

---

# Morphologie et rhéologie de biocomposites à base d'amidon plastifié en écoulement élongationnel RMX

Mohamed Ragoubi, Caroline Terrié, Nathalie Leblanc

Unité de recherche AGRI'TERR – UniLaSalle campus de Rouen  
3 rue du Tronquet, 76 130 Mont Saint Aignan Cedex, France  
mohamed.ragoubi@unilasalle.fr

---

*RÉSUMÉ.* Cette étude porte sur l'étude du comportement thermomécanique et rhéologique des biocomposites d'amidon formulés par un mélangeur à écoulement élongationnel (RMX). Ce dispositif est basé sur un concept original qui consiste à mélanger de la matière de manière continue dans un système très étanche. Par rapport aux mélangeurs de laboratoires existants, l'écoulement dans le mélangeur est caractérisé par une forte contribution des flux d'écoulements élongationnels ce qui permettra d'augmenter la dispersion des constituants du mélange multiphasique et la capacité de mesurer directement l'évolution des propriétés rhéologiques des mélanges. Tout d'abord, l'impact des paramètres du procédé (température, vitesse de la vis) sur la qualité et les propriétés structurales de l'amidon plastifié (TPS) ont été examinés par DRX. Ensuite, nous avons élaboré diverses formulations à base d'amidon plastifié et d'anas de lin à différents teneurs, et examiné l'évolution la viscosité du mélange in situ en fonction de la vitesse de cisaillement et le nombre de cycle de mélange. L'évolution des propriétés microstructurales des biocomposites à base d'amidon est également analysée par diffraction des rayons X (DRX), thermomécanique (DMA) et dégradation thermique (TGA).

*ABSTRACT.* This study describes the elaboration and characterization of plasticized starch composites based on lignocellulosic fibres. The transformation of native to plasticized starch and the preparation of TPS blends were done with a new lab-scale mixer based on an original concept. Firstly, the impact of process parameters (temperature, speed screw) on the quality and the structural properties of plasticized starch were examined by MEB and DRX. After that, we focused on the elaboration of various formulations based on plasticized starch matrix by varying TPS formulation, filler content and fibres length. The morphological and rheological properties of TPS/flax blends have been analyzed by TGA, MEB and DMTA.

*MOTS-CLÉS :* biocomposites fibres de lin, RMX, propriétés microstructurales et rhéologiques.

*KEYWORDS:* starch biopolymer, lignocellulosic flax, extrusion, RMX process, rheological and microstructural properties.

---

DOI:10.3166/RCMA.26.419-434 © Lavoisier 2016

### Extended abstract

This study describes the elaboration and characterization of plasticized starch composites based on lignocellulosic products. The transformation of native to plasticized starch and the preparation of TPS blends were done with a new lab-scale mixer based on an original concept. This device presents important technical features like liquids and gases tightness, the possibility of moulding of specimens directly after mixing, and easy handling of reactive systems. Compared to existing laboratory mixers, the flow in the mixer is characterized by a high contribution of elongational flow and the ability to directly measure the rheological properties evolution of blends.

Firstly, the impact of process parameters (temperature, speed screw) on the quality and the rheological properties of plasticized starch were analyzed. It has been shown that the viscosity is very sensitive to the number of mixing cycles and the piston speed. The impact of these parameters has been studied and optimized in order to ensure a better homogeneity of the mixture and a high dispersion of vegetable fraction. Furthermore, morphological and microscopic data on TPS/flax blends prove the high distributive and dispersive mixing efficiency as compared to a classical rotational batch mixer.

The evolution of microstructural properties examined by DRX showed an evolution of starch crystalline structure from type A to Vh/Eh structure. This situation involves a variation in crystallinity degree of starch polymer. Moreover, the addition of flax fractions confirms this trend. In addition, the thermal properties of plasticized starch seem to be improved. In fact, we notice a gradually increase of the maximum degradation temperature ( $T_{max}$ ) by adding the flax fractions. The higher the flax shives content, the higher the degradation temperature and the better the thermal stability.

Regarding the viscoelastic behaviour, we notice that the rigidity of TPS/flax systems is better than TPS. The reduction of chain mobility and the reinforcement's effects of flax shives could explain the enhancement of the mechanical response. We notice also, that the main relaxation of TPS associated to the glass transition temperature slightly shifts towards higher temperatures, which can be synonyms of a lamellar movement in the crystalline zone of TPS polymer induced by the incorporation of flax fractions.

### 1. Introduction

En raison des préoccupations environnementales et de la pénurie des ressources fossiles, un intérêt particulier a été consacré aux matériaux biosourcés et biodégradables compte tenu de leurs multiples avantages par rapport aux composites conventionnels (Mohanty *et al*, 2002 ; Yu *et al*, 2006). Cet intérêt croissant considère leur abondance, faible coût, faible densité et aussi des avantages écologiques. En particulier, les ressources naturelles et biodégradables sont intéressantes pour la réalisation de matières plastiques biodégradables (Mittal *et al*,

2014 ; Iannace *et al*, 2001). Parmi les plastiques biodégradables actuellement commercialisés, les amidons et leurs dérivés (Mater bi, etc.) attirent l'attention comme matières premières dans la production des plastiques biodégradables.

Dans ce contexte, l'amidon qui est un polysaccharide naturel biodégradable, nécessite d'être plastifié pour obtenir un matériau thermoplastique (TPS), en utilisant un plastifiant (eau, glycérol, etc.) à haute température et un taux de cisaillement élevé. Cependant, l'amidon plastifié montre de piètres propriétés mécaniques et un comportement très fragile résultant de la rétrogradation rapide (Bulkin *et al*, 1987 ; Gudmundsson, 1994 ; Liu *et al*, 1998). Néanmoins, le comportement fragile du TPS peut être converti en un comportement ductile, avec le développement de formulations appropriées et la compréhension de leurs propriétés thermomécaniques et rhéologiques. En effet, plusieurs auteurs ont recommandé l'association de l'amidon avec d'autres composés afin d'améliorer les performances du produit final. Par exemple, la formulation et la caractérisation du TPS chargé par des fibres cellulosiques a été étudié (Dufresne *et al*, 1998 ; Dufresne, 2000 ; Funk *et al*, 1998 ; Curvelo *et al.*, 2001) et la plupart des auteurs ont trouvé de nettes améliorations des propriétés (test de résistance à la traction et d'impact) des produits à base de TPS.

Malgré ces efforts, la performance des matériaux à base de TPS demeure faible et nécessite plus d'optimisation pour concevoir des matériaux biocomposites à hautes performances. Toutefois, l'élaboration de matériaux à base d'amidon se heurte souvent à la difficulté de disperser de manière efficace les différents constituants d'un système multiphasique. Cette situation est due potentiellement à la différence de densité entre les deux constituants et les propriétés thermiques et rhéologiques de l'amidon. Pour pallier à ces problèmes, des dispositifs autres que les mélangeurs classiques (extrudeuses mono ou bivis), ont été décrits récemment dans la littérature (Tokihisa *et al*, 2006 ; Van Soest *et al*, 1996). Leur principe privilégie l'écoulement élongationnel et contribue fortement à l'augmentation de l'efficacité des mécanismes de dispersion.

Cette étude décrit l'élaboration de biocomposites à base d'amidon et de granulats ligno-cellulosiques en utilisant un nouveau mélangeur RMX (*Elongational flow Reactor and Mixer*). Ce dispositif est basé sur un concept original qui consiste à mélanger de la matière de manière continue dans un système très étanche. Par rapport aux mélangeurs de laboratoires existants, l'écoulement dans le mélangeur est caractérisé par une forte contribution des flux d'écoulements élongationnels et la capacité de mesurer directement l'évolution des propriétés rhéologiques des mélanges. Tout d'abord, l'impact des paramètres du procédé (température, vitesse de la vis) sur la processabilité des différentes formulations ont été examinés.

Ensuite, nous avons élaboré différents mélanges biocomposites TPS/ananas de lin et examiné l'évolution de leurs propriétés structurales, morphologiques, et thermomécaniques.

## 2. Matériaux et procédure expérimentale

### 2.1. Matériaux

L'amidon de blé a été fourni par Roquette (France). En termes de composition massique et selon le fournisseur, l'amidon est constitué de 25 % d'amylose, de 74,8 % d'amylopectine et de 0,2 % de protéines.

Le glycérol (> 98 % de pureté - Sigma-Aldrich), a été aussi utilisé en tant que plastifiant. Il est incorporé à hauteur de 20 % massique dans toutes les formulations. Plusieurs auteurs ont montré que 20 % de glycérol est le taux optimal pouvant agir comme plastifiant de l'amidon (Mikus *et al.*, 2014 ; Fengwei *et al.*, 2012 ; Martin *et al.*, 2009).

Des anas de lin fournis par Terre de lin, ont été aussi utilisés pour la formulation de mélanges biocomposites. Ces renforts végétaux ont été broyés (RETSCH SM100, grille 4 mm) et tamisés (RETSCH, diamètre tamis 0,7 et 1 mm) pour obtenir des fractions très homogènes (diamètre entre 0,7 et 1 mm).



Figure 1. Anas de lin broyés et tamisés

### 2.2. Description du procédé RMX

Le procédé RMX, développé par la société Scamex, est un concept original de mélange de produits multiphasiques. Ce dispositif peut également être le lieu de réactions chimiques dans un milieu évoluant vers de fortes viscosités, y compris en présence de réactifs très volatiles, et donc opérer en tant que réacteur de polymérisation. Il se distingue de l'ensemble des outils de mélange existants par une étanchéité aux liquides de faible viscosité ainsi qu'aux gaz.

Son principe de fonctionnement est basé sur l'écoulement alternatif des liquides à mélanger à travers un élément de mélange statique. Comme le montre la figure 2, une unité de mélange est constituée par une vis d'extrusion ( $L/d = 300/20$ ), de deux chambres cylindriques ( $\Phi = 32$  mm) séparées par l'élément de mélange statique ( $L = 20$  mm,  $\Phi = 3$  mm). Deux pistons poussent (par voie hydraulique), la matière alternativement d'une chambre à l'autre à travers l'élément de mélange. Les conditions opératoires sont alors définies par le nombre de cycles (allers-retours des pistons), la pression exercée par les pistons sur la matière dans les chambres et le diamètre de la filière de sortie de la matière.

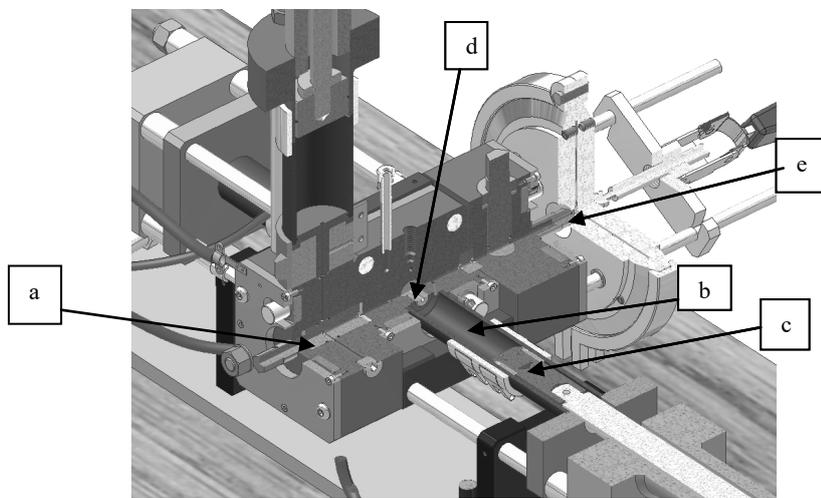


Figure 2. Schéma de principe du mélangeur RMX :  
*a : vis d'extrusion (chargement de matière) ; b : chambres de mélange ; c : pistons ;  
 d : élément de mélange ; e : filière de sortie*

### 2.3. Préparation des mélanges amidon plastifié/anas de lin

Dans un premier temps, l'amidon a été plastifié par le glycérol (20 % en masse) en utilisant un turbo-mélangeur à température ambiante. Le mélange amidon/glycérol est brassé à haute vitesse (1000 tr/min) pour obtenir une dispersion homogène. À la fin de cette étape, le mélange obtenu est chauffé 170 °C pendant 45 min pour faciliter la diffusion du glycérol dans l'amidon et améliorer sa plastification. Dans un deuxième temps, l'amidon plastifié est extrudé (100 °C à 50 rpm) par une extrudeuse monovis ( $L/D = 250/32$ ) et granulé. Dans un troisième temps, les granules d'amidon plastifié sont mélangés avec différentes fractions d'anas de lin (10, 15, 20 et 30 %) dans le mélangeur RMX. L'extrudât obtenu est moulé directement et thermo-compressé dans une presse à plaque chauffante (200 bars, à 100 °C pendant 10 min).

#### **2.4. Analyse par diffraction à rayon X**

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire SMS (université de Rouen) en utilisant un diffractomètre D8 (Bruker, Allemagne), équipé d'une source de radiation monochromatique ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). Les expériences ont été menées sur une gamme angulaire  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $50^\circ$ , par pas de  $0,05^\circ$  avec une vitesse de balayage  $0,5^\circ/\text{s}$ . Deux spécimens ont été testés pour chaque type de matériau.

#### **2.5. Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées sur une thermobalance NETZCH TG209. Les échantillons de 10 à 15 mg sont placés dans un creuset en alumine et la température varie de 25 à  $800^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous atmosphère inerte (argon) avec un débit de 20 ml/min. Trois spécimens ont été testés pour chaque type de matériau.

#### **2.6. Analyse thermomécanique**

Les propriétés viscoélastiques, à savoir le module de conservation,  $E'$ , le module de perte  $E''$  et le facteur de perte mécanique  $\tan \delta = E''/E'$ , ont été caractérisés fonction de la température. Pour cela, l'analyse DMA a été effectuée avec un équipement Netzsch (DMA 242) à l'IFTS (Université de Reims). Des éprouvettes rectangulaires ( $60 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) ont été fixées sur un montage Dual cantilever. La température de l'analyse varie de 25 à  $110^\circ\text{C}$ , à un débit de chauffage de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . L'amplitude et la fréquence ont été fixées respectivement à 7,5 et 1 Hz. Trois spécimens ont été testés pour chaque type de matériau.

### **3. Résultats et discussion**

#### **3.1. Processabilité des mélanges à base d'amidon dans le RMX**

Les mélanges biocomposites TPS/anas de lin ont été préparés par RMX et plusieurs paramètres, notamment la température et la vitesse de la vis d'extrusion, ont été optimisés afin de faciliter la processabilité des produits à base d'amidon. Pour cela, la pression de la pompe hydraulique et la vitesse de la vis d'extrusion ont été maintenues respectivement à 100 % et 50 % de leur puissance maximale.

Pour des températures allant de  $100^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$ , il est apparu quasi impossible d'entraîner de la matière par la vis d'extrusion vers la chambre de mélange. Dans ces conditions, les granulés de TPS restent presque intacts et aucun signe de ramollissement de matière n'est observé (les granulés restent coincés dans la zone d'alimentation). Au-delà de  $135^\circ\text{C}$ , la matière commence, tout doucement, à se ramollir et elle montre une bonne processabilité à  $145^\circ\text{C}$  (zone de fusion et zone de compression). À cette température, le TPS obtenu apparaît très clair et transparent

(figure 3a). Au-delà de 145 °C, le TPS montre une bonne processabilité et devient de plus en plus brunâtre, signe d'une dégradation thermique de l'amidon (figure 3b).

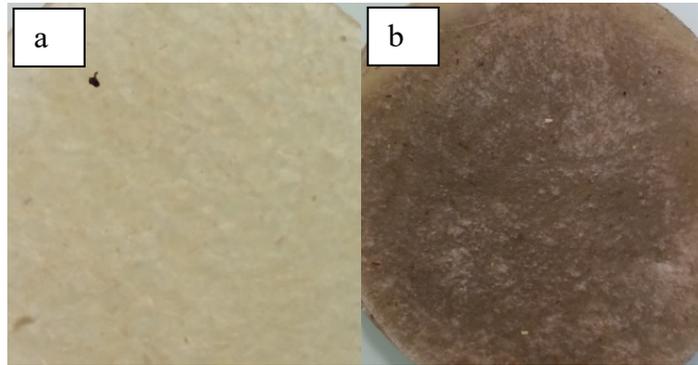


Figure 3. Aspect visuel de l'amidon plastifié obtenu par RMX :  
(a) 145 °C, (b) 160 °C

En ce qui concerne la vitesse de la vis d'extrusion, la gamme de vitesse a été variée de 50 à 100 %. Il faut mentionner que pour une vitesse inférieure à 50 %, le couple fourni ne permet pas d'entraîner de la matière, alors que, pour une vitesse de 50 à 80 %, la matière est entraînée jusqu'à la chambre de mélange sans aucun problème particulier. Au-delà de 80 %, le couple d'entraînement atteint son seuil de fonctionnement et cause un arrêt du RMX.

En conclusion, et pour la suite de nos travaux, nous avons choisi d'utiliser une vitesse de la vis d'extrusion fixée à 50 % et une température de 145 °C, pour la formulation des mélanges à base d'amidon.

Tableau 1. Paramètres de processabilité des mélanges des matériaux à base d'amidon dans le RMX

Paramètres	Conditions de processabilité	Paramètres optimum sélectionnés
Température	>145 °C	145 °C
Vitesse de la vis	50 à 80 %	50 %

### 3.2. Évolution de la rhéologie des mélanges biosourcés

Les propriétés rhéologiques des mélanges à base d'amidon sont très influencées par plusieurs facteurs (température, humidité, taux de cisaillement etc.). À l'aide du réacteur-mélangeur RMX, il est possible de mesurer la viscosité apparente des mélanges à l'état fondu. En effet, à partir des pressions mesurées et du débit de la matière, il est possible de mesurer :

La viscosité apparente	$\eta_{app} = \tau_{app} / \gamma_{app}$ ,
Le taux de cisaillement	$\gamma_{app} = 4 Q / \pi r^3$
La contrainte de cisaillement:	$\tau_{app} = r \Delta P / 2L$

Où  $Q$  est le débit volumique de la matière,  
 $\Delta P$  la variation de pression entre les deux compartiments de mélange,  
 $L$  la longueur de l'élément de mélange,  
 $r$  le rayon de l'élément de mélange.

### 3.2.1. Effet du nombre de cycle

La figure 4 présente la variation de la viscosité apparente de l'amidon plastifié en fonction du nombre de cycle de mélanges. Il faut mentionner que la mesure de cette caractéristique a été effectuée à 145 °C tout en gardant les autres paramètres constants : pression pompe = 100 %, vitesse vis extrusion = 50 %, vitesse piston = 20 mm/s).

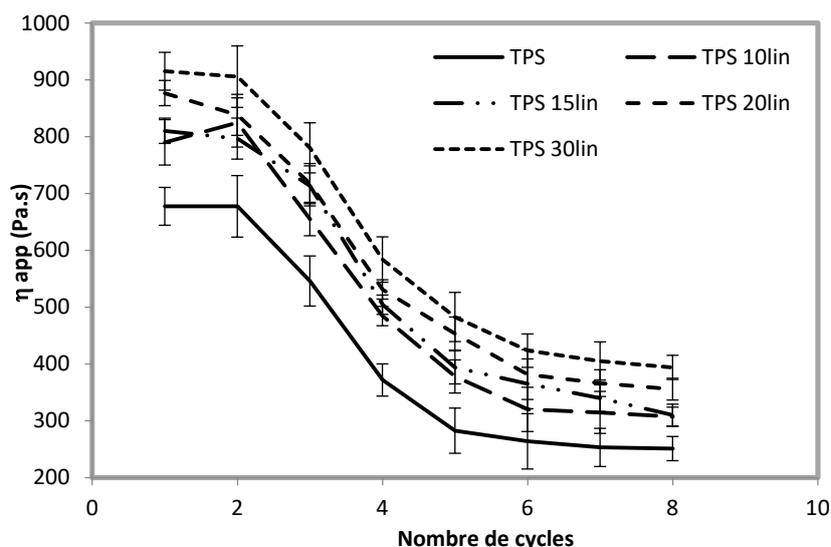


Figure 4. Variation de la viscosité apparente des mélanges TPS (% pourcentage) anas de lin en fonction du nombre de cycles (température 145 °C).

À partir de ce graphique, on remarque qu'au bout des deux premiers cycles, la viscosité apparente du TPS est très élevée. Au-delà de 2 cycles de mélange, la viscosité apparente tend à diminuer progressivement et le mélange devient plus fluide et homogène. Ces observations sont d'autant plus confirmées lorsque les anas de lin sont ajoutés à différentes proportions (10 à 40 %). Plus la teneur en fibres est

élevée, plus la viscosité est importante. On remarque aussi que plus le nombre de cycles de mélange augmente, plus la viscosité tend à diminuer et à se stabiliser à partir de 6 cycles de mélange. Cette tendance est due probablement à une réorganisation des chaînes macromoléculaires *in situ*, générée par le cisaillement élongationnel et qui conduirait aussi à une meilleure dispersion des coproduits.

### 3.2.2. Effet du taux de cisaillement

La figure 5 présente l'effet de la vitesse de cisaillement sur la viscosité des mélanges à base d'amidon. On remarque qu'à faible vitesse (< 40 %), les mélanges sont très visqueux. Plus la teneur en coproduits de lin est importante, plus la viscosité est élevée (Iannace *et al.*, 2001). Au-delà de 40 %, la viscosité des mélanges diminue considérablement, ce qui reflète une bonne homogénéité, une meilleure dispersion des anas de lin et probablement une bonne réorientation des chaînes macromoléculaires. Toutefois, l'ajout des coproduits de lin entraîne graduellement une augmentation considérable de la viscosité des mélanges. Ceci est dû essentiellement à la restriction de la mobilité des chaînes du TPS.

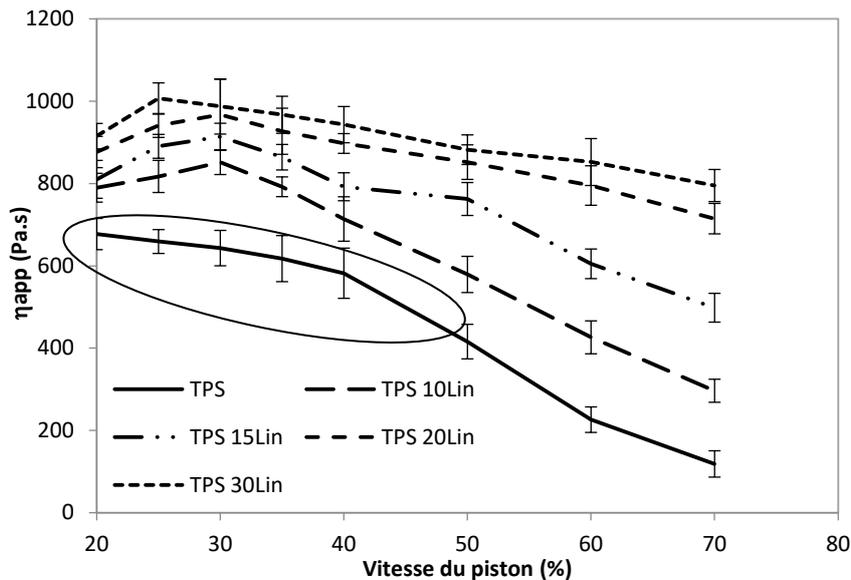


Figure 5. Variation de la viscosité apparente des mélanges TPS (% pourcentage) anas de lin en fonction de la vitesse de cisaillement (température 145 °C)

On note aussi, qu'au-delà de 40 %, la viscosité tend à baisser d'une part, très rapidement jusqu'à 15 % de lin et d'autre part, très lentement à 20 % et 30 % de lin. Cette différence de propriétés d'écoulement est fortement dépendante de l'état de dispersion des anas de lin et de toute évidence, augmenter la teneur en granulats limite la mobilité des chaînes macromoléculaires et diminue le volume libre, ce qui

explique le résultat obtenu. Afin de bien homogénéiser les mélanges, il serait judicieux d'agir sur le nombre de cycles de mélange pour homogénéiser les mélanges et assurer une bonne dispersion des additifs végétaux tout en veillant à la non-dégradation du polymère. En effet, nous avons remarqué qu'une dégradation partielle du mélange peut avoir lieu essentiellement à des cycles de mélange élevés (à partir de 12 cycles).

### 3.3. Évolution de la microstructure des mélanges biosourcés

La figure 6 présente le spectre DRX de l'amidon natif et l'amidon plastifié. Pour l'amidon natif, on note que les principaux pics de diffraction apparaissent à différentes positions ( $2\theta = 15.2^\circ, 17.2^\circ, 18.1^\circ, 20.1^\circ$  et  $23.1^\circ$ ). De ce fait et selon Kawabata (Mikus *et al.*, 2014), on peut déduire que l'amidon natif présente une structure cristalline de type A. Ce résultat semble tout à fait logique puisqu'il s'agit d'un amidon de type céréale.

Pour le TPS, on peut également observer que, sous l'action combinée du traitement thermomécanique et du plastifiant, le profil du diffractogramme est complètement différent de celui obtenu pour l'amidon natif. On note principalement l'apparition de nouveaux pics de diffraction, ( $2\theta = 7^\circ, 12^\circ, 13,5^\circ, 18,5^\circ$ ) et par conséquent, une évolution de la structure cristalline de type A pour l'amidon natif à une structure type Eh/Vh pour l'amidon plastifié. Ceci confirme que la déstructuration de l'amidon a eu lieu compte tenu du fort cisaillement exercé par les pistons du RMX sur la matière. Il est à noter que la structure Eh est considérée comme peut stable et est susceptible d'évoluer dans le temps pour se transformer en structure type Vh (Van Soest *et al.*, 1996).

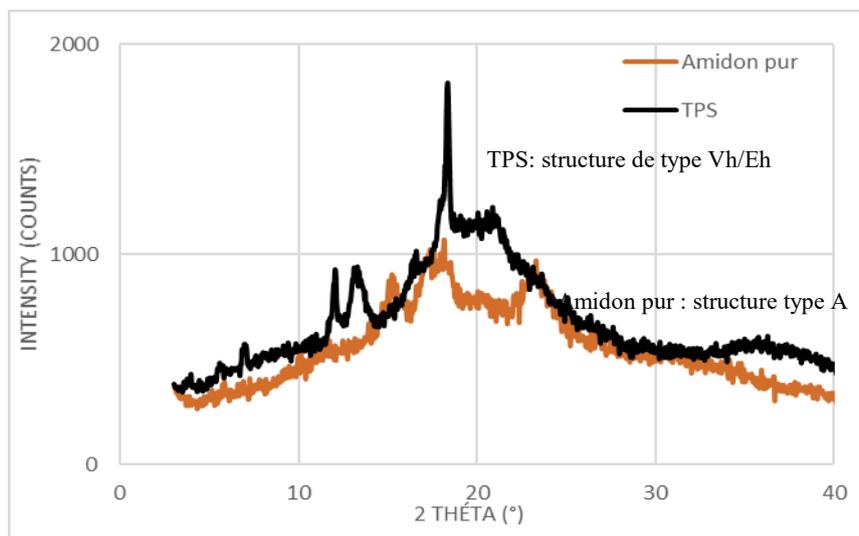


Figure 6. Spectre DRX normalisés de l'amidon natif et de l'amidon plastifié TPS

Toutefois, l'ajout des fibres de lin, notamment à fortes proportions, semble affecter la microstructure de l'amidon plastifié (figure 7). En effet, il semble que l'intensité des pics ( $2\theta = 15,2^\circ$ ,  $17,2^\circ$ ,  $18,1^\circ$ , et  $20,1^\circ$ ) tend à augmenter. Ces variations peuvent être signe d'un changement de la microstructure cristalline des biocomposites à base d'amidon plastifié. Des observations similaires ont été reportées pour l'amidon plastifié à base de fibres de cellulose (Liu *et al.*, 1998), et à base de fibres de jute et de kapok (Dufresne, 2000), et la cristallinité de ces mélanges a nettement augmenté. Cependant, à 10 % en anas de lin, le spectre DRX semble être inchangé et par conséquent la cristallinité de l'amidon plastifié aussi.

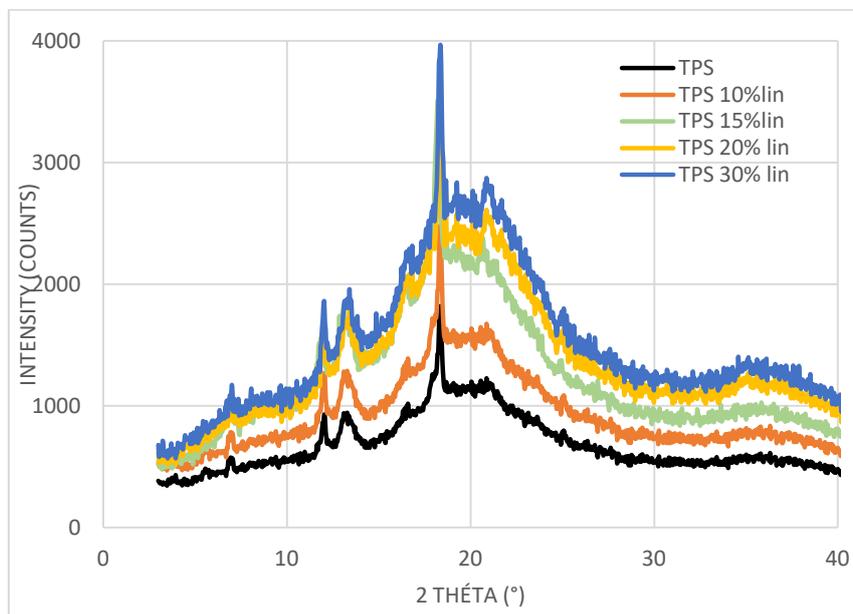


Figure 7. Spectre DRX normalisés des mélanges TPS/ (% pourcentage) anas de lin

#### 3.4. Évaluation des propriétés thermogravimétriques

La figure 8 présente le profil de variation de la masse de l'amidon natif et de l'amidon plastifié. On peut clairement identifier deux phases de perte de masse. La première phase est attribuée à l'évaporation de l'eau et du glycérol (Dufresne *et al.*, 2000) et (Funke *et al.*, 1998) qui commence à partir de  $100^\circ\text{C}$ . Le pourcentage de perte de masse de cette phase est de l'ordre de 11 % et dépend, généralement, de la teneur en humidité présent dans les échantillons. La deuxième phase de perte de masse représente la décomposition thermique de l'amidon, qui commence à environ  $T_{\text{onset}} = 240^\circ\text{C}$  avant d'être totalement décomposé à  $300^\circ\text{C}$ . À partir de ces thermogrammes, il apparaît que le procédé de mélange (RMX) n'a pas d'effet direct sur la température de dégradation de l'amidon plastifié.

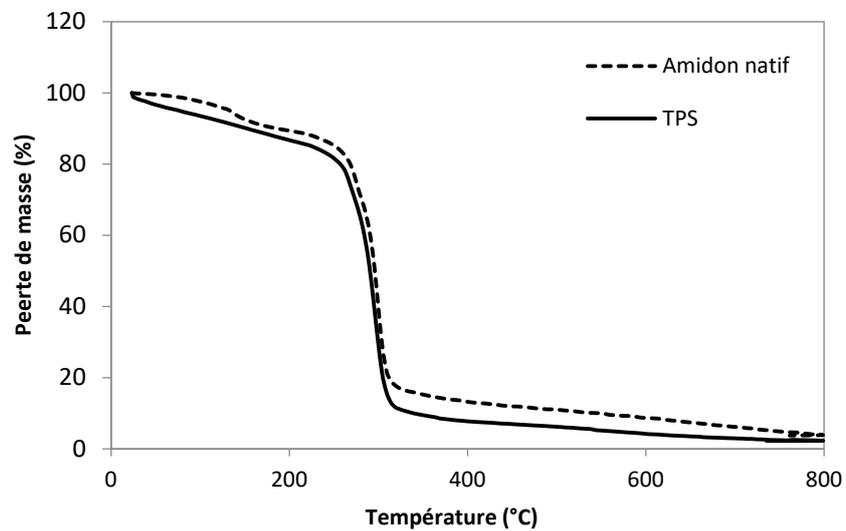


Figure 8. Thermogramme (ATG) de perte de masse de l'amidon et l'amidon plastifié

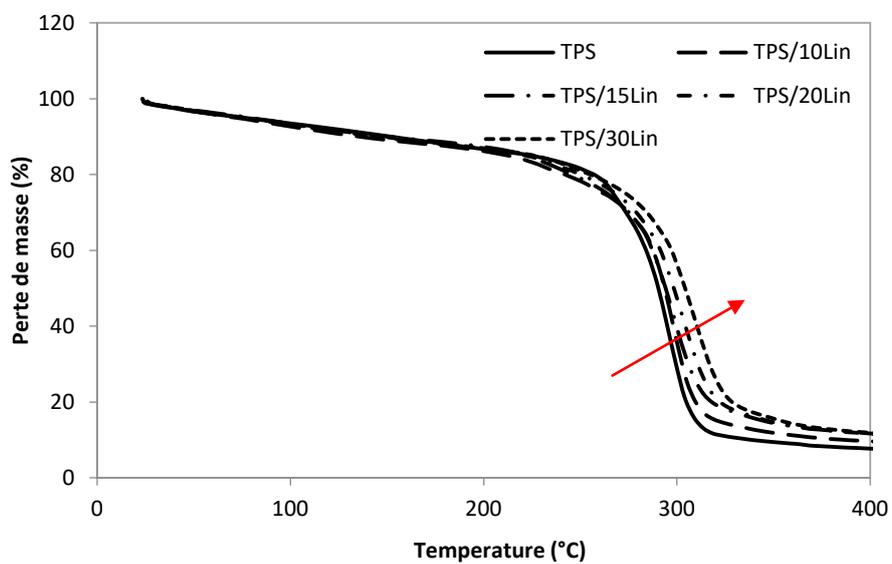


Figure 9. Thermogrammes (ATG) de perte de masse des mélanges amidon plastifié (TPS)/(% pourcentage) anas de lin

Pour les matériaux biocomposites et plus particulièrement ceux à faibles proportions de lin (10 et 15 %), le profil des thermogrammes de perte de masse (figure 9) est similaire à celui obtenu pour le TPS et la température de dégradation reste quasi inchangée. En revanche, à de fortes proportions en lin (20 et 30 %), on observe une légère augmentation de la température de dégradation des mélanges amidon plastifié/anas de lin et par conséquent la stabilité thermique des produits biocomposites TPS/anas de lin s'est améliorée. Ce résultat peut être expliqué par la présence de la lignine et qui est caractérisée par d'excellentes propriétés thermiques (température de dégradation de la lignine d'environ 450 °C).

### 3.5. Évaluation des propriétés viscoélastiques

L'analyse thermomécanique est largement utilisée pour déterminer la variation des propriétés mécaniques en fonction de la température. Le module élastique  $E'$  est représentatif de la rigidité des matériaux et le facteur  $\tan\delta$ , nous renseigne sur les relaxations du polymère (Kim *et al*, 2005).

La figure 10 présente la variation du module de stockage  $E'$  de l'amidon plastifié (TPS) et des mélanges TPS/anas de lin en fonction de la température. Sur ce graphe, on distingue trois zones : zone vitreuse (20 à 45 °C), zone de transition vitreuse de (40 à 80 °C) et la zone caoutchouteuse (au-delà de 80 °C). On note que le module élastique ( $E'$ ) du TPS diminue progressivement en fonction de l'augmentation de la température. Cependant, l'ajout des anas de lin contribue davantage à l'amélioration du comportement viscoélastique, dans le domaine vitreux et par conséquent, la rigidité des mélanges biocomposites est plus élevée que celle du TPS. L'effet positif des anas de lin est clairement identifié dans le domaine vitreux (de 20 à 80 °C). Au-delà de 80 °C, l'apport des anas de lin est moins visible et le module élastique ( $E'$ ) des biocomposites est très influencé par le ramollissement du polymère.

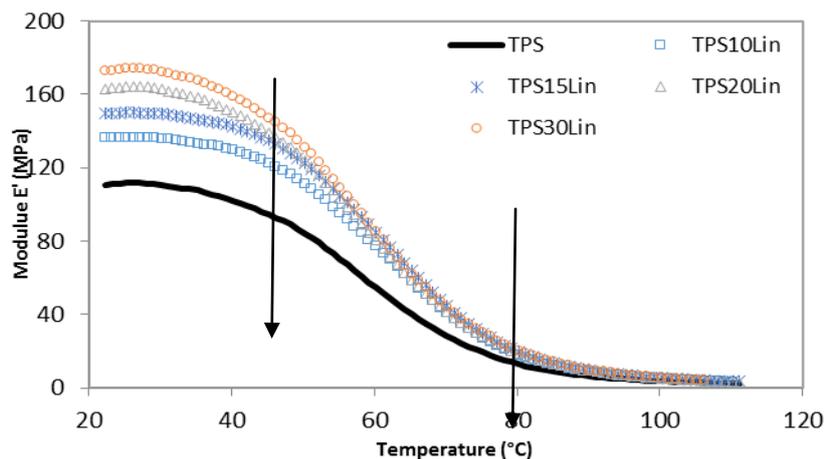


Figure 10. Évolution du module de stockage  $E'$  pour le TPS et les biocomposites TPS/(% pourcentage) anas de lin en fonction de la température

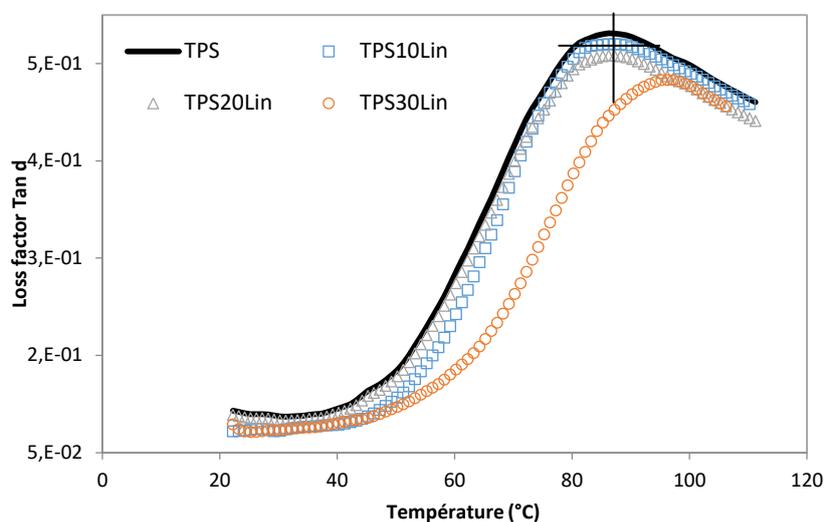


Figure 11.Évolution du facteur  $\tan \delta$  pour le TPS et les biocomposites TPS/(% pourcentage) anas de lin en fonction de la température.

On note aussi, pour le TPS, une relaxation principale à  $T=82^{\circ}\text{C}$  qui correspond à la température de transition vitreuse (figure 11). Des observations similaires ont été aussi reportées (Belhassen *et al*, 2009 ; Famá *et al*, 2009). Toutefois, l'ajout des anas de lin entraîne une diminution de l'intensité du pic  $\tan \delta$  et un très léger décalage de la température de transition vitreuse vers des hautes valeurs. Ceci est d'autant plus observé à fortes proportions d'anas de lin (30 %).

Ces observations peuvent être expliquées par la réduction de la mobilité des chaînes polymériques provoquées par les interactions intermoléculaires entre les granulats de lin et le TPS. En effet, ces interactions peuvent être expliquées par un effet nucléant qui favorise la cristallisation rapide du TPS. Par conséquent, la partie amorphe des biocomposites TPS/anas de lin devient plus hétérogène que dans le cas du TPS seul. Ceci pourrait être aussi attribué à un léger glissement lamellaire et rotation dans la zone cristalline du TPS. On note particulièrement, un décalage de la bande du pic  $\tan \delta$ , à 30 % d'anas de lin, qui pourrait correspondre à un mouvement lamellaire de la zone cristalline d'autant plus affecté par la présence des anas de lin.

#### 4. Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude vise potentiellement à mieux formuler des mélanges biosourcés à base d'amidon. Le mélangeur RMX thermomécanique est basé sur un concept innovant et son principe privilégie l'écoulement élongationnel et contribue fortement à l'augmentation de l'efficacité des mécanismes de dispersion des

mélanges multiphasiques et permet de mesurer directement l'évolution des propriétés rhéologiques des mélanges.

L'optimisation des paramètres de processabilité, notamment la température de mise en œuvre, la vitesse de la vis d'extrusion et la vitesse des pistons (vitesse de cisaillement), des mélanges à base d'amidon plastifié est une étape déterminante pour anticiper au mieux les propriétés finales des matériaux biocomposites. D'autres paramètres doivent aussi être étudiés, entre autre, le diamètre de l'élément de mélange et le diamètre de la filière de sortie de matière.

Les premières observations (aspect visuel) montrent que les écoulements majoritairement élongationnels dans le mélangeur RMX, contribuent fortement à l'amélioration de la dispersion des anas de lin dans la matrice TPS. La viscosité apparente des mélanges préparés est extrêmement sensible aux conditions de mélange. On a noté que la viscosité du TPS et des mélanges biocomposites diminue progressivement en fonction du nombre de cycle de mélange et tend à se stabiliser à partir de 6 cycles. Ces observations nous renseignent sur l'efficacité de l'étape de mélange du TPS plastifié et la bonne dispersion des anas de lin dans la matrice polymère. L'ajout des anas de lin à forte teneur contribue à augmenter la viscosité des mélanges.

D'un point de vue microstructural, les résultats préliminaires montrent que l'amidon plastifié TPS présente des structures cristallines de type Eh et Vh comparés à une structure cristalline de type A, pour l'amidon natif, majoritairement amorphe. L'évolution de la cristallinité de l'amidon pourrait provenir d'un nouveau réarrangement macromoléculaire et probablement la formation de complexes d'amylose et de lipides dus à l'écoulement élongationnel, le fort cisaillement et la présence des anas de lin qui peuvent favoriser la formation des sphérolites cristallins à l'interface TPS/anas de lin. Par ailleurs, l'ajout des fibres de lin contribue nettement à améliorer la stabilité thermique des mélanges amidon plastifié. Ceci est vraisemblablement attribué à la fraction de lignine présente dans les anas de lin dont les propriétés thermiques sont excellentes.

#### Remerciements

*Les auteurs tiennent à remercier la région Normandie pour le soutien financier et Messieurs Nicolas Couvrat (Laboratoire SMS, université de Rouen), Sébastien Alix, Stéphane Buet (IFTS, Université de Reims) pour leurs apports techniques et scientifiques pour réaliser les analyses en DRX et DMA.*

#### Bibliographie

- Belhassen R., Boufi S., Vilaseca F., López JP., Méndez JA., Franco E., Pélach MA., Mutjé P. (2009). Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer. *Polymers for Advanced Technologies*, 20:1068–1075.
- Bulkin BJ and Kawak Y. (1987). Retrogradation kinetics of waxy-corn and potato starches: a rapid, Raman-spectroscopic study. *CarbohydratesResearch*, 160:95–112.

- Curvelo A., Carvalhoa AJF., Agnellib JAM. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45: 183–188.
- Dufresne A., Vignon MR. (1998). Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31: 2693–2696.
- Dufresne A. (2000). Dynamic mechanical analysis of the interphase in bacterial polyester/cellulose whiskers natural composites. *Composite Interfaces*, 7: 53–67.
- Famá L., Gerschensonb L., Goyanesa S. (2009). Starch vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydrate Polymers*, 76(2): 230–23.
- Fengwei X., Peter JH., Luc A. (2012). Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials, *Progress in Polymer Science*, 37: 595–623.
- Funke U., Bergthaller W., Lindhauer MG. (1998). Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 293–296.
- Gudmundsson M. (1994). Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermo Chemical Acta*, 246:329–341.
- Iannace S., Ali R., Nicolais L. (2001). Effect of processing conditions on dimensions of sisal fibers in thermoplastic biodegradable composites. *Applied Polymer Sciences*, 79: 1084–91.
- Kawabata A., Sawayama S., Nagashima N., Nakamura M. (1984). *Journal of the Japanese Society of Starch Science*, 31(4): 224–232.
- Kim HS., Yang HS., Kim HJ., Lee BJ., Hwang TS. (2005). Thermal properties of agro flour filled biodegradable polymer bio composites. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 81(2): 299–306.
- Liu Q, Thompson DB. (1998). Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches. *Carbohydrates Research*, 314: 221–235.
- Martin O., Averous L., Della Valle G. (2003). In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior, *Carbohydrate Polymers*, 53: 169–182.
- Mikus PY., Alix S., Lacompe MF., Krawczak P., Coquerel X., Dole P. (2014). Deformation mechanisms of plasticized starch materials, *Carbohydrate Polymers*, 114: 450–457.
- Mittal V. Chaudhry AU. Matsko NB. (2014). “True” biocomposites with biopolyesters and date seed powder: mechanical, thermal, and degradation properties. *Applied Polymer Sciences*, 131: 40816.
- Mohanty AK., Misra. M., Drzal LT. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Polymer Environment*, 10:19–26.
- Tokihisa M., Yakemoto K., Sakai T., Utracki LA., Sepehr M., Li J. Simard Y. (2006). Extensional flow mixer for polymer nanocomposites, *Polymer Engineering Science*, 46: 1040- 1050.
- VanSoest JGG., De Wit D., Vliegthart JFG. (1996). Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch, *Applied Polymer Science*, 11 (61): 1927-1937.
- Yu L., Dean K., Li L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress Polymer Science*, 31: 576–602.