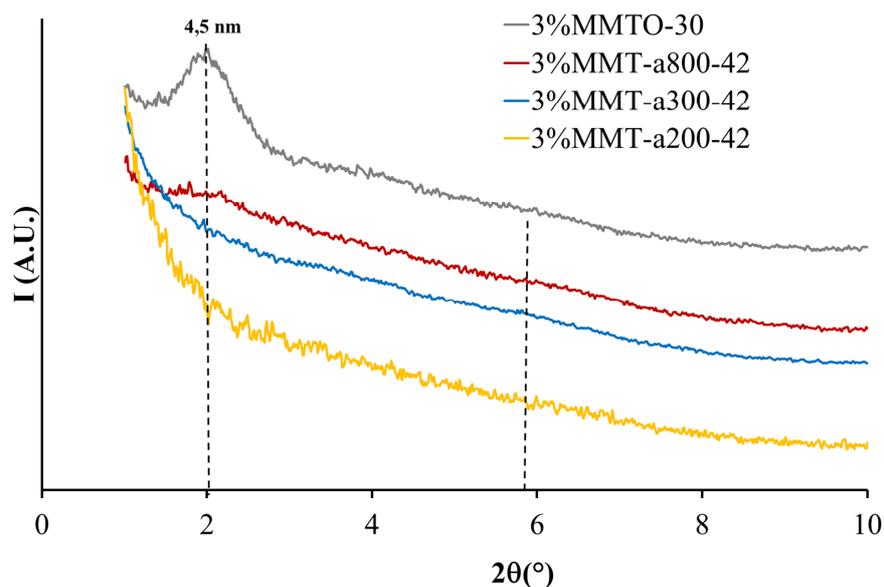
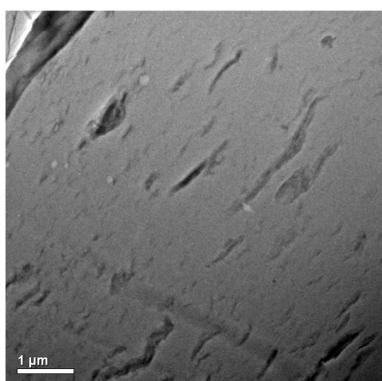


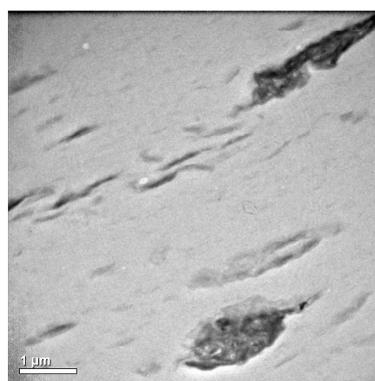
Figure 3. 31 Etude de l'état structurale de nanocomposites contenant 3%MMT avec différents amidons

Les **Figures 3.32, 33 et 36** montrent les images obtenues en microscopie TEM à des grossissements croissants.

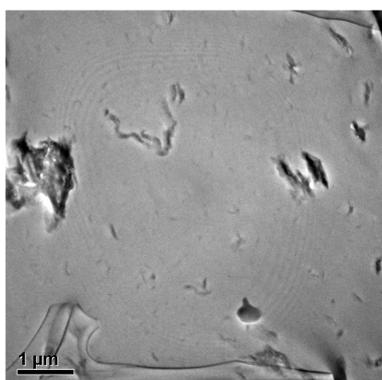
a) 3%MMT-a200-42 (*2 500)



b) 3%MMT-a300-42 (*2 500)



c) 3%MMT-a800-42 (*2 500)



d) 5%MMT-a300-42 (*2 500)

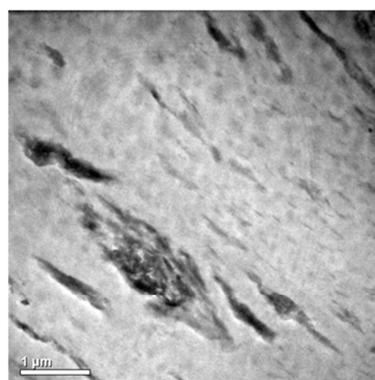


Figure 3. 32 Etude par microscopie en transmission des nanocomposites avec surfactants

La **Figure 3.32**, à faible grandissement, montre que tous les échantillons présentent une certaine orientation, et des phases micrométriques riches en MMT ce qui indique une mauvaise distribution des charges. Seul l'échantillon 3%MMT-a200-42 semble présenter des phases de taille inférieure à 100-200 nm. La **Figure 3.33**, à grandissement intermédiaire, confirme la présence de phases riches en MMT et met en avant la présence de tactoïdes et/ou de feuillets exfoliés dispersés dans la matrice. Il semble donc que la présence d'amidon cationique permette une certaine intercalation/exfoliation (**Figure 3.33 a) et b)**) des MMT, mais que cet effet bénéfique soit contrebalancé par la formation d'agrégats qui conduit à des phases séparées.

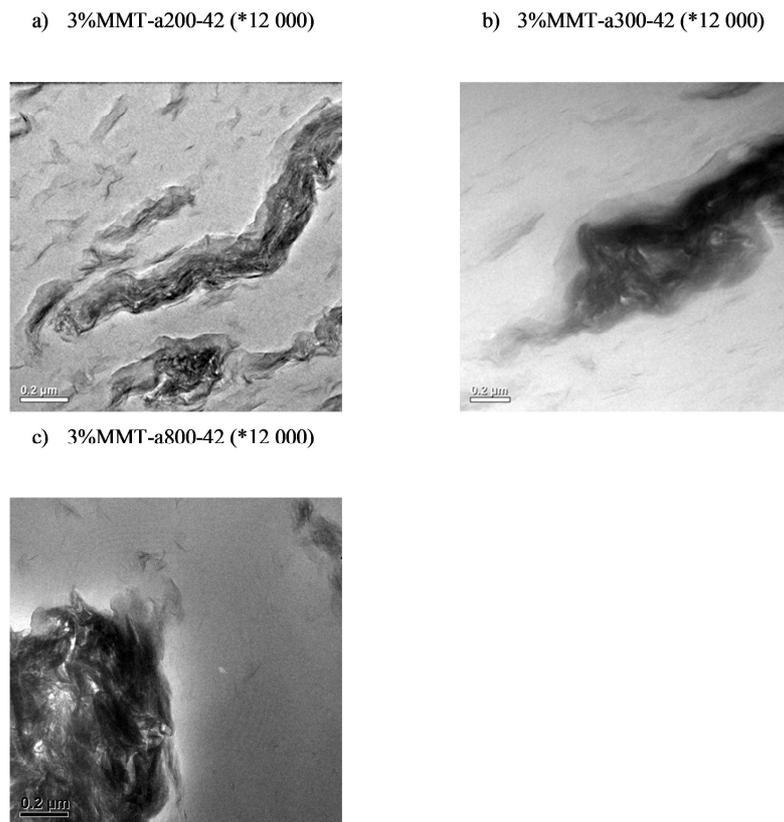


Figure 3. 33 Images à grandissement intermédiaire : 12 000

Cela se traduit à l'échelle nanométrique, comme l'illustre la **Figure 3.34 a) et b)**, par la présence de zones dans lesquelles les feuillets sont exfoliés (malgré la présence, en parallèle, d'agrégats de taille supérieure à 100 nm) ou intercalés **Figure 3.25**). Enfin, le fait que les agrégats obtenus avec l'amidon cationique a200 (**Figure 3.32, Figure 3.33**) soient de plus petite taille suggère un mécanisme de floculation, l'amidon cationique jouant un rôle de pontage entre les tactoïdes d'autant plus important que son degré de substitution cationique est élevé.

a) 5%MMT-a300-42 (*30 000)

b) 5%MMT-a300-42 (* 80 000)

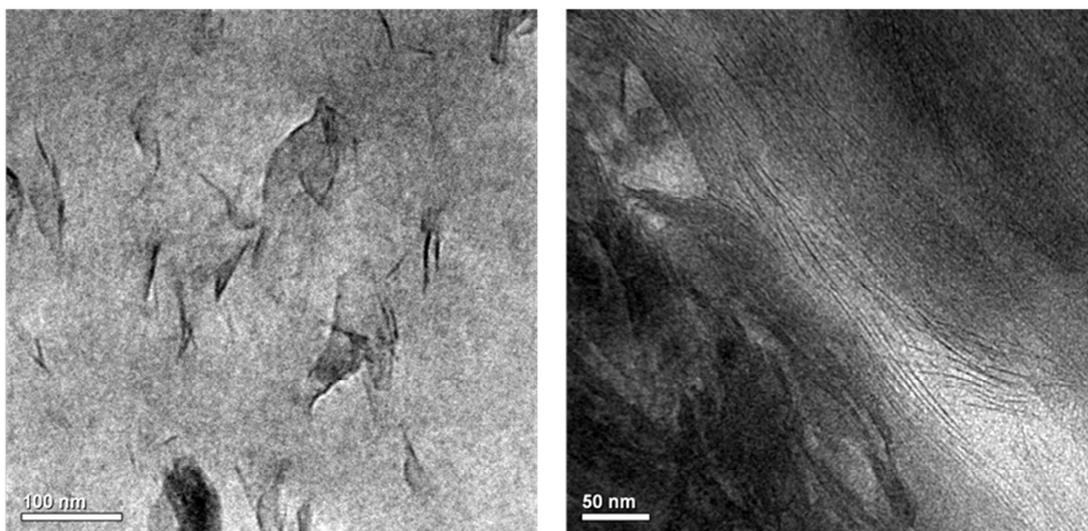


Figure 3. 34 Images à grand grandissement

Par ailleurs, nous pouvons conclure qu'aucun des échantillons réalisé n'est véritablement un bionanocomposite, étant donné que des agrégats de plus de 100 nm sont présents. Seul l'échantillon 3%MMT-a200-42 s'en rapproche fortement.

I.3.3 Transition vitreuse et comportement thermomécanique

Les **Figures 3.35 a) et b)** montrent les courbes obtenues en DMTA pour les échantillons présentant un rapport (charge inorganique / matrice sèche) de 3%. Les valeurs de module élastique et des températures de transition α sont données dans le **Tableau 3. 7**. Ce dernier comporte aussi les teneurs en eau et les valeurs de T_g obtenues en DSC. Pour comparaison, nous avons ajouté les données correspondant à un échantillon obtenu sans amidon cationique. Les thermogrammes de DSC ne sont pas présentés, leur forme est la même que pour l'amidon (a-42, présenté précédemment).

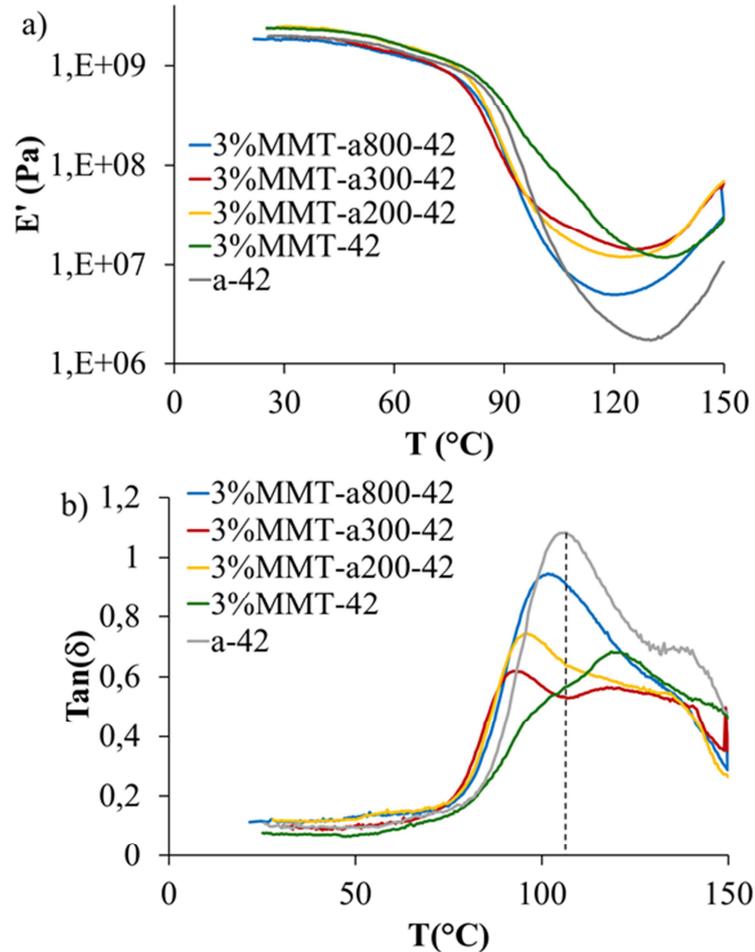


Figure 3. 35 a) Modules de conservation E' et **b)** facteur de perte $\tan(\delta)$ des nanocomposites élaborés avec 42% d'eau et avec les surfactants : a200, a300 et a800

Les échantillons 3%MMT-a200-42 et 3%MMT-a300-42 présentent un comportement proche de celui du nanocomposite sans surfactant 3%MMT-42, avec des valeurs de module proches à l'état caoutchoutique et la présence de 2 pics de $\tan \delta$. Comme nous l'avons évoqué, malgré l'effet flocculant de l'amidon cationique et la présence d'agrégats en résultant, les échantillons présentent de larges zones dans lesquelles un bon état de dispersion des nanoparticules est obtenu.

Par contre, le comportement de l'échantillon 3%MMT-a800-42 se rapproche de celui de la matrice amidon seule et de l'échantillon 3%MMT-O-30 avec un renforcement très faible et une seule

transition α . Ces observations sont cohérentes avec la structure et la morphologie des échantillons. On peut également remarquer que la $T_{\alpha 1}$ n'est pas affectée par la présence d'amidon cationique. Pour un rapport (charge inorganique / matrice sèche) de 5%, on observe la même tendance.

| Echantillon | T_g (°C) | Eau | E'_{vitreux} (Gpa) | $T_{\alpha 1}$ (°C) | $T_{\alpha 2}$ (°C) | $E'_{\text{caoutchoutique}}$ (Mpa) |
|--------------------|------------|----------|-----------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------|
| <i>Protocole 2</i> | | | | | | |
| a-42 | 72±2 | 14,1±0,2 | 2±0,2 | 102±3 | | 2±1 |
| 3% MMT-42 | 75±2 | 14,1 | 2,6±0,2 | 106±2 | 125±3 | 12±5 |
| 5% MMT-42 | 77 | 13,8 | 2,8±0,2 | 117 ±2 | | 36±30 |
| <i>Protocole 4</i> | | | | | | |
| 3% MMT-a200-42 | 74 | 13,3 | 2,6±0,3 | 100±3 | 129±4 | 24±19 |
| 3% MMT-a300-42 | 73 | 13,7 | 2±0,1 | 96±3 | 115±5 | 11±5 |
| 3% MMT-a800-42 | 73 | 14,2 | 1,8 | 100 | | 5 |
| 5% MMT-a300-42 | 71 | 13,7 | 2,7 | 95 | 104 | 10±5 |

Tableau 3.7 Propriétés thermomécaniques des bionanocomposites avec et sans amidon cationique

On peut en conclure que la présence d'amidon cationique ne permet pas une amélioration des performances thermomécaniques probablement du fait de la présence des agrégats observés en microscopie. Seule la formulation 3% MMT-a200-42 qui présente les tailles d'agrégats les plus faibles montre une amélioration du module à l'état caoutchoutique. Le fait que la taille des agrégats augmente avec le DS de l'amidon cationique suggère un mécanisme de floculation par formation de pontage entre les tactoïdes, comme pour le protocole 3.

II. Performances mécaniques des bionanocomposites

Dans cette partie, tous les bionanocomposites élaborés avec le protocole 1 (30% d'eau) et le protocole 2 (42% d'eau) ont été déformés jusqu'à la rupture à 90°C. Les échantillons 3%MMT-O issus du protocole 3 et les matériaux 3%MMT-a300-42 et 5%MMT-a300-42 issus du protocole 4 ont également été testés.

II.1 Propriétés thermomécaniques

Les éprouvettes ont été déformées en bain d'huile à 90°C jusqu'à la rupture avec une vitesse de déformation de 120 mm/min. Cette température est 10 à 20°C au-dessus de la température de transition vitreuse suivant la composition des matériaux. Les courbes de traction les plus représentatives pour les matériaux élaborés sans surfactants avec le protocole 1 (30% d'eau) et le protocole 2 (42% d'eau) sont représentées sur les **Figure 3.36**. Elles exposent la contrainte nominale en fonction de la déformation.

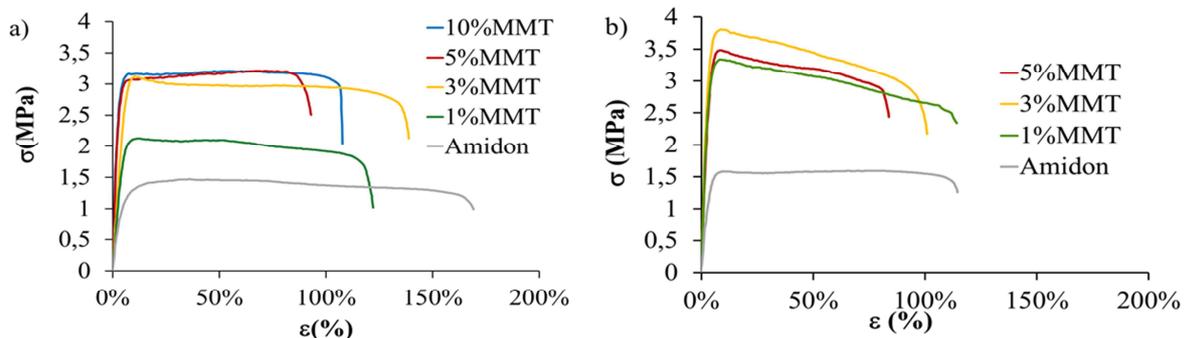


Figure 3. 36 Courbes de traction des bionanocomposites élaborés sans surfactants avec a) 30% d'eau (gauche) et 42% d'eau (droite)

Deux profils de courbes sont obtenus :

- La contrainte nominale (σ) augmente rapidement jusqu'à 5%-10% (zone d'élasticité), de déformation (ϵ), puis elle se stabilise. Ce type de courbe est majoritairement obtenu sur les échantillons élaborés par le protocole 1.
- La contrainte nominale augmente rapidement jusqu'à 5%-10% de déformation puis décroît. Ce dernier est majoritairement présent chez les bionanocomposites élaborés avec le protocole 2.

Les valeurs moyennes du module E, de la contrainte maximale et de la déformation à la rupture sont présentées dans le **Tableau 3.8** et sur les **Figure 3.36** sous forme de courbe. Les barres d'erreur sont calculées sur la base d'au moins cinq essais par composition.

| Protocole | Echantillon | Module élastique (MPa) | Contrainte maximale (Mpa) | Déformation à la rupture (%) |
|-----------------------|-------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1 (30% eau) | Amidon | 32 ± 8 | 1,5 ± 0,3 | 138 ± 26 |
| | 1%MMT | 45 ± 12 | 2,3 ± 0,5 | 111 ± 26 |
| | 3%MMT | 62 ± 24 | 3,1 ± 0,6 | 115 ± 22 |
| | 5%MMT | 83 ± 14 | 3,9 ± 0,8 | 87 ± 21 |
| | 10% MMT | 84 ± 22 | 3,1 ± 0,2 | 119 ± 17 |
| 2 (42% eau) | Amidon | 41 ± 9 | 2 ± 0,5 | 113 ± 14 |
| | 1%MMT | 69±29 | 2,8±0,9 | 105±17 |
| | 3%MMT | 100 ± 31 | 3,9 ± 0,1 | 81 ± 16 |
| | 5%MMT | 100 ± 22 | 3,5 ± 0,7 | 87 ± 21 |
| 3 | 3%MMT-O | 111±66 | 4±2 | 90±31 |
| 4 | 3%MMT-a300 | 74±16 | 3,1 ± 0,8 | 85 ± 21 |
| | 5%MMT-a300 | 45 ± 14 | 2,3 ± 0,5 | 100 ± 17 |

Tableau 3. 8 Propriétés thermomécaniques aux grandes déformations de l'amidon (vert), bionanocomposites élaborés avec un surfactant (bleu) et sans surfactant (blanc)

A la vue du **Tableau 3.8**, les valeurs moyennes du module E sont comprises entre 30 MPa (a-30) et 100 MPa (3%MMT-42) la contrainte maximale entre 1,5 MPa (a-42) et 3,9 MPa (3%MMT-42) et la déformation à la rupture entre 81 % (3%MMT-42) et 138% (a-30). Le 1%MMT-42 et le 3%MMT-30 présentent deux comportements mécaniques : un proche de l'amidon et un proche du 3%MMT-42 et 5%MMT-30 respectivement. Ils sont à l'origine des barres d'erreur plus élevées. Ces concentrations sont peut être des concentrations seuil comme cela a été vu en DMTA.

Les **Figure 3. 37** a) et b) présentent l'évolution de la contrainte maximale et du module de Young en fonction du pourcentage de MMT et du procédé utilisé.

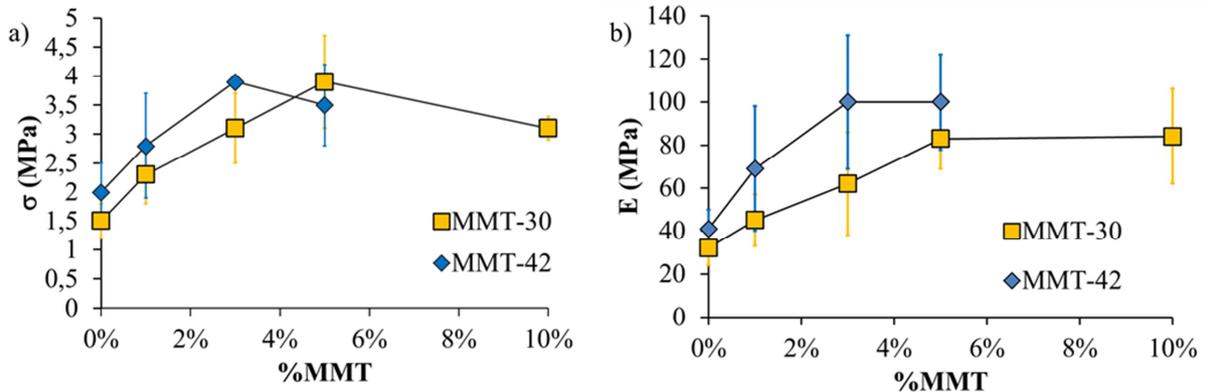


Figure 3. 37 a) Contrainte maximale et b) module de Young en fonction du taux d'argile, de la composition et du procédé

Sur la **Figure 3.37** pour le procédé 1, la contrainte augmente jusqu'à 5%MMT-30 (de plus de 100%), puis décroît légèrement pour le 10%MMT-30.

Pour le procédé 2, la contrainte de l'amidon est égale à 2 MPa, elle croît et atteint 3,9 MPa (200%) pour une teneur de 3%MMT-42, elle décroît ensuite légèrement pour le 5%MMT-42. Les deux profils des courbes de contrainte en fonction du taux d'argile pour le protocole 1 et le protocole 2 sont identiques mais décalés au niveau des concentrations. Cette observation est sûrement à mettre en lien avec la dispersion plus efficace dans le cas du protocole 2. Pour une même concentration la distance interparticulaire est plus faible.

Au niveau du module E (**Figure 3.37 b**)), les mêmes profils de courbes sont obtenus pour les protocoles 1 et 2. Le résultat est en accord avec les analyses réalisées en DMTA et l'interprétation que nous en avons proposée.

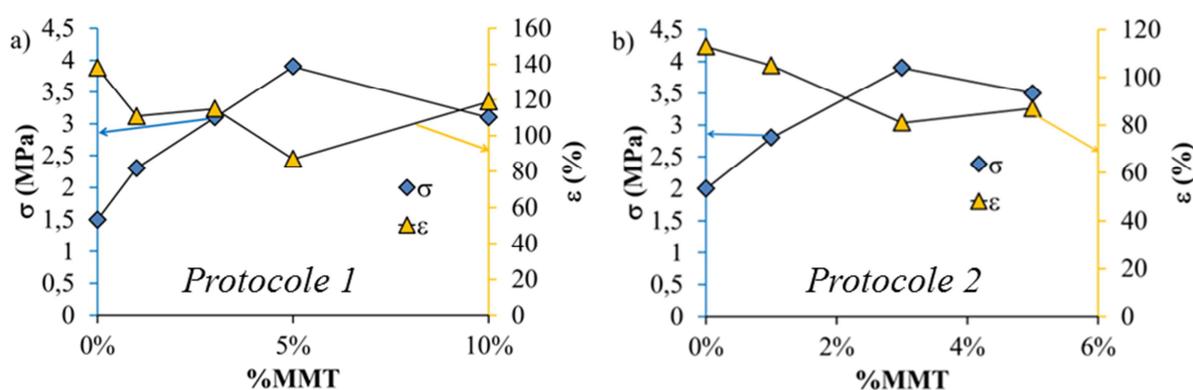


Figure 3. 38 a) Contrainte maximale et déformation pour le procédé 1 et **b)** Contrainte maximale et déformation pour le procédé 2

Les **Figures.38 a) et b)** présentent l'évolution de la contrainte et de la déformation à la rupture en fonction du taux d'argile pour le protocole 1 et le protocole 2 respectivement. On constate que l'ajout de MMT n'implique pas une chute importante de la déformation à la rupture. Pour le procédé 1, la déformation moyenne à la rupture est comprise entre 140% (amidon) et 80% (5%MMT-30), elle est dans la majorité des cas de l'ordre de 120%. Pour le procédé 2, elle se situe entre 120 et 80 %. Dans la littérature, le même constat est réalisé sur des nanocomposites amidon-MMT plastifié.^{77, 78, 91.}
⁹⁸Il sera entre autre l'objet de notre discussion.

Nous avons réussi à élaborer des bionanocomposites dont le module E et la contrainte à l'état caoutchoutique sont augmentés de 200% avec 3%MMT-42 et 5%MMT-30. La déformation est peu altérée, les matériaux peuvent être déformés de 60% (valeur basse de la moyenne du 3%MMT-42) pour imposer la forme temporaire lors du procédé de mise en forme. Avec l'amidon on peut espérer obtenir des matériaux déformés de 100%.

II.2 Discussion

Des travaux menés sur un nanocomposite à matrice epoxy contenant des MMT ont montré, qu'en dessous de T_g , les MMT avaient tendance à abaisser la déformation à la rupture et, qu'au-dessus, la déformation était conservée.¹³³ Les auteurs expliquaient cela de la manière suivante, à basse température les MMT fragilisent localement le matériau. Au-dessus de T_g , elles s'orientent dans l'axe de sollicitation, ce qui permet de dissiper de l'énergie. D'autres auteurs mettent en avant qu'il y a plusieurs effets, certes les MMT provoquent l'apparition de fissures, mais en même temps, elles peuvent bloquer le front de fissure.¹³⁴ Dans tous les cas, les auteurs évoquent des changements structuraux.

Pour valider (ou non) l'hypothèse de l'orientation des nanoparticules, nous avons déformé un nanocomposite contenant 3%MMT-30 en bain d'huile de 50%. Juste après la déformation, le bain d'huile était enlevé de manière à figer le matériau sous contrainte. Le matériau était ensuite directement étudié par diffraction des rayons X. Les courbes obtenues sont présentées sur la **Figure 3.39**.

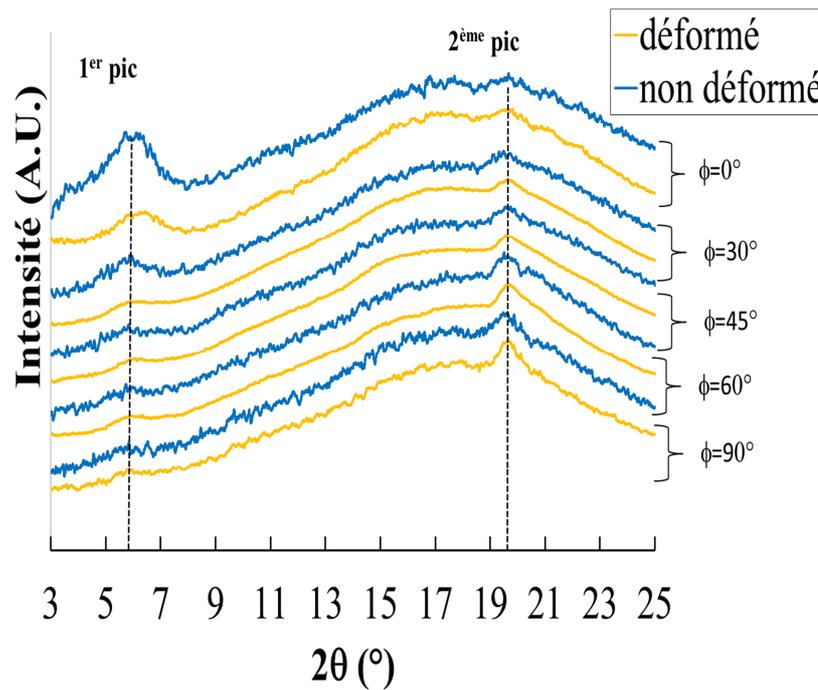


Figure 3. 39 DRX Influence de la déformation sur la structure d'un 3%MMT-Na-30 déformé de 50% à 90°C ($\Delta\phi=20^\circ$)

Les courbes de diffraction du 3%MMT-30 non déformé sont représentées en jaune, celles du matériau déformé sont représentées en bleu. Elles ont été intégrées sur des intervalles $\Delta\phi=20^\circ$, de manière à observer les diffractogrammes suivant des orientations bien précises : 0°, 30°,45°, 60° et 90°. Sur chacune des courbes apparaissent les deux pics caractéristiques des MMT. Le second pic issu des plans (020) et (110) est plus intense pour des directions proches de 90° (direction d'extrusion) que

pour les directions proches de 0° , et ce avant et après déformation. Ce résultat signifie que les argiles sont préférentiellement orientées dans la direction d'extrusion avant et après déformation.

Le premier pic est plus intense dans la direction $\phi=0^\circ$ son intensité décroît lorsque la direction se rapproche de la direction $\phi=90^\circ$. Ce résultat signifie que les tactoïdes sont préférentiellement orientés dans la direction d'extrusion avant déformation. Après déformation l'intensité du premier pic est la même dans les directions : $\phi=90^\circ$, 60° et 45° . Dans les directions $\phi=30^\circ$ et $\phi=0^\circ$, l'intensité est nettement plus faible après déformation qu'avant. Cela signifie qu'il y a moins de feuillets sous forme de tactoïde après déformation. On en déduit que certains feuillets s'exfolient sous l'action de la déformation, ce sont ceux présents dans les tactoïdes dont le plan de glissement (001) est colinéaire à la direction de sollicitation. Les deux couches d'eau présentes entre les feuillets facilitent sûrement ce glissement et l'orientation préalable induite par le procédé est également un paramètre clé. Ce résultat est schématisé sur la **Figure 3.40**.

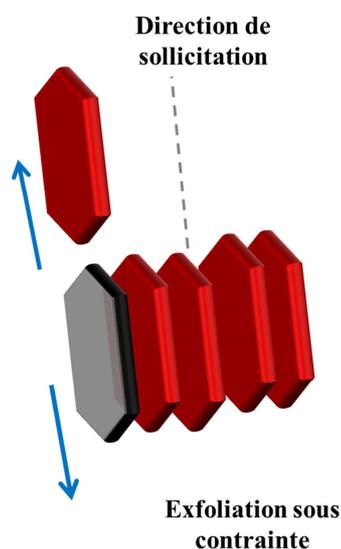


Figure 3. 40 Schéma de la délamination sous contrainte

III Mémoire de forme et contrainte de relaxation dans les bionanocomposites

Nous allons étudier l'impact des MMT sur les propriétés de mémoire de forme des bionanocomposites et les comparer à celles de l'amidon.

III.1 Recouvrance de forme

III.1.1 Recouvrance de forme induite par l'humidité

Des matériaux thermomoulés sous forme d'éprouvette ont été déformés de 50% à 90°C avec une vitesse de 120 mm/min puis placés en humidité contrôlée pendant une semaine. Les taux de recouvrance ont été déterminés puis reportés dans le **Tableau 3.9**.

Tous les bionanocomposites déformés dans ces conditions présentaient un taux de recouvrance de 100%. Ce résultat montre que l'ajout de nanoparticules n'a pas d'impact sur la recouvrance de forme de manière absolue dans les conditions de mise en œuvre choisies pour la déformation: T=90°C v=120 mm/min

| Echantillon | Déformation à 90°C | Après une semaine en humidité contrôlée (0,97) |
|-------------|--------------------|--|
| a-30 | 50% | 100% |
| 1%MMT-30 | 50% | 100% |
| 3%MMT-30 | 50% | 100% |
| 5%MMT-30 | 50% | 100% |
| 10%MMT-30 | 50% | 100% |
| 3%MMT-42 | 50% | 100% |

Tableau 3.9 Recouvrance de forme des bionanocomposites en humidité contrôlée (0,97)

V.1.2 Recouvrance de forme induite par la température

La **Figure 3.41** présente le taux de recouvrance de l'amidon a-42 et du 3%MMT-42 déformés de 50% en fonction de la température. Faute de temps, seule cette formulation a pu être étudiée.

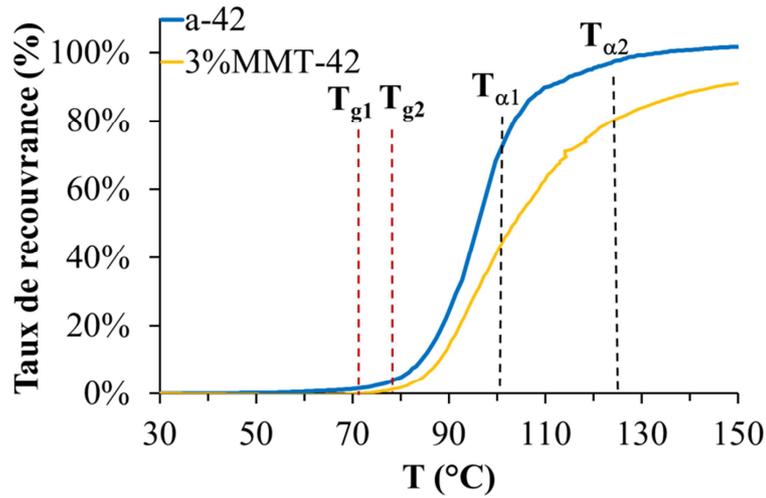


Figure 3. 41 Recouvrance de forme d'un a-42 et 3%MMT-42 déformés de 50% avec une vitesse de déformation de 120 mm/min à 90°C (vitesse de chauffe 3°C/min)

Dans cette étude, le taux de recouvrance est nul jusqu'à 50°C, il se met à croître de manière flagrante à partir de 70°C environ, ce qui est proche de la température de transition vitreuse des matériaux. Une recouvrance de forme quasi-totale est obtenue dans les deux cas. Cependant la cinétique de recouvrance de forme est plus lente dans le cas du bionanocomposite (3%MMT-42), de telle sorte que la recouvrance atteint seulement 90% à la fin de l'essai. Ce retard est à mettre en lien avec la relaxation α décalée dans le cas du 3%MMT-42 en DMTA.

III. 2 Relaxation de contrainte

La **Figure 3.42** présente la contrainte de relaxation de l'amidon a-42 et du 3%MMT-42 déformés de 50%, mesurée en DMTA lors d'une rampe de température.

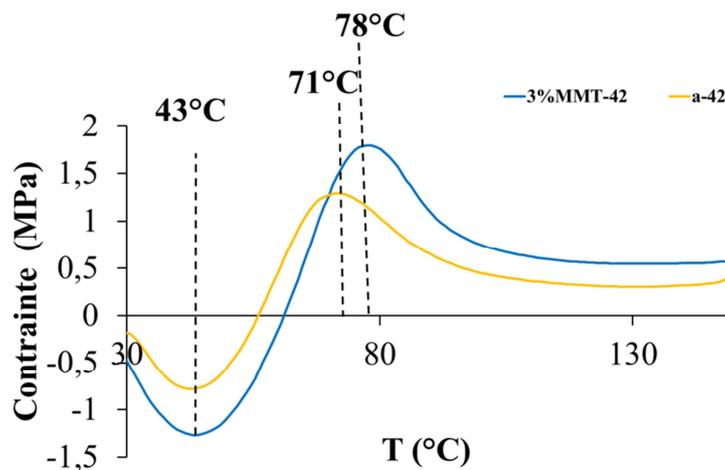


Figure 3. 42 Contrainte de relaxation d'un a-42 et 3%MMT-42 déformés de 50% avec une vitesse de déformation de 120 mm/min à 90°C (vitesse de chauffe 3°C/min)

Les deux matériaux présentent des courbes de même allure. La contrainte décroît entre la température ambiante et 43°C. Dans le cas du a-42 elle augmente entre 42°C et T_g (71°C) pour atteindre 1,3 MPa et diminue ensuite et atteint un plateau à 0,3 MPa. Pour le 3%MMT-42, la contrainte augmente entre 43°C et T_g (78°C) pour atteindre 1,8 MPa puis décroît pour atteindre un plateau à 0,6 MPa au-dessus de T_α. La contrainte résiduelle pourrait être issue de l'élasticité caoutchoutique, puisqu'au-dessus de T_α, le matériau se trouve sur son plateau caoutchoutique. Elle peut également être due à la déshydratation du matériau. Ces résultats confirment l'intérêt des nanocharges pour augmenter la contrainte de relaxation. Cependant, comme pour la recouvrance de forme, ralentie, la présence des nanocharges est à l'origine d'un « retard » de 7°C (temps température) sur le sommet du pic.

Ces modifications de la dynamique du système sont à mettre en relation avec le comportement thermomécanique observé en DMTA, et également avec l'augmentation de transition vitreuse détectée par DSC. L'étude du lien entre ce phénomène et la cinétique de recouvrance de forme / relaxation de contrainte n'a pu être poussée plus faute de temps. Néanmoins, nous avons cherché à combiner l'influence de l'introduction des nanocharges aux pistes d'optimisation du procédé de déformation à chaud, proposée au chapitre 2. Pour rappel, nous avons mis en évidence que la contrainte de relaxation pouvait être augmentée significativement en déformant le matériau à une température inférieure à sa température de transition vitreuse.

La **Figure 3.43** présente les courbes de relaxation de contrainte de matériaux déformés à 55°C et 70°C en fonction de la température. Cette expérience montre que l'effet de « renforcement » des montmorillonites est plus significatif dans le cas d'une déformation à 70°C (les écarts à la T_g ne sont pas les mêmes), néanmoins, les meilleures performances sont obtenues à 55°C. Cela semble montrer que les deux stratégies d'optimisation sont combinables : ajout de nanocharges et optimisation du procédé de mise en forme à chaud.

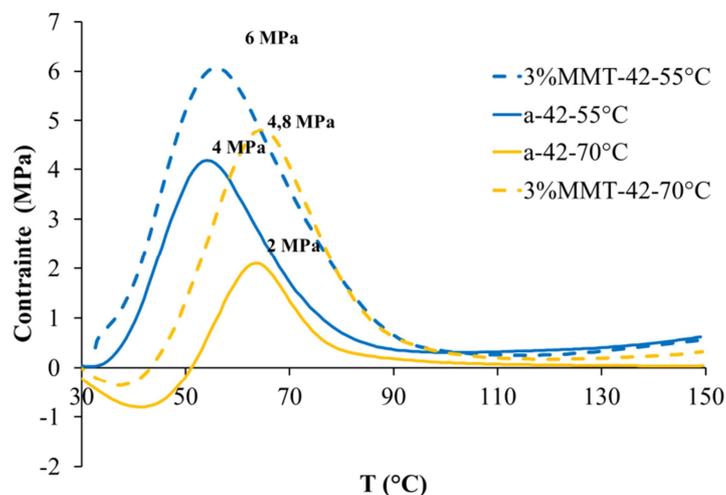


Figure 3. 43 Contrainte de relaxation d'un a-42 et 3%MMT-42 déformés de 30% avec une vitesse de déformation de 10 mm/min à 55°C et 70°C (vitesse de chauffe 3°C/min)

Conclusion du chapitre 3

Ce dernier chapitre nous a permis de tester les quatre protocoles retenus pour l'élaboration de bio(nano)composites amidon/montmorillonite. Cependant, des bionanocomposites n'ont effectivement pu être obtenus qu'en l'absence de surfactant (protocoles 1 et 2). En effet, l'étude des morphologies obtenues pour les autres protocoles (3 et 4), suggère que l'amidon cationique introduit dans le but de faciliter la dispersion des nanoparticules, joue en fait un rôle d'agent flocculant conduisant à la formation d'agrégats de taille supérieure à 100 nm. Cet effet semble diminuer avec le taux de substitution de l'amidon cationique, sans disparaître totalement.

Nous nous sommes donc concentrés principalement sur la caractérisation des bionanocomposites obtenus en l'absence de surfactant. Les structures complexes obtenues montrent la présence de feuillets exfoliés, et d'une majorité de tactoïdes contenant entre 3 et 5 feuillets. La meilleure qualité de dispersion des nanoparticules a été obtenue pour le protocole privilégiant la diffusion (protocole 2 alliant une teneur en eau et un temps de séjour élevé), plutôt que le cisaillement et l'Energie Mécanique Spécifique.

Nous avons mis en évidence une variation du comportement thermomécanique en présence des nanoparticules d'argile, qui permettent d'augmenter le module d'élasticité dans les états vitreux et caoutchoutique, mais modifient aussi la dynamique moléculaire :

- A fort taux de charge (5 ou 10% en masse selon la qualité de la dispersion), on observe un décalage de la transition vitreuse et de la relaxation α vers les hautes températures.
- Pour des taux de charge inférieurs (3 à 5% suivant la qualité de la dispersion), on observe une relaxation thermomécanique supplémentaire entre 20 et 30 °C au-dessus de la relaxation principale, qui semble associée à un ralentissement de la dynamique des chaînes macromoléculaire (diffusion-reptation) au voisinage des nanoparticules.

Cette variation du comportement a pu être expliquée par un modèle permettant d'estimer l'évolution de la distance interparticulaire moyenne en fonction du taux de charge, et mettant en évidence l'apparition d'un confinement des macromolécules entre les nanoparticules minérales pour les plus forts taux de charge. La concentration seuil dépend alors de l'épaisseur moyenne des particules. Ce changement structural et dynamique semble avoir un effet sur les performances mécaniques à l'état caoutchoutique et sur les propriétés de mémoire de forme :

En effet, l'augmentation des performances mécaniques aux grandes déformations (module d'Young et contrainte maximale) avec le taux de charge semble atteindre une asymptote lorsque le confinement apparaît, d'après le modèle utilisé pour l'évaluation de la distance interparticulaire. Dans le même temps, l'élongation à rupture est peu influencée par la présence des nanoparticules, ce qui permet potentiellement des taux de déformation élevée lors de la mise en forme des matériaux.

Tous les bio(nano)composites à mémoire de forme réalisés présentent une recouvrance de forme totale en l'absence de contraintes extérieures, aussi bien dans le cas d'une stimulation par chauffage, que par augmentation de l'humidité relative. Cependant, la présence des nanoparticules semble ralentir la cinétique de recouvrance de forme, ce qui pourrait être lié au ralentissement des phénomènes de diffusion, reptation observé.

Enfin, lorsque la mémoire de forme est déclenchée dans un environnement contraint mécaniquement, la présence des nanoparticules d'argile permet d'augmenter significativement la contrainte développée par le matériau lors de sa relaxation.

Conclusion générale

Les propriétés de mémoire de forme de l'amidon amorphe sont liées à son comportement thermo-hygro-mécanique spécifique. Celui-ci permet en effet au matériau, sous l'effet d'un chauffage ou par absorption d'eau, de passer à l'état caoutchoutique dans lequel il possède des propriétés d'élasticité entropique. Le matériau peut alors subir de très grandes déformations, réversibles, et qu'il est possible de figer temporairement par refroidissement en dessous de la température de transition vitreuse. La recouvrance de la forme initiale peut alors être stimulée par chauffage ou en plaçant le matériau dans un environnement humide.

La contrepartie de ce mécanisme est que lorsque le matériau est dans un environnement contraint mécaniquement, la « force de rappel » qu'il est capable d'exercer lors de la recouvrance de forme dépend directement de son comportement thermomécanique au voisinage de la transition vitreuse, ce qui limite les applications potentielles.

Face à ce point bloquant, l'objectif général de ce travail de thèse était de concevoir et développer des stratégies d'amélioration des performances mécaniques lors de la recouvrance de forme de matériaux à mémoire de forme à base d'amidon. Deux stratégies de modification de l'amidon amorphe ont été choisies à priori: d'une part l'introduction de nanocharges minérales renforçantes (montmorillonites), et d'autre par l'optimisation des procédés de traitement thermomécanique : l'extrusion bi-vis, permettant la thermoplastification de l'amidon et la dispersion des nanoparticules ; puis le procédé de déformation à chaud ($T > T_g$) qui permet d'obtenir les objets à mémoire de forme.

Nous avons donc été amenés à développer une approche expérimentale interdisciplinaire combinant la physicochimie des biopolymères, le génie des matériaux et le génie des procédés.

L'étude de l'état de l'art présentée au Chapitre 1 nous a permis de présenter les connaissances actuelles dans ces différentes disciplines, nécessaires à la mise au point et au développement de notre étude expérimentale. Nous avons en particulier mis en évidence la nécessité de mettre en œuvre des bionanocomposites amidon-argile sans plastifiant autre que l'eau, pour l'optimisation des propriétés de mémoire de forme (conditionnées par la température de transition vitreuse et la qualité de l'état amorphe). Parallèlement, nous avons vu que ce cas de figure était très peu étudié dans la littérature, malgré le très grand nombre de travaux sur les nanocomposites polymère/argile. Cette étude nous a aussi permis de sélectionner le seul type de surfactant (amidon cationique) ayant donné des résultats satisfaisants dans le cas des systèmes amidon/montmorillonite d'après la littérature.

Le chapitre 2 était consacré à la présentation de la méthodologie expérimentale développée : Des procédés modèles ont été proposés pour l'étude des procédés d'extrusion et de déformation à chaud : La simulation de l'extrusion bi-vis par un micromélangeur « batch » bimis dans le cas de l'amidon seul, nous a permis de proposer différents protocoles de mise en œuvre des mélanges amidon/montmorillonite, avec et sans amidon cationique comme surfactant. Des conditions

d'extrusion privilégiant soit le cisaillement et l'Energie Mécanique Spécifique, soit la diffusion ont été retenues.

Le procédé de déformation à chaud a été modélisé à l'aide d'une machine de traction en bain d'huile thermostaté. Ce dispositif permet une déformation contrôlée des échantillons pour obtenir la forme temporaire souhaitée, qui peut être figée par refroidissement en émergeant l'échantillon du bain d'huile. Parallèlement, il est possible d'étudier d'une part les propriétés mécaniques aux grandes déformations au voisinage de la transition vitreuse de l'amidon; et d'autre part la relaxation de contrainte à chaud en conditions isothermes. L'étude de l'amidon amorphe non renforcé a permis d'appliquer et d'estimer les paramètres d'un modèle thermomécanique décrit dans la littérature pour d'autres polymères à mémoire de forme, ce qui ouvre des perspectives pour l'optimisation du procédé.

Parallèlement, une méthodologie complète de caractérisation a été mise au point, allant de la caractérisation structurale fine de l'amidon et des bionanocomposites amidon-argile par diffraction de rayon X, à la caractérisation thermomécanique de la mémoire de forme par des expériences anisothermes (rampe de température) à l'aide d'un appareil d'Analyse Thermique Mécanique Dynamique. Ce dispositif nous a permis à travers l'étude de l'amidon amorphe non renforcé de mieux comprendre le mécanisme de mémoire de forme et l'origine physique des deux phénomènes clés de recouvrance de forme et de relaxation de contrainte. Nous avons ainsi pu proposer des relations procédé-structure-propriété permettant d'optimiser la contrainte développée par le matériau lorsque la mémoire de forme est déclenchée dans un environnement contraint mécaniquement.

A travers l'application de l'ensemble de cette méthodologie, le chapitre 3 a permis de confirmer l'intérêt de l'introduction de nanocharges renforçantes pour l'amélioration des performances thermomécaniques et de mémoire de forme : lorsque celle-ci est déclenchée dans un environnement contraint mécaniquement, la présence des nanoparticules d'argile permet d'augmenter significativement la contrainte développée par le matériau lors de sa relaxation.

Néanmoins, cela nécessite une bonne qualité de dispersion des tactoïdes, qui n'a pu être obtenue que pour les protocoles d'extrusion sans surfactant amidon cationique, les meilleurs résultats ayant été obtenus pour un protocole privilégiant la diffusion (grâce à une teneur en eau et un temps de séjour élevés), plutôt que le cisaillement et l'Energie Mécanique Spécifique. Même si ce n'était pas notre souci ici, le temps de séjour élevé pose question si l'on souhaitait mettre à l'échelle le procédé à l'aide d'une extrudeuse bi-vis réelle, qui est un procédé continu.

De plus, l'augmentation des propriétés thermomécaniques avec le taux de charge semble limitée à des concentrations inférieures à une concentration seuil au-delà de laquelle la distance interparticulaire moyenne devient inférieure à la taille des macromolécules, qui subissent alors un confinement. Ce seuil dépend de la taille des particules et de la qualité de la dispersion, ce qui ouvre des pistes d'optimisation des propriétés thermomécaniques à travers le contrôle de la structure.

Enfin, si une recouvrance de forme totale en milieu non contraint a pu être observée pour tous les composites étudiés, il est apparu que la cinétique de recouvrance de forme peut être significativement modifiée par la présence des nanoparticules. Ce phénomène observé pour des bionanocomposites avec un taux de charge moyen, est corrélé à l'apparition d'une relaxation thermomécanique entre 20 et 30 °C au-dessus de la relaxation α principale (associée à la transition vitreuse), qui semble associée à un ralentissement de la dynamique des chaînes macromoléculaires (diffusion-reptation) au voisinage des nanoparticules.

En conclusion, les stratégies d'amélioration des performances mécaniques lors de la recouvrance de forme de matériaux à mémoire de forme à base d'amidon, par l'introduction de nanocharges minérales et par la maîtrise des procédés thermomécaniques d'extrusion et de mise en forme à chaud, se sont révélées efficaces. Par ailleurs, ce travail constitue sans doute l'étude la plus complète à ce jour des bionanocomposites amidon/montmorillonite sans autre plastifiant que l'eau.

La méthodologie expérimentale développée et les avancées qu'elle a permis dans la compréhension et la modélisation des phénomènes physiques mis en jeu ouvrent de nombreuses perspectives pour des travaux futurs. Notamment, il serait intéressant d'étudier d'autres types de nanoparticules, de morphologie différente (sépiolite) ou d'autre nature (nanofibrilles ou whiskers de cellulose).

Enfin, au-delà des propriétés de mémoire de forme, les travaux nous ont montré que beaucoup reste encore à découvrir sur la structure et le comportement des matériaux à base d'amidon.

Références

1. Lourdin D; Chaunier L, Shape memory composition comprising starch. *Patent* **2008**, US5964744.
2. Lendlein, A.; Kelch, S., Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, 41, (12), 2035-57.
3. Meng, H.; Li, G., A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer* **2013**, 54, (9), 2199-2221.
4. Hu J*, Zhu Y, Huang H, Lu J, Recent advances in shape–memory polymers: Structure, mechanism,functionality, modeling and applications *Progress in Polymer Science*, 2012, **37** ,1720–1763.
5. Behl, M.; Razzaq, M. Y.; Lendlein, A., Multifunctional Shape-Memory Polymers. *Advanced Materials* **2010** 22, (31), 3388-3410.
6. Madbouly, S. A.; Lendlein, A., Shape-Memory Polymer Composites. In *Shape-Memory Polymers*, **2010**, Vol. 226, pp 41-95.
7. Sahoo, N. G.; Jung, Y. C.; Cho, J. W., Electroactive shape memory effect of polyurethane composites filled with carbon nanotubes and conducting polymer. *Materials and Manufacturing Processes* **2007**, 22, (4), 419-423.
8. Razzaq, M. Y.; Anhalt, M.; Frommann, L.; Weidenfeller, B., Mechanical spectroscopy of magnetite filled polyurethane shape memory polymers. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 471, 57-62.
9. Lendlein, A.; Jiang, H.; Junger, O.; Langer, R., Light-induced shape-memory polymers. *Nature* **2005**, 434, (7035), 879-882.
10. Lendlein, A.; Langer, R., Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science* **2002**, 296, (5573), 1673-1676.
11. Vechambre, C.; Chaunier, L.; Lourdin, D., Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch. *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, 295, (2), 115-122.
12. Chaunier, L.; Lourdin, D., The Shape Memory of Starch. *Starch-Starke* **2009**, 61, (2), 116-118.
13. Buleon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S., Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* **1998**, 23, (2), 85-112.
14. Buleon, A.; Veronese, G.; Putaux, J. L., Self-association and crystallization of amylose. *Australian Journal of Chemistry* **2007**, 60, (10), 706-718.
15. Jenkins, P. J.; Cameron, R. E.; Donald, A. M., A Universal Feature in the Structure of Starch Granules from Different Botanical Sources. *Starch - Stärke* **1993**, 45, (12), 417-420.
16. Donald, A. M.; Kato, K. L.; Perry, P. A.; Weigh, T. A., Scattering studies of the internal structure of starch granules. *Starch-Starke* **2001**, 53, (10), 504-512.
17. Jenkins, P. J.; Donald, A. M., The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules* **1995**, 17, (6), 315-321.
18. Bertoft, E., On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model. *Carbohydrate Polymers* **2004**, 57, (2), 211-224.
19. Waigh, T. A.; Gidley, M. J.; Komanshek, B. U.; Donald, A. M., The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach. *Carbohydrate Research* **2000**, 328, (2), 165-176.
20. Avérous, L.; Halley, P. J., Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2009**, 3, (3), 329-343.

21. Imberty, A.; Perez, S., A revisit to the 3 dimensional structure of B type starch. *Biopolymers* **1988**, 27, (8), 1205-1221.
22. Takahashi, Y.; Kumano, T.; Nishikawa, S., Crystal structure of B-amylose. *Macromolecules* **2004**, 37, (18), 6827-6832.
23. Biliaderis, C. G., Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology* **1992**, 46, (6), 98-&.
24. Perez, S.; Bertoft, E., The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch-Starke* 62, (8), 389-420.
25. Donovan, J. W., Phase transition of the starch-water system. *Biopolymers* **1979**, 18, (2), 263-275.
26. Barron, C.; Bouchet, B.; Della Valle, G.; Gallant, D. J.; Planchot, V., Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. *Journal of Cereal Science* **2001**, 33, (3), 289-300.
27. Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, H.; Colonna, P., Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer* **1997**, 38, (21), 5401-5406.
28. van Soest, J. J. G.; Bezemer, R. C.; de Wit, D.; Vliegthart, J. F. G., Influence of glycerol on the melting of potato starch. *Industrial Crops and Products* **1996**, 5, (1), 1-9.
29. Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Fritsch, D., Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (20), 1977-1986.
30. Kalfus, J., Viscoelasticity of Amorphous Polymer Nanocomposites with Individual Nanoparticles. In *Nano- and Micromechanics of Polymer Blends and Composites*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG: 2009; pp 207-240.
31. Agassant, J. F., *La Mise en forme des matières plastiques*. Technique & Documentation: 1996.
32. G'Sell, C.; Haudin, J. M., *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut national polytechnique de Lorraine: 1994.
33. Robertson, C. G.; Rackaitis, M., Further Consideration of Viscoelastic Two Glass Transition Behavior of Nanoparticle-Filled Polymers. *Macromolecules* 44, (5), 1177-1181.
34. Graham, R. S.; Likhtman, A. E.; McLeish, T. C. B., Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release. *Journal of Rheology* **2003**, 47, (5), 1171-1200.
35. Quinson, R.; Perez, J.; Germain, Y.; Murraciale, J. M., Beta relaxations and alpha relaxations in poly(methyl-methacrylate) and polycarbonate-nonlinear anelasticity studies by antistress relaxation. *Polymer* **1995**, 36, (4), 743-752.
36. Hyun-Jung, C.; Seung-Taik, L., Physical aging of glassy normal and waxy rice starches: effect of aging time on glass transition and enthalpy relaxation. *Food Hydrocolloids* **2003**, 17, (6), 855-861.
37. Chung, H. J.; Lim, S. T., Physical aging of glassy normal and waxy rice starches: thermal and mechanical characterization. *Carbohydrate Polymers* **2004**, 57, (1), 15-21.
38. Jin Kim, Y.; Hagiwara, T.; Kawai, K.; Suzuki, T.; Takai, R., Kinetic process of enthalpy relaxation of glassy starch and effect of physical aging upon its water vapor permeability property. *Carbohydrate Polymers* **2003**, 53, (3), 289-296.
39. Follain, N.; Joly, C.; Dole, P.; Bliard, C., Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, (5), 1783-1794.

40. van Soest, J. J. G.; Hullemans, S. H. D.; de Wit, D.; Vliegthart, J. F. G., Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers* **1996**, 29, (3), 225-232.
41. vanSoest, J. J. G.; Hullemans, S. H. D.; deWit, D.; Vliegthart, J. F. G., Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products* **1996**, 5, (1), 11-22.
42. Chanvrier, H. I. n.; Colonna, P.; Della Valle, G.; Lourdin, D., Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state. *Carbohydrate Polymers* **2005**, 59, (1), 109-119.
43. Vechambre, C.; Buleon, A.; Chaunier, L.; Gauthier, C.; Lourdin, D., Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Macromolecular Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility. *Macromolecules* **2011**, 44, (23), 9384-9389.
44. Vechambre, C.; Chaunier, L.; Lourdin, D., Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch. *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, 295, (2), 115-122.
45. Yu, L.; Christie, G., Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. *Journal of Materials Science* **2005**, 40, (1), 111-116.
46. Willett, J. L., Humidity-responsive starch-poly(methyl acrylate) films. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, (7), 764-772.
47. Vechambre, C.; Buleon, A.; Chaunier, L.; Jamme, F.; Lourdin, D., Macromolecular Orientation in Glassy Starch Materials That Exhibit Shape Memory Behavior. *Macromolecules* **2010**, 43, (23), 9854-9858.
48. de Azeredo, H. M. C., Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* **2009**, 42, (9), 1240-1253.
49. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley: 2006.
50. Ruiz-Hitzky, E.; Van Meerbeek, A.; Fayza Bergaya, B. K. G. T.; Gerhard, L., Chapter 10.3 Clay Mineral-and Organoclay- Polymer Nanocomposite. In *Developments in Clay Science*, Elsevier: 2006; Vol. Volume 1, pp 583-621.
51. Sinha Ray, S.; Bousmina, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* **2005**, 50, (8), 962-1079.
52. Ray, S. S.; Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, (11), 1539-1641.
53. Kalfus, J.; Jancar, J., Viscoelastic response of nanocomposite poly(vinyl acetate)-hydroxyapatite with varying particle shape-dynamic strain softening and modulus recovery. *Polymer Composites* **2007**, 28, (6), 743-747.
54. Vaia, R. A.; Wagner, H. D., Framework for nanocomposites. *Materials Today* **2004**, 7, (11), 32-37.
55. Ash, B. J.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W., Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Materials Letters* **2002**, 55, (12), 83-87.
56. Bansal, A.; Yang, H.; Li, C.; Benicewicz, R. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S., Controlling the thermomechanical properties of polymer nanocomposites by tailoring the polymer-particle interface. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2006**, 44, (20), 2944-2950.
57. Cangialosi, D.; Boucher, V. M.; Alegria, A.; Colmenero, J., Physical aging in polymers and polymer nanocomposites: recent results and open questions. *Soft Matter* **2013**, 9, 8619-8630
58. Kalfus, J.; Jancar, J., Relaxation processes in PVAc-HA nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2007**, 45, (11), 1380-1388.

59. Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M., Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between. *Science* **2005**, 309, (5733), 456-459.
60. Starr, F. W.; Schroder, T. B.; Glotzer, S. C., Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films. *Physical Review E*, **2001**, 64, (2).
61. Vaia, R. A.; Sauer, B. B.; Tse, O. K.; Giannelis, E. P., Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1997**, 35, (1), 59-67.
62. Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A., Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, (10), 3540-3545.
63. Koerner, H.; Price, G.; Pearce, N. A.; Alexander, M.; Vaia, R. A., Remotely actuated polymer nanocomposites - stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers. *Nature Materials* **2004**, 3, (2), 115-120.
64. Cao, F.; Jana, S. C., Nanoclay-tethered shape memory polyurethane nanocomposites. *Polymer* **2007**, 48, (13), 3790-3800.
65. Guggenheim, S.; Martin, R. T., Definition of clay and clay mineral-Joint report of the aipea and cms nomenclature committees. *Clay Minerals* **1995**, 30, (3), 257-259.
66. Boulet, P.; Greenwell, H. C.; Stackhouse, S.; Coveney, P. V., Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2006**, 762, (1-3), 33-48.
67. Salles, F. Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (20/10/2006), Henri Van Damme (Dir.), **2006**.
68. Eslinger, E.; Pevear, D., *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*. Books on Demand: 1988.
69. Chivrac, F.; Pollet, E.; Averous, L., Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2009**, 67, (1), 1-17.
70. Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., *Handbook of Clay Science*. Elsevier Science: **2006**.
71. Salles, F.; Douillard, J. M.; Bildstein, O.; Gaudin, C.; Prelot, B.; Zajac, J.; Van Damme, H., Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 395, 269-276.
72. Huang, W. L.; Bassett, W. A.; Wu, T. C., Dehydration and hydration of Montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation. *American Mineralogist* **1994**, 79, (7-8), 683-691.
73. Viani, A.; Gaultieri, A. F.; Artioli, G., The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogist* **2002**, 87, (7), 966-975.
74. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P., Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules* **1997**, 30, (25), 7990-7999.
75. Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer* **2001**, 42, (25), 9929-9940.
76. Lertwimolnun, W. Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bisp. **2006**.
77. Chivrac, F.; Pollet, E.; Averous, L., Shear induced clay organo-modification: application to plasticized starch nano-biocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* **2009**, 21, (8), 578-583.

78. Chivrac, F.; Pollett, E.; Schmutz, M.; Averous, L., New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites. *Biomacromolecules* **2008**, 9, (3), 896-900.
79. Domenech, T.; Peuvrel-Disdier, E.; Vergnes, B., The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2013**, 75, 7-14.
80. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer* **2005**, 46, (10), 3462-3471.
81. Morgan, A. B.; Gilman, J. W., Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, (8), 1329-1338.
82. Bafna, A.; Beaucage, G.; Mirabella, F.; Mehta, S., 3D Hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films. *Polymer* **2003**, 44, (4), 1103-1115.
83. Luo, Z. P.; Koo, J. H., Quantification of the layer dispersion degree in polymer layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy. *Polymer* **2008**, 49, (7), 1841-1852.
84. de Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Agnelli, J. A. M., A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers* **2001**, 45, (2), 189-194.
85. Chivrac, F.; Pollet, E.; Schmutz, M.; Averous, L., Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 80, (1), 145-153.
86. Avérous, L.; Pollet, E.; Vazquez, A. a.; Cyras, V.; Alvarez, V.; Moran, J., Starch/Clay Nano-Biocomposites. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Springer London: pp 287-321 **2012**.
87. Zhao, R.; Torley, P.; Halley, P. J., Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2008**, 43, (9), 3058-3071.
88. Avella, M.; De Vlieger, J. J.; Errico, M. E.; Fischer, S.; Vacca, P.; Volpe, M. G., Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* **2005**, 93, (3), 467-474.
89. McGlashan, S. A.; Halley, P. J., Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International* **2003**, 52, (11), 1767-1773.
90. Park, H. M.; Lee, W. K.; Park, C. Y.; Cho, W. J.; Ha, C. S., Environmentally friendly polymer hybrids - Part I - Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2003**, 38, (5), 909-915.
91. Park, H. M.; Li, X. C.; Jin, C. Z.; Park, C. Y.; Cho, W. J.; Ha, C. S., Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, 287, (8), 553-558.
92. Liu, H.; Chaudhary, D.; Yusa, S.-i.; Tadé, M. O., Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 83, (4), 1591-1597.
93. Liu, H.; Chaudhary, D.; Yusa, S.-i.; Tadé, M. O., Preparation and characterization of sorbitol modified nanoclay with high amylose bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 85, (1), 97-104.
94. Liu, H.; Xie, F.; Yu, L.; Chen, L.; Li, L., Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, (12), 1348-1368.
95. Fischer, H.; Fischer, S. Biodegradable thermoplastic material. **2004**.
96. Dean, K.; Yu, L.; Wu, D. Y., Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, (3), 413-421.

97. Dean, K. M.; Do, M. D.; Petinakis, E.; Yu, L., Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2008**, 68, (6), 1453-1462.
98. Cyras, V. P.; Manfredi, L. B.; Ton-That, M.-T.; Vazquez, A., Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 73, (1), 55-63.
99. Mondragon, M.; Mancilla, J. E.; Rodriguez-Gonzalez, F. J., Nanocomposites from plasticized high-amylopectin, normal and high-amylose maize starches. *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48, (7), 1261-1267.
100. Dean, K.; Yu, L.; Wu, D. Y., Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, (3-4), 413-421.
101. Huang, M. F.; Yu, J. G.; Ma, X. F., High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **2006**, 63, (3), 393-399.
102. Huang, M.-F.; Yu, J.-G.; Ma, X.-F., Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer* **2004**, 45, (20), 7017-7023.
103. Ma, X.; Yu, J.; Wang, N., Production of Thermoplastic Starch/MMT-Sorbitol Nanocomposites by Dual-Melt Extrusion Processing. *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, 292, (6), 723-728.
104. Brindley, G. W.; Society, C. M.; University of California, B.; Minerals, N. R. C. C. o. C., *Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Conference*. Pergamon Press, Symposium Publications Division.: **1962**.
105. Jaboyedoff, M.; Kubler, B.; Thelin, P. H., An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite. *Clay Minerals* **1999**, 34, (4), 601-617.
106. Lopez-Rubio, A.; Flanagan, B. M.; Gilbert, E. P.; Gidley, M. J., A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers* **2008**, 89, (9), 761-768.
107. Salles, F.; Beurroies, I.; Bildstein, O.; Jullien, M.; Raynal, J. I.; Denoyel, R.; Damme, H. V., A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. *Applied Clay Science* **2008**, 39, (34), 186-201.
108. Xie, W.; Gao, Z. M.; Liu, K. L.; Pan, W. P.; Vaia, R.; Hunter, D.; Singh, A., Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta* **2001**, 367, 339-350.
109. G. W. Brindley, R. W. H., Orientation and packing of aliphatic chain molecules on Montmorillonite, ninth national conference on clays and clay
110. Leroy, E.; Jacquet, P.; Coativy, G.; Reguerre, A. I.; Lourdin, D., Compatibilization of starch-zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer. *Carbohydrate Polymers* **2012**, 89, (3), 955-963.
111. Chabrat, E. R., A.; Evon, P.; Longieras, A.; Rigal, L.; In *Relevance of a lab-scale conical twin screw extruder for thermoplastic starch/PLA blends rheology study*, Polymer Processing Society - 26th, Canada, 2010; Canada, **2010**; p 5.
112. Leroy, E.; Decaen, P.; Jacquet, P.; Coativy, G.; Pontoire, B.; Reguerre, A. L.; Lourdin, D., Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics. *Green Chemistry* **2012**, 14, (11), 3063-3066.
113. DellaValle, G.; Boche, Y.; Colonna, P.; Vergnes, B., The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers* **1995**, 28, (3), 255-264.
114. de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press: **1979**.

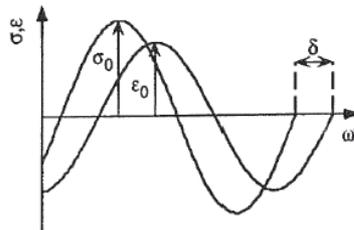
115. Roger, P.; Colonna, P., The influence of chain length on the hydrodynamic behavior of amylose. *Carbohydrate Research* **1992**, 227, 73-83.
116. Sankri, A.; Arhaliass, A.; Dez, I.; Gaumont, A. C.; Grohens, Y.; Lourdin, D.; Pillin, I.; Rolland-Sabate, A.; Leroy, E., Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 82, (2), 256-263.
117. Vyazovkin, S.; Dranca, I., Probing beta relaxation in pharmaceutically relevant glasses by using DSC. *Pharmaceutical Research* **2006**, 23, (2), 422-428.
118. Lourdin, D.; Bizot, H.; Colonna, P., "Anti-plasticization" in starch-glycerol films? *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63, (8), 1047-1053.
119. Poirier-Brulez, F.; Roudaut, G.; Champion, D.; Tanguy, M.; Simatos, D., Influence of sucrose and water content on molecular mobility in starch-based glasses as assessed through structure and secondary relaxation. *Biopolymers* **2006**, 81, (2), 63-73.
120. Roudaut, G.; Simatos, D.; Champion, D.; Contreras-Lopez, E.; Le Meste, M., Molecular mobility around the glass transition temperature: a mini review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2004**, 5, (2), 127-134.
121. Borde, B.; Bizot, H.; Vigier, G.; Buleon, A., Calorimetric analysis of the structural relaxation in partially hydrated amorphous polysaccharides. I. Glass transition and fragility. *Carbohydrate Polymers* **2002**, 48, (1), 83-96.
122. Etienne, S.; Hazeg, N.; Duval, E.; Mermet, A.; Wypych, A.; David, L., Physical aging and molecular mobility of amorphous polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353, (41-43), 3871-3878.
123. Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H.; Lu, J., Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, (12), 1720-1763.
124. Gall, K.; Yakacki, C. M.; Liu, Y. P.; Shandas, R.; Willett, N.; Anseth, K. S., Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2005**, 73A, (3), 339-348.
125. Heuchel, M.; Cui, J.; Kratz, K.; Kosmella, H.; Lendlein, A., Relaxation based modeling of tunable shape recovery kinetics observed under isothermal conditions for amorphous shape-memory polymers. *Polymer* **2010**, 51, (26), 6212-6218.
126. Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A., Dynamic mechanical study of the factors affecting the glass-transition behavior of filled polymers-similarities and differences with random ionomers *Macromolecules* **1995**, 28, (18), 6067-6077.
127. Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A., Direct observation of 2 glass transitions in silica filled polymers- implications for the morphology of random ionomers. *Macromolecules* **1995**, 28, (1), 396-398.
128. Angles, M. N.; Dufresne, A., Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules* **2001**, 34, (9), 2921-2931.
129. Fragiadakis, D.; Bokobza, L.; Pissis, P., Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites. *Polymer* **2011**, 52, (14), 3175-3182.
130. Smith, G. D.; Bedrov, D., Relationship between the α - and β -relaxation processes in amorphous polymers: Insight from atomistic molecular dynamics simulations of 1,4-polybutadiene melts and blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, (6), 627-643.
131. Barber, G. D.; Calhoun, B. H.; Moore, R. B., Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. *Polymer* **2005**, 46, (17), 6706-6714.

132. Santamaria, P.; Eguiazabal, J. I.; Nazabal, J., Dispersion and Mechanical Properties of a Nanocomposite with an Organoclay in an Ionomer-Compatibilized LDPE Matrix. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 119, (3), 1762-1770.
133. Wang, K.; Chen, L.; Wu, J. S.; Toh, M. L.; He, C. B.; Yee, A. F., Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: Mechanical properties and fracture mechanisms. *Macromolecules* **2005**, 38, (3), 788-800.
134. Shah, D.; Maiti, P.; Jiang, D. D.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P., Effect of nanoparticle mobility on toughness of polymer nanocomposites. *Advanced Materials* **2005**, 17, (5), 525.

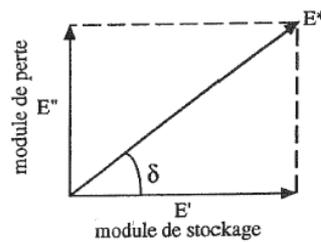
Annexe

Principe de fonctionnement de la DMTA

Lors de l'étude des phénomènes de relaxation moléculaire, le matériau est déformé périodiquement dans son domaine d'élasticité linéaire, il est de plus soumis à une rampe de température. Un déphasage δ , nommé angle de perte, est observé entre le maximum de déformation et le maximum de contrainte (A.1) ce déphasage dépend de la vitesse de sollicitation et de la température.



a.



b.

A 1 Déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation déformation et module de perte et module de stockage

La déformation périodique (1) et la contrainte résultantes (2) ont la forme suivante :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 * \cos(\omega * t) \quad (1)$$

$$\sigma(t, T) = \sigma(T) * \cos(\omega t + \delta(T)) \quad (2)$$

Leurs formes complexes associées s'expriment : (3) et (4)

$$\varepsilon * (t) = \varepsilon_0 * \exp(i\omega t) \quad (3)$$

$$\sigma * (t, T) = \sigma(T) * \exp(i(\omega t + \delta(T))) \quad (4)$$

Le rapport $\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*}$ donne accès au module élastique complexe $\|E^*\| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$

$E' = \|E^*\| * \cos(\delta)$ est le module de stockage, il correspond à l'énergie emmagasinée sous forme élastique et restituée par le matériau.

$E''(T) = \|E^*\| \sin(\delta)$ est le module de perte visqueuse, il est à associer à l'énergie dissipée par les macromolécules sous l'action des frottements visqueux.

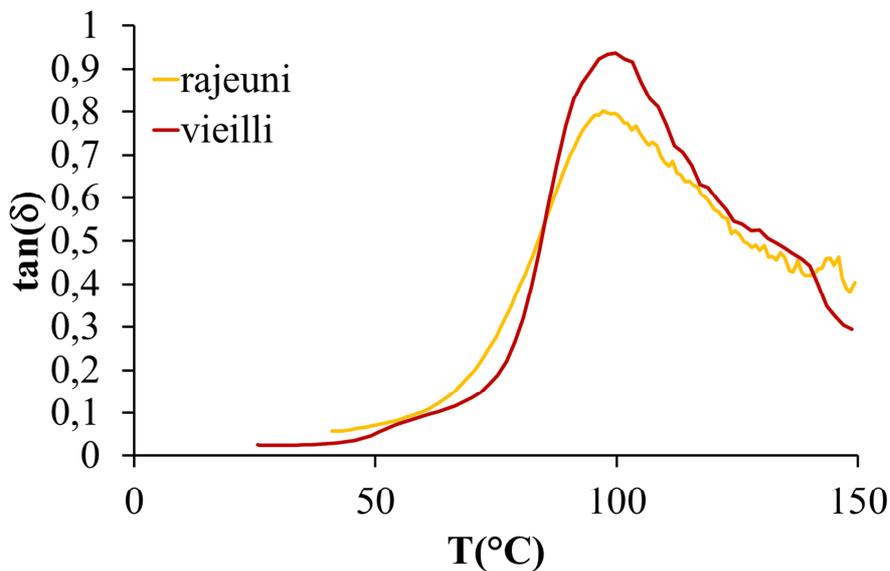
$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$ est le facteur de perte visqueuse.

Les courbes traditionnelles obtenues par DMTA contiennent E' , E'' et $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

□ *Optimisation de la mise en œuvre des mesures et des conditions expérimentales*

Un test avec et sans graisse a été effectué sur du PEMA, il n'y avait pas de décalage de température sur la relaxation α et les valeurs des modules mesurées étaient les mêmes. La graisse n'a donc pas d'effet sur les propriétés thermomécaniques des échantillons.

Une étude par DMTA a été menée sur un échantillon stocké pendant deux semaines en humidité contrôlée (vieilli) et sur un matériau trempé en bain d'huile à 90°C juste avant l'essai. Le facteur de perte en fonction de la température est représenté sur la **figure A.2**. Les profils de courbe sont différents, sur la courbe rouge un épaulement est apparent avant la relaxation α contrairement à la courbe jaune dans laquelle les deux pics sont indissociés. Cette différence serait liée à la relaxation β lente (Johari Goldstein), plus visible sur des matériaux vieillis.



A.2 Facteur de perte d'un amidon stocké pendant deux semaines en humidité contrôlée (57%) (rouge) et facteur de perte d'un amidon stocké deux semaines en humidité contrôlée (57%) puis trempé à 90°C

Optimisation des propriétés de mémoire de forme de l'amidon: rôle des procédés thermomécaniques et apport de l'introduction de nanocharges

L'amidon amorphe possède des propriétés de mémoire de forme : une fois déformé à chaud puis refroidi, il peut recouvrer sa forme initiale lors du passage de la transition vitreuse par chauffage ou par absorption d'eau. L'objectif principal de ce travail était d'améliorer les performances mécaniques du matériau lors de la recouvrance de forme. Deux approches ont été étudiées : l'optimisation de la mise en forme du matériau à chaud et l'introduction de nanocharges lamellaires (montmorillonites) dans la matrice par extrusion bi-vis. Le développement de procédés modèles et de méthodes spécifiques de caractérisation, structurale et thermomécanique, a permis l'optimisation de l'élaboration des matériaux et une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la mémoire de forme et de la contrainte de relaxation. Des composites contenant entre 1 et 10% de nanocharges ont été élaborés à l'aide d'un micromélangeur bi-vis permettant la simulation du procédé d'extrusion. Les meilleurs états de dispersion ont été obtenus sans ajout de surfactant, l'amidon cationique utilisé induisant une agrégation des nanocharges. Les bionanocomposites obtenus présentent une amélioration significative des performances mécaniques sans altération des propriétés de mémoire de forme et avec une amélioration de la contrainte de relaxation. Toutefois un ralentissement de la cinétique de recouvrance de forme est observé, qui pourrait être lié à une modification de la dynamique macromoléculaire en présence des nanocharges, détectée par calorimétrie et par analyse thermomécanique dynamique.

Mots clés : amidon, bionanocomposites, extrusion bi-vis, propriétés thermomécaniques, polymère à mémoire de forme

Optimization of the shape memory properties of starch: role of thermomechanical processes and contribution of the presence of nanofillers

Starch has shape memory properties: after hot forming and quenching, it is able to recover its initial shape by crossing the glass transition, by heating and/or by moisture uptake. The target of the present work is to improve the material's thermomechanical performances during shape recovery. Two approaches were studied: the optimization of the hot forming process and the introduction of lamellar nanofillers (montmorillonites) in the matrix by twin screw extrusion. Model processes and specific structural and thermomechanical characterization methods allowed optimizing the elaboration process and allowed a better understanding of the shape memory and stress relaxation mechanisms. Composites containing 1 to 10% of nanofillers have been processed using a twin screw microcompounder allowing simulating the extrusion process. The best dispersion states were obtained without addition of a surfactant. Indeed, an aggregation of the nanoparticles was induced by the cationic starch used. The obtained bionanocomposites showed a significant increase of mechanical performances, without decrease of the shape memory properties and with an improvement of the relaxation stress. However, the shape relaxation kinetics appears to be slowed down. This could be related to a modification of the macromolecular dynamics observed in presence of the nanofiller by calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis.

Keywords: starch, bionanocomposites, twin screw extrusion, thermomechanical properties, shape memory polymer